



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική εργασία

«Ταυτόχρονη ρόφηση οργανικών ιόντων και βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα σε ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα από υπολείμματα ξηρών καρπών».

Εξεταστική Επιτροπή

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (Επιβλέπουσα)

Επίκουρη Καθ. Πεντάρη Δέσποινα

Δρ. Κρητικάκη Άννα (ΕΔΙΠ)

Ασημίνας Γεώργιος

Χανιά, 2024

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία διερευνά τις δυνατότητες των αγροτικών αποβλήτων, συγκεκριμένα του βιοεξανθρακώματος από φλοιό αμυγδάλου, ως αποτελεσματικού προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και οργανικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Δεδομένης της περιβαλλοντικής απειλής που προκαλεί η ακατάλληλη διαχείριση των αγροτικών αποβλήτων και η ρύπανση του νερού από βαρέα μέταλλα και ιόντα όπως το αρσενικό (As), το στρόντιο (Sr), το αμμώνιο (NH_4^+) και τα φωσφορικά (PO_4^{3-}), είναι κρίσιμη η ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων απορρύπανσης.

Η πυρόλυση των φλοιών αμυγδάλου στους 700°C , ακολουθούμενη από ενεργοποίηση με ατμό, αλλά και χημική τροποποίηση με δολομίτη, παρήγαγε βιοεξανθράκωμα με βελτιωμένες προσροφητικές ιδιότητες. Οι πειραματικές διαδικασίες περιελάμβαναν την έκθεση του βιοεξανθρακώματος σε υδατικά διαλύματα που περιείχαν διάφορες συγκεντρώσεις (από 10 mg/L έως 300 mg/L) από αυτούς τους ρύπους, τόσο μεμονωμένα όσο και ταυτόχρονα, και την αξιολόγηση της αποδοτικότητας της προσρόφησης σε διαφορετικές δοσολογίες (2g/L και 4g/L) σε ενεργοποιημένο με ατμό, αλλά και σε τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα.

Η ισορροπία προσρόφησης αναλύθηκε χρησιμοποιώντας τα μοντέλα Langmuir και Freundlich και προέκυψε πως το μοντέλο του Freundlich ήταν το επικρατέστερο στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, σε όλες τις περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, οι βέλτιστες ικανότητες προσρόφησης επιτεύχθηκαν στο μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, με δοσολογία 2g/L. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης για το Sr ήταν 64.2 mg/g, για το As 63 mg/g, για το PO_4^{3-} 121 mg/g και για το NH_4^+ 45.4 mg/g. Στο τροποποιημένο με δολομίτη δείγμα η ικανότητα προσρόφησης των βαρέων μετάλλων Sr και As, καθώς και του NH_4^+ , βελτιώθηκε σε μικρό ποσοστό. Εξαίρεση αποτέλεσε η προσρόφηση του PO_4^{3-} , που για δοσολογία προσροφητή 4g/L αυξήθηκε από 59.2 mg/g σε 74 mg/g και για δοσολογία προσροφητή 2g/L προσομοιώθηκε καλύτερα από το μοντέλο του Langmuir με μέγιστη τιμή 74.3 mg/g. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μηχανισμών δέσμευσης.

Abstract

This thesis investigates the potential of agricultural waste, specifically biochar from almond shells, as an effective adsorbent material for the removal of heavy metals and organic ions from aqueous solutions. Given the environmental threat posed by improper agricultural waste management and water pollution by heavy metals and ions such as arsenic (As), strontium (Sr), ammonium (NH_4^+), and phosphates (PO_4^{3-}), the development of efficient and economically viable depollution methods is critical.

Pyrolysis of almond shells at 700°C , followed by steam activation and chemical modification with dolomite, produced biochar with improved adsorptive properties. The experimental procedures included exposing the biochar to aqueous solutions containing various concentrations (from 10 mg/L to 300 mg/L) of these pollutants, both individually and simultaneously, and evaluating the adsorption efficiency at different dosages (2g/L and 4g/L) of steam-activated and dolomite-modified biochar.

The adsorption equilibrium was analyzed using Langmuir and Freundlich models, and it was found that the Freundlich model was the most prevalent in simulating the experimental data in all cases. Specifically, the best adsorption capacities were achieved with unmodified biochar at a dosage of 2g/L. The maximum adsorption capacity for Sr was 64.2 mg/g, for As 63 mg/g, for PO_4^{3-} 121 mg/g, and for NH_4^+ 45.4 mg/g. In the dolomite-modified sample, the adsorption capacity of heavy metals Sr and As, as well as NH_4^+ , improved slightly. The exception was the adsorption of PO_4^{3-} , which increased from 59.2 mg/g to 74 mg/g at an adsorbent dosage of 4g/L, and for an adsorbent dosage of 2g/L, it was better simulated by the Langmuir model with a maximum value of 74.3 mg/g. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify the binding mechanisms.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη σε όλους όσους με στήριξαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Πρώτα απ' όλους, ευχαριστώ θερμά την καθηγήτριά μου, κυρία Δέσποινα Βάμβουκα, η οποία ήταν η επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής μου εργασίας, για την άριστη συνεργασία μας καθώς και για την επιστημονική και υλικοτεχνική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνάς μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ελένη Χαμηλάκη από το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, για την πολύτιμη βοήθειά της στις μετρήσεις φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Επίσης, ευχαριστώ την κυρία Μαρία – Liliana Saru από το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των μετάλλων.

Τέλος, εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στους δικούς μου ανθρώπους, που αποτέλεσαν το στήριγμά μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1.....	8
Εισαγωγή	8
Κεφάλαιο 2.....	10
2.1 Αξιοποίηση Αγροτικών Αποβλήτων	10
2.1.1 Είδη, διαθεσιμότητα, ιδιότητες	10
2.1.2 Πιθανές χρήσεις	15
2.2 Βιο-εξανθρακώματα από Αγροτικά Απόβλητα	18
2.2.1 Μέθοδοι παραγωγής, ιδιότητες	18
2.2.2 Εφαρμογές	21
2.3 Χρήση Βιο-εξανθρακωμάτων Αγροτικών Αποβλήτων	23
2.3.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους και βαρέα μέταλλα	23
2.3.2 Προσρόφηση NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+}	26
Κεφάλαιο 3.....	30
3.1 Υλικά και Προ-επεξεργασία	30
3.1.1 Προσροφητικά υλικά – Θραύση , άλεση	30
3.1.2 Τροποποίηση αρχικών δειγμάτων	30
3.1.3 Επιλογή ιόντων και βαρέων μετάλλων για προσρόφηση.....	31
3.2 Χαρακτηρισμός υλικών	32
3.2.1 Προσεγγιστική – στοιχειακή ανάλυση	32
3.2.2 Ανάλυση φυσικής δομής	33
3.2.3 Ανάλυση λειτουργικών οργανικών ομάδων	34
3.3 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος.....	36
3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού	36
3.4 Πειράματα προσρόφησης ρύπων	38
3.4.1 Κινητική Προσρόφησης.....	38
3.4.2 Πειράματα ισορροπίας	40
Κεφάλαιο 4.....	42
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος και Βιο-εξανθρακώματος	42
4.2 Προσρόφηση $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ από Βιο-εξανθράκωμα	44
4.2.1 Κινητική της προσρόφησης	44
4.2.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης	46
4.3 Προσρόφηση $\text{Sr}^{2+}/\text{As}^{5+}$ από Βιο-εξανθράκωμα	47

4.3.1 Κινητική της προσρόφησης	47
4.3.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης	49
4.4 Ταυτόχρονη Προσρόφηση NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από Βιο-εξανθράκωμα.....	50
4.5 Ταυτόχρονη Προσρόφηση NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με Δολομίτη	58
Κεφάλαιο 5.....	67

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1 Κατάταξη με βάση την ετήσια παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων [6]	12
Πίνακας 2.2 : Λιγνοκυτταρινική σύσταση ανά είδος βιομάζας[18].....	14
Πίνακας 2.3. Τεχνικές θερμοχημικής μετατροπής και παράμετροι λειτουργίας τους με την αναλογία του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος, βιοελαίου και αερίου.[30]	19
Πίνακας 2.4 : Ικανότητα προσρόφησης χρωστικών από βιοεξανθράκωμα με πρώτη ύλη λιγνιτοκυτταρινική βιομάζα σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης [51]	24
Πίνακας 2.5 : Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα[55].....	26
Πίνακα 4.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επι ξηρού), ειδική επιφάνεια.....	42
Πίνακας 4.2 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων και των ιόντων	43
Πίνακας 4.3: Προσρόφηση PO_4^{3-} , NH_4^+ και τιμές pH, για το ενεργοποιημένο με ατμό δείγμα.....	47
Πίνακας 4.4: Προσρόφησης Sr^{2+} · As^{5+} και τιμές pH, για το ενεργοποιημένο με ατμό δείγμα.	49
Πίνακας 4.5 Απόδοση προσρόφησης NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή.....	51
Πίνακας 4.6 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων	52
Πίνακας 4.7 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων και μετάλλων σε δύο διαφορετικές δόσεις προσροφητή	53
Πίνακας 4.8 Απόδοση προσρόφησης NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με δολομίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή	59
Πίνακας 4.9 Παράμετροι ανάλυσης FTIR τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με δολομίτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων	60
Πίνακας 4.10 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με δολομίτη	61

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 2.1.....	11
Εικόνα 2.2.....	21
Εικόνα 3.1.....	30
Εικόνα 3.3.....	30
Εικόνα 3.2.....	30
Εικόνα 3.4.....	36
Εικόνα 3.6.....	39
Εικόνα 3.8.....	40

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η διαχείριση των αγροτικών αποβλήτων αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα, καθώς η ακατάλληλη διαχείριση τους μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, τα αγροτικά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε βιοεξανθράκωμα, ένα υλικό με υψηλή ικανότητα προσρόφησης, που το καθιστά ιδανικό για την απομάκρυνση ρύπων.

Το πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτων με βαρέα μέταλλα και οργανικά ιόντα είναι ένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά ζητήματα. Τα βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό (As) και το στρόντιο (Sr) καθώς και τα ιόντα όπως το αμμώνιο (NH_4^+) και τα φωσφορικά (PO_4^{3-}), αποτελούν σημαντικές απειλές για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Κρίνεται αναγκαία η αντιμετώπιση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, καθώς δεν αποδομούνται και είναι ικανά να παραμείνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα τόσο στο έδαφος όσο και σε υδάτινο περιβάλλον. Δεν επηρεάζονται από θερμικές ή φυσικοχημικές διεργασίες, επιταχύνοντας έτσι την βιοσυσσώρευσή τους στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας. Παράλληλα τα μέταλλα αν αφομοιωθούν από έναν οργανισμό, έχουν την δυνατότητα να αυξάνουν την συγκέντρωσή τους σε αυτόν. Επίσης, η περίσσεια φώσφορου και αμμωνίου προκαλεί το φαινόμενο του ευτροφισμού και καταστρέφει τη βιοποικιλότητα των υδάτινων οικοσυστημάτων, θέτοντας σε κίνδυνο και την ανθρώπινη υγεία. Η αναζήτηση αποδοτικών και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων για την απομάκρυνση αυτών των ρύπων είναι κρίσιμη για την προστασία των υδάτινων πόρων.

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των αγροτικών αποβλήτων, και συγκεκριμένα του βιοεξανθρακώματος από φλοιό αμυγδαλού, ως προσροφητικού υλικού για την απορρύπανση υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα και οργανικά ιόντα. Η πειραματική διαδικασία της εργασίας περιλάμβανε τη χρήση βιοεξανθρακώματος ενεργοποιημένου με ατμό, που προήλθε από την πυρόλυση του φλοιού αμυγδαλού, στους 700°C . Αυτή η διαδικασία βελτιώνει τις προσροφητικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος. Στη συνέχεια, διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων και οργανικών ιόντων για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας του βιοεξανθρακώματος. Ποσότητες του υλικού εκτέθηκαν σε υδατικά διαλύματα βαρέων μετάλλων και οργανικών ιόντων όπως το αρσενικό, το στρόντιο, το αμμώνιο και τα φωσφορικά ιόντα, σε συγκεντρώσεις 10-300 ppm και δοσολογίες ενεργοποιημένου με ατμό βιοεξανθρακώματος, αλλά και τροποποιημένου με δολομίτη, στα 4g/L και 2g/L. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μοντέλων ισορροπίας προσρόφησης, όπως τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Αυτά τα μοντέλα επιτρέπουν την ανάλυση της δυναμικής της προσρόφησης και τον προσδιορισμό της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον, διεξήχθησαν κινητικά

πειράματα για τον προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης, ενώ από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) προσδιορίστηκαν οι πιθανοί μηχανισμοί δέσμευσης των ιόντων και των μετάλλων.

Οι παραπάνω πειραματικές διαδικασίες συμβάλλουν στην κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης και στην ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων απορρύπανσης υδάτων, καθιστώντας το βιοεξανθράκωμα από αγροτικά απόβλητα ένα βιώσιμο και οικονομικά αποδοτικό υλικό για περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 2

2.1 Αξιοποίηση Αγροτικών Αποβλήτων

2.1.1 Είδη, διαθεσιμότητα, ιδιότητες

Ως βιομάζα ορίζεται το οργανικό κλάσμα που προέρχεται από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς και μπορεί να αποσυντεθεί βιολογικά. Η βιομάζα περιλαμβάνεται σε προϊόντα και υπολείμματα γεωργίας, δασοκομίας, αλιείας, υδατοκαλλιέργειας, καθώς επίσης και σε βιοαποδομήσιμα κλάσματα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων [1].

Οι τύποι βιομάζας διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις υπολειμματικές μορφές και τις ενεργειακές καλλιέργειες.

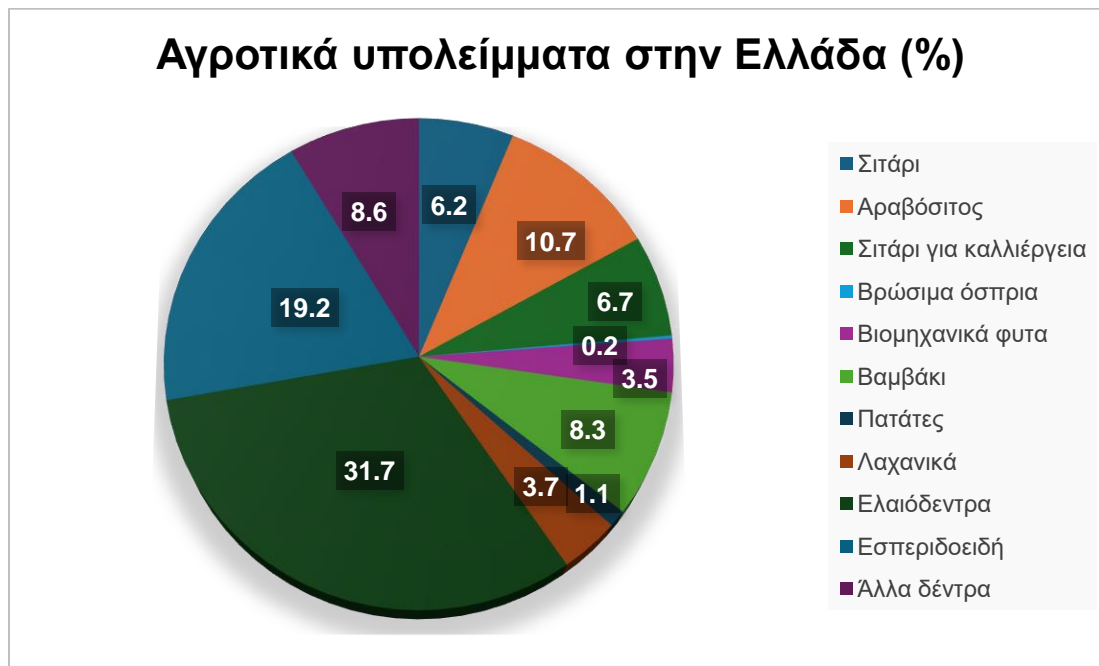
Ο όρος "υπολειμματικές μορφές βιομάζας" αναφέρεται κυρίως σε απορρίμματα που προέρχονται από παρθένα βιομάζα. Αυτές τις διακρίνουμε σε αγροτικά υπολείμματα, δασικά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και δημοτικά απόβλητα.

Ως αγροτικά υπολείμματα ορίζονται τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, που αφήνονται στους αγρούς μετά τη συγκομιδή τους, καθώς και τα υπολείμματα της αγροτικής παραγωγής. Αυτά τα υπολείμματα έχουν μεγάλο μέγεθος, οπότε είναι δύσκολο να τα μεταφέρουμε μακριά από το μέρος όπου παράγονται. Τα υπολείμματα αυτά περιλαμβάνουν άχυρο από κριθάρι, μαλακό και σκληρό άχυρο από σίτο, άχυρο από ρύζι, άχυρο από δρύς, άχυρο από ηλιάνθο, κώνους από αραβοσίτο, φύλλα ζαχαρότευτλου, στελέχη από αραβοσίτο, στελέχη βαμβάκου, στελέχη καπνού, κλαδέματα από ελιά, μήλο, πορτοκαλιά, αμυγδαλιά, βερίκοκο, λεμονιά, αμπέλου και κερασιά.

Στον παγκόσμιο χάρτη η διαθεσιμότητα της αγροτικής βιομάζας ποικίλει ανά τις διάφορες ηπείρους. Αναμφίβολα, στην πρώτη θέση σε παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων βρίσκεται η Ασία. Σύμφωνα με έκθεση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας [2], η συνολική παραγωγή γεωργικών αποβλήτων στην Ασία υπερβαίνει τους 2 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως. Αυτό περιλαμβάνει υπολείμματα από τη συγκομιδή των καλλιεργειών, την επεξεργασία και την κτηνοτροφία. Στην Αμερική, σύμφωνα με έρευνα της Υπηρεσίας Προστασίας και Περιβάλλοντος, η συνολική ετήσια παραγωγή υπερβαίνει τους 500 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, με κύριους συντελεστές τις καλλιέργειες καλαμποκιού, σιταριού και σόγιας[3].

Κάθε χρόνο, εκτιμάται ότι στην Ευρώπη παράγονται 956 εκατομμύρια τόνοι γεωργικής βιομάζας. Το 54% είναι πρωτογενή προϊόντα, όπως δημητριακά, φρούτα, ρίζες, ενώ το

υπόλοιπο 46% είναι υπολείμματα, όπως φύλλα και στελέχη. Τα δημητριακά είναι η καλλιέργεια που συμβάλλει περισσότερο τόσο στην οικονομική παραγωγή όσο και στην παραγωγή υπολειμμάτων στην Ε.Ε., με μερίδιο 50% και 74% αντίστοιχα [4].



Εικόνα 2.1 :Ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων βάση της ετήσιας παραγωγής [5]

Η καλλιεργούμενη γεωργική γη στην Ελλάδα ανέρχεται κατά μέσο όρο στα 32 εκατομμύρια στρέμματα, παράγοντας ετησίως περίπου 2,3 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων από καλλιέργειες και 1,9 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων ζωικής προελεύσεως. Αναλυτικά τα ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων ανά είδος απεικονίζονται στην **Εικόνα 2.1**. Οι περιοχές στις οποίες παράγονται οι κύριες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων είναι η Θεσσαλία, η ανατολική Θεσσαλονίκη, η Πελοπόννησος και η Κρήτη. Στον **Πίνακα 2.1** παρουσιάζεται η παγκόσμια κατάταξη ανά χώρα με βάση την ετήσια παραγωγή των αγροτικών υπολειμμάτων. Μεγάλος όγκος αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα είναι μη βρώσιμα και δύσκολα μεταφέρονται και αποθηκεύονται. Τα ακατέργαστα απόβλητα αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία καθώς συμβάλλουν σε αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, υπάρχει η πιθανότητα να βλάψουν τα οικοσυστήματα στους υδάτινους ορίζοντες. Τα ζητήματα αυτά προκύπτουν λόγω της έλλειψης γνώσης των αγροτών και των βιομηχανιών σχετικά με την κατάλληλη αξιοποίηση και αποθήκευση των αγροτικών απορριμμάτων, γεγονός που απαιτεί μεγάλες εγκαταστάσεις. Η σωστή χρήση της βιομάζας έχει πολυάριθμα

πλεονεκτήματα τόσο για την παραγωγή ενέργειας όσο και για τη γεωργία, καθώς μπορεί να εξυπηρετήσει διάφορους σκοπούς όπως η βελτίωση του εδάφους, η δράση ως βιολογικά λιπάσματα και η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.

Πίνακας 2.1 Κατάταξη με βάση την ετήσια παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων [6]

Rank	Country	Agricultural Residue	Residue Production (1000t/y, dry weight)
1	China	Rice straw	199.109
2	US	Maize stalks, stems	182.749
3	US	Soybean stalks, leaves	171.591
4	Europe +	Wheat straw	156.724
5	India	Rice straw	153.606
6	US	Maize cobs	130.535
7	Brazil	Soybean stalks, leaves	111.488
8	Brazil	Sugar cane tops/leaves	109.739
9	Argentina	Soybean stalks, leaves	98.256
10	China	Wheat straw	92.903
11	China	Maize stalks, stems	90.410
12	India	Sugar cane tops/leaves	85.277
13	Brazil	Sugar cane bagasse	68.587
14	China	Cotton stalks	68.044
15	China	Maize cobs	64.578
16	India	Wheat straw	64.430
17	Indonesia	Rice straw	64.017
18	US	Wheat straw	57.814
19	Russian Federation	Wheat straw	54.200
20	India	Sugar cane bagasse	53.298
21	Europe +	Barley straw	50.219
22	Europe +	Maize stalks, stems	47.519
23	Indonesia	Oil palm fronds	44.152
24	Malaysia	Oil palm fronds	43.114
25	Vietnam	Rice straw	39.504
26	India	Cotton stalks	39.270
27	China	Soybean stalks, leaves	35.700
28	Europe +	Maize cobs	33.942
29	China	Rice husk	31.857
30	Thailand	Rice straw	29.256

Η αγροτική βιομάζα προσφέρει μεγάλες ευκαιρίες για τη βιώσιμη παραγωγή ενέργειας και περιβαλλοντικές εφαρμογές, καθώς αποτελεί έναν ανανεώσιμο πόρο. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της επηρεάζουν τον τρόπο αξιοποίησής της και τις διαδικασίες για τη μετατροπή της σε προϊόντα, όπως το βιοεξανθράκωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το χρονικό περιθώριο αξιοποίησης των αγροτικών υπολειμμάτων είναι αρκετά περιορισμένο, με

αποτέλεσμα να αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα, κυρίως σε αγρότες αλλά και σε βιομηχανίες [7].

Επομένως, η κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματική αξιοποίησή της σε διάφορες εφαρμογές. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της βιομάζας είναι η μορφολογία της, που περιλαμβάνει το μέγεθος, το σχήμα και την επιφάνεια. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να έχουν σημαντική επίδραση στην επεξεργασία, την χειρισμό και τη μετατροπή της βιομάζας σε διάφορα προϊόντα [8]. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιούνται μικρότερα μεγέθη σωματιδίων, μπορεί να παρατηρηθεί μια πιο γρήγορη και αποτελεσματική αντίδραση κατά τη διάρκεια θερμικών διεργασιών μετατροπής, όπως η πυρόλυση ή η αεριοποίηση.

Ένα άλλο βασικό φυσικό χαρακτηριστικό της γεωργικής βιομάζας είναι η πυκνότητά της, η οποία περιγράφει την μάζα του υλικού ανά μονάδα όγκου και αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη μεταφορά, την αποθήκευση και την χειρισμό των πρώτων υλών βιομάζας[9]. Χαμηλότερες πυκνότητες όγκου μπορεί να οδηγήσουν σε αυξημένο κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης, ενώ υψηλότερες πυκνότητες όγκου μπορούν να βελτιώσουν την ενεργειακή απόδοση των διεργασιών μετατροπής [10]. Η υγρασία αποτελεί σημαντική φυσική ιδιότητα της γεωργικής βιομάζας, καθώς επηρεάζει το ενεργειακό περιεχόμενο και την ποιότητα αυτής. Όταν η υγρασία είναι υψηλή, αυξάνονται οι δαπάνες μεταφοράς και μειώνεται η ενεργειακή απόδοση της μετατροπής, επειδή μέρος της ενέργειας χρησιμοποιείται για την εξάτμιση της υγρασίας [11]. Για να μειωθεί η υγρασία των πρώτων υλών βιομάζας πριν από την επεξεργασία, συχνά πραγματοποιείται ξήρανση.

Η αγροτική βιομάζα είναι ένα πολύπλοκο μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών που καθορίζουν τις χημικές της ιδιότητες. Οι κυριότερες οργανικές ουσίες στη ξυλώδη βιομάζα είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, γνωστές επίσης ως λιγνοκυτταρινούχα υλικά και η αναλογία των συστατικών αυτών, ανά είδος βιομάζας, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.2**.

Η κυτταρίνη είναι το πιο διαδεδομένο οργανικό συστατικό της βιομάζας και παρέχει μηχανική δύναμη και αντοχή στη χημική αποσύνθεση. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, τα μακράς αλυσίδας μόρια κυτταρίνης υφίστανται πολυμερισμό και αποξηρανση, διασπώνται σε μικρότερες, ευσταθείς ενώσεις. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αυτές οι ενώσεις μπορούν να υποστούν περαιτέρω αποδόμηση, δημιουργώντας μια ποικιλία διαφορετικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων αερίων. (CO , CO_2 και CH_4), βιοέλαιο και στερεό άνθρακα [12,13].

Η ημικυτταρίνη είναι μια ομάδα πολυσακχαριτών που αποτελείται από διάφορα μονομερή σάκχαρα, όπως ξυλόζη, μαννόζη, γαλακτόζη και αραβινόζη. Αντίθετα με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη έχει πιο πολύπλοκη δομή και λιγότερες συνδέσεις μεταξύ των μονομερών. Κατά την πυρόλυση, η ημικυτταρίνη αποσυντίθεται γρήγορα, δημιουργώντας πτητικές ενώσεις που μπορούν να υποστούν περαιτέρω θερμική αποσύνθεση. Αυτή η διαδικασία παράγει αέρια, βιοέλαιο και εξανθράκωμα [14,15].

Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο πολυμερές που αποτελείται από μονάδες φαινυλοπροπανίου. Αυτό της παραχωρεί μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από την

κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, οι μονάδες φαινυλοπροπανίου στη λιγνίνη διασπώνται και το πολυμερές υφίσταται αποπολυμερισμό, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφόρων αρωματικών προϊόντων όπως φαινόλες, γουαϊακόλες και συρινγκόλες. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε άνθρακα και της ανθεκτικής φύσης της, η λιγνίνη συμβάλλει σημαντικά στον σχηματισμό εξανθρακώματος κατά την πυρόλυση [16,17]. Στον **Πίνακα 2.2** παρατίθεται η Λιγνοκυτταρινική σύσταση ανά είδος βιομάζας.

Πίνακας 2.2 : Λιγνοκυτταρινική σύσταση ανά είδος βιομάζας[18].

Πηγή βιομάζας	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη (%)
Ευκάλυπτος	45	19.8	24.5
Μίσχανθος	37.8	24	21
Υπολείμματα καλαμποκιού	33.6	24.9	17.8
Άχυρο σίτου	32.4	27.9	15.3
Μπαγάσα ζαχαροκάλαμου	38.9	23.3	20.3
Άχυρο ρυζιού	31.4	23.1	12.5
Κέλυφος αμυγδάλου	36.7	29.8	20.2
Κέλυφος φυστικιού	34.9	29.2	21.9

Εκτός από τα λιγνοκυτταρινούχα συστατικά, η αγροτική βιομάζα περιέχει και άλλα οργανικά συστατικά, όπως πρωτεΐνες, λιπίδια και διαλυτά σάκχαρα, καθώς και ανόργανα στοιχεία, συμπεριλαμβανομένης της τέφρας, η οποία είναι το υπόλειμμα που παραμένει μετά την καύση της βιομάζας [11]. Η περιεκτικότητα της τέφρας στη βιομάζα διαφέρει ανάλογα με το είδος του φυτού, τις συνθήκες ανάπτυξης και το τμήμα του φυτού που χρησιμοποιείται ως βιομάζα. Τα συστατικά της τέφρας, όπως το διοξείδιο του πυριτίου, τα αλκαλικά και τα αλκαλικά μέταλλα γης, μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά της

βιομάζας κατά τη διεξαγωγή θερμοχημικών μετατροπών και μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα, όπως σκωρίαση, ρύπανση και διάβρωση στα συστήματα καύσης [19].

Απαραίτητη είναι η γνώση της στοιχειακής σύνθεσης της βιομάζας, καθώς επηρεάζει άμεσα διεργασίες, όπως την πυρόλυση, την αεριοποίηση, την καύση, αλλά και την ποιότητα των τελικών προϊόντων, όπως τα βιοκαύσιμα, τα βιοεξανθρακώματα και το αέριο σύνθεσης [11]. Τα κύρια στοιχεία που απαντώνται στην αγροτική βιομάζα είναι ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο (O), το άζωτο (N) και το θείο (S), μαζί με ίχνη άλλων στοιχείων.

Ο άνθρακας είναι το κύριο στοιχείο που ευθύνεται για το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας, καθώς αποτελεί τη βάση των οργανικών μορίων της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης [20]. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι συνήθως της τάξης του 40-50% και όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα τόσο υψηλότερη και η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας [11]. Το υδρογόνο και το οξυγόνο, με 3-5% και 35-45% αντίστοιχα, είναι επίσης απαραίτητα στοιχεία, τα οποία βρίσκονται κυρίως στις υδροξυλομάδες της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης [7]. Η παρουσία τους επηρεάζει την αντιδραστικότητα της βιομάζας και τον σχηματισμό νερού κατά την καύση και την πυρόλυση [11].

Το άζωτο και το θείο είναι παρόντα στη βιομάζα σε μικρότερες ποσότητες, αλλά η παρουσία τους είναι καίρια, διότι μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων εκπομπών κατά τις διεργασίες μετατροπής της βιομάζας, όπως NO_x και SO_x [7]. Η περιεκτικότητα σε άζωτο στη βιομάζα είναι συνήθως μεταξύ 0.2-2% και βρίσκεται κυρίως στις πρωτεΐνες, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο είναι συνήθως μικρότερη από 0.1% και συνδέεται με ενώσεις που περιέχουν θείο, όπως τα αμινοξέα και η λιγνίνη [21]. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο μπορεί να απαιτεί πρόσθετα στάδια επεξεργασίας ή τη χρήση ειδικών τεχνολογιών για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διεργασιών μετατροπής βιομάζας [22].

Άμεσα με τη στοιχειακή σύνθεση της βιομάζας συνδέεται η θερμογόνος δύναμη. Ο όρος θερμογόνος δύναμη αναφέρεται στην ποσότητα θερμότητας που παράγεται από την καύση μιας μονάδας μάζας μιας ουσίας, η οποία συνήθως εκφράζεται σε μονάδες J/g ή BTU/lb [11]. Η θερμογόνος δύναμη είναι μια ουσιαστική παράμετρος κατά την αξιολόγηση του ενεργειακού δυναμικού των πρώτων υλών βιομάζας για εφαρμογές όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η θέρμανση και τα καύσιμα μεταφοράς.

2.1.2 Πιθανές χρήσεις

Η ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται συνεχώς παγκοσμίως, οπότε έχει προκύψει ανάγκη για περαιτέρω ανάπτυξη στη χρήση της βιομάζας. Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη πηγή

ενέργειας που είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον από τη θερμότητα και την ισχύ που παράγεται από ορυκτά καύσιμα και πετρέλαιο, τα οποία εξαντλούνται ολοένα και περισσότερο. Επιπλέον, η χρήση του άνθρακα για θέρμανση και παραγωγή ενέργειας δεν είναι ελκυστική, επειδή προκαλεί μεγάλες εκπομπές αερίων ρύπων και ιδίως του διοξειδίου του άνθρακα, που έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο παγκόσμιο θερμοκήπιο. Η τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί για τη χρήση της βιομάζας εξυπηρετεί θέματα που σχετίζονται με θέρμανση, ηλεκτρισμό και παραγωγή βιοκαυσίμων. Η μετατροπή εξειδικευμένων προϊόντων από τη βιομάζα μέσω θερμοχημικής μετατροπής χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές, με τις σημαντικότερες να περιλαμβάνουν [23]:

- Οικιακή χρήση (θέρμανση- ψύξη)
- Η τηλεθέρμανση αναφέρεται στην παροχή θέρμανσης μέσω ενός ειδικού συστήματος από μονωμένους αγωγούς που μεταφέρουν ζεστό νερό. Το ζεστό νερό παράγεται από έναν κεντρικό καυστήρα με την καύση βιομάζας. Συνήθως συναντάται σε θερμοηλεκτρικά εργοστάσια που βρίσκονται απομακρυσμένα από την περιοχή κατανάλωσης. Στην πραγματικότητα, αυτό αναφέρεται στη θέρμανση κτιρίων μιας πόλης ή μιας περιοχής από έναν κεντρικό λέβητα και όχι από ατομικούς. Η πρακτική της καύσης βιομάζας για την παραγωγή ζεστού νερού που χρησιμοποιείται σε τέτοια δίκτυα έχει ευρεία διάδοση στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης, όπως η Σουηδία και η Φινλανδία. Στην Ελλάδα, η τηλεθέρμανση έχει εφαρμοστεί στο δίκτυο Μεγαλόπολης, όπου τρεις λέβητες ζεστού νερού που χρησιμοποιούν βιομάζα, συνολικής ισχύος 21 MWth, λειτουργούν κατά τις ώρες αιχμής.
- Η θέρμανση των θερμοκηπίων μπορεί να γίνει με την παρούσα μέθοδο όταν τα θερμοκήπια βρίσκονται κοντά σε ελαιοπαραγωγικές περιοχές ή περιοχές με μεγάλες ποσότητες βιομάζας. Η βιομάζα χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε ειδικούς λέβητες. Το μεγαλύτερο προσόν του συγκεκριμένου συστήματος είναι η πλήρης αυτοματοποίηση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας μέσα στο θερμοκήπιο.
- Χρήση βιομάζας για συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού. Είναι σχετικά απλή τεχνολογία, όπου επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί απόδοσης είναι της τάξης του 70-80%. Η βιομάζα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού και αυτός για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή αεριοποίηση της βιομάζας και τα αέρια καύσεως παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με ένα αεριοστρόβιλο. Με τη συμπαραγωγή, όπως ονομάζεται η συνδυασμένη παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας από την ίδια ενεργειακή πηγή, το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας ανακτάται και χρησιμοποιείται επωφελώς. Έτσι, αφ' ενός επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς αυξάνεται ο βαθμός ενεργειακής μετατροπής του καυσίμου σε ωφέλιμη ενέργεια, αφ' ετέρου μειώνονται αντίστοιχα και οι εκπομπές ρύπων. Επίσης, ελαττώνονται οι απώλειες κατά τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς τα συστήματα συμπαραγωγής είναι συνήθως αποκεντρωμένα και βρίσκονται πιο κοντά στους καταναλωτές, απ' ό,τι οι κεντρικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής. Η συμπαραγωγή από βιομάζα στην Ελλάδα παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον σε αστικό-περιφερειακό επίπεδο [24].
- Παραγωγή υγρού καυσίμου για την κίνηση των οχημάτων
- Η παραγωγή βιοαερίου μπορεί να γίνει από την ιλύ που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων και από τους χώρους υγειονομικής ταφής στερεών

απορριμμάτων. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας μέσω καύσης, με ενός μέρους του να χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του βιοαντιδραστήρα, καθώς και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, η ιλύς που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου. Η παραγόμενη σταθεροποιημένη ιλύς είναι κατάλληλη για γεωργική χρήση ως λίπασμα ή εδαφοβελτιωτικό.

- Η παραγωγή θερμότητας για βιομηχανική χρήση (όπως στις βιομηχανίες-βιοτεχνίες ξύλου κ.λπ.) πραγματοποιείται μέσω της αξιοποίησης των υπολειμμάτων των βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου (όπως πριονίδια, πούδρα, ξακρίδια κ.λπ.) και των γεωργικών βιομηχανιών (όπως υπολείμματα ή υποπροϊόντα της παραγωγής). Αυτά τα υπολείμματα χρησιμοποιούνται για να καλύψουν τις θερμικές ανάγκες της διεργασίας, μέρος των ηλεκτρικών αναγκών, καθώς και για τη θέρμανση των κτιρίων. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η καύση ελαιοπυρηνόξυλου σε πυρηνελαιουργεία ή των υπολειμμάτων εκκοκκισμού σε εκκοκκιστήρια, προκειμένου να παραχθεί θερμότητα για την ξήρανση του ελαιοπυρήνα και του βαμβακιού αντίστοιχα.

- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα στερεά απορρίμματα πτηνοτροφικών μονάδων

- Καύση της βιομάζας μαζί με στερεά συμβατικά καύσιμα

- Η τέφρα που παράγεται από συστήματα καύσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδαφών σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η ποιότητα της τέφρας εξαρτάται από το μέγεθος της μονάδας καύσης και την ποιότητα της βιομάζας που καίγεται. Με την κατάλληλη προ-επεξεργασία, η τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η προσθήκη της στην παραγωγή αγροτικής κομπόστας για να μειωθούν οι εκπομπές σκόνης. Η παραγόμενη τέφρα παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τα βιομηχανικά λιπάσματα που υπάρχουν στην αγορά και η ποσότητά της για χρήση εξαρτάται από τον τύπο της καλλιέργειας, το έδαφος και την πρόσθετη χρήση λιπασμάτων. Για παράδειγμα, σε φυτά που είναι ευαίσθητα στο χλώριο, η χρήση της τέφρας από βιομάζα μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα του χλωρίου που απορροφάται από αυτά μέσω των λιπασμάτων. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό της τέφρας από ξυλώδη βιομάζα είναι η ικανότητά της να διατηρεί σταθερά τα επίπεδα φωσφόρου στο έδαφος. Λόγω αυτής της ιδιότητας, η πιθανή χρήση της τέφρας σε λιπάσματα με υψηλή περιεκτικότητα ασβεστίου φαίνεται περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση, για περιπτώσεις όπου απαιτείται αύξηση του pH του εδάφους [25,26]. Η πρόσμιξη τέφρας με νερό μειώνει τα επίπεδα σκόνης που εκκρίνονται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας και διανομής. Επιπλέον, βοηθάει στη μείωση της απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών από την τέφρα εδάφους [25,26]. Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως μέσο σταθεροποίησης βοηθάει στη βελτίωση των μηχανικών χαρακτηριστικών τσιμέντου ή σκυροδέματος σε κατασκευαστικές εφαρμογές όπως στην οδοποιία [27].

Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες για τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για περιβαλλοντικές εφαρμογές, με σκοπό την παραγωγή απορροφητικών μέσων που έχουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ενεργού άνθρακα που θα αναλυθούν στην συνέχεια.

2.2 Βιο-εξανθρακώματα από Αγροτικά Απόβλητα

2.2.1 Μέθοδοι παραγωγής, ιδιότητες

Η αυξανόμενη ζήτηση για βιοεξανθρακώματα για διάφορες χρήσεις οδήγησε στη μετατροπή της βιομάζας σε βιοεξανθράκωμα. Μια συνηθισμένη προσέγγιση για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος είναι η θερμοχημική μετατροπή. Η πυρόλυση, η υδροθερμική ενανθράκωση (HTC), η αεριοποίηση και η φρύξη (torrefaction) αποτελούν παραδείγματα θερμοχημικών μεθόδων μετατροπής της βιομάζας [28]. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση του βιοεξανθρακώματος, οι μέθοδοι παραγωγής πρέπει να είναι συμβατές με την πηγή βιομάζας. Κρίσιμες παράμετροι λειτουργίας, όπως ο ρυθμός θέρμανσης, η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής κ.α, πρέπει να βελτιστοποιηθούν [29]. Αυτές οι μεταβλητές είναι κρίσιμες, καθώς επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος σε όλη τη διαδικασία παρασκευής.

Το βιο-εξανθράκωμα αποτελεί ένα πλούσιο προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας, η οποία προέρχεται από πηγές όπως οι ενεργειακές καλλιέργειες και οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας.

Το βιοεξανθράκωμα προέρχεται από αργή πυρόλυση. Η αργή πυρόλυση χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής και χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης. Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης προέρχεται από ταχεία πυρόλυση, με μικρούς χρόνους παραμονής και μέτρια θερμοκρασία πυρόλυσης (περίπου 500°C). Βιο-εξανθράκωμα ωστόσο μπορεί να παραχθεί και από άλλες μεθόδους εκτός της πυρόλυσης, όπως με αεριοποίηση, ταχεία ενανθράκωση, μικροκύματα και υδροθερμική ενανθράκωση. Στον **Πίνακα 2.3** απεικονίζονται οι αναλογίες των προϊόντων που προκύπτουν από την κάθε τεχνική θερμοχημικής μετατροπής σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Πίνακας 2.3. Τεχνικές θερμοχημικής μετατροπής και παράμετροι λειτουργίας τους με την αναλογία του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος, βιοελαίου και αερίου[30].

Process	Temperature(°C)	Residence time(s)	Yield of biochar(%)	Yield of bio-oil(%)	Yield of syngas(%)
Pyrolysis	Slow 300-700	<2 s	35	30	35
	Fast 500-1000	Hour-day	12	75	13
Hydrothermal carbonization (HTC)	180-300	1-16 h	50-80	5-20	2-5
Gasification	750-900	10-20s	10	5	85
Torrefaction	290	10-60s	80	0	20
Flash Carbonization	300-600	<30min	37	-	-

Τέλος, ορισμένα βιοεξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απορρύπανση των υδάτων. Η χημική σύσταση και η δομή της βιομάζας συνδέονται εγγενώς με τη χημική σύσταση και τη δομή του βιοεξανθρακώματος, ενώ ο βαθμός των φυσικοχημικών αλλαγών που υφίσταται η βιομάζα κατά την πυρόλυση, εξαρτάται από τις συνθήκες της.

Οι καρβοξυλικές (COOH), οι υδροξυλικές (OH), οι αμινικές, οι αμιδικές και οι λακτονικές ομάδες είναι όλες ζωτικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του βιοάνθρακα που

συμβάλλουν στην ικανότητα προσρόφησης [31]. Οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος ελέγχονται κυρίως από το είδος της βιομάζας και τη θερμοκρασία [32].

Η πρώτη ύλη, οι μέθοδοι θερμοχημικής ανθρακοποίησης, η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος συμπεριλαμβανομένης της επιφάνειας, των λειτουργικών ομάδων, της υδροφοβικότητας, του δυναμικού ζήτα και του pH [33,34].

Γενικά, το βιοεξανθράκωμα με μεγάλη επιφάνεια και πορώδες θα έχει αυξημένη ικανότητα προσρόφησης. Κατά τη διαδικασία πυρόλυσης, το βιοεξανθράκωμα αναπτύσσει πορώδη επιφάνεια, λόγω της απώλειας νερού κατά τη διαδικασία αφυδάτωσης και πτητικών συστατικών κατά την πυρόλυση ή θερμική ενεργοποίηση [35]. Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), οι πόροι στο βιοεξανθράκωμα κατηγοριοποιούνται ως μικροπόροι (<2 nm), μεσοπόροι (2-50 nm) ή μακροπόροι (>50 nm) [36, 37]. Το βιοεξανθράκωμα με μικρότερο μέγεθος πόρων είναι ανίκανο να προσροφήσει μόρια φυτοφαρμάκων, ανεξάρτητα από την πολικότητα ή το φορτίο τους.

Οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των βιοεξανθρακωμάτων έδειξαν ότι ποικίλες διεργασίες και θερμοκρασίες οδήγησαν σε σημαντικές τροποποιήσεις της μορφολογίας της επιφάνειας των αρχικών σωματιδίων- διατήρησαν σε μεγάλο βαθμό το ορατό σχήμα [38]. Παρομοίως, η αύξηση του μεγέθους των πόρων στα πειράματα βιοεξανθρακωμάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αυξήσει υπερβολικά τα χαρακτηριστικά των πόρων του βιοεξανθρακώματος.

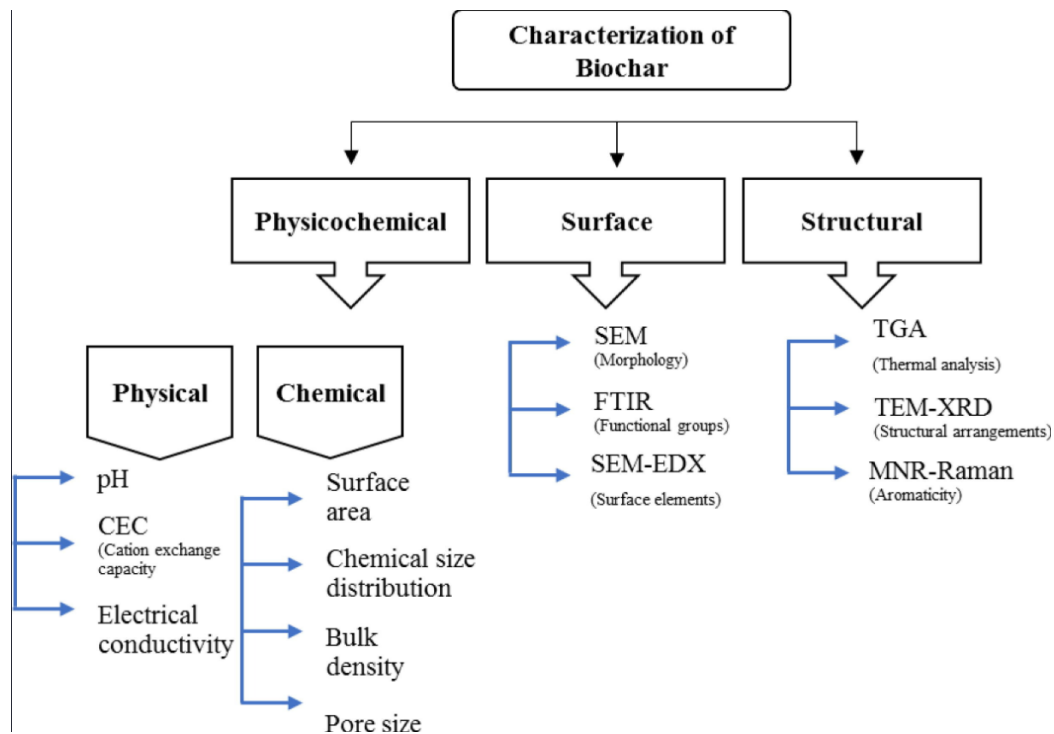
Η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είναι πολύ σημαντική, καθώς επηρεάζει τις ιδιότητες απορρόφησης και ανταλλαγής ιόντων [39]. Επίσης, ο όγκος του βιοεξανθρακώματος συμβάλλει στη μείωση της ρύπανσης στο έδαφος και το υδάτινο οικοσύστημα [37]. Η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος μπορεί να μετρηθεί με δύο τρόπους, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα και το μέγεθος των πόρων, είτε είναι εσωτερική επιφάνεια είτε εξωτερική επιφάνεια. Η εξωτερική επιφάνεια περιλαμβάνει όλες τις προεξοχές, τις μεγαλύτερες ρωγμές και τους πόρους (μεσοπόρους και μακροπόρους).

Συγκριτικά, η εσωτερική επιφάνεια έχει μόνο τα τοιχώματα των βαθύτερων και λιγότερο ανοικτών ρωγμών και κοιλοτήτων (μικροπόροι) [40]. Δεδομένου ότι οι μεσοπόροι και οι μακροπόροι συμβάλλουν πολύ λίγο στη συνολική πορώδη δομή του βιοάνθρακα, ιδίως όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης (χρησιμοποιούν ως αγωγοί για να φτάσει το προσροφημένο υλικό στους μικροπόρους), η εσωτερική επιφάνεια καταγράφεται σε περίοπτη θέση.

Το pH αναφέρεται στην οξύτητα ή αλκαλικότητα μιας ουσίας και είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την αξιολόγηση των πιθανών επιπτώσεων του βιοεξανθρακώματος, κυρίως στις ιδιότητες του εδάφους και των φυτών. Το pH μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με τον τύπο και τις συνθήκες της πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του [41]. Συνήθως, τα βιοεξανθρακώματα από υψηλές θερμοκρασίες τείνουν να έχουν υψηλότερο pH, ενώ αυτά που παράγονται από χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι

πιο όξινα. Ένα αλκαλικό βιοεξανθράκωμα μπορεί να αυξήσει το pH των όξινων εδαφών, βελτιώνοντας την μικροβιακή δραστηριότητα και τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά. Αυτό είναι ιδιαίτερα ωφέλιμο σε περιοχές όπου τα όξινα εδάφη περιορίζουν τη γεωργική παραγωγή.

Επιπροσθέτως, οι λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος είναι κυρίως αρνητικώς φορτισμένες, γεγονός που το καθιστά λιγότερο ικανό να απορροφήσει ανιόντα και πιο ικανό να ανταλλάξει κατιόντα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, πολλές προκαθορισμένες όξινες λειτουργικές ομάδες εξαφανίζονται, με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) του βιοεξανθρακώματος [42]. Στην **Εικόνα 2.2.** απεικονίζονται διάφοροι τρόποι χαρακτηρισμού του βιοεξανθρακώματος



Εικόνα 2.2. Φυσικοχημικός, επιφανειακός και δομικός χαρακτηρισμός του βιοεξανθρακώματος [30]

2.2.2 Εφαρμογές

Τα χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων παίζουν καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της λειτουργίας τους, καθώς καθορίζουν την καταλληλότητά τους για διάφορες εφαρμογές. Ορισμένα βιοεξανθρακώματα, λόγω των ιδιοτήτων τους, είναι

ιδανικά ως λίπασμα για την στήριξη της ανάπτυξης των καλλιεργειών, ενώ άλλα είναι πιο κατάλληλα για την απομάκρυνση εδαφικών ρύπων.

Το βιοεξανθράκωμα, έχει μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο το οποίο είναι εκμεταλλεύσιμο. Σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης της βιομάζας για παραγωγή βιοεξανθρακώματος μειώνεται το ποσοστό υγρασίας που εμπεριέχεται σε αυτήν, καθώς επίσης και ο όγκος, η περιεκτικότητα σε θείο και άζωτο και οι λόγοι H / C και O / C . Όπως προαναφέρθηκε λοιπόν, λόγω της υψηλής ενέργειας που υπάρχει στους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων, $C-C$, αυξάνεται το ενεργειακό περιεχόμενο [43]. Η ενεργειακή πυκνότητα του βιοεξανθρακώματος είναι μεγαλύτερη από αυτήν της βιομάζας από την οποία προέρχεται, με την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη να εκτιμάται μέχρι και τα 30MJ/kg.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, κυρίως το αρκετά υψηλό ενεργειακό περιεχόμενό του, αλλά και οι μειωμένες εκπομπές οξειδίων αζώτου και θείου, το καθιστούν κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο αντικαθιστώντας τα συμβατικά καύσιμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες για την παραγωγή καυσίμου, αλλά και από την ίδια τη διεργασία της πυρόλυσης για να καλύψει τις απαιτήσεις της.

Επιπλέον, τελευταία γίνονται έρευνες για τη χρήση του βιοεξανθρακώματος σε κυψέλες καυσίμου, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [44].

Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των υποσχόμενων δυνατοτήτων του σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές και λόγω της παραγωγής του από χαμηλού κόστους υπολείμματα βιομάζας, το βιοεξανθράκωμα έχει κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, για τη χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό, καθώς συμβάλει στη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, στην ακινητοποίηση πολλών ρύπων, στη συγκράτηση και αργή αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών και στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων καθιστώντας το έδαφος πιο γόνιμο. Σε σύγκριση με άλλα εδαφοβελτιωτικά, το πλεονέκτημα που έχει το βιοεξανθράκωμα είναι ότι μέσα στο έδαφος μπορεί να παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στη σωματιδιακή μορφή του, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι βιολογικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα [45], ενώ το πορώδες που διαθέτει ευνοεί την κατακράτηση θρεπτικών συστατικών και νερού και παράλληλα ευνοείται η ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι χρησιμεύουν στην αποσύνθεση της ύλης [46]. Επιπλέον, το βιοεξανθράκωμα, λόγω των ιδιοτήτων του, αλκαλικό pH, μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλο πορώδες, συνεισφέρει στην αύξηση του pH για τα όξινα εδάφη, αλλά και στην ανάπτυξη των φυτών, καθώς ενεργοποιεί τη μικροβιακή δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να αυξάνει τη γονιμότητα του εδάφους και την απόδοση των καλλιεργειών, επειδή έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά, αλλά και να παρέχει άμεσα N,P,K, ειδικά όταν η πρώτη ύλη παραγωγής του βιοεξανθρακώματος είναι κοπριά ή λάσπη [47]. Επομένως, αποτελεί ένα εξαιρετικό τροποποιητικό εδάφους.

Επίσης, αποτελεί και ένα πολύ καλό μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος, σε σταθερή δομή για εκατοντάδες χρόνια, συμβάλλοντας στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής, καθώς πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι με την εφαρμογή αυτή μειώθηκε η εκπομπή δύο αέριων, που είναι υπεύθυνα και για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, των οξειδίων του αζώτου και του μεθανίου [48].

Ακόμα, χρησιμοποιείται και ως προσροφητικό υλικό διότι, συγκρατεί νερό και ρύπους από το έδαφος και από αέρια, πχ CO_2 , H_2 . Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών απομακρύνοντας οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Ορισμένα παραδείγματα ρύπων είναι τα αντιβιοτικά, τα απόνερα από βαφεία, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα φυτοφάρμακα, κ.α. Όσο για τα φυτοφάρμακα, η προσρόφησή τους από βιοεξανθρακώματα μπορεί να μειώσει αρκετά τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης, διασφαλίζοντας έτσι και την ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την προσρόφηση των οργανικών ρύπων γίνεται με επιφανειακή προσρόφηση στα τμήματα που έχουν ανθρακοποιηθεί, και διαχωρισμό (partitioning) στο οργανικό κλάσμα το οποίο δεν έχει ανθρακοποιηθεί (παραδείγματα αυτού του κλάσματος αποτελούν κάποιες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές και περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) [24].

Κάποιοι από τους βασικούς παράγοντες, που επηρεάζουν την σχέση αλληλεπίδρασης του βιοεξανθρακώματος με τους οργανικούς ρύπους, είναι η βιομάζα από την οποία προέρχεται το βιοεξανθράκωμα, το pH, η θερμοκρασία πυρόλυσης, και η αναλογία ρύπων-βιοεξανθρακώματος. Αποτέλεσμα της υψηλής θερμοκρασία πυρόλυσης είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, χαρακτηριστικά τα οποία ευνοούν τη διαδικασία της απομάκρυνσης των μη πολικών οργανικών ρύπων, κάτι που είναι επιθυμητό [49].

Όσον αφορά τους ανόργανους ρύπους, πρέπει να επισημανθεί ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις τα ανόργανα μέταλλα είναι τοξικά για τους έμβια όντα και γενικά δεν είναι βιοδιασπώμενα. Επιπλέον τα βαρέα μέταλλα, όπως για παράδειγμα ο Pb^{+2} , Cu^{+2} , As^{5+} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Hg^{+2} και Ni^{+2} , θεωρούνται από τους πιο τοξικούς ανόργανους ρύπους και καρκινογόνους, ενώ σε βιομηχανικά απόβλητα και αστικά λύματα είναι σύνηθες να βρεθούν και άλλοι ανόργανοι ρύποι όπως H_2S , NH_3 , NH_4^+ και NO_3^- .

Ακόμα ένα πλεονέκτημα του βιοεξανθρακώματος, το οποίο είναι και βασικό, είναι η ικανότητά του να μειώνει τη διαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων, συγκρατώντας τα στην επιφάνειά του [50]. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με τη χρήση βιοεξανθρακώματος πραγματοποιείται μέσα από κάποιους μηχανισμούς όπως, η φυσική προσρόφηση, η ηλεκτροστατική έλξη των μεταλλικών ανιόντων και κατιόντων, η επιφανειακή κατακρήμνιση και η ιονανταλλαγή [49].

2.3 Χρήση Βιο-εξανθρακωμάτων Αγροτικών Αποβλήτων

2.3.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους και βαρέα μέταλλα

Οι βαφές είναι ρύποι που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, όπως η παραγωγή χρωστικών, η βαφή, η εκτύπωση και η παραγωγή ενδυμάτων. Είναι οργανικοί και δύσκολα αφαιρούνται. Η χρωστική αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με την επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος. Επιπλέον, η πλήρωση των πόρων του βιοεξανθράκωματος ευνοεί την αλληλεπίδραση, καθώς η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων το επιτρέπουν. Έχει αναφερθεί ότι οι βαφές που χρησιμοποιούνται στην υφαντουργία μπορούν να αφαιρεθούν επιτυχώς από βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από την πυρόλυση μακροφυκών. Αυτά τα μακρόφυκα είναι δύσκολα να αποδομηθούν, λόγω της σταθερότητά τους στο φως και της ευαισθησίας τους στην αερόβια χώνευση [51]. Στον παρακάτω **Πίνακα 2.4** παρουσιάζεται η ικανότητα προσρόφησης χρωστικών από βιοεξανθράκωμα με πρώτη ύλη λιγνιτοκυτταρινική βιομάζα σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης.

Πίνακας 2.4 : Ικανότητα προσρόφησης χρωστικών από βιοεξανθράκωμα με πρώτη ύλη λιγνιτοκυτταρινική βιομάζα σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης [51]

Βιομάζα	Θερμοκρασία (°C)	Χρωστική	Ικανότητα προσρόφησης (mg/g)
Κέλυφος Καρύδας	500	Μπλε μεθυλενίου	916.26
Φλοιός Durian	800	Ερυθρό του Κονγκό	87.32
Υπολείμματα μακροφυκών	800	Πράσινο μαλαχίτη	5306.2
	800	Crystal Violet	1222.5
Υπολείμματα μακροφυκών	800	Ερυθρό του Κονγκό	345.2
Φλοιός ρυζιού	650	Μπλε του μεθυλενίου	3.8
Switchgrass	900	Ερυθρό του Κονγκό	22.6
	900	Μπλε του μεθυλενίου	196.1
Άχυρο σίτου	200	Μπλε του μεθυλενίου	46.6
Απορρίμματα ελιάς	300	Μπλε του μεθυλενίου	536
	300	Indigo carmine	598.8

Οι αναδυόμενοι ρύποι είναι μια κατηγορία σύνθετων οργανικών ενώσεων που προέρχονται κυρίως από φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, αντιβιοτικά, ενδοκρινικούς διαταράκτες κ.λπ. και έχουν βρεθεί στα αστικά λύματα, στα γεωργικά λύματα, στα νερά της βροχής, καθώς και στα γλυκά νερά. Οι ρύποι αυτοί προκαλούν προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία καθώς και στο περιβάλλον. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος απομάκρυνσης αυτών των ρύπων είναι η προσρόφηση λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει (χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση, ευρύ φάσμα επεξεργασίας) [52].

Ο όρος "βαρέα μέταλλα" έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια και αναφέρεται σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με ρύπανση και ενδεχομένως τοξικότητα. Αν και δεν υπάρχει επίσημος ορισμός του όρου, συνήθως αναφέρεται σε μέταλλα με ατομικό αριθμό από 21 (σκόνδιο) έως 84 (πολώνιο). Συχνά αναφέρονται ως μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου ή με πυκνότητα μεγαλύτερη από 4, 5 ή 6 g/cm³ [53]. Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται από λιπάσματα, βιομηχανίες γυαλιού, βιομηχανίες μπαταριών, βυρσοδεψεία, γαλβανιστήρια, φυτοφάρμακα, ορυχεία, μεταλλουργεία και βαφεία. Τα μέταλλα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες :

- Σιδηρούχα (Fe και Mn)

- Μη – σιδηρούχα

Τα μη – σιδηρούχα μέταλλα κατηγοριοποιούνται σε:

- Βαρέα μέταλλα (Cu, Pb, Sn, Zn, Ni) • Ελαφρά μέταλλα (Al, Mg, Ca, K, Na, Ba, Sr)

- Ευγενή μέταλλα (Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh, Au, Ag) • Σπάνια μέταλλα

Τα σπάνια μέταλλα χωρίζονται σε:

- Μέταλλα υψηλού σ.ζ.(W, V, Ti, Ta, Zr, Nb, Mo) • Ελαφρά μέταλλα (Be, Rb, Li)

- Διασκορπισμένα μέταλλα (Ge, Ga, Th, In, Rh, Se, Te)

- Σπάνιες γαίες (La, Ce, Tb, Hf, Sm, Y, Ho)

- Ραδιενεργά μέταλλα (Th, Ra, Ac, Pa, Po, U)

Μέχρι σήμερα, κανένα από αυτά τα στοιχεία δεν έχει δεισδύσει στο περιβάλλον σε τέτοιο βαθμό, ώστε να αποτελέσει μεγάλο κίνδυνο. Ωστόσο, έχουν ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένες περιοχές τα τελευταία χρόνια[54]. Οι ανόργανοι ρύποι και ειδικότερα τα βαρέα μέταλλα επιλέχθηκαν σκόπιμα, καθώς είναι πολύ τοξικά τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Αυτά τα μέταλλα έχουν την ικανότητα να αποθηκεύονται και να επηρεάζουν τον ανθρώπινο οργανισμό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Λόγω της επικινδυνότητας που παρουσιάζουν τα βαρέα μέταλλα σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι αναγκαίο να οριστούν τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκέντρωσής τους κατά την απόθεση αποβλήτων από βιομηχανίες και κοινότητες. Αυτά τα επίπεδα ορίζονται για λόγους ασφαλείας, καθώς η υπέρβασή τους μπορεί να απειλήσει την υγεία των ζώων και των οργανισμών. Οι ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σύμφωνα με τις προδιαγραφές για μέταλλα στο πόσιμο νερό, όπως καταγράφονται από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.5** [55]. Σε περίπτωση υπέρβασης των επιτρεπτών ορίων συγκέντρωσης μετάλλων στο νερό, όπως παρατίθενται παρακάτω, μπορεί να αποτελέσουν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Πίνακας 2.5 : Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα[55].

Μέταλλα	MCL(mg/L)
Αντιμόνιο	0.006
Αρσενικό	0.01
Βάριο	2
Βηρύλλιο	0.004
Κάδμιο	0.005
Χρώμιο	0.1
Χαλκός	1.3
Μόλυβδος	0.015
Υδράργυρος	0.002
Σελήνιο	0.05
Θάλλιο	0.002

2.3.2 Προσρόφηση NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+}

Όπως έχει αναφερθεί, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να δεσμεύσει οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Αυτή τη θεωρία επικυρώνουν οι G.J.F. Cruz και συνεργάτες τους [56] με τη χρήση βιοεξανθρακώματος που προέρχεται από αποθέματα γεωργικών προϊόντων και την ενεργοποίηση του με ZnO, με σκοπό να αυξήσουν την απορροφητική ικανότητά του για το As(V). Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν βιοεξανθράκωμα που προήλθε από καλαμπόκι και φλοιό κόκκων καφέ, τα οποία υποβλήθηκαν σε ήπια ενθράκωση. Έπειτα, αυτά τα βιοεξανθράκωμα εμποτίστηκαν με ZnO χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της καθίζησης. Ο εμποτισμός με ZnO βελτίωσε την απορροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων και επιτάχυνε τον ρυθμό προσρόφησης και των δύο ρύπων. Καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με τον εμποτισμό των βιοεξανθρακωμάτων με ZnO (CC-ZnO) από καλαμπόκι, φτάνοντας σε μέγιστη ικανότητα προσρόφησης της τάξης των 25.9 mg/g για το As(V). Το βιοεξανθράκωμα από καλαμπόκι εμπλουτισμένο με ZnO κρίθηκε κατάλληλο ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του As(V) από μολυσμένο νερό.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορα παραδείγματα που σχετίζονται με τη χημική τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος, με στόχο τη δέσμευση βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας διάφορους χημικούς παράγοντες ως ενώσεις ενεργοποίησης. Μία από αυτές τις ενώσεις είναι το ZnCl_2 , με το οποίο οι Hongmei Jin et al [57] τροποποίησαν το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από υπολείμματα βιοαερίου, στοχεύοντας στην προσρόφηση αρσενικού από μολυσμένα υδάτινα περιβάλλοντα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα είχε μεγαλύτερη επιφάνεια, περίπου $516.67 \text{ cm}^2/\text{g}$, και καλύτερη πορώδη υφή σε σύγκριση με το αρχικό βιοεξανθράκωμα. Η ισορροπία προσρόφησης επιτεύχθηκε μετά από 90 min. Βρέθηκε ότι το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα είχε μέγιστη ικανότητα ρόφησης 27.67 mg/g σε $\text{pH}=7$, οπότε θεωρήθηκε ένα αποδοτικό προσροφητικό για το αρσενικό (As).

Άλλοι ερευνητές, όπως οι Agrafioti et al.,[24] έχουν παράγει τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με Ca και Fe, με σκοπό την απομάκρυνση του As(V) από υδατικά διαλύματα. Ο φλοιός ρυζιού εμποτίστηκε με CaO σε αναλογία εμποτισμού 0.114, ενώ τόσο ο φλοιός ρυζιού όσο και το οργανικό κλάσμα των στερεών αποβλήτων εμποτίστηκαν με FeO και Fe^{3+} σε αναλογίες εμποτισμού 0.114 και 0.23, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα παρουσίασαν υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης As(V) (>95%), εκτός από το φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με FeO, το οποίο είχε ικανότητα απομάκρυνσης 58%. Όλα τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα παρουσίασαν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης για As(V) σε σύγκριση με το μη εμποτισμένο βιοεξανθράκωμα. Τέλος, από την ανάλυση του σιδήρου που υπήρχε στα διαλύματα ισορροπίας, προτάθηκε ότι οι κύριοι μηχανισμοί που βοήθησαν στην προσρόφηση του As(V) ήταν η καταβύθιση του μετάλλου, καθώς και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων και του As^{5+} .

Υπάρχει επίσης ενδιαφέρον για άλλες χημικές ενώσεις ως παράγοντες τροποποίησης των βιοεξανθρακωμάτων. Για παράδειγμα, μερικοί ερευνητές διαχειρίστηκαν το βιοεξανθράκωμα με Mg-Al (MAVs) με σκοπό να βελτιώσουν την απορρόφηση του αρσενικού (As) και του μολύβδου (Pb). Σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής BET, τα MAVs είχαν μεγαλύτερες επιφάνειες από τα βιοεξανθρακώματα. Συγκριτικά με τα υλικά που αναλύθηκαν στους 300°C και στους 700°C , το MAV με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C (MAV 500) είχε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση και των δύο βαρέων μετάλλων. Σε σύγκριση με τα βιοεξανθρακώματα, οι ποσοστώσεις προσρόφησης του As και Pb αυξήθηκαν σημαντικά. Πειράματα κινητικότητας έδειξαν ότι η αυξημένη επιφάνεια των MAVs διαδραμάτισε καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία προσρόφησης και παρείχε περισσότερες θέσεις προσρόφησης.

Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με KOH πραγματοποίησαν και οι Hongmei Jin et al[58]. Ωστόσο, αυτή τη φορά πρόκειται για την προσρόφηση του αρσενικού (As) από το υδατικό περιβάλλον. Το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσίασε αυξημένη ικανότητα ρόφησης As(V) της τάξης των 30.98 mg/g , η οποία είναι 1.3 φορές υψηλότερη από εκείνη των απλών βιοεξανθρακωμάτων πριν από την ενεργοποίηση με διάλυμα KOH και 2-10 φορές υψηλότερη από εκείνη των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Οι κύριοι παράγοντες που οδήγησαν σε αυτή την αυξημένη αποτελεσματικότητα στην ρόφηση του As(V) από το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα ήταν η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και η

αλλαγή της πορώδους υφής στην επιφάνεια των λειτουργικών ομάδων του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος.

Οι Niroshika [72] και συνεργάτες πραγματοποίησαν αλκαλική ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος με τη χρήση ΚΟΗ προκειμένου να μεγιστοποιήσουν την προσρόφηση του Sr από το μολυσμένο νερό. Το βιοεξανθράκωμα προερχόταν από μείγμα ξύλου και αποβλήτων τροφίμων. Το ενεργοποιημένο βιοεξανθρακωμα (WFWK) αύξησε την περιεκτικότητα της επιφάνειας σε οξυγόνο και ενίσχυσε τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως τις καρβοξυλικές και τις υδροξυλικές ομάδες, καθώς και την επιφάνεια και την πορώδη δομή των τροποποιημένων προϊόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το WFWK εμφάνισε υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης Sr^{2+} (43.0 mg/g), συγκριτικά με το βιοεξανθράκωμα πριν την ενεργοποίηση. Η απομάκρυνση ακόμη του ραδιενεργού ^{90}Sr ξεπέρασε το 47%, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων όπως το Na^+ και το Ca^{2+} . Τέλος, οι λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλικές και υδροξυλικές) που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα διευκόλυναν την προσρόφηση του Sr^{2+} .

Η μορφή του φώσφορου στο νερό ($\text{PO}_4\text{-P}$), εμφανίζεται σε διάφορες ανιονικές μορφές, όπως H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} , ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος. Σύμφωνα με παρατηρήσεις, τα φωσφορικά ανιόντα απωθούνται συνήθως από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του βιοεξανθρακώματος. Ως αποτέλεσμα, οι ικανότητες προσρόφησης των μη τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων για ανόργανο P είναι γενικά χαμηλές [59]. Οι Cui et al. [60], στη μελέτη τους σύγκριναν 22 βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από φυτά υγροτόπων, ως προς την ικανότητα προσρόφησης $\text{PO}_4\text{-P}$, και διαπίστωσαν ότι μόνο 4 βιοεξανθρακώματα παρουσίασαν θετική απομάκρυνση $\text{PO}_4\text{-P}$ από την υδατική φάση. Οι περισσότεροι επιστήμονες συμφωνούν ότι η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από βιοεξανθρακώματα εξαρτάται περισσότερο από τη σύνθεσή τους, όπως η παρουσία των στοιχείων Mg, Ca, Fe ή Al, παρά από την επιφάνειά τους. Επιπλέον, η ικανότητα ρόφησης των βιοεξανθρακωμάτων φαίνεται να εξαρτάται από τον τύπο της βιομάζας. Για παράδειγμα, το βιοεξανθράκωμα που προήλθε από φιστίκια και πυρολύθηκε στους 700°C είχε πολύ μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης $\text{PO}_4\text{-P}$ (2.0 mg P/g στους 20°C), από τα βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν στην ίδια θερμοκρασία και προήρχονταν από βελανιδιά, σόγια και μπамπού. Επιπλέον, ορισμένα από αυτά τα βιοεξανθρακώματα αντί να ροφήσουν P, το απελευθέρωσαν [61]. Σε αυτήν την ίδια μελέτη, παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα μαγνησίου και ασβεστίου ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική για την ρόφηση του P. Το βιοεξανθράκωμα από κελύφι φιστικιών είχε το υψηλότερο ποσοστό Mg και Ca, συγκριτικά με τα βιοεξανθρακώματα από σόγια και μπамπού. Μεταξύ των άλλων ανεπεξέργαστων βιοεξανθρακωμάτων, η λυματολάσπη και η σόγια είχαν δύο από τις υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης. Οι Yin et al. [62] κατέγραψαν ρόφηση 303.49 mg PO_4^{3-} /g για το βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη, πυρολυμένο στους 600 °C. Η ικανότητα προσρόφησης αποδόθηκε στη χημική του σύνθεση, η οποία ήταν πλούσια σε οξείδια μετάλλων και λειτουργικές ομάδες. Σχετικά με το βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα σόγιας, η προσροφητική του ικανότητα ανήλθε στα 90.9 mg P/g και αποδόθηκε στην υψηλή επιφάνεια και την κατακρήμνιση από το Ca και το Mg που βρέθηκαν στη δομή του.

Μία μελέτη από τους Puari et al., [63] επικεντρώθηκε στη διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης βιοεξανθρακώματος από εξαντλημένο φλοιό καφέ (ECH) σε αμμώνιο σε υδατικό διάλυμα. Το βιοεξανθράκωμα παράχθηκε σε διαφορετική θερμοκρασία

ενανθράκωσης (400 - 700 °C) και χρόνο ενανθράκωσης (1-4h). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία ενανθράκωσης 700 °C κατά τη διάρκεια 1h οδήγησε στην υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης που ήταν 1.13 mg/g NH_4^+ . Πραγματοποιήθηκαν διάφοροι χαρακτηρισμοί για την παρατήρηση της μορφολογίας της επιφάνειας και του εμβαδού των πόρων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και Brunauer Emmert Teller (BET), αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι πόροι αναπτύχθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας και είχαν ως αποτέλεσμα υψηλότερη ρόφηση.

Μία άλλη μελέτη από τους David Munar et al.,[64] διερεύνησε τις επιδράσεις των συνθηκών παραγωγής στην ικανότητα προσρόφησης αμμωνίου και φωσφορικών αλάτων από βιοεξανθράκωμα από κέλυφος φοινικέλαιου. Το βιοεξανθράκωμα παρασκευάστηκε σε τρεις θερμοκρασίες πυρόλυσης (350°, 650° και 750 °C), υπό τρεις συνθήκες ενεργοποίησης (χωρίς οξείδωση, μερική οξείδωση στους 250 °C και χημική ενεργοποίηση με K_2CO_3) και με τρεις μεθόδους πλύσης (χωρίς πλύση, πλύση με οξύ και ζεστό νερό). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες ορισμένων δειγμάτων βιοεξανθρακώματος χαρακτηρίστηκαν με SEM, CHON-S, XRF, FTIR και επιφάνεια BET. Η υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης αμμωνίου (1.49 mg/g) παρατηρήθηκε για το χημικά ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα που πυρολύθηκε στους 650 °C, χωρίς πλύση. Η καλύτερη ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων (0.89 mg/g) παρατηρήθηκε για μερικώς οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα που πυρολύθηκε στους 650 °C με πλύση με οξύ.

Επίσης, οι Xu et al.,[65] μελέτησαν την αξιοποίηση του άχυρου σόργου (SS) για την παρασκευή βιοεξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό για την προσρόφηση αμμωνίου. Το σόργο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παραγωγή αλκοόλ και τη ζυθοποιία, αλλά ο τρόπος αποτελεσματικής αξιοποίησης του άχυρου σόργου (SS) έχει γίνει επείγον πρόβλημα. Εν τω μεταξύ, τα υγρά απόβλητα που παράγονται από την οινοποίηση είναι τυπικά οργανικά υγρά απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση αμμωνίου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης παρτίδας για τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν και των μηχανισμών προσρόφησης του αμμωνίου στο βιοεξανθράκωμα άχυρου σόργου (SSB). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα προσρόφησης του SSB ήταν πολύ υψηλότερη από εκείνη του SS. Το SSB που πυρολύθηκε στους 300 °C είχε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Το ευνοϊκό pH ήταν 6-10 και η βέλτιστη δοσολογία ήταν 2.5 g/L. Η διαδικασία και η συμπεριφορά της προσρόφησης ήταν σύμφωνες με τα μοντέλα κινητικής προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης και ισόθερμης προσρόφησης Langmuir. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης αμμωνίου του SSB στους 45 °C ήταν 7.09 mg/g, η οποία ισοδυναμούσε με 7.60 φορές του SS. Η προσρόφηση αμμωνίου των SS και SSB ήταν κυρίως χημική προσρόφηση. Η δοκιμή αναγέννησης έδειξε ότι η SSB είχε καλή απόδοση αναγέννησης μετά από τρεις κύκλους προσρόφησης-αναγέννησης. Η εργασία αυτή υποδηλώνει ότι το SSB θα μπορούσε ενδεχομένως να εφαρμοστεί στην επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν αμμώνιο, στα πλαίσια της ανακύκλωσης των αγροτικών αποβλήτων.

Κεφάλαιο 3

3.1 Υλικά και Προ-επεξεργασία

3.1.1 Προσροφητικά υλικά – Θραύση , άλεση

Οι τύποι της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υπολειμματικής μορφής και συγκεκριμένα φλοιός αμυγδάλου (*Prunus dulcis*). Το δείγμα φλοιού αμυγδάλου, αρχικά αλέστηκε σε μαχαιρόμυλο (Pulverisette 15) της εταιρίας FRITSCH στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και έπειτα ομογενοποιήθηκε, μέσω του διαχωριστή Jones (Pulverisette 5), κοσκινίστηκε και λήφθηκε κλάσμα <250 μ m.

Επιπροσθέτως , πραγματοποιήθηκε θραύση και επεξεργασία δείγματος δολομίτη, της εταιρείας Ακρόλιθος ABEE, το δείγμα λειοτριβήθηκε στο Εργαστήριο εμπλουτισμού στον πλανητικό μύλο εδώ από όπου ανακτήθηκαν, ύστερα από κοσκίνιση, κλάσματα <100 μ m.



Εικόνα 3.1. Αμύγδαλο



Εικόνα 3.3. Δολομίτης -100 μ m



Εικόνα 3.2. Αμύγδαλο -250 μ m

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται δείγματα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

3.1.2 Τροποποίηση αρχικών δειγμάτων

Η παρουσία CaCO_3 στο δολομίτη παρέχει μια πηγή ανθρακικών ιόντων, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με πρωτόνια για τη δημιουργία διττανθρακικών ιόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του θετικού φορτίου της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος. Η αυξημένη επιφανειακή φόρτιση ενισχύει την προσρόφηση

αρνητικών ιόντων, όπως φωσφορικά και ιόντα As. Έτσι, η τροποποίηση με δολομίτη μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα του βιοεξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικού, αποτρέποντας την κινητικότητα βαρέων μετάλλων και διατηρώντας τα θρεπτικά του συστατικά[66].

Σε ποτήρια ζέσεως προστέθηκαν ποσότητες μείγματος βιομάζας-δολομίτη, συγκεκριμένα με αναλογία 1:1 w/w. Αυτά αναμίχθηκαν με ποσότητες απιονισμένου νερού σε αναλογία 1:3 στερεού/υγρού και τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα για ήπια ανάδευση για 12 ώρες σε 120 rpm και στη συνέχεια για άλλες 2 ώρες σε θέρμανση στους 80 °C. Έπειτα, τα μείγματα υπό μορφή πολφών μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα και παρέμειναν εκεί όλη τη νύχτα. Μετά τη ξήρανση, λειοτριβήθηκαν σε αχάτη και τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρα για τη διαδικασία πυρόλυσης στους 750 °C για 2 ώρες, η οποία πραγματοποιήθηκε για τη διαπύρωση του δολομίτη.

3.1.3 Επιλογή ιόντων και βαρέων μετάλλων για προσρόφηση

Το αμμώνιο μπορεί να απελευθερωθεί στο υδατικό περιβάλλον από γεωργικά εδάφη, κτηνοτροφικά λύματα, δημοτικά στραγγίσματα και από διάφορες βιομηχανίες, όπως οι εταιρείες λιπασμάτων, η επεξεργασία τροφίμων/καουτσούκ/κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, η διύλιση πετρελαίου και η παραγωγή χαρτιού. [67,68]. Επίσης, το υπερβολικό αμμώνιο στα υδάτινα σώματα δεν προκαλεί μόνο βλάβες στα υδραυλικά συστήματα, αλλά και ευτροφισμό, παρεμποδίζοντας τη φωτοσύνθεση των φυκών και αναστέλλοντας τον μεταβολισμό των πρωτεϊνών στην υδρόβια ζωή, απειλώντας έτσι τη βιοποικιλότητα των υδατινών οικοσυστημάτων και την ανθρώπινη υγεία [69,70].

Λόγω της αύξησης της αστικοποίησης και κατά συνέπεια της ανθρώπινης και βιομηχανικών δραστηριοτήτων στις μέρες μας, ο φώσφορος απορρίπτεται μεταξύ άλλων ρύπων στα υδάτινα σώματα, απειλώντας τη βιοποικιλότητα και την ασφάλεια των ζωντανών οργανισμών. Συγκεντρώσεις στο νερό που υπερβαίνουν τα 0,02 mg/L μπορεί να διεγείρουν την ανάπτυξη βακτηρίων και την άνθιση των φυκών [71,70], απελευθερώνοντας τοξίνες και προκαλώντας ευτροφισμό, ο οποίος έχει μεγάλο αρνητικό αντίκτυπο στην ολόκληρο το οικοσύστημα [73].

Διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν οδηγήσει στην τροποποίηση του παγκόσμιου κύκλου των βαρέων μετάλλων. Το αρσενικό φαίνεται να είναι από τις πιο ισχυρές τοξικές ουσίες με μια πολύ σύνθετη μεταβολική πορεία. Είναι ένας περιβαλλοντικός παράγοντας που είναι γνωστό ότι είναι τοξικός, τόσο για τα ζώα όσο και για τα φυτά. [74,75]. Ο πιο συχνός τρόπος έκθεσης είναι η κατάποση μολυσμένου με αρσενικό νερού [76,77], μέσω φυσικά μολυσμένων υπόγειων υδάτων.

Τέλος, οι ενώσεις του στρόντιου χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κεραμικών και γυαλινών προϊόντων, πυροτεχνικών, χρωστικών χρωμάτων, φθορισμού και φαρμάκων. Το στρόντιο μπορεί επίσης να υπάρχει ως διάφορα ραδιενεργά ισότοπα, με πιο κοινό το ⁹⁰Sr. Το στρόντιο-90 σχηματίζεται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες ή κατά την έκρηξη πυρηνικών όπλων. Έχει παρατηρηθεί λευχαιμία σε ανθρώπους που εκτέθηκαν σε σχετικά μεγάλες ποσότητες ραδιενεργού στρόντιου. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον

Καρκίνο έχει καθορίσει ότι το ραδιενεργό στρόντιο είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο [78]. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί σε γεωργικά απόβλητα καθώς κάποια λιπάσματα με φώσφορο μπορεί να περιέχουν στρόντιο σε συγκεντρώσεις μεταξύ 20 και 400 μg/g [79].

3.2 Χαρακτηρισμός Υλικών

3.2.1 Προσεγγιστική – στοιχειακή ανάλυση

Τόσο η προσεγγιστική όσο και η στοιχειακή ανάλυση είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό του βιοεξανθρακώματος. Στόχος της προσεγγιστικής ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός της σύνθεσης του βιοεξανθρακώματος όσον αφορά την περιεκτικότητα σε υγρασία, τα πτητικά συστατικά, την τέφρα και τον σταθερό άνθρακα. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας της βιομάζας σε υγρασία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. 2g υλικού βιομάζας ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 110°C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος του υλικού. Το δείγμα παρέμεινε στον ξηραντήρα για 30 λεπτά σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το υλικό ζυγίστηκε.

- **Προσδιορισμός υγρασίας**

$$\text{Υγρασία(\%)} = \frac{W_{\alpha\rho\chi} - W_{\tau\epsilon\lambda}}{W_{\alpha\rho\chi}} * 100$$

Όπου,

$W_{\alpha\rho\chi}$ = το βάρος του αρχικού δείγματος σε g πριν από την ξήρανση

$W_{\tau\epsilon\lambda}$ = το βάρος του δείγματος σε g μετά την ξήρανση.

- **Προσδιορισμός Τέφρας**

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{F}{W_{\tau\epsilon\lambda}} * 100$$

Όπου,

F = το βάρος της τέφρας σε g μετά την καύση

$W_{\tau\epsilon\lambda}$ = το βάρος του δείγματος σε g μετά την ξήρανση.

Το ποσοστό της τέφρας προσδιορίστηκε σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Κάθε δείγμα ξηράνθηκε στους 110°C και τοποθετήθηκε σε έναν υψηλής θερμοκρασίας φούρνο με στόχο να καεί στους 550°C. Το δείγμα τέφρας παρέμεινε

για 30 λεπτά σε ένα πυριαντήριο απομονωμένο από υγρασία, μέχρι να φτάσει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, το υλικό ζυγίστηκε.

- **Προσδιορισμός πτητικής ύλης**

Η πτητική ύλη καθορίστηκε μέσω πυρόλυσης πειραμάτων, χρησιμοποιώντας τον θερμοζυγό TGA-6/DT6 της εταιρίας Perkin Elmer, με ευαισθησία μικρότερη των 5 g, ακρίβεια θερμοκρασίας $\pm 2^{\circ}\text{C}$ και ακρίβεια μέτρησης μάζας 0.2% w. Η απώλεια μάζας και ο ρυθμός απώλειας μάζας αυτών μετρήθηκαν συνεχώς ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας από 25 $^{\circ}\text{C}$ έως 850 $^{\circ}\text{C}$, ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ο ρυθμός ροής του αζώτου ήταν 35 mL/min και ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου ήταν 45 mL/min. Το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού και η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά έως τους 110 $^{\circ}\text{C}$. Η θερμοκρασία αυτή διατηρήθηκε σταθερή για 15 λεπτά, προκειμένου να αφαιρεθεί η υγρασία. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά έως τους 850 $^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και παρέμεινε σταθερή για 10 λεπτά.

$$\text{Πτητική ύλη(\%)} = \frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} * 100$$

Όπου

W_{110} = το βάρος του ξηρού δείγματος(mg), στους 110 $^{\circ}\text{C}$

W_{850} = το βάρος του δείγματος(mg), στους 850 $^{\circ}\text{C}$

Η στοιχειακή ανάλυση των στοιχείων C,H,O,N,S πραγματοποιήθηκε με ακρίβεια σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα EN 15104 και EN 15289, χρησιμοποιώντας τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή Flash 2000 Series της εταιρίας Thermo Fisher Scientific. Το δείγμα καίγεται με εισαγωγή οξυγόνου στον αναλυτή, ενώ τα προϊόντα καύσης (CO_2 , H_2O , N_2 και SO_2) διαχωρίζονται και ανιχνεύονται στο χρωματογράφο, με τη βοήθεια ενός ειδικού ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας που παράγει ηλεκτρικά σήματα. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατό να υπολογιστεί η ποσοστιαία σύνθεση των στοιχείων C,H,O,N και S.

$$\text{Οξυγόνο(\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Τέφρα(\%)} + \text{C(\%)} + \text{H(\%)} + \text{S(\%)} + \text{N(\%)}]$$

3.2.2 Ανάλυση φυσικής δομής

Για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός υλικού χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση επιφάνειας B.E.T, η οποία πήρε το όνομά της από τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett και Edward Teller [Brunauer et al. 1938] . Η εξίσωση BET που συνδέει την πίεση με τον όγκο του απορροφημένου αερίου είναι :

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

Όπου,

V= ο προσροφημένος όγκος του αερίου

V_m= ο όγκος μονού στρώματος

P= η πίεση ισορροπίας του αερίου

P_o= πίεση κορεσμού

C= η σταθερά Bet

Σε ένα διάγραμμα $\frac{P}{V*(P-P_o)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_o}$ η παρακάτω εξίσωση είναι γραμμική, τέμνοντας τον κατακόρυφο άξονα στο $\frac{1}{V_m*C}$ με κλίση $\frac{C-1}{V_m*C}$. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζουμε τα C και V_m. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας SS_w γίνεται χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$SS_w = \frac{V_m*N*A}{Mv*m}$$

Όπου,

N= ο αριθμός Avogadro = 6.023*10²³ mol⁻¹

V_m= ο όγκος του μονού στρώματος

A= το εμβαδόν επιφάνειας που καταλαμβάνει 1 μόριο απορροφούμενου αερίου

M_v= ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου σε πρότυπες συνθήκες= 22.4 mL

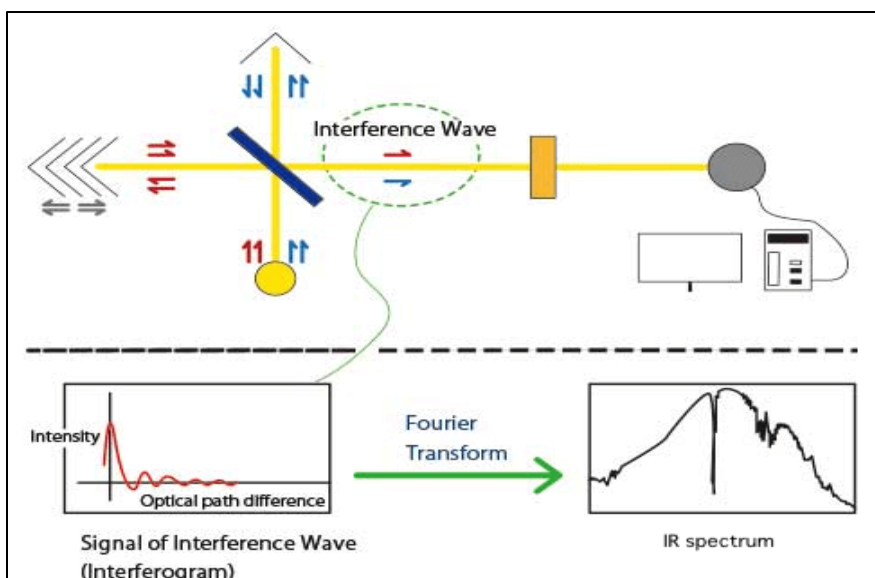
M= το βάρος του δείγματος σε g

Για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας, χρησιμοποιήθηκαν 0.5 γραμμάρια ξηρού δείγματος βιο-εξανθρακώματος, το οποίο τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φιαλίδιο. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μια αυτόματη ογκομετρική συσκευή τύπου Nova 2200 της εταιρίας Quantachrome Instruments, με σκοπό την καταγραφή της ειδικής επιφάνειας μέσω της προσρόφησης αζώτου στους 77K. Η ανάλυση της δομής των πόρων έγινε με τη μέθοδο BET, χρησιμοποιώντας διάφορες σχετικές πιέσεις από 0.03 έως 0.3. Επιπλέον, τα δείγματα απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 150°C, υπό κεντρικές συνθήκες και πίεση 10⁻⁶ torr, για ένα χρονικό διάστημα 8-10 ωρών. Για τον υπολογισμό του όγκου των μικροπόρων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος t, ενώ για τον προσδιορισμό του μεγέθους των μεσοπόρων χρησιμοποιήθηκε η θεωρία BJH [80].

3.2.3 Ανάλυση λειτουργικών οργανικών ομάδων

Ο μετασχηματισμός Fourier [81] αναγνωρίζεται ευρέως ως η κύρια τεχνική που χρησιμοποιείται στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία λειτουργεί με βάση την αρχή ότι όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) διέρχεται από ένα δείγμα, μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται και η υπόλοιπη ακτινοβολία καταγράφεται. Τα φάσματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά, καθώς διαφορετικά μόρια με ποικίλες δομές παράγουν μοναδικά φάσματα. Αυτά τα φάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διαφοροποίηση μεταξύ διαφορετικών μορίων. Το FTIR είναι η κυρίαρχη μέθοδος στην υπέρυθρη φασματοσκοπία λόγω των πλεονεκτημάτων της, όπως τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, ο μικρότερος χρόνος ανάλυσης, η μεγαλύτερη ακρίβεια σε σύγκριση με άλλες μεθόδους και η μη καταστροφική φύση της, που εξαλείφει την ανάγκη για ειδικό δείγμα κατά την διαλυτοποίηση. Τα οφέλη που αναφέρονται παραπάνω προκύπτουν από τη χρήση ενός συμβολόμετρου, το οποίο χρησιμεύει ως πηγή υπέρυθρων και συμβάλλει στην επιταχυνόμενη ταχύτητα ανάλυσης. Ο μετασχηματισμός Fourier, μια μαθηματική συνάρτηση που διαχωρίζει το μήκος κύματος και επιστρέφει τη συχνότητα του κύματος με βάση το χρόνο. Η έξοδος του συμβολόμετρου δεν είναι το τελικό φάσμα φασματοσκοπίας. Αντίθετα, παράγει ένα γράφημα γνωστό ως συμβολόγραμμα. Ο μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει αυτό το συμβολόγραμμα στο καταγεγραμμένο και χρησιμοποιούμενο γράφημα φάσματος υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Ο μετασχηματισμός Fourier χρησιμοποιείται σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους. Δείχνει τους χημικούς δεσμούς που δημιουργούνται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος και προσφέρει πληροφορίες σχετικά με την παρουσία ομοιοπολικών δεσμών, οργανικών ενώσεων, αλλά και ανόργανων, όπως τα οξείδια του ασβεστίου μέσα στο βιοεξανθράκωμα. Όλες αυτές οι πληροφορίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση και την αποσαφήνιση της προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε βιοεξανθρακώματα.

Το γράφημα μιας ανάλυσης FTIR καταγράφει το φάσμα με τον κυματικό αριθμό (cm^{-1}) στον άξονα X και την διαπερατότητα στον άξονα Y. Ο αριθμός του κύματος είναι $1/\text{μήκος κύματος}$ και αντιστοιχεί στην ενέργεια της δόνησης των μοριακών δεσμών. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί ενός μορίου απορροφούν την ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος, οποία αλλάζει την δονητική ενέργεια στο δεσμό. Ο τύπος της δόνησης (έκταση ή κάμψη) που προκαλείται από την υπέρυθρη ακτινοβολία εξαρτάται από τα άτομα του δεσμού. Η **Εικόνα 3.4** απεικονίζει την βασική αρχή της φασματοσκοπίας υπέρυθρων με μετασχηματισμού Fourier.



Εικόνα 3.4. : Ρύθμιση οργάνου για φασματοσκοπία FTIR(Jasco Global)

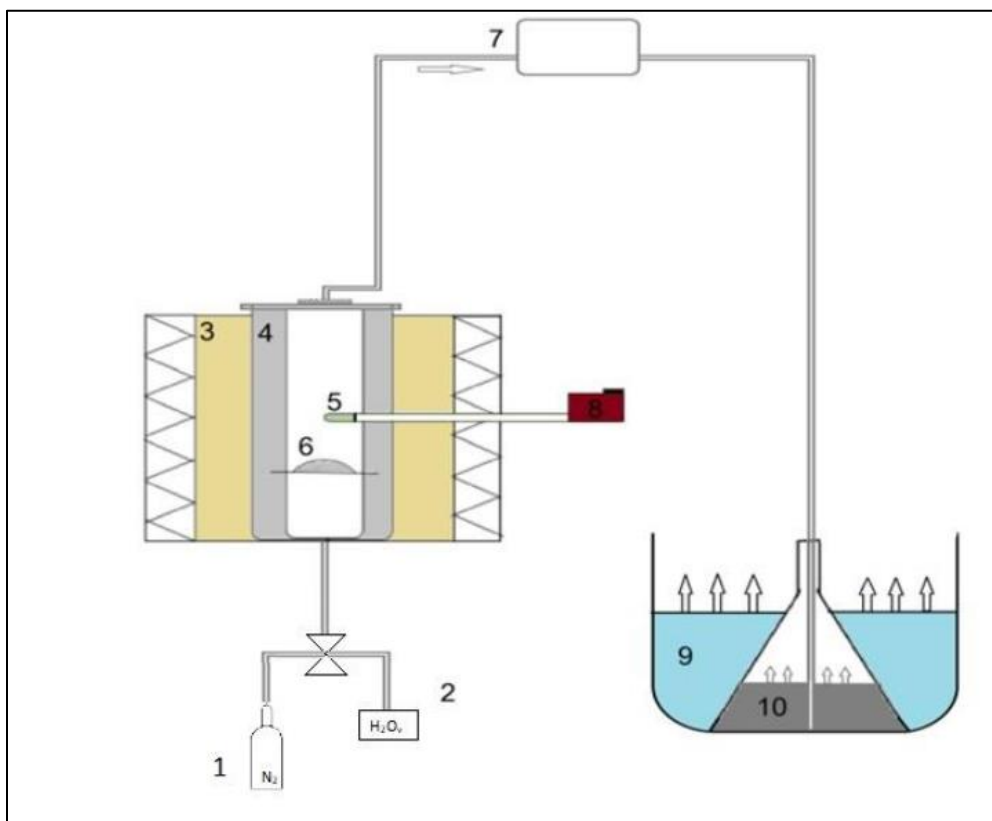
3.3 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος

3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για την εκτέλεση της πυρόλυσης και ενεργοποίησης με ατμό για τα δείγματα βιομάζας, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης (**Εικόνα 3.5**), η οποία αποτελείται από τα ακόλουθα:

- ❖ Έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, διαμέτρου 7cm και ύψους 14cm, σφραγισμένο με καπάκι και πυρίμαχη κεραμική φλάντζα με σκοπό την αποφυγή διαρροής αερίου.
- ❖ Μια φιάλη αζώτου.
- ❖ Έναν σωλήνα παροχής αερίου αζώτου N_2 , ο οποίος συνδέεται με τον αντιδραστήρα.
- ❖ Έναν φούρνο υψηλών θερμοκρασιών.
- ❖ Έναν ρυθμιστή θερμοκρασίας φούρνου και θερμοστοιχείο (Ni-Cr-Ni), ώστε να μετριέται η εσωτερική θερμοκρασία της κλίνης.
- ❖ Μια εμβολοφόρο αντλία παροχής νερού στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.5. : Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης πυρόλυσης

1. Βάνα φέροντος αερίου N_2 .
2. Εμβολοφόρος αντλία νερού.
3. Φούρνος.
4. Ανιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα πυρόλυσης.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων απαιριών.
8. Ρυθμιστής Θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο.
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, για διάλυση των βαρέων πτητικών συστατικών.

3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία ξεκίνησε με ζύγισμα ενός δείγματος αλεσμένων αμυγδάλων περίπου 15g. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε ένα πλέγμα από ανοξείδωτο χάλυβα μέσα στο αντιδραστήρα, ο οποίος σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε έναν ηλεκτρικό φούρνο. Μετά από 30 λεπτά καθαρισμού με καθαρό άζωτο για την απομάκρυνση του αέρα, ο φούρνος ρυθμίστηκε στους 700°C , με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$ και χρόνο παραμονής 30 λεπτά. Η

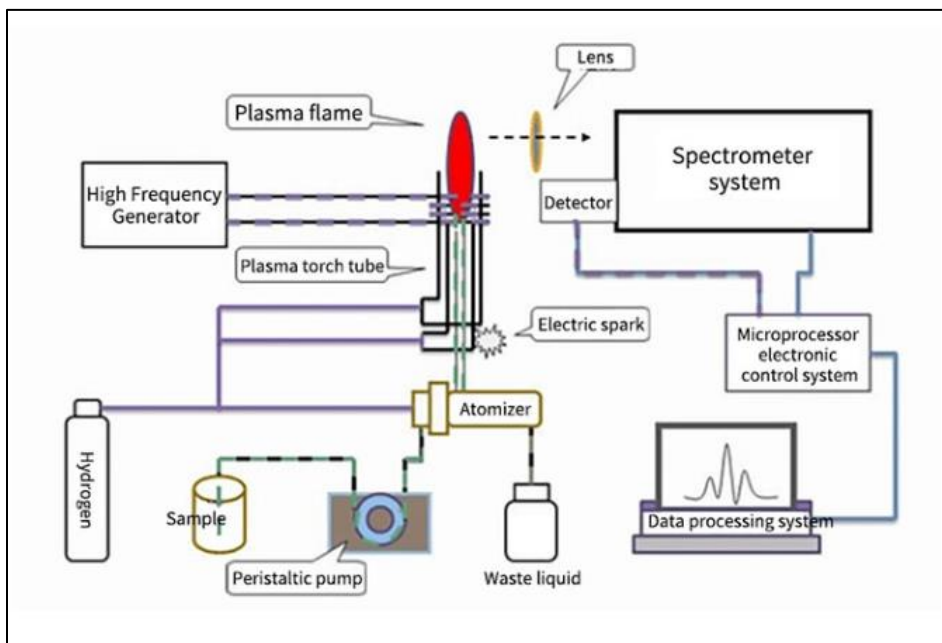
θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα καταγραφόταν από ένα θερμοζεύγος Ni-Cr-Ni που ερχόταν σε επαφή με την κλίνη. Η ροή του αζώτου ήταν 200 mL/min. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, τα αέρια προϊόντα περνούσαν μέσα από λουτρά πάγου για τη συλλογή των συμπυκνωμένων προϊόντων, πριν εξαντληθούν. Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 700°C, το άζωτο αντικαταστάθηκε με ατμό για 1 h για την ενεργοποίηση του δείγματος και στη συνέχεια το σύστημα ψύχθηκε υπό άζωτο. Μια αυτόματη αντλία σύριγγας χρησιμοποιήθηκε για την έγχυση απεσταγμένου νερού με ρυθμό ροής 0.5 mL/min, μέσω ενός σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα 2 μέτρων που περιέβαλλε τον αντιδραστήρα, ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη ροή ατμού πάνω από την κλίνη του δείγματος. Τέλος, το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα αφαιρέθηκε προσεκτικά από τον αντιδραστήρα, τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα και, αφού ψύχθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε για μελλοντική χρήση.

3.4 Πειράματα Προσρόφησης Ρύπων

3.4.1 Κινητική προσρόφησης

Το πείραμα προσρόφησης κινείται στη διερεύνηση του χρονικού διαστήματος που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης. Η πληροφορία αυτή είναι αναγκαία για την εκτέλεση μελλοντικών πειραμάτων προσρόφησης ισορροπίας. Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και οργανικών ιόντων στα 10, 50, 100, 200, 300 ppm και ανάλογα για κάθε μέταλλο και ιόν ξεχωριστά. Έπειτα, μετρήθηκε το pH του διαλύματος με χρήση του πεχάμετρου της εταιρίας Toledo pH-meter και ρυθμίστηκε σε pH=7. Στο διάλυμα προστέθηκαν 4g/L βιο-εξανθράκωμα από κέλυφος αμυγδάλου. Το μείγμα που παρασκευάστηκε τοποθετήθηκε στην δονούμενη τράπεζα (**Εικόνα 3.7**) στις 200 rpm για 15min, 30min, 1h, 2h, 3h, 5h, 7h, 12h, 24h. Μετά τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής, το δείγμα διηθούταν σε φίλτρα τύπου Whatman (GF/C 47 mm). Έπειτα, μετρήθηκε το pH του δείγματος. Η συγκέντρωση των Sr, As στα διηθήματα μετρήθηκε με τη χρήση ενός επαγωγικά συζευγμένου φασματομέτρου μάζας πλάσματος, μοντέλο ICP-MS 7500cx, της εταιρίας Agilent Technologies, χρησιμοποιώντας το Anton Paar Multiwave, ένα σύστημα μικροκυμάτων για την πέψη των δειγμάτων. Το ICP-MS είναι αποτελεσματικό κυρίως στη μέτρηση δειγμάτων με χαμηλή συγκέντρωση, με το δείγμα να εισέρχεται σε ατμοσφαιρική πίεση, δηλαδή τα ιόντα να μην βρίσκονται σε κενό. Η δομή του ICP-MS, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.6**, περιλαμβάνει μια επαγωγικά συζευγμένη πηγή φωτός πλάσματος (ICP), μια διεπαφή, ένα οπτικό σύστημα, μια τετραπλή ράβδο, έναν ανιχνευτή και ένα κυτταρίδιο αντίδρασης σύγκρουσης. Για τα οργανικά ιόντα, χρησιμοποιήθηκαν 50 ppm διαλύματος NH_4^+ (προσρόφημα), η επιλογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης έγινε έτσι ώστε να είναι αρκετά πιο υψηλή από τα επιτρεπτά όρια που θέτει η US EPA και η Ευρωπαϊκή Ένωση (συγκέντρωσης NH_4^+) στα νερά που εκβάλλονται σε ταμιευτήρες. Αφού ακολούθησε η ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, τα οργανικά ιόντα που δεν είχαν απορροφηθεί από το βιοεξανθράκωμα υπολογίστηκαν με τις μεθόδους 3642-SC nesslerization για τη

μέτρηση του NH_4^+ και 3655- SC vanadomolybdophosphoric acid method για τη μέτρηση του PO_4^{3-} του χρωματόμετρου, μοντέλο Smart 3 της LaMotte.



Εικόνα 3.6. : Δομή ICP-MS



Εικόνα 3.7. Δείγμα τοποθετημένο στην δονούμενη τράπεζα.



Εικόνα 3.8. Χρωματόμετρο της εταιρείας LaMotte (Smart 3 Colorimeter).

3.4.2 Πειράματα ισορροπίας

Με σκοπό των προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων (φωσφορικών και αμμωνίου αλλα και βαρέων μετάλλων (Sr και As) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα, δεν επιτρέπονται συγκεντρώσεις άνω των 0.05 mg/L NH_4^+ σε πόσιμο νερό[82] και 100ppm διαλύματος PO_4^{3-} , η επιλογή της συγκέντρωσης των 100ppm έγινε με σκοπό να είναι αρκετά υψηλότερη από τα όρια που θέτει η US EPA και η Ε.Ε. για το πόσιμο νερό. Τα όρια απαγορεύουν συγκέντρωση PO_4^{3-} μεγαλύτερη από: 0.1 mg/L για ρέματα που δεν εκβάλλουν σε ταμειυτήρες, 0.05 mg/L για ρέματα που εκβάλλουν σε ταμειυτήρες και 0.024 mg/L για ταμειυτήρες[3]. Τα πειράματα πραγματοποιούνται με στόχο την εύρεση του ποσοστού(%) κάθε υλικού που προσροφάται από το δείγμα. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε πυρολυμένο και ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, με συγκεντρώσεις 4g/L και 2g/L. Οι χρόνοι παραμονής για κάθε υλικό προσδιορίστηκαν από κινητικά πειράματα, τα οποία επέτρεψαν να προσδιορίσουμε τον χρόνο που απαιτείται για κάθε υλικό να φτάσει σε ισορροπία. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH 7, καθώς προηγούμενες δοκιμές έδειξαν ότι αυτό το pH είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς ρόφησης. Μελετήθηκε η προσρόφηση ξεχωριστά σε συγκεντρώσεις 4g/L και 2g/L, καθώς και η προσρόφηση όλων των μετάλλων και ιόντων μαζί. Το βιοεξανθράκωμα τροποποιήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας δολομίτη.

Για να μελετηθεί η ισορροπία προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Το μοντέλο του Langmuir ισχυρίζεται ότι το αέριο σχηματίζει μονοστρώματα,

δηλαδή μόνο μία στρώση προσρόφησης. Επίσης, θεωρεί ότι ο προσροφητής έχει έναν σταθερό αριθμό από θέσεις προσρόφησης και ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής, χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια. Αντίθετα, το μοντέλο του Freundlich υποστηρίζει ότι η επιφάνεια προσρόφησης είναι ετερογενής και ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική, δηλαδή η προσρόφηση στην επιφάνεια γίνεται σε πολλαπλές στρώσεις.

- Η **ισόθερμος Langmuir**[64] περιγράφεται από την εξίσωση 3.1:

$$q_e = \frac{Q * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (3.1)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της 3.1 είναι:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b*Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.2)$$

όπου,

q_e (mg/g) = η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού.

Q (mg/g) = η μέγιστη ποσότητα προσροφούμενης ουσίας, που μπορεί να προσροφηθεί στον προσροφητή, με σκοπό τον σχηματισμό μονοστρωματικής επιφάνειας.

C_e (mg/L) = η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας.

b (L/mg) = η παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του προσροφητή.

Οι τιμές των Q και b προκύπτουν από την γραφική παράσταση του $\frac{C_e}{q_e}$ συναρτήσει του C_e .

- Η **ισόθερμος του Freundlich** [64] περιγράφεται από την εξίσωση 3.3:

$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της 3.3 είναι:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (3.4)$$

όπου,

q_e (mg/g) = η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού.

K ((mg/g)*(L/mg)) = η παράμετρος της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί.

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος, που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης.

Οι τιμές των K και $1/n$ προκύπτουν από την γραφική παράσταση του $\log q_e$ συναρτήσει του $\log C_e$.

Κεφάλαιο 4

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος και Βιο-εξανθρακώματος

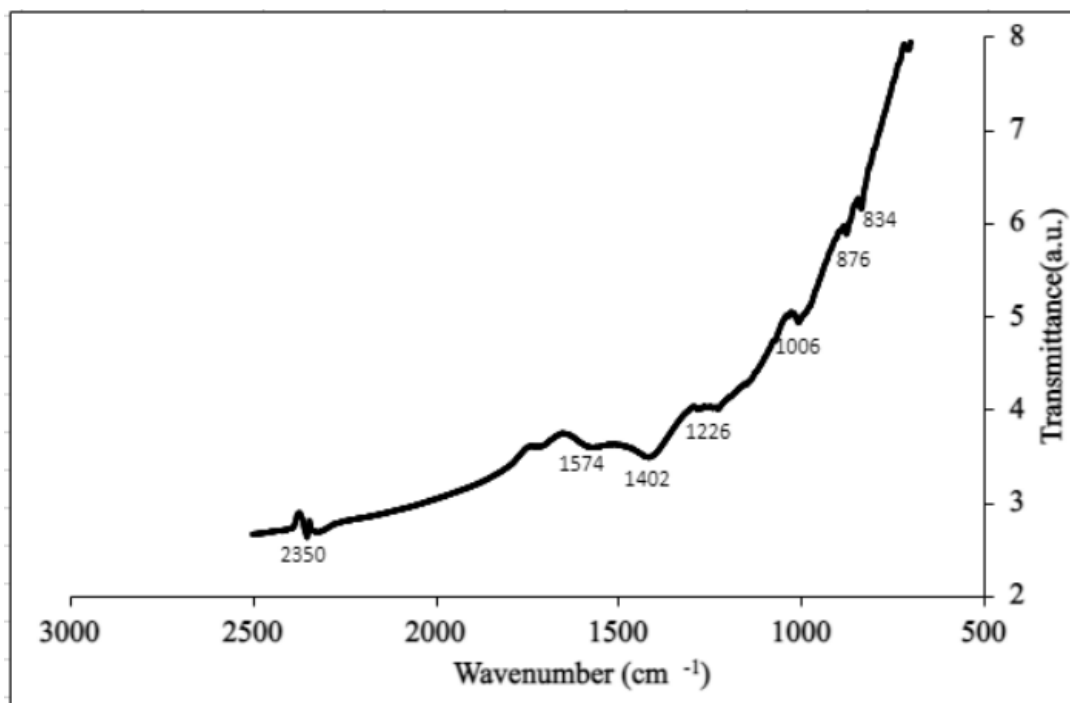
Η προσεγγιστική ανάλυση του ακατέργαστου υπολείμματος αμυγδάλου, όπως απεικονίζεται και στον **Πίνακα 4.1**, έδειξε ότι το δείγμα φλοιού αμυγδάλου είναι πλούσιο σε πτητική ύλη, με χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και άζωτο και απαλλαγμένο από θείο.

Πίνακα 4.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επι ξηρού), ειδική επιφάνεια

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
Φλοιός Αμυγδάλου (ΦΑ)	72.9	26.8	0.3	53.6	6.1	0.3	39.7	-	2.5
Βιοεξανθράκωμα (ΦΑΒ)	-	98.6	1.4	83.7	1.4	1	12.4	-	654.6 (Μέσο Ενεργοποίησης H ₂ O _v)

Για το ΦΑΒ όπως παρατηρείται, το μεγαλύτερο ποσοστό του αποτελείται από οργανική ύλη, άρα μετατράπηκε σε ένα υλικό εμπλουτισμένο σε άνθρακα και πιο σταθερό. Η θερμική αποσύνθεση στους 700°C, που υπέστη το δείγμα, οδήγησε σε σημαντική μείωση του υδρογόνου και του οξυγόνου, λόγω των αντιδράσεων αφυδάτωσης και αποκαρβοξυλίωσης [83]. Επίσης, λόγω της απώλειας των πτητικών συστατικών κατά την παραγωγή του, το βιοεξανθράκωμα εμπλουτίστηκε σε τέφρα [84].

Ακολουθεί το **Σχήμα 4.1** τα οποίο παρουσιάζει την μέθοδο ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό πριν την ρόφηση των μετάλλων και των οργανικών ιόντων.



Σχήμα 4.1 Φάσμα FTIR βιο-εξανθράκωματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων και των ιόντων

Πίνακας 4.2 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθράκωματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων και των ιόντων

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός Κυμάτων(cm^{-1})
C-H	Αρωματικές ενώσεις	834
CO_3^{2-}	καρβοξυλικές ενώσεις	876
C=C	αλκένια	1006
C-O	αιθέρες	1226
C-O H O-H	καρβοξυλικές ενώσεις ή αλκόολες	1402
C=C	κυκλοαλκένια	1574
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2350

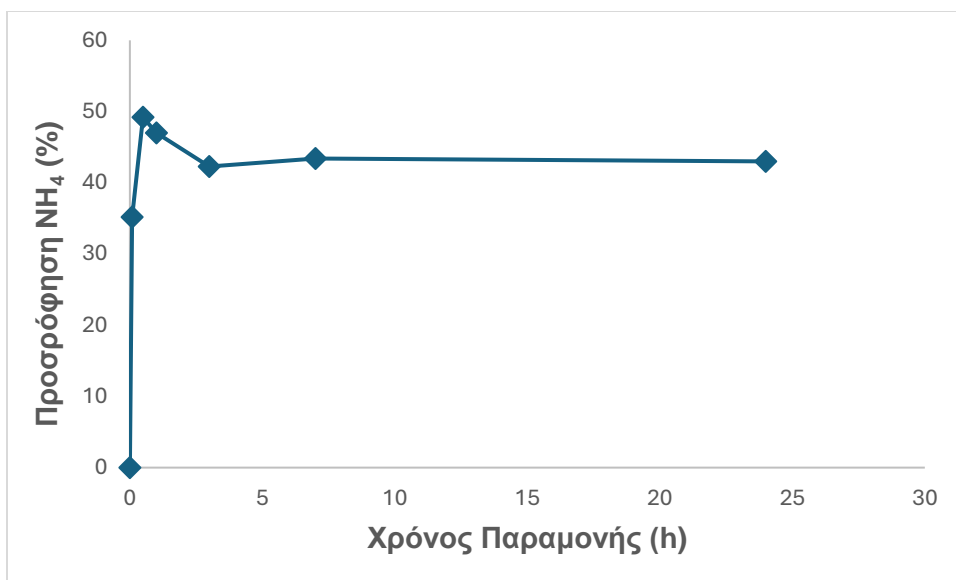
Οι χημικοί δεσμοί του βιο-εξανθράκωματος πριν τη ρόφηση των ιόντων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.2** και αποδεικνύουν ότι το βιο-εξανθράκωμα έχει οξυγονωμένη επιφάνεια λόγω των καρβοξυλικών ενώσεων. Οι αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, όπως οι καρβοξυλικές ενώσεις και οι αλκοόλες, που παρατηρούνται στην επιφάνεια του βιο-εξανθράκωματος, έχουν σημαντικό ρόλο ως ενεργές θέσεις προσρόφησης για θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα κατά τη διαδικασία της προσρόφησης [85].

4.2 Προσρόφηση $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ από το Βιο-εξανθράκωμα

4.2.1 Κινητική της προσρόφησης

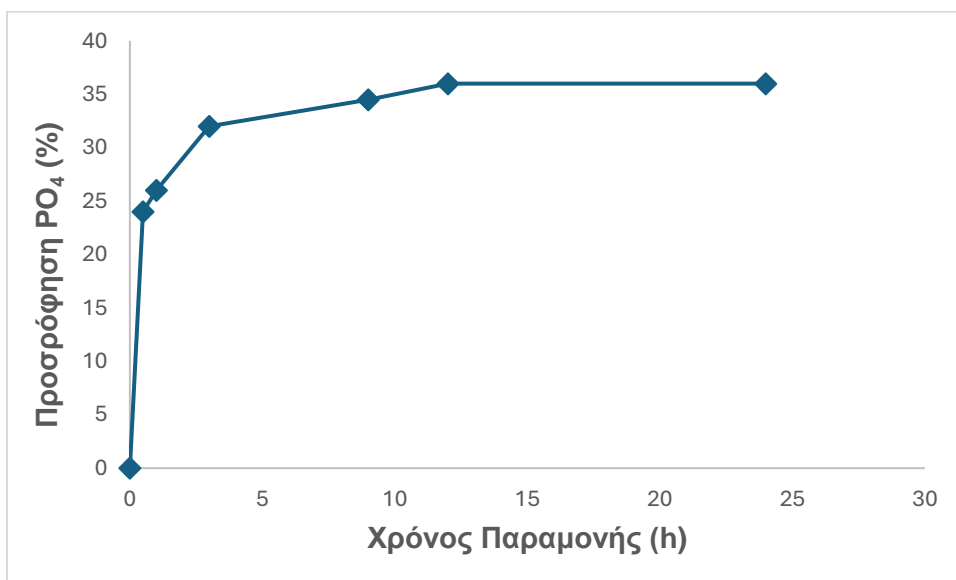
Η κινητική της προσρόφησης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της αποδοτικότητας και της αποτελεσματικότητας των διεργασιών προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος. Συγκεκριμένα, ελέγχει τον ρυθμό με τον οποίο διαλυμένες ουσίες ή συστατικά προσλαμβάνονται και προσροφώνται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, το οποίο χρησιμεύει ως προσροφητικό υλικό. Η μελέτη της κινητικής βοηθάει στον προσδιορισμό της ταχύτητας και του μηχανισμού της διαδικασίας προσρόφησης με την πάροδο του χρόνου.

Στο **Σχήμα 4.2**, απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων NH_4 . Το αρχικό αποτέλεσμα της γρήγορης προσρόφησης θα μπορούσε να οφείλεται στις άμεσα διαθέσιμες αρνητικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος που ευνοούν την ρόφηση των ιόντων αμμωνίου μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης [84]. Η δοσολογία του προσροφητή ήταν 4 g/L. Για το δείγμα αμυγδάλου η ισορροπία της αντίδρασης ήταν στη 1h. Το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης NH_4^+ βρέθηκε στα 30 min με τιμή 47.2%, όπου παρέμεινε σταθερό μέχρι και την τελευταία μέτρηση στις 24 h. Οι χρόνοι επαφής για την επίτευξη ισορροπίας έχουν αναφερθεί μεταξύ 15 min και 1440 min [67,86] για παρόμοια υλικά, γεγονός που υποδηλώνει την ισχυρή επίδραση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των βιοεξανθρακωμάτων στην κινητική της προσρόφησης.



Σχήμα 4.2 Κινητική της προσρόφησης NH_4^+ από δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό.

Στο **Σχήμα 4.3**, απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων PO_4 . Η διαδικασία προσρόφησης περιλαμβάνει μια αρχική γρήγορη διάχυση των φωσφορικών ιόντων στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, ακολουθούμενη από μια πιο αργή διάχυση στην εσωτερική επιφάνεια [87]. Η μέτρηση στις 12h είχε το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης PO_4^{3-} με τιμή 36%, όπου το ποσοστό αυτό παρέμεινε ίδιο και κατά την μέτρηση των 24h.



Σχήμα 4.3: Κινητική της προσρόφησης PO_4^{3-} από δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό.

4.2.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης βασίστηκε στα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Λέγοντας ισόθερμη ρόφησης εννοούμε τη μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης (πληθυσμό) ενός ροφημένου είδους πάνω σε ένα στερεό, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του είδους που επικρατεί πάνω από την επιφάνεια του στερεού, υπό σταθερή θερμοκρασία [88].

Στον **Πίνακα 4.3** παρουσιάζονται τα ποσοστά του πειράματος προσρόφησης και οι τιμές του pH του διαλύματος μετά τη ρόφηση, για το δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό, σε χρόνο 1h όπως προσδιορίστηκε από το πείραμα κινητικής της προσρόφησης για τα ιόντα αμμωνίου και στις 12h για τα φωσφορικά ιόντα (δοσολογία προσροφητή 4 g/L). Παρατηρείται ότι η μέγιστη προσρόφηση ιόντων αμμωνίου έγινε στα 100 mg/L, με ποσοστό στα 59.6%. Στην παρούσα μελέτη το pH του βιοεξανθρακώματος πριν την ρόφηση ήταν στο 10.2, καθώς αυτό ήταν στον εμπλουτισμό του σε αλκαλικά ορυκτά [83]. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH 8-9, σύμφωνα με την προτεινόμενη βιβλιογραφία [89,90]. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις που ήταν υψηλότερες από 100 mg/L, δεν βελτίωσαν την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, καθώς είχαν κορεστεί τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Το pH αποτελεί βασικό παράγοντα για τον έλεγχο του επιφανειακού φορτίου του προσροφητικού υλικού και τον ιονισμό του αμμωνίου στο διάλυμα. Σε τιμές pH 6-9, υπάρχει αφθονία στις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ευνοώντας έτσι την δεσμευτική ικανότητα του αμμωνίου, με συνέπεια την αύξηση του ποσοστού προσρόφησης. Με βάση και άλλες μελέτες, η τιμή του pH πάνω από το 9 προκαλεί μετατροπή του αμμωνίου σε NH_3 , εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την περεταίρω αύξηση της προσρόφησης, όπως σε αυτήν την περίπτωση [67,91,92].

Το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης φωσφορικών ιόντων σημειώθηκε στα 300 ppm αρχικής συγκέντρωσης και ήταν 37%. Γενικότερα τα ποσοστά προσρόφησης ήταν χαμηλά, κάτι όμως που έχει διαπιστωθεί και βιβλιογραφικά ότι είναι σύνηθες για τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα [93,94,95]. Επίσης, μετά την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τον βιοεξανθράκωμα το pH ήταν 10.2 για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών 10 mg/L και σταδιακά μειώθηκε σε 8.1 με την αύξηση της ικανότητας προσρόφησης στα 300 mg/L. Αυτό σημαίνει ότι το HPO_4^{2-} ήταν κυρίως παρών και καθώς η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος ήταν αρνητικά φορτισμένη τα φωσφορικά ιόντα αλληλεπιδρούσαν με τις ομάδες υδροξυλίου στην επιφάνεια μέσω ανταλλαγής συμπλόκων. Σε υψηλότερες τιμές pH, μια μεγάλη ποσότητα OH^- θα μπορούσε να ανταγωνιστεί τα φωσφορικά στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, μειώνοντας έτσι την ικανότητα προσρόφησης μέσω απώθησης [96].

Πίνακας 4.3: Προσρόφηση PO_4^{3-} , NH_4^+ και τιμές pH, για το ενεργοποιημένο με ατμό δείγμα.

Αρχική συγκέντρωση (mg/L))	Προσρόφηση (%)		pH μετά την προσρόφηση	
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	26.0	10	9.75	10.2
50	49.2	28	9.51	9.95
100	59.6	36	9.14	9.08
150	59.1	36.5	9.14	8.85
200	59.0	36	9.13	8.69
250	56.4	36.8	9.13	8.45
300	56.3	37	9.12	8.10

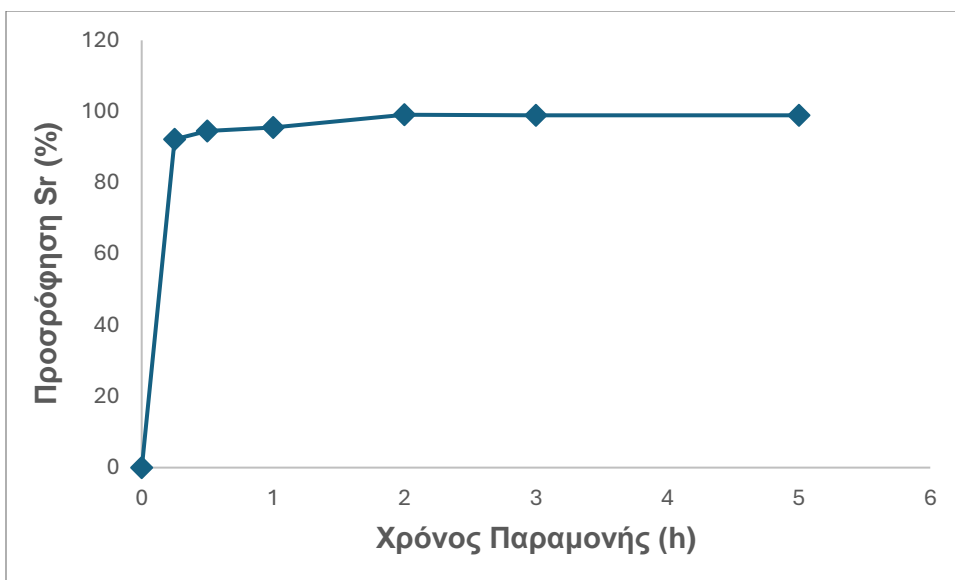
4.3 Προσρόφηση $\text{Sr}^{2+}/\text{As}^{5+}$ από το Βιο-εξανθράκωμα

4.3.1 Κινητική της προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης αποτελείται από 4 κύρια στάδια.

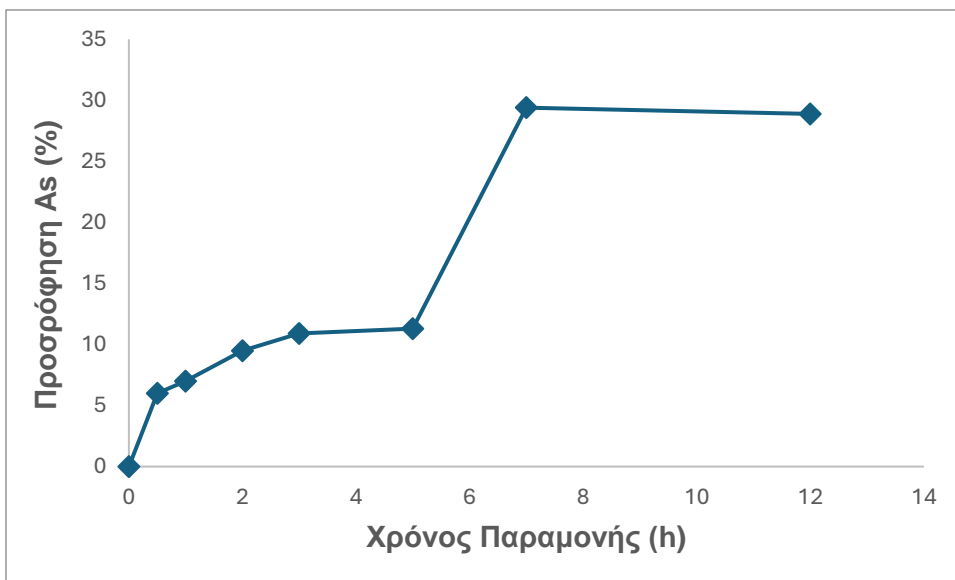
1. Μεταφορά απορρόφησης στην επιφάνεια διαλύματος/στερεού.
2. Διάχυση των ρύπων στο διάλυμα απορρόφησης, όπως στην υγρή μεμβράνη του απορροφητικού.
3. Κίνηση του ρύπου προς το ενεργό κέντρο και έπειτα στους εσωτερικούς πόρους του απορροφητικού μέσω της διαδικασίας ενδοσωματιδιακής διάχυσης.
4. Αντιδράσεις απορρόφησης/εκρόφησης των ρύπων στους τόπους απορρόφησης και μετάδοση αυτών στους τόπους απορρόφησης[97].

Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων Sr από βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιό αμυγδάλου απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.4** και παρατηρούμε ότι για το μη τροποποιημένο δείγμα αμυγδάλου η ισορροπία της αντίδρασης, δηλαδή όπου το βιο-εξανθράκωμα σταματά να ροφά και έχει επέλθει ο κορεσμός, επιτεύχθηκε σε 3h για την προσρόφηση Sr. Το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης Sr βρέθηκε στις 2h με τιμή 99.1%.



Σχήμα 4.4: Κινητική της προσρόφησης Sr^{2+} από δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό.

Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων As από βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιό αμυγδάλου απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.5**. Για την προσρόφηση του As, χρειάστηκε ακόμη μεγαλύτερος χρόνος παραμονής του βιοεξανθράκωματος και του μετάλλου. Ο ρυθμός προσρόφησης του As ήταν πολύ αργός, καθώς εντός των πρώτων 15 λεπτών, το βιοεξανθράκωμα απομάκρυνε περίπου το 5% As. Η ισορροπία επιτεύχθηκε σε 24 ώρες για την προσρόφηση του As. Όλες αυτές οι διακυμάνσεις στους χρόνους παραμονής αναδεικνύουν την ισχυρή εξάρτηση της κινητικής της προσρόφησης από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος.



Σχήμα 4.5: Κινητική της προσρόφησης As^{5+} από δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό.

4.3.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί διάφορα θεωρητικά ή εμπειρικά μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης για την ερμηνεία της σχέσης μεταξύ της συγκέντρωσης ή της πίεσης του προσροφούμενου μορίου και του αριθμού των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια σε σταθερή θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατόν να εξηγηθεί η ισορροπία προσρόφησης ενός συστήματος σε πρακτικές εφαρμογές. Η συγκεκριμένη μελέτη βασίστηκε στα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich.

Στον **Πίνακα 4.4** παρουσιάζονται τα ποσοστά του πειράματος προσρόφησης και οι τιμές του pH του διαλύματος μετά τη ρόφηση, για το δείγμα αμυγδαλού ενεργοποιημένο με ατμό. Παρατηρείται ότι η μέγιστη προσρόφηση Sr έγινε στα 10mg/L, με ποσοστό στο 99.1%. Στην παρούσα μελέτη το pH του βιοεξανθρακώματος πριν την ρόφηση ήταν στο 10.2, καθώς αυτό οφείλεται στον εμπλουτισμό του σε αλκαλικά ορυκτά [83]. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι στις συγκεντρώσεις που ήταν υψηλότερες από 10mg/L, υπήρξε μείωση της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος, καθώς είχαν κορεστεί τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού.

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του As, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.4**. Παρατηρείται ότι η μέγιστη προσρόφηση As έγινε στα 100mg/L, με ποσοστό στο 49.4%. Γίνεται αντιληπτό πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν χαμηλή για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις του As που μελετήθηκαν, με το μικρότερο ποσοστό να είναι 2.2% στα 100mg/L. Τα χαμηλά ποσοστά ρόφησης του As αποτέλεσαν και τον λόγο της μετέπειτα τροποποίησης του βιο-εξανθρακώματος, με σκοπό την αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας. Η πτώση του pH μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση των πρωτονίων από την επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, καθώς με την αύξηση του θετικού φορτίου στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, η απορρόφηση του αρσενικού είναι πιο αποτελεσματική σε χαμηλότερες τιμές pH [98,99].

Πίνακας 4.4: Προσρόφησης Sr^{2+} , As^{5+} και τιμές pH, για το ενεργοποιημένο με ατμό δείγμα.

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH μετά την προσρόφηση	
	Sr^{2+}	As^{5+}	Sr^{2+}	As^{5+}
5	93.2	2.2	9.6	8
10	99.1	29.3	9.5	7.9
25	68.8	24.4	9.3	7.9
50	58.5	41.2	9.1	8
75	57.2	45.2	8.9	8
100	49	49.4	8.6	8

Τα μοντέλα Langmuir και Freundlich για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έχουν μελετηθεί από το εργαστήριό μας σε προηγούμενες έρευνες [83,87].

4.4 Ταυτόχρονη Προσρόφηση NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από το Βιο-εξανθράκωμα

Η ικανότητα ταυτόχρονης προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.5**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα της ταυτόχρονης προσρόφησης ήταν πολύ μεγαλύτερη από την αρχική προσρόφηση. Στην περίπτωση των NH_4^+ , τα ποσοστά αρχικής ρόφησης παρουσίασαν μέγιστο ποσοστό προσρόφησης στο 59,6.0% στα 100mg/L και απέκλειαν αρκετά από εκείνα που παρουσιάστηκαν στην ταυτόχρονη προσρόφηση με ποσοστό 81.7% στα 100mg/L. Επίσης, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 4.3** το pH παρέμεινε αλκαλικό (λίγο πάνω από 9), γεγονός που σημαίνει ότι μέρος του αμμωνίου μπορεί να είχε μετατραπεί σε NH_3 , οπότε η προσρόφηση δεν μπορούσε να βελτιωθεί περαιτέρω. Η αποτελεσματικότητα ρόφησης του PO_4^{3-} ενισχύθηκε σημαντικά από την ταυτόχρονη προσρόφηση παρουσιάζοντας μέγιστο ποσοστό ρόφησης 79%, συγκριτικά με το 37% της αρχικής. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα επαληθεύεται, καθώς το χαμηλότερο ποσοστό του στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 70% στα 10ppm, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.3** το χαμηλότερο ποσοστό ρόφησης του, ήταν 10% στα 10mg/L. Το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης του Sr, με δοσολογία προσροφητή 4g/L στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 92.8% στα 100mg/L, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.4** στα 100mg/L ήταν το χαμηλότερο ποσοστό ρόφησης του Sr με 49%. Τέλος, παρατηρείται πως τα ποσοστά ρόφησης του As ήταν χαμηλά το οποίο εξηγείται από το γεγονός ότι το As στο διάλυμα ήταν στην μορφή ανιόντος HAsO_4^{2-} . Παρατηρήθηκε ότι το υψηλότερο ποσοστό του As στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 15.5% στα 100mg/L, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.4** το υψηλότερο ποσοστό ρόφησης του As, ήταν 49.4% στα 100mg/L. Όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.5**, το pH είναι μία παράμετρος που διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη ρύθμιση της χημικής συμπεριφοράς του ιόντος στο διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι το pH επηρεάζει τον μηχανισμό προσρόφησης του As, καθώς παρατηρήθηκε, πως στις μικρότερες τιμές του pH η προσρόφηση του As ήταν καλύτερη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απελευθέρωση πρωτονίων από την επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, όπου προσροφώνται τα μεταλλικά ιόντα του As [100]. Επιπροσθέτως, όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.5**, όταν η ποσότητα του προσροφητή ήταν 2g/L, το pH μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση παρέμεινε μεταξύ 8-9 υποδηλώνοντας ότι η μετατροπή του αμμωνίου σε NH_3 δεν ήταν πιθανή, διότι σε τιμές pH μεταξύ 6-9 η αφθονία των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος ευνοεί τη δεσμευτική ικανότητα του αμμωνίου και η προσρόφηση αυξάνεται. Αντίθετα, σε pH άνω του 9, το αμμώνιο μετατρέπεται σε NH_3 , γεγονός που προκαλεί επίσης μείωση

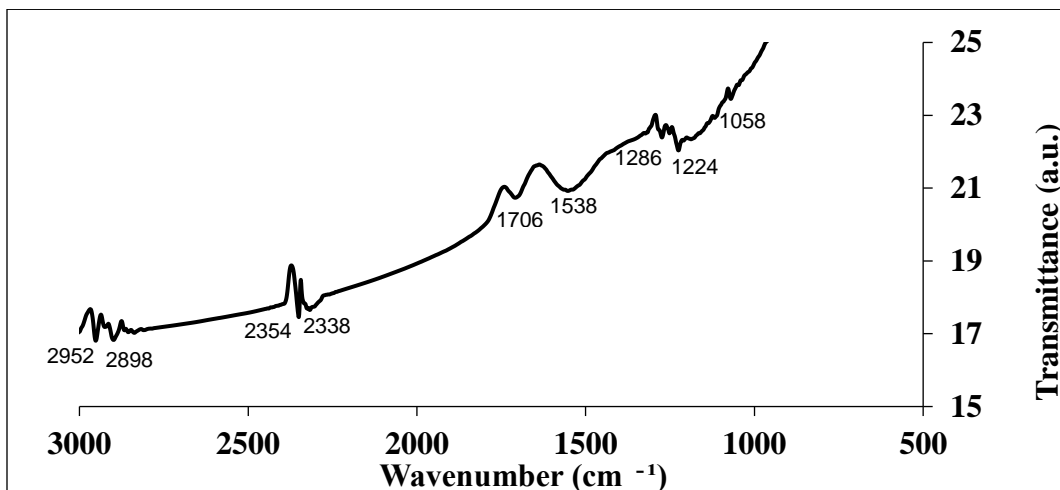
της ικανότητας προσρόφησης[101,67]. Επίσης, η προσροφητική ικανότητα του Sr ήταν παρόμοια για χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά βελτιωνόταν αισθητά στην ταυτόχρονη προσρόφηση στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ενώ του As ήταν ιδιαίτερα μεγαλύτερη παντού.

Πίνακας 4.5 Απόδοση προσρόφησης NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH*	
	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L
NH_4^+ 10	49.0	36.5	9.52	8.81
50	75.4	64.1	9.36	8.68
100	81.7	73.3	9.12	8.48
200	84.0	76.0	8.81	8.34
300	86.0	77.6	8.41	7.98
PO_4^{3-} 10	70.0	60.0	9.52	8.81
50	74.0	73.0	9.36	8.68
100	79.0	82.0	9.12	8.48
200	79.0	81.6	8.81	8.34
300	79.0	80.7	8.41	7.98
Sr^{2+} 10	92.2	86.5	9.52	8.81
50	92.5	87.0	9.36	8.68
100	92.8	87.6	9.12	8.48
200	91.0	86.6	8.81	8.34
300	89.1	85.6	8.41	7.98
As^{5+} 10	12.0	68.4	9.52	8.81
50	13.2	68.6	9.36	8.68
100	15.5	68.1	9.12	8.48
200	14.0	75.0	8.81	8.34
300	12.1	83.9	8.41	7.98

*μετά τη ρόφηση των μετάλλων

Ακολουθεί το **Σχήμα 4.6** τα οποίο παρουσιάζει την μέθοδο ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό μετά την ρόφηση των μετάλλων και των οργανικών ιόντων.



Σχήμα 4.6 FTIR βιο-εξανθράκωματος μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων

Πίνακας 4.6 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθράκωματος μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων

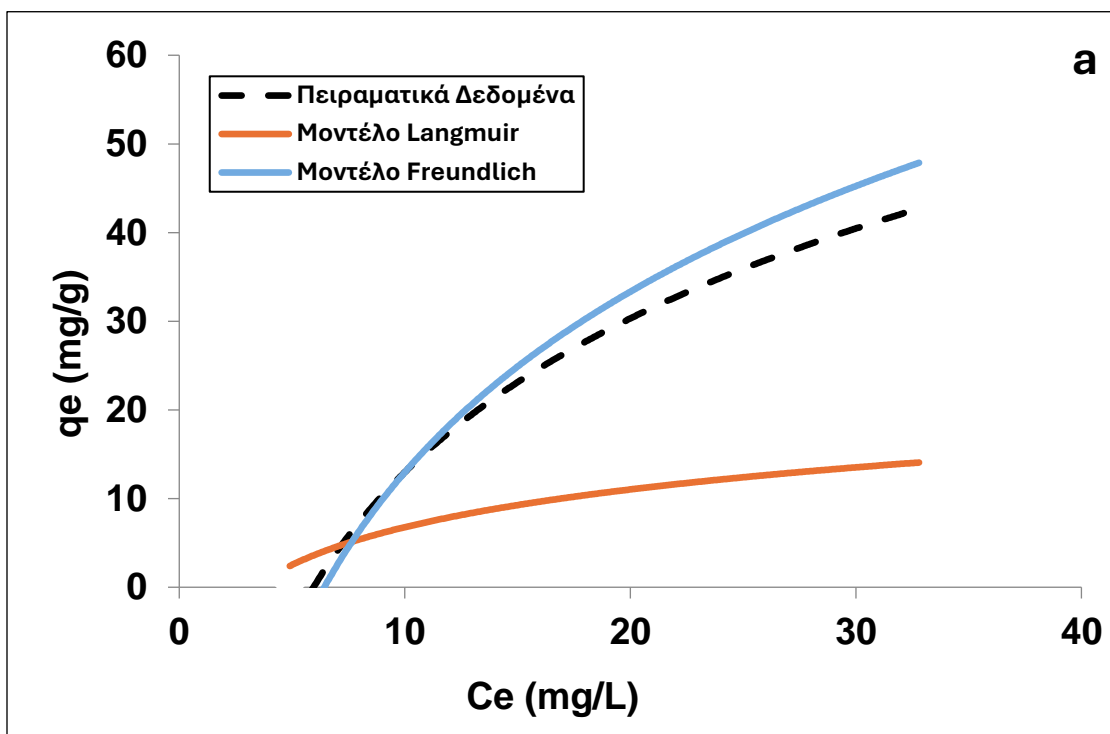
Στο **Σχήμα 4.6** μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση, παρατηρείται μικρή μετατόπιση του φάσματος FTIR σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Εμφανίστηκαν νέες κορυφές στα 1058 cm^{-1} , 1286 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1706 cm^{-1} , 2898 cm^{-1} και 2952 cm^{-1} συγκριτικά με το φάσμα FTIR πριν την ρόφηση (**Σχήμα 4.1**). Αρχικά, στην κορυφή 1058 cm^{-1} ο δεσμός P-O δηλώνει το σχηματισμό συμπλόκου φώσφορου με οξυγόνο, ενώ σε αριθμούς κύματος 1224 cm^{-1} , 1286 cm^{-1} και 1538 cm^{-1} εμφανίζονται ενώσεις αζώτου και πιθανή συμπλοκοποίηση με την επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος. Επιπροσθέτως, η παρουσία αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων, όπως οι καρβοξυλικές ενώσεις και οι αλκοόλες, που παρατηρούνται στην επιφάνεια του βιο-εξανθράκωματος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, ως ενεργές θέσεις προσρόφησης για θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα κατά την διαδικασία της προσρόφησης, όπως στην περίπτωση του Sr. Ο πιο πιθανός μηχανισμός προσρόφησης για το Sr ήταν η ηλεκτροστατική έλξη. Αντίθετα, η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος δεν ευνόησε την προσρόφηση του As^{5+} μέσω αυτού του μηχανισμού. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατόπιση της ζώνης $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (διοξειδίου του άνθρακα) από τα 2350 cm^{-1} (**Σχήμα 4.1**) σε 2338 cm^{-1} , καθώς και η εξαφάνιση των κορυφών 1006 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} και 1574 cm^{-1} μετά την ρόφηση (**Σχήμα 4.6**) υποδηλώνουν συμπλοκοποίηση λειτουργικών ομάδων του βιοεξανθράκωματος με τα ιόντα που προσροφήθηκαν [83]. Τέλος, οι κορυφές στα 2952 cm^{-1} και 2898 cm^{-1} υποδηλώνουν δεσμούς C-H ή O-H και υποδεικνύουν ύπαρξη αλκανίων ή αλκοολών.

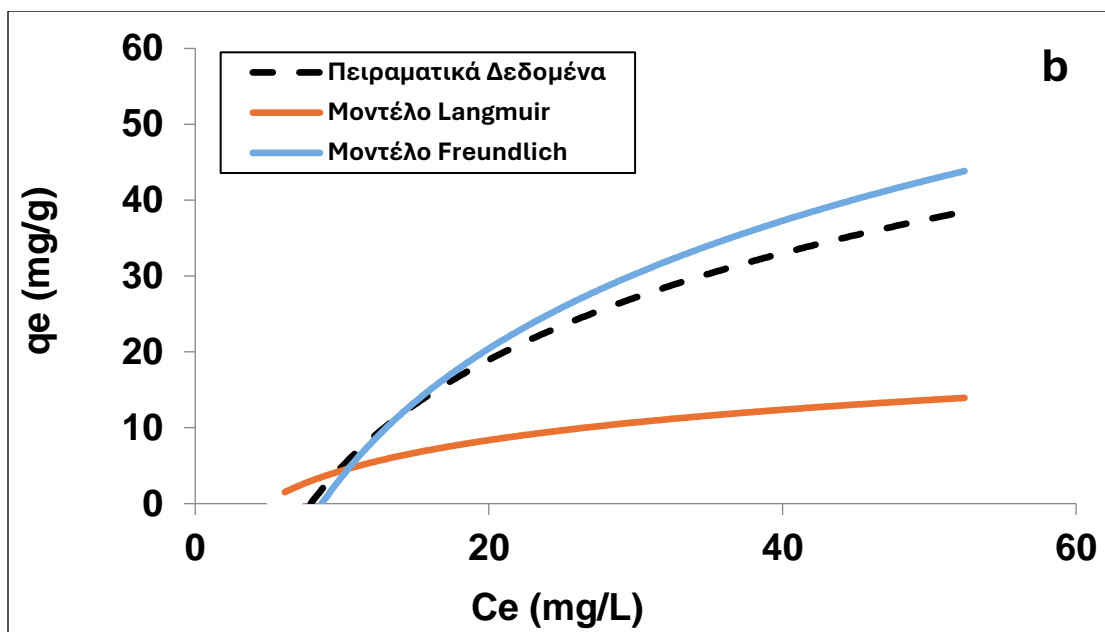
Στον **Πίνακα 4.7** παρουσιάζονται δεδομένα προσρόφησης για όλα τα ιόντα χρησιμοποιώντας τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich σε δύο διαφορετικές δόσεις προσροφητή (4g/L και 2g/L). Το μοντέλο Freundlich παρουσιάζει υψηλότερες τιμές R^2 από αυτό του Langmuir για όλα τα ιόντα και στις δύο δόσεις, γεγονός που υποδηλώνει καλύτερη προσαρμογή για τη διαδικασία προσρόφησης. Τέλος, παρατηρείται πως η χωρητικότητα προσρόφησης (Q) αυξάνεται στα 2g/L συγκριτικά με τα 4g/L κάτι που επιβεβαιώνεται και από άλλες έρευνες [102,103,104,105].

Πίνακας 4.7 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων και μετάλλων σε δύο διαφορετικές δόσεις προσροφητή

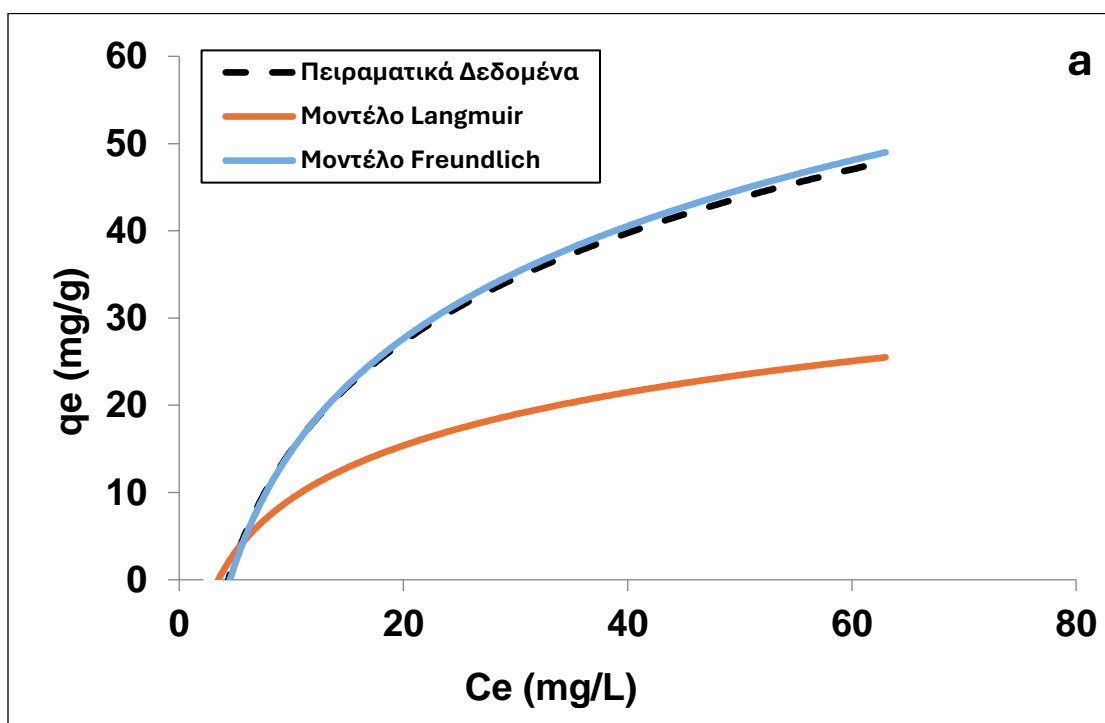
Προσροφητής 4g/L						
	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K (L/g)	1/n	R^2
NH_4^+	40.65	0.017	0.809	0.072	1.924	0.970
PO_4^{3-}	106.383	0.006	0.596	0.489	1.172	0.996
Sr^{2+}	188.679	0.016	0.903	3.234	0.909	0.990
As^{5+}	53.475	0.426	0.362	0.034	1.026	0.992
Προσροφητής 2g/L						
NH_4^+	42.372	0.010	0.687	0.041	1.824	0.974
PO_4^{3-}	83.333	0.012	0.455	0.487	1.410	0.977
Sr^{2+}	625.000	0.001	0.451	1.681	0.986	0.997
As^{5+}	99.009	0.019	0.619	0.383	1.193	0.954

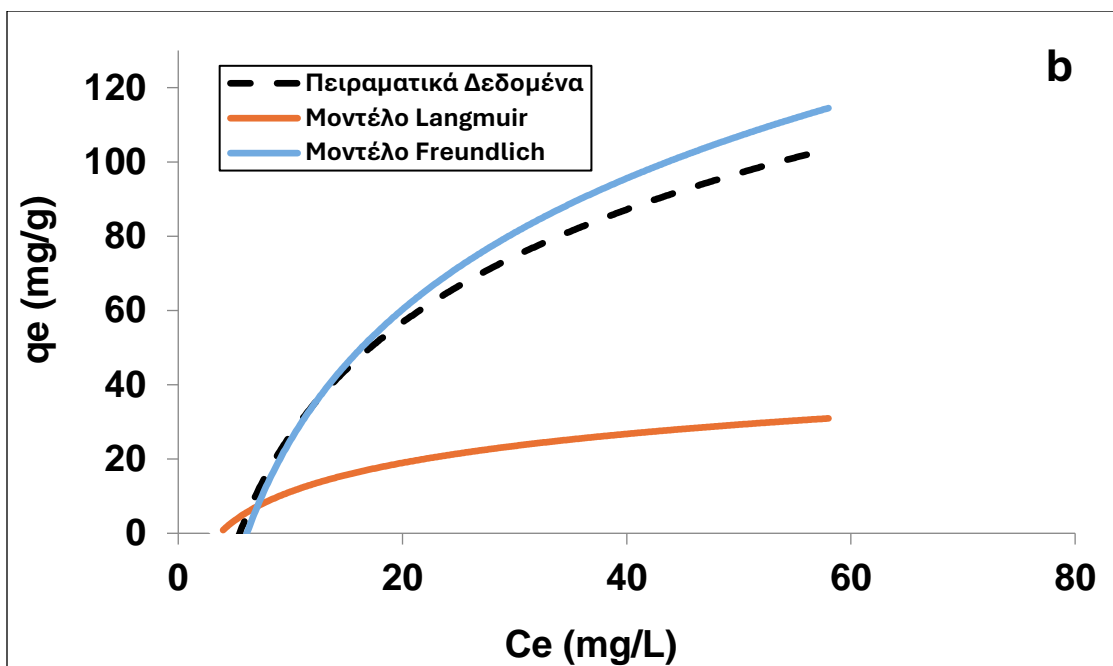
Το μοντέλο του Langmuir με βάση τα **Σχήματα 4.7-10** αποκλίνει από αυτό του Freundlich, κάτι που φαίνεται και στην τιμή των συντελεστών συσχέτισης (R^2) η οποία είναι σταθερά αρκετά χαμηλότερη. Η αιτία στην αστοχία αυτή εξηγείται από το γεγονός ότι η προσρόφηση ήταν πολυστρωματική και με βάση τα παραπάνω το μοντέλο Freundlich στηρίζεται στην παραδοχή αυτή και προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των δειγμάτων (q_e) ήταν στα 50.3 mg/g από 4g/L βιοεξανθρακώματος και στα 45.4 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το NH_4^+ , στα 59.2 mg/g από 4g/L βιοεξανθρακώματος και στα 121 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το PO_4^{3-} , στα 66.9 mg/g από 4g/L βιοεξανθρακώματος και στα 64.2 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το Sr^{2+} και στα 9.1 mg/g από 4g/L βιοεξανθρακώματος και στα 62.9 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το As^{5+} .



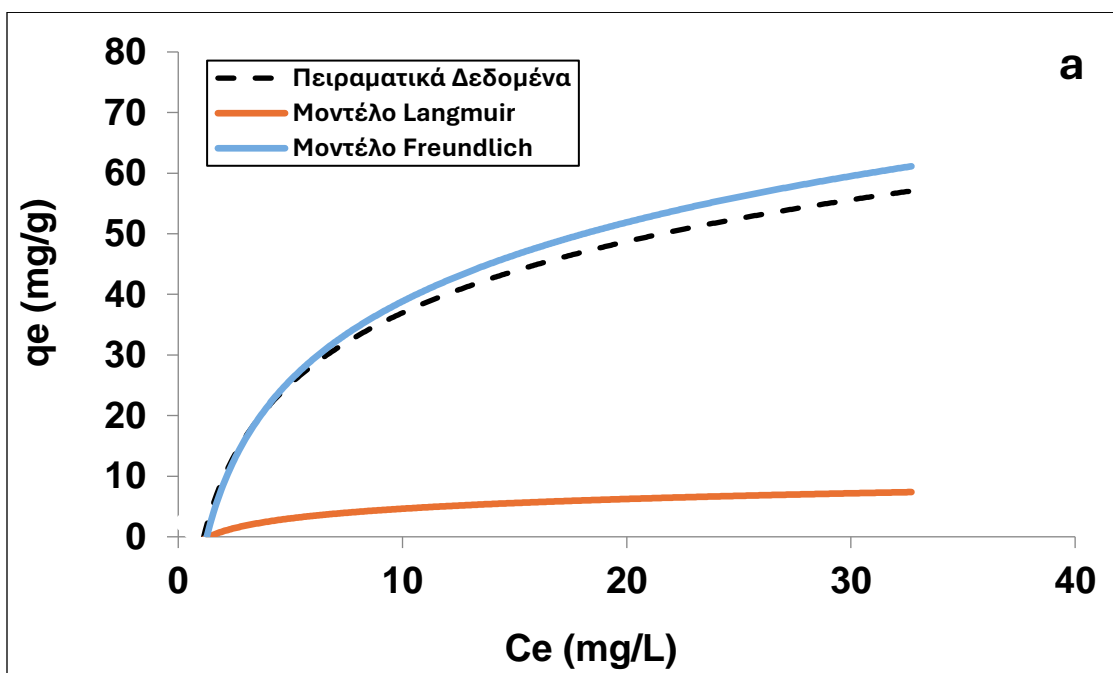


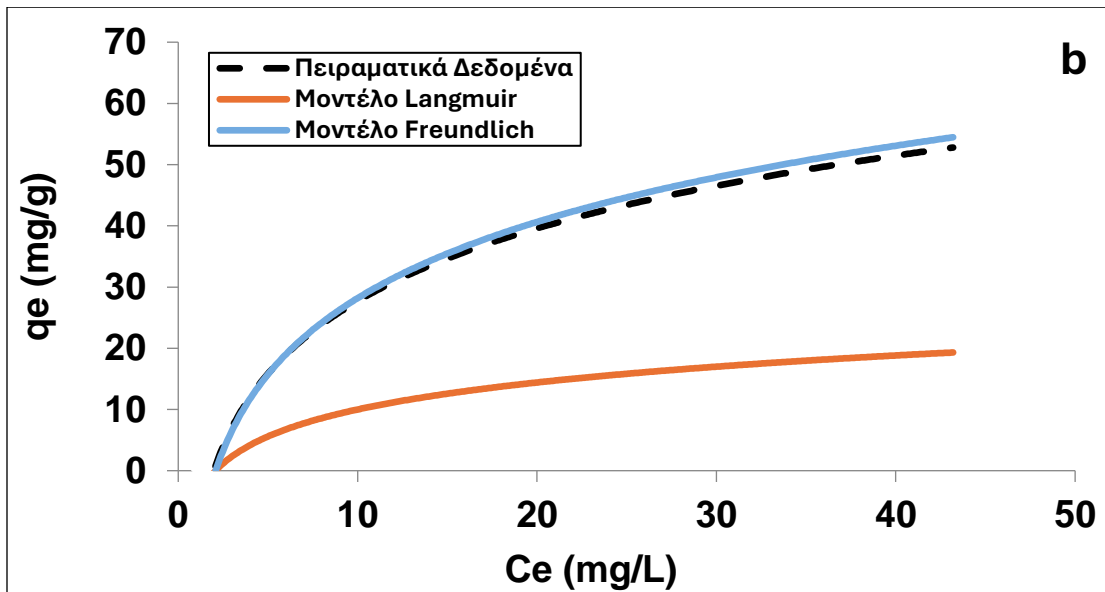
Σχήμα 4.7 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ , από το βιο-εξανθράκωμα, (α) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή



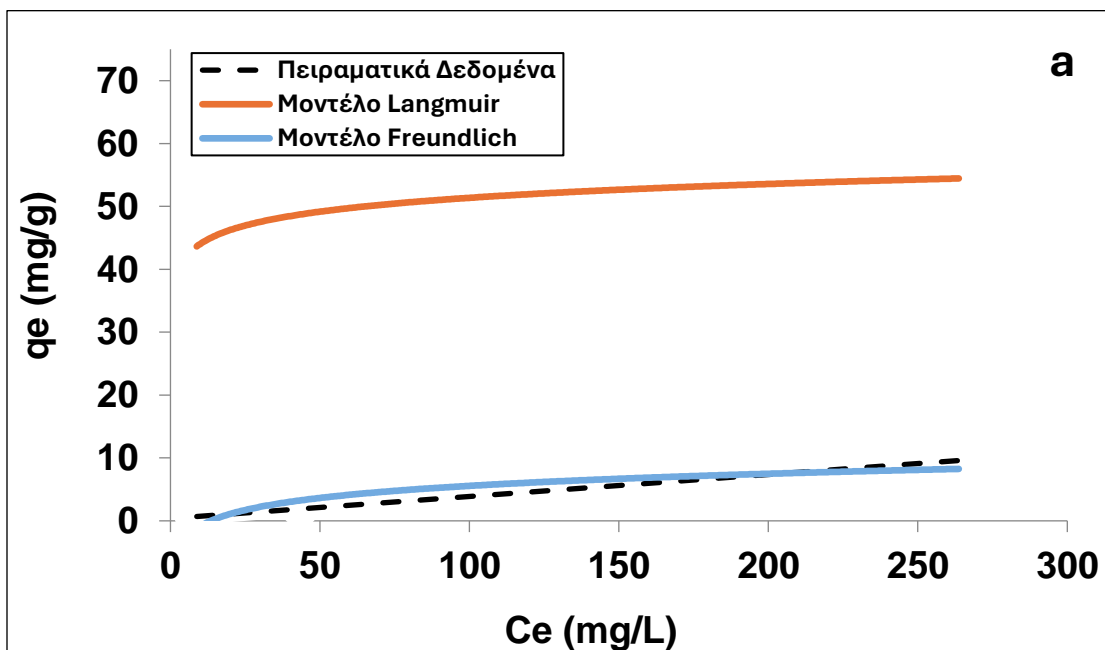


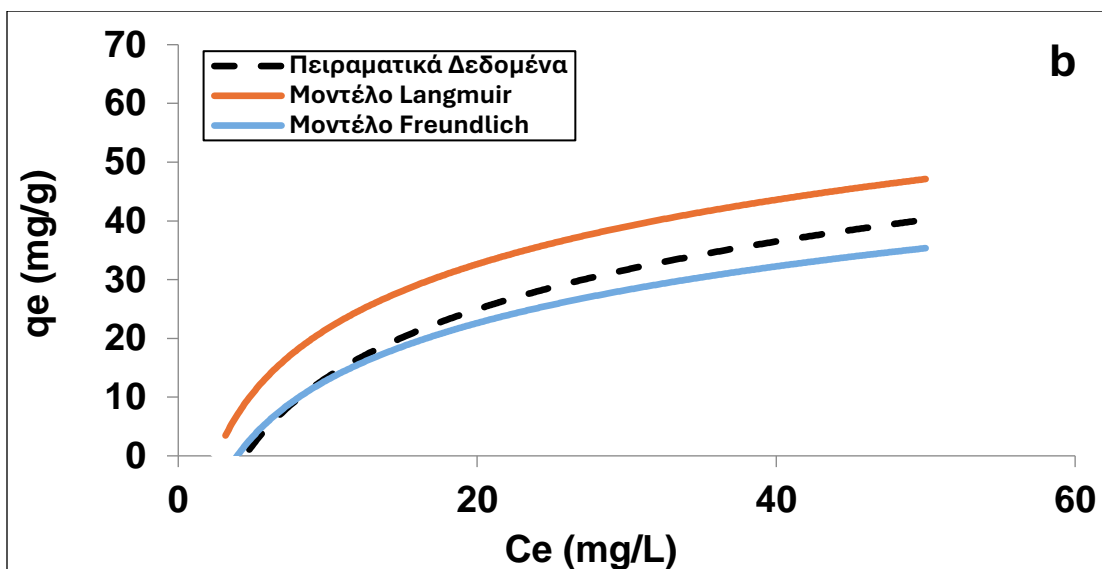
Σχήμα 4.8 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-} , από το βιο-εξανθράκωμα, (a) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή





Σχήμα 4.9 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση Sr^{2+} , από το βιο-εξανθράκωμα, (a) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή





Σχήμα 4.10 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση As^{5+} , από το βιο-εξανθράκωμα, (a) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή

4.5 Ταυτόχρονη Προσρόφηση NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με Δολομίτη

Η ικανότητα ταυτόχρονης προσρόφησης του τροποποιημένου με δολομίτη βιο-εξανθρακώματος, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.8**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα της ταυτόχρονης προσρόφησης των ουσιών, ήταν πολύ μεγαλύτερη, από την προσρόφηση αυτών ξεχωριστά. Στην περίπτωση των NH_4^+ , τα ποσοστά ταυτόχρονης ρόφησης παρουσίασαν μέγιστο ποσοστό προσρόφησης στο 77.8% στα 300 mg/L και απέκλειαν αρκετά από εκείνα που παρουσιάστηκαν στην απλή προσρόφηση με ποσοστό 56.3% στα 300mg/L. Η αποτελεσματικότητα ρόφησης του PO_4^{3-} ενισχύθηκε σημαντικά από την ταυτόχρονη προσρόφηση παρουσιάζοντας ουσιαστικά πλήρη ρόφηση, συγκριτικά με την αρχική. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα επαληθεύεται, καθώς το χαμηλότερο ποσοστό του PO_4^{3-} στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 98% στα 200mg/L, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.8** το ποσοστό ρόφησης του PO_4^{3-} , ήταν 36% στα 200mg/L. Το ποσοστό του Sr, με δοσολογία προσροφητή 4g/L στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 85.8% στα 100mg/L, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.4** το ποσοστό ρόφησης του Sr ήταν 49% στα 100mg/L. Τέλος, η ταυτόχρονη προσρόφηση του As έδειξε πολύ υψηλότερα ποσοστά ρόφησης συγκριτικά με την αρχική του. Παρατηρήθηκε ότι το υψηλότερο ποσοστό του As στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 96.8% στα 100mg/L, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.4** το

υψηλότερο ποσοστό ρόφησης του As ήταν 49.4% στα 100mg/L. Επίσης όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.8**, όταν η ποσότητα του προσροφητή ήταν 2g/L, η προσροφητική ικανότητα ήταν υψηλότερη και ιδιαίτερα του NH_4^+ που παρουσίασε πολύ μεγάλη αύξηση στις μικρές συγκεντρώσεις. Εξαίρεση αποτελεί το As, το οποίο στις συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 200mg/L παρουσίασε μικρή μείωση όπως και το Sr στα 300mg/L.

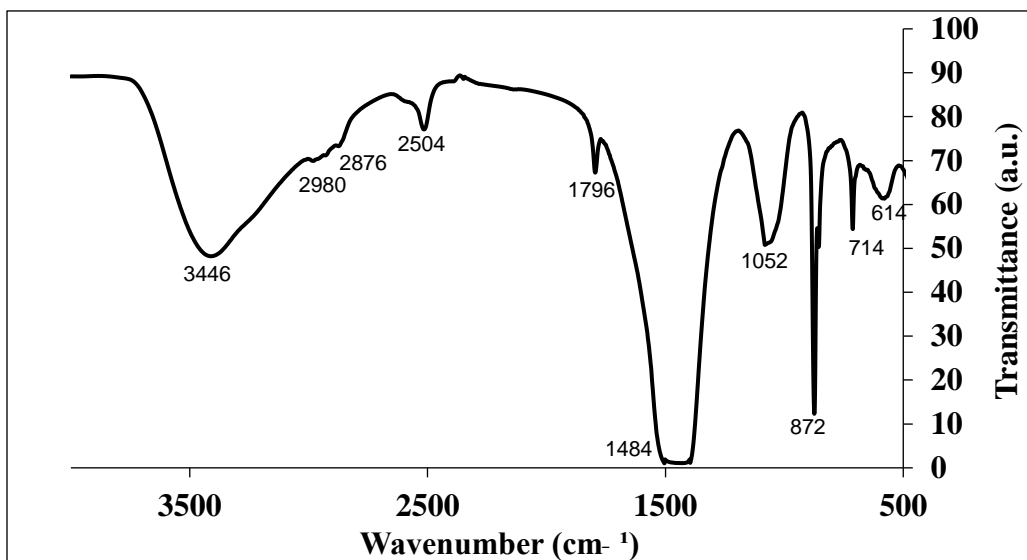
Πίνακας 4.8 Απόδοση προσρόφησης NH_4^+ , PO_4^{3-} , Sr^{2+} , As^{5+} από βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με δολομίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH*	
	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L
NH_4^+ 10	22.9	96.0	10.39	9.72
50	52.0	98.5	10.29	9.64
100	61.0	91.9	10.15	9.53
200	69.0	90.0	10.14	9.53
300	77.8	88.2	10.12	9.50
PO_4^{3-} 10	99.9	99.9	10.39	9.72
50	99.9	99.9	10.29	9.64
100	99.8	99.5	10.15	9.53
200	98.0	99.0	10.14	9.53
300	98.6	99.0	10.12	9.50
Sr^{2+} 10	74.4	76.2	10.39	9.72
50	80.0	81.8	10.29	9.64
100	85.8	87.8	10.15	9.53
200	88.1	88.9	10.14	9.53
300	91.1	89.8	10.12	9.50

As ⁵⁺ 10	96.8	99.9	10.39	9.72
50	91.0	98.0	10.29	9.64
100	83.5	89.9	10.15	9.53
200	90.3	86.7	10.14	9.53
300	88.3	83.2	10.12	9.50

*μετά τη ρόφηση

Ακολουθεί το **Σχήμα 4.6** τα οποίο παρουσιάζει την μέθοδο ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό μετά την ρόφηση των μετάλλων και των οργανικών ιόντων.



Σχήμα 4.11 FTIR τροποποιημένου βιο-εξανθράκωματος με δολομίτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων

Πίνακας 4.9 Παράμετροι ανάλυσης FTIR τροποποιημένου βιο-εξανθράκωματος με δολομίτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός Κυμάτων(cm ⁻¹)
Mg-O	Mg-O	614
Ca-O	Ca-O	714
C-H H CO ₃ ²⁻	Παράγωγο βενζολίου H Καρβοξυλικό οξύ	872
P-O	P-O	1052
N-O	Ένωση αζώτου	1484

C=O	οξυαλογονίδιο	1796
C-H	Αλδεΐδη	2504
C-H Ή	Αλκάνια Ή	2876
O-H	Αλκοόλες	2980
O-H	Αλκοόλες	3446

Στο **Σχήμα 4.11** και στον **Πίνακα 4.9** παρατηρείται πως όταν το δείγμα τροποποιήθηκε με δολομίτη και μετά την ενεργοποίηση του με ατμό στους 750°C, παρουσιάστηκαν νέες κορυφές. Ένα μέρος του δολομίτη μετατράπηκε σε οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου (κορυφές 614-714 cm^{-1}) που προκλήθηκαν από την τροποποίηση με ασβεστοποιημένο δολομίτη [94]. Η παρουσία ανθρακικών αλάτων σχετίζεται με την κορυφή 872 cm^{-1} [95]. Η ζώνη στα 1484 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία ενώσεων αζώτου και η κορυφή στα 1796 cm^{-1} θα μπορούσε να οφείλεται στην συμμετρική ένωση των καρβοξυλικών ομάδων υποδυκνείοντας την προσρόφηση του αμμωνίου [106]. Τέλος, οι κορυφές στα 2800-3500 cm^{-1} οφείλονται στις αλκοόλες και στους δεσμούς C-H στα αλκάνια. Οι μετατοπίσεις των κορυφών στο εύρος 1000-1400 cm^{-1} προς υψηλότερες θέσεις υποδηλώνει την συμμετοχή των π-ηλεκτρονίων των ιόντων και των μετάλλων με π-αρωματικά ηλεκτρόνια του προσροφητή κάτι που επιβεβαιώνεται και από άλλη έρευνα. [106]. Πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης του Sr και του As, ήταν η συμπλοκοποίηση με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, σύμφωνα με το φάσμα FTIR.

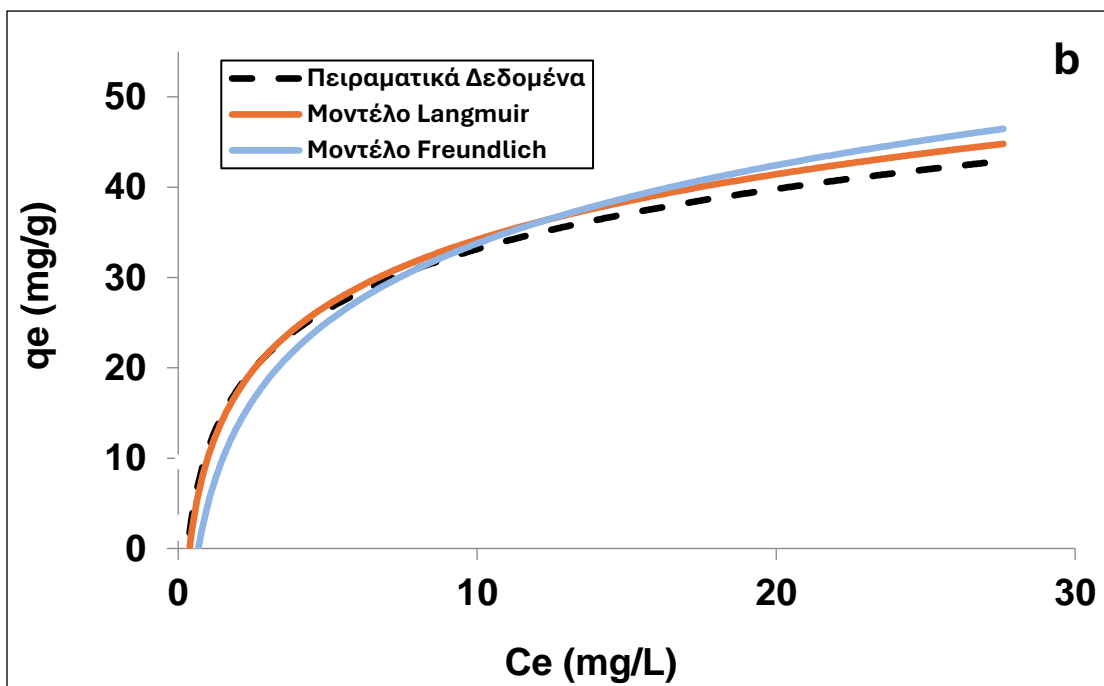
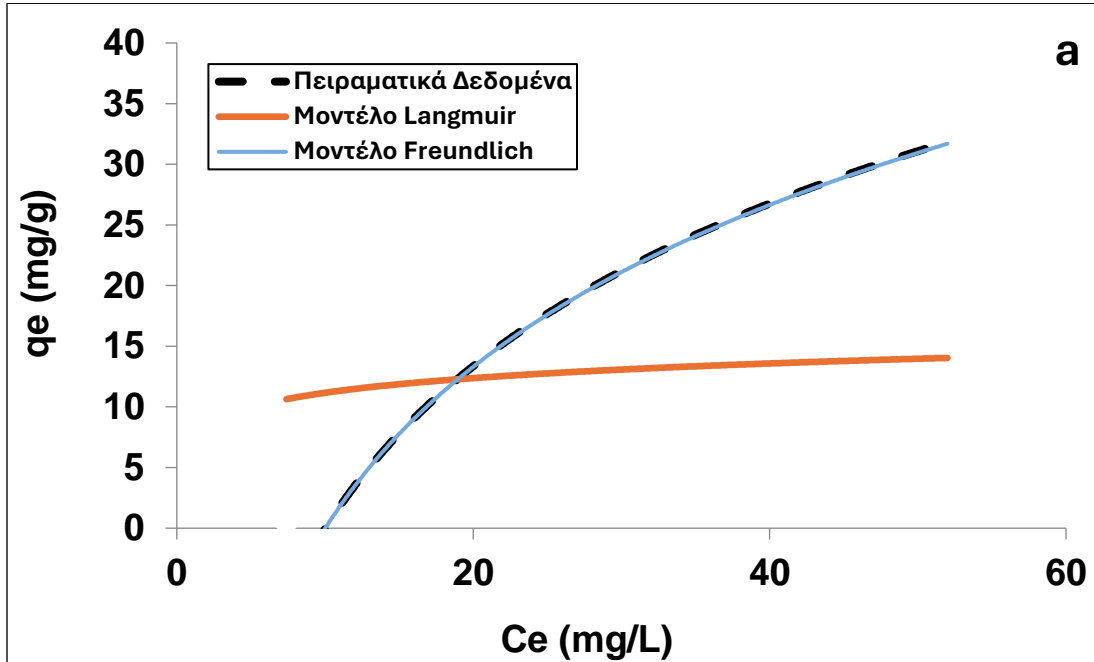
Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων και των μετάλλων στην επιφάνεια του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.10**. Παρατηρείται πως η χωρητικότητα προσρόφησης (Q) αυξάνεται στα 2g/L συγκριτικά με τα 4g/L κάτι που επιβεβαιώνεται και από άλλες έρευνες [103,104,105,106]. Το μοντέλο Freundlich παρουσιάζει στην πλειοψηφία υψηλότερες τιμές R^2 από το μοντέλο Langmuir, το οποίο υποδεικνύει πως η προσρόφηση ήταν πολυστρωματική όπως και πριν την τροποποίηση με δολομίτη, άρα ο μηχανισμός ρόφησης δεν άλλαξε.

Πίνακας 4.10 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με δολομίτη

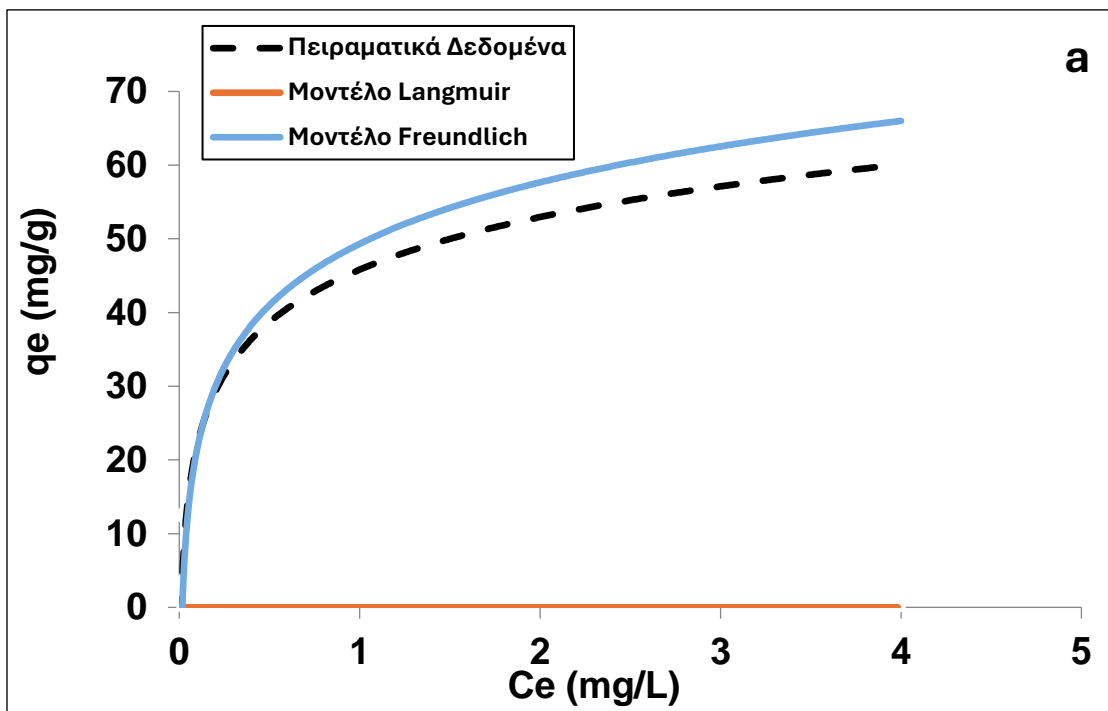
Προσροφητής 4g/L						
	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K (L/g)	1/n	R^2
NH_4^+	14.641	0.331	0.958	0.007	2.150	0.991
PO_4^{3-}	62.500	0.001	0.924	36.074	0.477	0.908
Sr^{2+}	26.041	0.053	0.927	0.409	1.495	0.985
As^{5+}	103.092	0.002	0.308	4.741	0.678	0.953

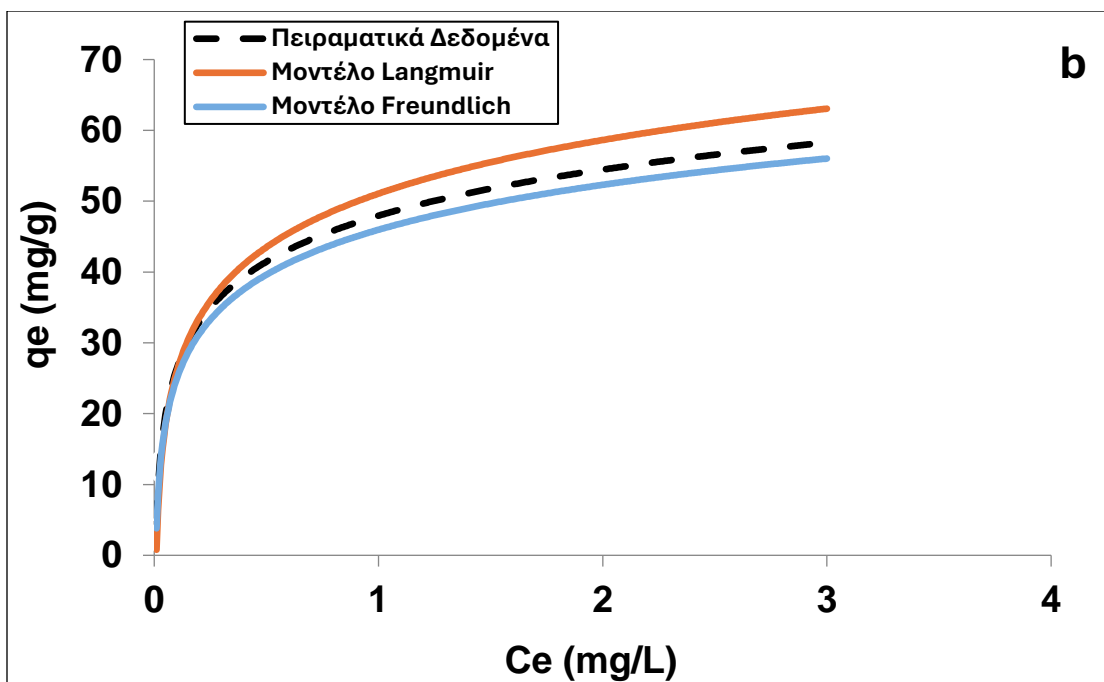
Προσροφητής 2g/L						
NH_4^+	64.516	0.100	0.836	6.955	0.592	0.879
PO_4^{3-}	75.187	2.078	0.876	39.201	0.428	0.810
Sr^{2+}	38.314	0.029	0.743	0.542	1.415	0.992
As^{5+}	66.225	0.001	0.869	12.563	0.363	0.983

Το μοντέλο του Langmuir και στα τροποποιημένα με δολομίτη δείγματα με βάση τα **Σχήματα 4.12-15** αποκλίνει από αυτό του Freundlich σταθερά, κάτι που φαίνεται και στην τιμή των συντελεστών συσχέτισης (R^2), η οποία είναι χαμηλότερη με εξαίρεση τον συντελεστή συσχέτισης του PO_4^{3-} . Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική κυρίως και με βάση τα παραπάνω το μοντέλο Freundlich στηρίζεται στην παραδοχή αυτή και προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των δειγμάτων (q_e) ήταν στα 45.5 mg/g από 4g/L τροποποιημένου με δολομίτη βιοεξανθρακώματος και στα 51.6 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το NH_4^+ , στα 74 mg/g από 4g/L τροποποιημένου με δολομίτη βιοεξανθρακώματος και στα 74.3 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το PO_4^{3-} , στα 68.3 mg/g από 4g/L τροποποιημένου με δολομίτη βιοεξανθρακώματος και στα 67.4 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το Sr^{2+} και στα 66.3 mg/g από 4g/L τροποποιημένου με δολομίτη βιοεξανθρακώματος και στα 62.4 mg/g από 2g/L βιοεξανθρακώματος για το As^{5+} .

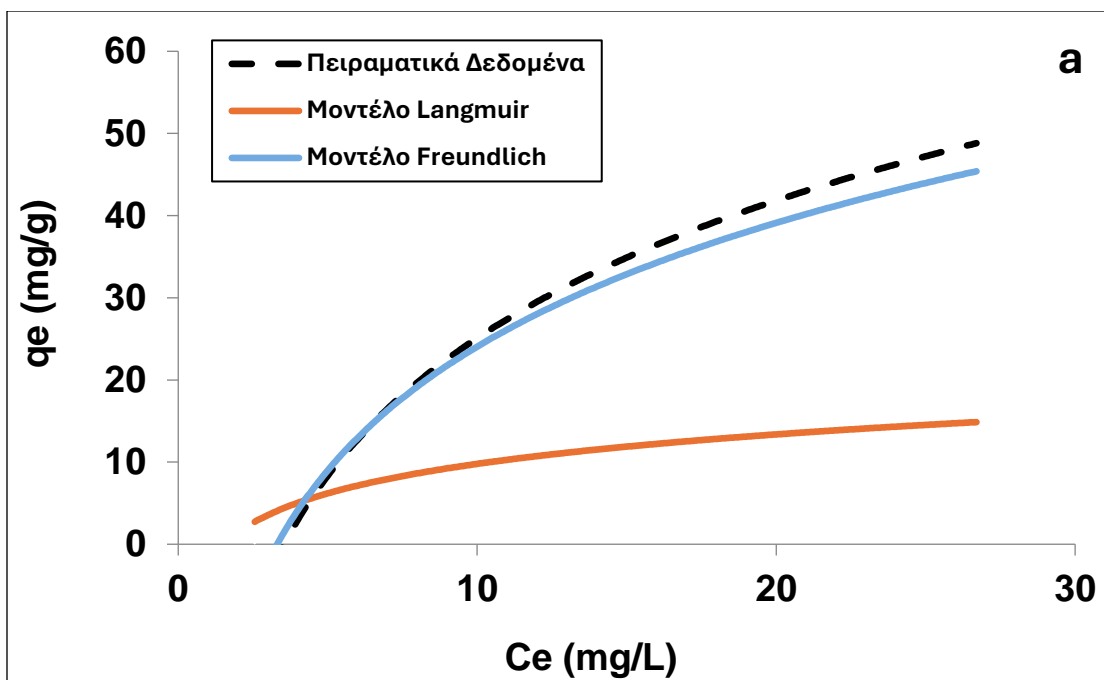


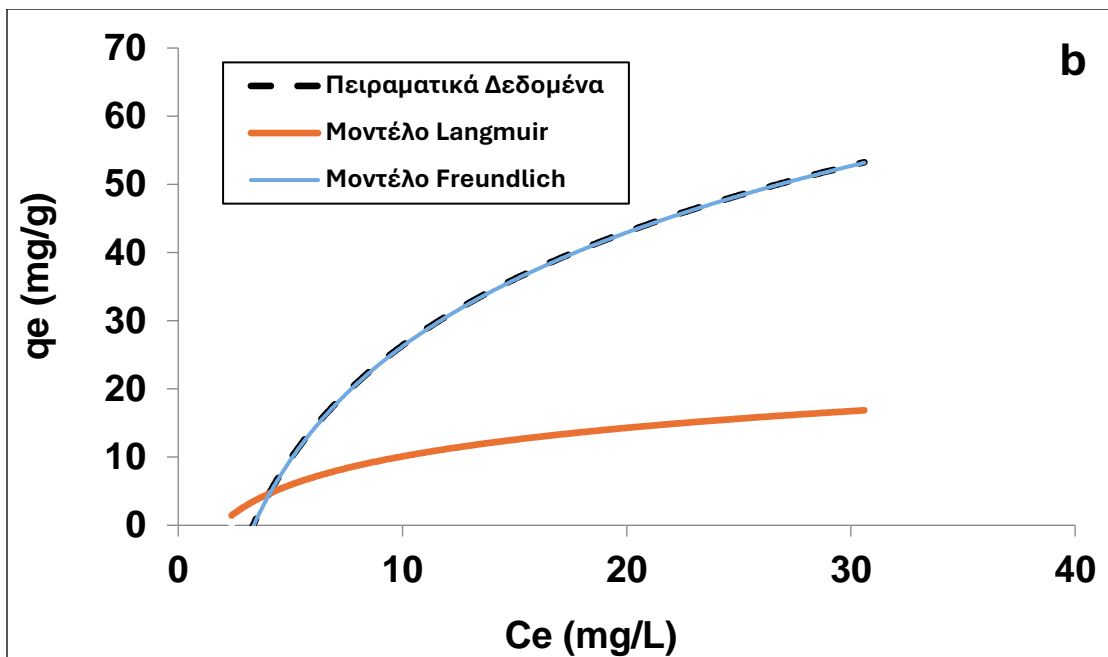
Σχήμα 4.12 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ , από το βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με δολομίτη, (a) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή



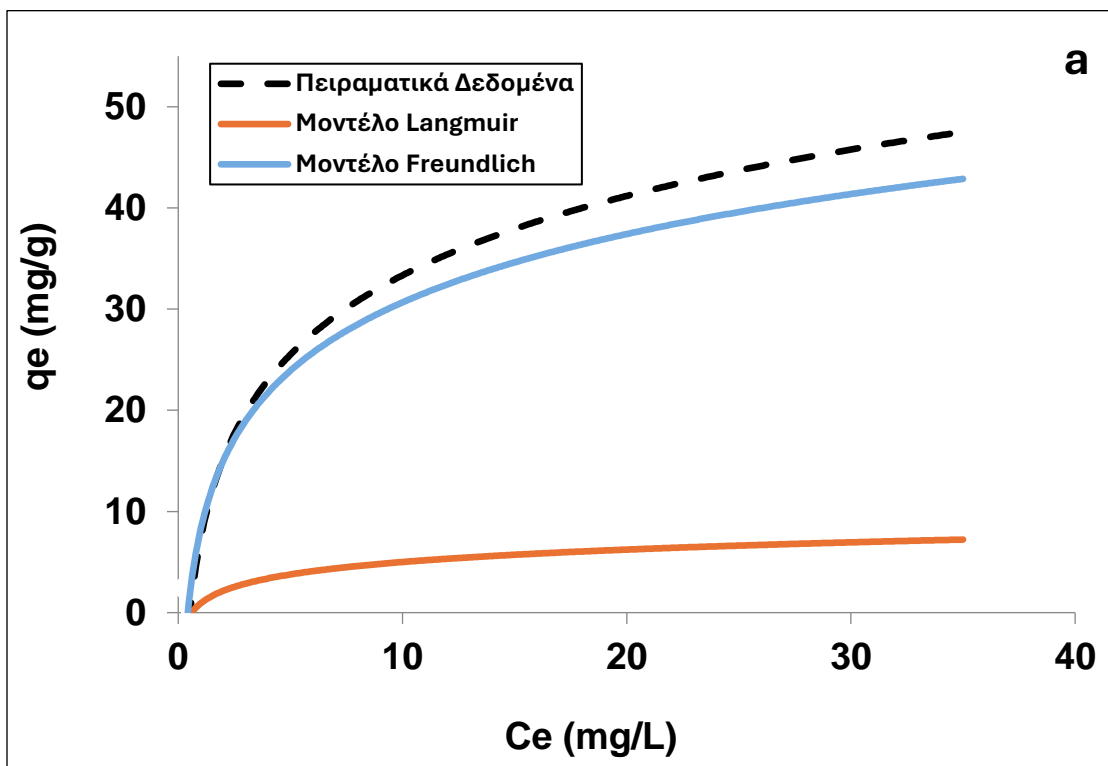


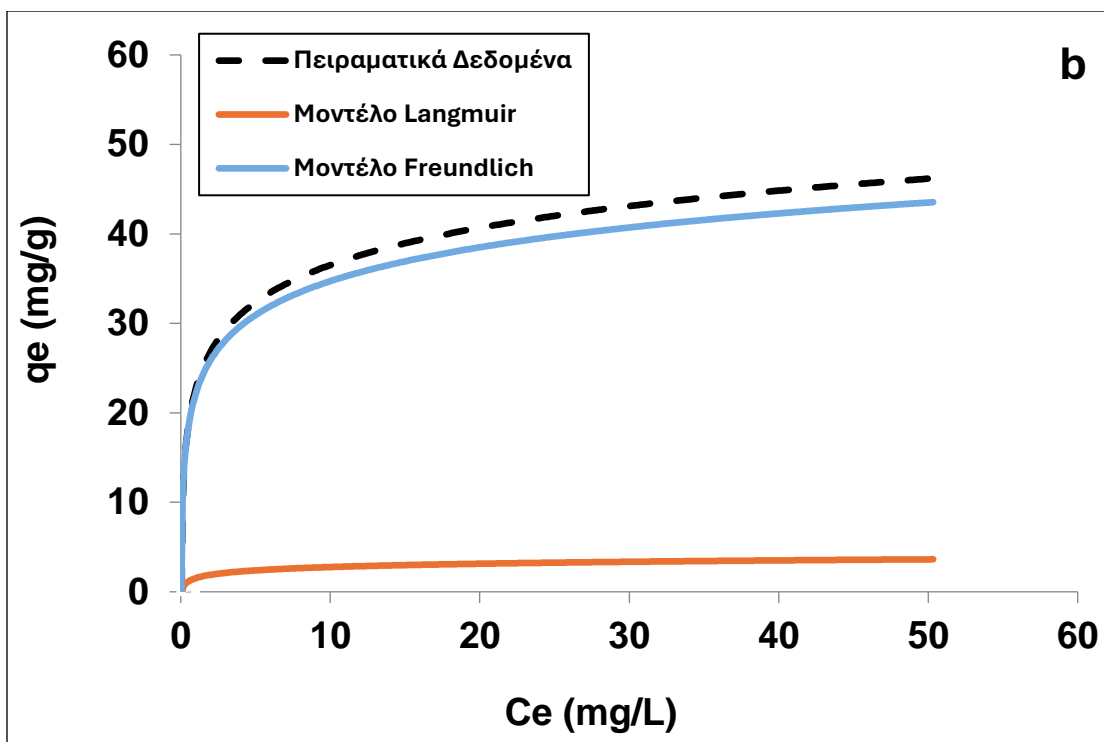
Σχήμα 4.13 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-} , από το βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με δολομίτη, (a) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή





Σχήμα 4.14 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση Sr^{2+} , από το βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με δολομίτη, (α) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή





Σχήμα 4.15 Ισόθερμα μοντέλα για την ταυτόχρονη προσρόφηση As^{5+} , από το βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με δολομίτη, (a) : για 4g/L προσροφητή και (b) για 2g/L προσροφητή

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

- Η ενεργοποίηση των κελυφών αμυγδάλου με ατμό σε θερμοκρασία 700 °C παρήγαγε βιοεξανθράκωμα με μεγάλη ειδική επιφάνεια, εμπλουτισμένο σε άνθρακα και μειωμένα ποσοστά υδρογόνου και οξυγόνου.
- Το κινητικό πείραμα προσδιόρισε το χρόνο ισορροπίας του μη τροποποιημένου βιοεξανθράκωματος ενεργοποιημένου με ατμό σε 1h για προσρόφηση NH_4^+ και 12h για προσρόφηση PO_4^{3-} , με μέγιστο ποσοστό προσρόφησης 47.2% στα 30min για το NH_4^+ και 36% στις 12h για τα PO_4^{3-} .
- Το κινητικό πείραμα προσδιόρισε το χρόνο ισορροπίας του μη τροποποιημένου βιοεξανθράκωματος ενεργοποιημένου με ατμό σε 3h για προσρόφηση Sr^{2+} και 24h για προσρόφηση As^{5+} , με μέγιστο ποσοστό προσρόφησης 99.1% στις 2h για το Sr και 49.4% στις 24h για το As.

- Στην ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων του μη τροποποιημένου δείγματος, το μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ήταν του Freundlich. Οι βέλτιστες ικανότητες προσρόφησης επιτεύχθηκαν για δοσολογία προσροφητή 2g/L και ήταν 62.9 mg/g για το As^{5+} , 121 mg/g για το PO_4^{3-} , 45.4 mg/g για το NH_4^+ και 64.2 mg/g για το Sr^{2+} . Κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση των ιόντων τα ποσοστά προσρόφησης αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με την προσρόφηση κάθε ιόντος χωριστά, με εξαίρεση το ποσοστό του As.
- Στην ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων του τροποποιημένου με δολομίτη βιοεξανθρακώματος, το μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση ήταν του Freundlich, με δοσολογία προσροφητή 2g/L. Στο τροποποιημένο με δολομίτη δείγμα η ικανότητα προσρόφησης των βαρέων μετάλλων Sr και As, καθώς και του NH_4^+ , βελτιώθηκε σε μικρό ποσοστό με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 67.4 mg/g για το Sr^{2+} , 62.4 mg/g για το As^{5+} και 51.6 mg/g για το NH_4^+ . Τέλος, το μοντέλο του Langmuir προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για το PO_4^{3-} , με δοσολογία προσροφητή 2g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 74.3mg/g.
- Πιθανοί μηχανισμοί ρόφησης των PO_4^{3-} , NH_4^+ , Sr και As κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση, ήταν η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, η ανταλλαγή ιόντων και ο συντονισμός των π- ηλεκτρονίων των μετάλλων και των ιόντων με π-αρωματικά ηλεκτρόνια του προσροφητή, όπως διαπιστώθηκε και μέσω του φάσματος FTIR.

Βιβλιογραφία

1. Βάμβουκα Δ., 2009. Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
2. FAO. 2021. The State of Food and Agriculture 2021. Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Rome, FAO, Book, pages 150-160 <https://doi.org/10.4060/cb4476en>
3. US Environmental Protection Agency, Year in Review, 2020. Advancing Biotechnology in Agriculture. U.S, EPA.gov, 14 Jan , pages 65-66 , ISBN 978-92-79-76676-3 available via https://www.epa.gov/sites/default/files/202101/documents/hq_2020_year_in_review.pdf
4. EEA (European Environment Agency). 2019. Waste generation - outlook for the European Union, pages 2-4 Retrieved from https://knowledge4policy.ec.europa.eu/bioeconomy/topic/agricultural-biomass_en

5. Vasiliki P. Aravani, Hangyu Sun, Ziyi Yang, Guangqing Liu, Wen Wang, George Anagnostopoulos, George Syriopoulos, Nikolaos D. Charisiou, Maria A. Goula, Michael Kornaros, Vagelis G. Papadakis, 2022, Agricultural and livestock sector's residues in Greece & China: Comparative qualitative and quantitative characterization for assessing their potential for biogas production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 154, 111821, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111821>.
6. Bakker, Robert. 2013. Availability of lignocellulosic feedstocks for lactic acid production - Feedstock availability, lactic acid production potential and selection criteria.
7. Pardeep Kumar Sadh, Prince Chawla, Suresh Kumar, Anamika Das, Ravinder Kumar, Aarti Bains, Kandi Sridhar, Joginder Singh Duhan, Minaxi Sharma, 2023, Recovery of agricultural waste biomass: A path for circular bioeconomy, *Science of The Total Environment*, Volume 870, 161904, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161904>.
8. Chandel, A. K., Garlapati, V. K., Jeevan Kumar, S. P., Hans, M., & Singh, A. K. 2018. The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization. *Bioresource technology*, 264, 370-381.
9. Kaliyan, N. and Morey, R.V. 2009 Factors Affecting Strength and Durability of Densified Biomass Products. *Biomass and bioenergy*, 33, 337-359.
10. Combustion properties of biomass, B.M Jenkins, L.L Baxter, T.R Miles Jr., T.R Miles, 1998, *Fuel Processing Technology*, Volume 54, Issues 1–3, March
11. Demirbas, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and management*, 42(11), 1357-1378.
12. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. 2005. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
13. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. 2008. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>
14. Bridgwater, A. V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048
15. Saha, B. C. 2003. Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 30(5), 279-291. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>
16. Erwei Leng, Yilin Guo, Jingwei Chen, Shuai Liu, Jiaqiang E, Yuan Xue. 2022, A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass, *Fuel*, Volume 309, 122102, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122102>.
17. Jialong Zhu, He Yang, Haoquan Hu, Yang Zhou, Jiangang Li, Lijun Jin, Novel, 2020, insight into pyrolysis behaviors of lignin using in-situ pyrolysis-double ionization time-of-flight mass spectrometry combined with electron paramagnetic resonance spectroscopy, *Bioresource Technology*, Volume 312, 2020, 123555, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123555>.

18. Vázquez G., Otero, M., Mariscal, R., & Granados, M. L. 2021. Lignin depolymerization: A review of its upgrading technologies and its integration in the lignocellulosic biorefineries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 141, 110795.
19. Demirbas, A. 2005. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(2), 171-192.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>
20. Baxter, L. L. 2005. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*, 84(10), 1295-1302.
21. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
22. Pardeep Kumar Sadh, Prince Chawla, Suresh Kumar, Anamika Das, Ravinder Kumar, Aarti Bains, Kandi Sridhar, Joginder Singh Duhan, Minaxi Sharma, 2023, Recovery of agricultural waste biomass: A path for circular bioeconomy, *Science of The Total Environment*, Volume 870, 161904, ISSN 0048-9697,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161904.F>
23. Γραμμέλης Π., 2003., Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα
24. Αγραφιώτη Ε., 2014., Παραγωγή εξανθρακώματος από βιομάζα για περιβαλλοντικές εφαρμογές, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
25. van Loo S., Koppejan J., 2002, *Handbook of biomass combustion and co-firing*, IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede, p.215.
26. Jala s., Goyal D., 2006, Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review, *Bioresource Technology* 97, p. 1136.
27. Pels J.R., de Nie D.S., Kiel J.H.A., 2005, Utilization of ashes from biomass combustion and gasification, *Proceedings of the 14th European Biomass Conference*, Paris, p.1038.
28. Qiang, An, Yue Miao, Bin Zhao, Zheng Li, 2020, An alkali modified biochar for enhancing Mn²⁺ adsorption: Performance and chemical mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, vol 248, pp. 122-895, Journal Elsevier.
29. Farah Amalina, Abdul Syukor Abd Razak, Santhana Krishnan, A.W. Zularisam, Mohd Nasrullah, 2022, A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review, *Cleaner Materials*, Volume 3, 100045, ISSN 2772-3976,
<https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>.
30. Gale, Mark, Nguyen, Tu, Moreno, Marissa, Gilliard-AbdulAziz, Kandis Leslie, 2021 , *Physiochemical Properties of Biochar and Activated Carbon from Biomass Residue: Influence of Process Conditions to Adsorbent Properties*, American Chemical Society , <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00530>
31. P.R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, Sunita Varjani, A. Saravanan, 2020, A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for

- circular bioeconomy, *Biotechnology Reports*, Volume 28 ,e00570, ISSN 2215-017X, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
32. Jamshaid Rashid, Fakhra Tehreem, Adeela Rehman, Rajeev Kumar, 2019, Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue, *Science of The Total Environment*, Volume 671, Pages 369-376, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.363>
 33. Wei Xiang, Xueyang Zhang, Jianjun Chen, Weixin Zou, Feng He, Xin Hu, Daniel C.W. Tsang, Yong Sik Ok, Bin Gao, 2020, Biochar technology in wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere*, Volume 252, 126539, ISSN 0045 6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>
 34. Masud Hassan, Yanju Liu, Ravi Naidu, Sanjai J. Parikh, Jianhua Du, Fangjie Qi, Ian R. Willett, 2020, Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis, *Science of The Total Environment*, Volume 744, 140714, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140714>
 35. Gabriel Sigmund, Thorsten Hüffer, Thilo Hofmann, Melanie Kah, 2017 ,Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing temperature, *Science of The Total Environment*, Volume 580, , Pages 770-775, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.023>
 36. Wei Chen, Kaixu Li, Mingwei Xia, Yingquan Chen, Haiping Yang, Zhiquan Chen, Xu Chen, Hanping Chen, 2018, Influence of NH₃ concentration on biomass nitrogen-enriched pyrolysis, *Bioresource Technology*, Volume 263, 2018, Pages 350-357, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.025>
 37. Shakiba Samsami, Maryam Mohamadizani, Mohammad-Hossein Sarrafzadeh, Eldon R. Rene, Meysam Firoozbahr, 2020, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 143, Pages 138-163, ISSN 0957-5820, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
 38. Papurello, Davide & Gandiglio, Marta & Kafashan, & Lanzini, Andrea. 2019. Biogas Purification: A Comparison of Adsorption Performance in D4 Siloxane Removal Between Commercial Activated Carbons and Waste Wood-Derived Char Using Isotherm Equations. *Processes*. 7. 774. 10.3390/pr7100774
 39. Lijian Leng, Qin Xiong, Lihong Yang, Hui Li, Yaoyu Zhou, Weijin Zhang, Shaojian Jiang, Hailong Li, Huajun Huang, 2021 , An overview on engineering the surface area and porosity of biochar, *Science of The Total Environment*, Volume 763, 144204, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>
 40. Chenrayan Senthil, Chang Woo Lee, 2021, Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 137, 110464, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110464>
 41. Lehmann, J., & Joseph, S. 2015. Biochar for environmental management: science, technology and implementation, Routledge, <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
 42. Zhou, Runjuan & Ming, Zhang & Li, Jiyuan & Zhao, Wei. 2020. Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb²⁺ removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8. 104198. 10.1016/j.jece.2020.104198.

43. Waqas, Muhammad & Aburizaiza, Asad & Miandad, Rashid & Rehan, Mohammad & Barakat, Mohamed & Nizami, Dr. Abdul-Sattar. 2018. Development of Biochar as Fuel and Catalyst in Energy Recovery Technologies. *Journal of Cleaner Production*. 188. 477-488. 10.1016/j.jclepro.2018.04.017.
44. Qian, Cheng & Li, Qingbo & Zhang, Zezhong & Wang, Xiaofeng & Hu, Jiaochan & Cao, Wenjun. 2020. Prediction of higher heating values of biochar from proximate and ultimate analysis. *Fuel*. 265. 116925. 10.1016/j.fuel.2019.116925. Jeffery, Simon & Verheijen, Frank & Velde, Marijn & Bastos, Ana. 2011. A Quantitative Review of the Effects of Biochar Application to Soils on Crop Productivity Using Meta-Analysis. *Agriculture Ecosystems & Environment - AGR ECOSYST ENVIRON*. 144. 175-187. 10.1016/j.agee.2011.08.015.
45. Qambrani, Naveed & Rahman, Md & Won, Seunggun & Shim, Soomin & Ra, Changsix. 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 79. 255-273. 10.1016/j.rser.2017.05.057.
46. Brassard P, Godbout S, Raghavan V. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *J Environ Manage*. 2016 Oct 1;181:484-497. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.06.063. Epub 2016 Aug 5. PMID: 27420171.
47. Cara A. Augustenborg, Simone Hepp, Claudia Kammann, David Hagan, Olaf Schmidt, Christoph Müller, 2012, Biochar and Earthworm Effects on Soil Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Emissions, *Journal of Environmental Quality* , Special Section: Environmental Benefit of Biochar <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0119>
48. Evita Agrafioti , Dimitrios Kalderis , Evan Diamadopoulos, 2014, Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions, *Journal of Environmental Management*, vol 146, pp. 444-450, Journal Elsevier.
49. Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
50. Rocha Oliveira, Fernanda & Patel, Anil & Jaisi, Deb & Adhikari, Sushil & Lu, Hui & Khanal, Samir. 2017. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*. 246. 10.1016/j.biortech.2017.08.122.
51. Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci*. 193–194, 24–34.
52. Qiannan Li, Weiyu Liang, Fang Liu, Gehiou Wang, Jiang Wan, Wei Zhang, Cheng Peng, 2022 , Simultaneous immobilization of arsenic, lead and cadmium by magnesium – aluminum modified biochar in mining soil, *Journal of Environmental Management* ,Journal Elsevier.
53. Β. Γκέκας, Ν.Φραντζεσκάκη, Ε.Κατσιβελα., 2005, Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών επικίνδυνων αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
54. Carolin, Femina & Kumar, P. & Anbalagan, Saravanan & Joshiba, Janet & Naushad, Mu. 2017. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5. 10.1016/j.jece.2017.05.029.

55. Khulbe, K.C.; Matsuura, 2018, T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Appl. Water Sci*, 8, 19, doi:10.1007/s13201-018-0661-6
56. G.J.F. Cruz, D. Mondial, J. Rimaycuna, K. Soukup, M.M Gomez, J.L. Solis, J. Lang, 2020 ,Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 8, pp. 103-800, Journal Elsevier.
57. Hongmeli Jin, Sergio Capareda, Zhizhou Chang, Jun Gao, Yueding Xu, Jianying Zhang, 2014, Biochar pyrolyticall: Adsorption property and its improvement with KOH, *Bioresource Technology*, vol 169, pp. 622-629, Journal Elsevier
58. Hongmei Jin, Sergio Capareda, Zhizhou Chang, Jun Gao, Yueding Xu, Jianying Zhang, Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH, *Bioresource Technology*, Journal Elsevier
59. Ming Zhang, Bin Gao, Sima Varnoosfaderani, Arthur Hebard, Ying Yao, Mandu Inyang, Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresource Technology*, Journal Elsevier.
60. Cui, X.Q., Hao, H.L., He, Z.L., Stoffella, P.J., Yang, X.E., 2016. Pyrolysis of wetland biomass waste: Potential for carbon sequestration and water remediation. *J. Environ. Manage.* 173, 95–104.
61. Jung, K.W., Hwang, M.J., Ahn, K.H., Ok, Y.S., 2015. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (10), 3363–3372.
62. Q. Yin, M. Liu, H. Ren, 2019 Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water, *J. Environ. Manage.* 249 , 109410.
63. Puari, Aninda & Rusnam, & Yanti, Risma. 2023. Removal of Ammonium by Biochar Derived from Exhausted Coffee Husk (ECH) at Different Carbonisation Parameter. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 1182. 012037. 10.1088/1755-1315/1182/1/012037.
64. Munar, David & Varón Cárdenas, Darlis & Ramirez, Nidia & García Nuñez, Jesús. 2021. Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions. *Results in Chemistry*. 3. 100119. 10.1016/j.rechem.2021.100119.
65. Xu, Huajie & Wang, Bing & Zhao, Ruohan & Wang, Xiangui & Pan, Changbin & Jiang, Yuting & Zhang, Xueyang & Ge, Banggui. 2022. Adsorption behavior and performance of ammonium onto sorghum straw biochar from water. *Scientific Reports*. 12. 5358. 10.1038/s41598-022-08591-5.
66. Jing Li, Bing Li, Haiming Huang, Xiaomei Lv, Ning Zhao, Guojun Guo, Dingding Zhang, 2019 , Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. *Science of the Total Environment* 687 460–469 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.400>

67. M.A. Hossain, H.H. Ngo, W.S. Guo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, S. Vigneswaran, T.V. Nguyen, 2014, Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multimetal solutions, *Bioresource Technology*, vol 160, pp. 79-88 ,Journal Elsevier.
68. Xiong, S., Sarmah, A., Padhye, L., 2020. Acidic surface functional groups control chemisorptions of ammonium onto carbon materials in aqueous media. *Sci. Tot. Environ.* 698, 134193.
69. Guanjing Cai, Zhi-long Ye, 2022, Concentration-dependent adsorption behaviors and mechanisms for ammonium and phosphate removal by optimized Mg-impregnated biochar, *Journal of Cleaner Production*, Volume 349, 131453, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131453>.
70. Huan Xi, Xiaojuan Zhang, Ai Hua Zhang, Feng Guo, Yan Yang, Zhiyong Lu, Guobing Ying, Jianfeng Zhang, 2022, Concurrent removal of phosphate and ammonium from wastewater for utilization using Mg-doped biochar/bentonite composite beads, *Separation and Purification Technology*, Volume 285, 120399, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120399>.
71. Min Jiang, Yi Yang, Tingzhou Lei, Zhaolian Ye, Shouqiang Huang, Xiaofei Fu, Peng Liu, Hui Li, 2022, Removal of phosphate by a novel activated sewage sludge biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism studies, *Applications in Energy and Combustion Science*, Volume 9, 100056, ISSN 2666-352X, <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100056>.
72. Qiannan Li, Weiyu Liang, Fang Liu, Gehiou Wang, Jiang Wan, Wei Zhang, Cheng Peng, , Simultaneous immobilization of arsenic, lead and cadmium by magnesium – aluminum modified biochar in mining soil, *Journal of Environmental Management* ,Journal Elsevier.
73. Q. Yin, M. Liu, H. Ren, 2019, Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water, *J. Environ. Manage.* 249, 109410.
74. . Rahman, Z. and Singh, V.P., 2019. The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental monitoring and assessment*, 191, pp.1-21.
75. Ng Jack C. 2005, Environmental Contamination of Arsenic and its Toxicological Impact on Humans. *Environmental Chemistry* 2, 146-160. <https://doi.org/10.1071/EN05062>
76. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
77. Chung, J.Y., Yu, S.D. and Hong, Y.S., 2014. Environmental source of arsenic exposure. *Journal of preventive medicine and public health*, 47(5), p.253.
78. Shayne C. Gad, Strontium, Editor(s): Philip Wexler, *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*, Elsevier, 2005, Pages 102-103, ISBN 9780123694003, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00903-0>.
79. Sharma, Susmita. (2020). Uptake, Transport, and Remediation of Strontium. [10.1007/978-3-030-15314-4_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_6).
80. Liping Zhang, Wenqi Li, Haisheng Cao, Die Hu, Xiang Chen, Ying Guan, Jun Tang, Hui Gao, 2019, Ultra-efficient sorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions by light biochar derived from *Medulla tetrapanacis*, *Bioresource Technology*, vol 291, Journal Elsevier.

81. Sabolc Pap, Veselin Bezanovic, Jelena Radonic , Anica Babic, Sanja Saric, Dragan Adamovic, Maja Turk Sekulic, 2018, Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste biomass for the removal of chromium and lead, *Journal of Molecular Liquids*, vol 268, pp.315-325, Journal Elsevier.
82. Khalil, A., Sergeevich, S.N., Borisova, V., 2018. Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (5–6), 1–16.
83. Vamvuka, D. & Loupasis, E. & Chamilaki, E. & Sdoukou, E.. (2023). Adsorption of ammonium from wastewaters by an almond kernel derived biochar modified by potassium hydroxide or dolomite and activated by steam. *Environmental Advances*. 15. 100465. 10.1016/j.envadv.2023.100465.
84. Liu X, Li Z, Zhang Y, Feng R, Mahmood IB. Characterization of human manure-derived biochar and energy-balance analysis of slow pyrolysis process. *Waste Manag.* 2014 Sep;34(9):1619-26. doi: 10.1016/j.wasman.2014.05.027. Epub 2014 Jun 21. PMID: 24961565.
85. Abd Wahid Samsuri, Fardin Sadegh-Zadeh, Bahi Jalili She-Bardan, Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering* ,Journal Elsevier
86. Rambabu, N., Rao, B., Surisetty, V., Das, U., Dalai, A., 2015. Production, characterization and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications. *Indust. Crops Prod.* 65, 572-581.
87. Vamvuka, D. & Stergiou, K. & Sdoukou, E. & Stratakis, Antonios. 2024. Magnesium or bentonite modified almond kernel biochar for phosphate adsorption from contaminated water solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 12. 111907. 10.1016/j.jece.2024.111907.
88. Γιδάρáκος Ε. 2006, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
89. Xi, H., Zhang, X., Zhang, A.H., Guo, F., Yang, Y., Lu, Z. et al., 2022. Concurrent removal of phosphate and ammonium from wastewater for utilization using Mg-doped biochar/bentonite composite beads. *Separat. Purific. Technol.* 285, 120399.
90. Xiong, S., Sarmah, A., Padhye, L., 2020. Acidic surface functional groups control chemisorptions of ammonium onto carbon materials in aqueous media. *Sci. Tot. Environ.* 698, 134193.
91. Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Li, W., Xu, X., Zhong, Q., 2011. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controled release agent prepared from wheat straw. *Chem. Eng. J.* 171, 1209-1217.
92. Feng, Q., Chen, M., Wu, P., Zhang, X., Wang, S., Yu, Z., Wang, B., 2022. Simultaneous reclaiming phosphate and ammonium from aqueous solutions by calcium alginate-biochar composite: Sorption performance and governing mechanisms. *Chem. Eng. J.* 429, 132166.
93. Yin, Q., Wang, R., Zhao, Z., 2018. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate and phosphate from eutrophic water. *J. Cleaner Prod.* 176, 230-240.
94. Jing Li, Bing Li, Haiming Huang, Xiaomei Lv, Ning Zhao, Guojun Guo, Dingding Zhang, 2019, Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar

- derived from urban dewatered sewage sludge. *Science of the Total Environment* 687 460–469.
95. Jang, J., Miran, W., Divine, S.D., Nawaz, M., Shahzad, A., Woo, S.H., Lee, D.S., 2018. Rice straw-based biochar beads for the removal of radioactive strontium from aqueous solution. *Sci. Tot. Environ.* 615, 698-707.
 96. Trazzi, Paulo & Vashishtha, Mayank & Najser, Jan & Schmalenberger, Achim & Kumar, Vasanth & Leahy, James & Kwapinski, Witold. 2024. Adsorption of Ammonium, Nitrate, and Phosphate on Hydrochars and Biochars. *Applied Sciences*. 14. 2280. 10.3390/app14062280.
 97. Wang, Chuanjin & Liu, Xinlong & Yang, Tianhang & Sridhar, Deepak & Algadi, Hassan & Xu, Ben & El-Bahy, Zeinhom & Li, Handong & Ma, Yong & Li, Tingxi & Guo, Zhanhu. 2023. An overview of metal-organic frameworks and their magnetic composites for the removal of pollutants. *Separation and Purification Technology*. 320. 124144. 10.1016/j.seppur.2023.124144.
 98. Zhengang Liu, Fu-Shen Zhang, Ryo Sasai, 2013 , Management Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass, *Chemical Engineering Journal*, vol 130, pp. 457-462, Journal Elsevier.
 99. Chotpantararat S, Amasvata C. 2020 , Influences of pH on transport of arsenate (As⁵⁺) through different reactive media using column experiments and transport modeling. *Sci Rep.* Feb 26;10(1):3512. doi: 10.1038/s41598-020-59770-1. PMID: 32103033; PMCID: PMC704419
 100. Hyung-Keun Chung, Woon-Hoe Kim, Jeongwon Park, Jinwoo Cho, TaeYoung Jeong, Pyung-Kyu Park, Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Journal Elsevier.
 101. Huan Xi, Xiaojuan Zhang, Ai Hua Zhang, Feng Guo, Yan Yang, Zhiyong Lu, Guobing Ying, Jianfeng Zhang, 2022 Concurrent removal of phosphate and ammonium from wastewater for utilization using Mg-doped biochar/bentonite composite beads, *Separation and Purification Technology*, Volume 285, 120399, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120399>.
 102. Zhang, Peng & Sun, Hongwen & Yu, Li & Sun, Tieheng. 2012. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of hazardous materials*. 244-245C. 217-224. 10.1016/j.jhazmat.2012.11.046.
 103. Zhang, Xiaokai & Wang, Hailong & He, Lizhi & Lu, Kouping & Sarmah, Ajit & Li, Jian-Wu & Bolan, Nanthi & Pei, Jianchuan & Huang, Huagang. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental science and pollution research international*. 20. 10.1007/s11356-013-1659-0.
 104. Chen, Baoliang & Chen, Zaiming & Lv, Shaofang. 2011. A Novel Magnetic Biochar Efficiently Sorbs Organic Pollutants and Phosphate. *Bioresource technology*. 102. 716-23. 10.1016/j.biortech.2010.08.067.
 105. Chen, Xincui & Chen, Guangcun & Chen, Linggui & Chen, Yingxu & Lehmann, Johannes & McBride, Murray & Hay, Anthony. 2011. Adsorption of Copper and Zinc by Biochars Produced from Pyrolysis of Hardwood and Corn Straw in Aqueous Solution. *Bioresource technology*. 102. 8877-84. 10.1016/j.biortech.2011.06.078.
 106. Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Zhang, Z., Liu, S., Lei, S., Xiao, R., 2017. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO

impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. J. Cleaner Prod. 147, 96–107.