



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ταυτόχρονη Προσρόφηση Ιόντων Αμμωνίου και
Φωσφορικών από Υδατικά Διαλύματα, με Χρήση
Τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων. Κινητική και
Ισόθερμες Ρόφησης.

ΤΖΩΡΤΖΑΚΗ ΞΑΝΘΙΠΠΗ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Βάμβουκα-Καλουμένου Δέσποινα

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Πεντάρη Δέσποινα

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Δρ Σφακιωτάκης Στυλιανός

ΕΔΙΠ

Ιούλιος 2025, Χανιά

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και διερεύνηση της χρήσης βιοεξανθρακώματος, παραγόμενου από υπολειμματική βιομάζα, ως προσροφητικό μέσο, για την απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. Για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, κελύφη αμυγδάλου πυρολύθηκαν σε θερμοκρασία 700 °C. Το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιήθηκε με ατμό και τροποποιήθηκε με μπεντονίτη, παιπάλη και δολομίτη, για την βελτίωση των προσροφητικών του ιδιοτήτων. Εξετάστηκε η κινητική της προσρόφησης και τα ισόθερμα μοντέλα Freundlich και Langmuir. Για τον καθορισμό των μηχανισμών δέσμευσης, εφαρμόστηκε η μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Για το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, το μοντέλο που παρουσίασε καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ήταν αυτό του Freundlich, με δόση προσροφητή 2 (g/L) και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα πήρε τιμές, 108 (mg/g) για τα ιόντα NH_4^+ και 94.5 (mg/g) για τα ιόντα PO_4^{3-} . Για τη ταυτόχρονη προσρόφηση των ιόντων από το τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα, για δοσολογία προσροφητή 2 (g/L) οι τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ήταν 90.9 (mg/g) για τα ιόντα NH_4^+ και 120.45 (mg/g) για τα ιόντα PO_4^{3-} . Στη ταυτόχρονη προσρόφηση των ιόντων από τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα, οι τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας για την δόση 2 (g/L) ήταν 116.88 (mg/g) για τα ιόντα NH_4^+ και 149.95 (mg/g) για τα ιόντα PO_4^{3-} . Στη ταυτόχρονη προσρόφηση των ιόντων από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα, για δοσολογία 2 (g/L), η μέγιστη προσροφητική ικανότητα πήρε τιμές 104.5 (mg/g) για τα ιόντα NH_4^+ και 138.6 (mg/g) για τα ιόντα PO_4^{3-} . Κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης, ήταν η συμπλοκοποίηση, η ηλεκτροστατική έλξη και η ανταλλαγή ιόντων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στην προσπάθεια ολοκλήρωσης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και των σπουδών μου, συνέβαλαν πολλοί άνθρωποι. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κα Δέσποινα Βάμβουκα- Καλουμένου, για την ευκαιρία που μου πρόσφερε, την υπομονή και κατανόηση που επέδειξε, καθώς και για την επιστημονική και υλικοτεχνική στήριξη που μου παρείχε.

Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη και την αναπληρώτρια καθηγήτρια Δέσποινα Πεντάρη για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και τις διορθώσεις στο τελικό κείμενο, καθώς και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κα Ελένη Χαμηλάκη, από το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, για τις μετρήσεις ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Τέλος, ένα «μεγάλο» ευχαριστώ στους δικούς μου ανθρώπους, τους γονείς μου Ξένια και Κωνσταντίνο, τα αδέρφια μου, τον σύζυγο μου Ευθύμη, τους φίλους μου και τη κόρη μου Κωνσταντίνα που θα αποτελεί πάντα το μεγαλύτερό μου κίνητρο.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο- ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	3
2.1 Αγροτικά Υπολείμματα	4
2.1.1 Είδη και διαθεσιμότητα	4
2.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες	6
2.1.3 Χρήσεις	9
2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος από Αγροτικά Απόβλητα	10
2.2.1 Μέθοδοι και ιδιότητες προϊόντων	10
2.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος	12
2.3 Απορρύπανση Υδάτων και Εδάφους μέσω Χρήσης Βιοεξανθρακώματος	13
2.3.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από ανόργανους και οργανικούς ρύπους	14
2.3.2 Προσρόφηση αμμωνίου και φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	20
3.1 Προεπεξεργασία και Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος	21
3.1.1 Άλεση και κοσκίνιση	21
3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	22
3.1.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες	24
3.1.4 Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	25
3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος	26
3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού	26
3.3 Μέθοδοι Τροποποίησης Αρχικού Δείγματος	28
3.3.1 Πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό	28
3.3.2 Τροποποίηση με δολομίτη	28
3.3.3 Τροποποίηση με μπεντονίτη	29
3.3.4 Τροποποίηση με παιπάλη	29
3.4 Προσρόφηση Ιόντων Αμμωνίου και Φωσφόρου	29
3.4.1 Κινητική της προσρόφησης	29
3.4.2 Πειράματα ισορροπίας	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	33

4.1 Χημικές Αναλύσεις Αρχικού Δείγματος	34
4.1.1 Προσεγγιστική - στοιχειακή ανάλυση.....	34
4.1.2 Φάσμα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	35
4.2 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Μη- Τροποποιημένο Βιοεξανθράκωμα	36
4.2.1 Κινητική της προσρόφησης	36
4.2.2 Ισορροπία προσρόφησης	38
4.3 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Βιοεξανθράκωμα Τροποποιημένο με Μπεντονίτη	46
4.3.1 Ισορροπία προσρόφησης	46
4.4 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Βιοεξανθράκωμα Τροποποιημένο με Παιπάλη	51
4.4.1 Ισορροπία προσρόφησης	51
4.5 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Βιοεξανθράκωμα Τροποποιημένο με Δολομίτη	57
4.5.1 Ισορροπία προσρόφησης	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	62
Βιβλιογραφία	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο- ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των αγροτικών αποβλήτων αποτελεί ένα διαρκώς αυξανόμενο περιβαλλοντικό ζήτημα, ιδιαίτερα σε περιοχές με έντονη γεωργική δραστηριότητα. Η ανεπαρκής ή ακατάλληλη διαχείρισή τους μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση του εδάφους και της ποιότητας του νερού. Ωστόσο, μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης, είναι δυνατή η μετατροπή αυτών των αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα, ένα υλικό με αυξημένη πορώδη δομή και ικανότητα προσρόφησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το βιοεξανθράκωμα κατάλληλο για εφαρμογές περιβαλλοντικής απορρύπανσης.

Η ρύπανση των υδάτων από ιόντα όπως το αμμώνιο NH_4^+ και τα φωσφορικά

PO_4^{3-} , αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις στον τομέα της διαχείρισης υδάτινων

πόρων. Οι ενώσεις αυτές συνδέονται άμεσα με το φαινόμενο του ευτροφισμού, το οποίο οδηγεί σε υποβάθμιση των οικοσυστημάτων και μπορεί να έχει μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα, αλλά και στη δημόσια υγεία. Η ανάγκη για οικονομικά βιώσιμες και τεχνικά αποδοτικές λύσεις για την απομάκρυνση τέτοιων ρύπων είναι πλέον επιτακτική.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τη χρήση βιοεξανθράκωματος από κελύφη αμυγδάλου ως προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. Το βιοεξανθράκωμα παράχθηκε με πυρόλυση στους 700°C και ενεργοποιήθηκε με ατμό, διαδικασία που στοχεύει στη βελτίωση της ειδικής επιφάνειας και της μικροπορώδους δομής του υλικού. Εκτός από την ενεργοποίηση με ατμό, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση με δολομίτη, μπεντονίτη και παιπάλη, με σκοπό την ενίσχυση των προσροφητικών ιδιοτήτων.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με διαλύματα αμμωνίου και φωσφορικών σε εύρος συγκεντρώσεων από 10 έως 300 ppm, και με δοσολογίες προσροφητικού 2 g/L και 4 g/L, τόσο για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα όσο και για τις τροποποιημένες του εκδοχές. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε με χρήση ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Freundlich, προκειμένου να προσδιοριστεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης και ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ του υλικού και των ιόντων. Παράλληλα, διεξήχθησαν κινητικές μελέτες για την εκτίμηση του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας. Τέλος, με τη βοήθεια φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) επιχειρήθηκε η ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων του υλικού και η κατανόηση του τρόπου δέσμευσης των ρύπων στην επιφάνειά του.

Τα αποτελέσματα της εργασίας στοχεύουν στη συμβολή στην ευρύτερη ερευνητική προσπάθεια για την αξιοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων, αναδεικνύοντας το βιοεξανθράκωμα ως μια εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον λύση για εφαρμογές καθαρισμού υδάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Αγροτικά Υπολείμματα

2.1.1 Είδη και διαθεσιμότητα

Ως βιομάζα ορίζεται το οργανικό και βιοαποδομήσιμο κλάσμα που προέρχεται από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Εμπεριέχεται σε γεωργικά υπολείμματα, υπολείμματα από τη δασοκομία και συναφείς βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και των υδατοκαλλιεργειών, καθώς και στα βιοαποικοδομήσιμα κλάσματα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων [1].

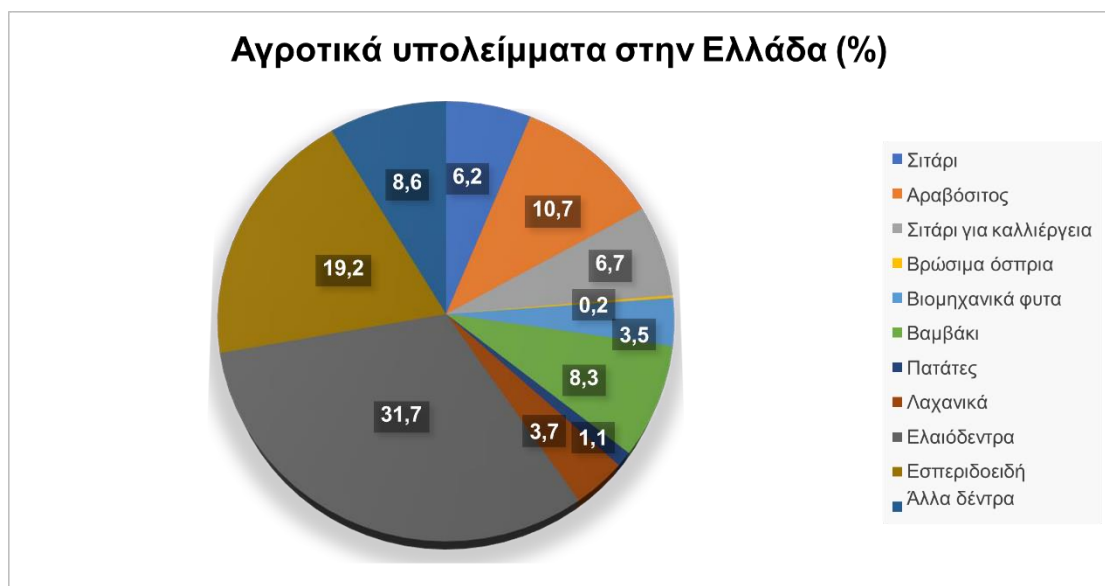
Μία μεγάλη κατηγορία μορφής βιομάζας είναι η υπολειμματική. Περιλαμβάνει υλικά που προέρχονται από παρθένα βιομάζα, τα οποία περιέχουν ενέργεια και είναι απορριπτέα. Αυτός ο τύπος βιομάζας παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει τα αγροτικά και δασικά υπολείμματα, καθώς και τα βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα.

Ως αγροτικά υπολείμματα φυτικής προέλευσης ορίζονται τα τμήματα των φυτών τα οποία παραμένουν στους αγροτικές εκτάσεις μετά τη συγκομιδή καθώς και αυτά που δημιουργούνται στις μονάδες επεξεργασίας και συσκευασίας της σοδειάς. Αποτελούνται κυρίως από δημητριακά (ρύζι, αραβόσιτος, βαμβάκι, κ.ά.), ενώ συμπεριλαμβάνονται και τα υπολείμματα της κλάδευσης πολυετών δέντρων (ελιά, πορτοκαλιά, άμπελος, κ.ά.). Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν και τα υπολείμματα κτηνοτροφικών μονάδων. Στην Ελλάδα, οι μεγαλύτερες ποσότητες ζωικών αποβλήτων παράγονται από την εκτροφή πουλερικών, χοίρων και βοοειδών.

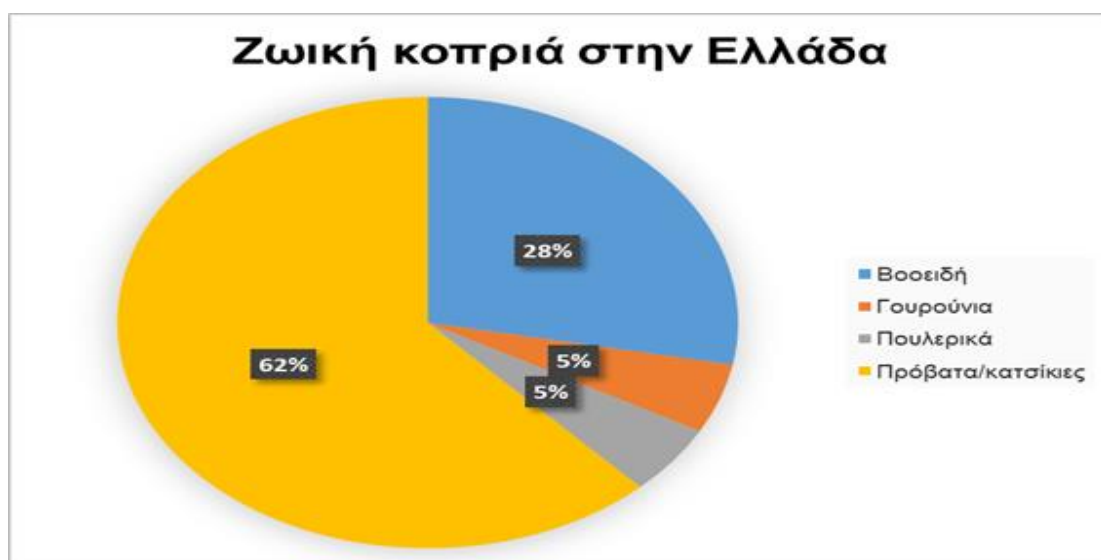
Παγκοσμίως, ο καταμερισμός της αγροτικής βιομάζας ποικίλλει ανά τις ηπείρους. Η Ασία καθίσταται η πρώτη ήπειρος σε παραγωγή αγροτικών αποβλήτων παγκοσμίως. Βάσει έκθεσης του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας [2], παράγει περισσότερους από 2 δισεκατομμύρια τόνους ανά έτος, εσωκλείοντας τα υπολείμματα της συγκομιδής και της επεξεργασίας της σοδειάς καθώς και της κτηνοτροφίας. Η ετήσια παραγωγή στην Ευρώπη υπολογίζεται περίπου στους 956 εκατομμύρια τόνους, με την πρωτογενή παραγωγή προϊόντων να αποτελεί το 54% (κυρίως δημητριακά) και τα υπολείμματα το 46% [3]. Οι χώρες της Ε.Ε. που συμβάλλουν περισσότερο στην παραγωγή και την εκμετάλλευση της αγροτικής βιομάζας είναι η Σουηδία, η Γερμανία και η Δανία. Σύμφωνα με την ανασκόπηση του έτους 2020 της Αμερικανικής Υπηρεσίας του Περιβάλλοντος [4], η παραγωγή της αγροτικής βιομάζας στη χώρα, ξεπέρασε τους 500 εκατομμύρια τόνους, με το σιτάρι, τη

σόγια και το καλαμπόκι να αποτελούν τους κυριότερους παράγοντες της συνολικής παραγωγής.

Στην Ελλάδα, οι καλλιεργούμενες εκτάσεις υπολογίζονται στα 32 εκατομμύρια στρέμματα και η παραγωγή αγροτικών αποβλήτων ανά έτος ανέρχεται στους 2.3 εκατομμύρια τόνους από καλλιέργειες, με τα ελαιόδεντρα να αποτελούν τον σημαντικότερο συντελεστή με ποσοστό 31.7%, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1. Τα υπολείμματα ζωικής προέλευσης υπολογίζονται στους 1,5 εκατομμύρια τόνους, με το 62% της ζωικής κοπριάς να προέρχεται από πρόβατα και κατσίκες όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Οι κυριότερες ποσότητες αγροτικών αποβλήτων εμφανίζονται στην Θεσσαλία, την Πελοπόννησο, την Μακεδονία και την Κρήτη.



Εικόνα 2.1: Παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων (%) ανά έτος [5].



Εικόνα 2.2: Παραγωγή υπολειμμάτων ζωικής προέλευσης (%) ανά έτος [5].

Ενώ οι χώρες της Ε.Ε. στην πλειοψηφία τους ταξινομούν την ενέργεια μέσω βιομάζας ως κύρια πηγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, στην Ελλάδα απορρίπτεται στο περιβάλλον ή στις χωματερές ανεξέλεγκτα και συχνά οι αγρότες προχωρούν σε καύση των αγροτικών αποβλήτων στα χωράφια τους. Οι πρακτικές που αναφέρθηκαν παρουσιάζουν μεγάλο κίνδυνο οικολογικής καταστροφής. Παρόλο το αξιόλογο επενδυτικό ενδιαφέρον, τα περισσότερα έργα στην Ελλάδα, σχετικά με την αξιοποίηση αυτών των αποβλήτων παραμένουν στο στάδιο της αδειοδότησης. Σε αυτό συμβάλλει η άγνοια των δυνατοτήτων αξιοποίησης της διαθέσιμης βιομάζας και της ενέργειας που εμπεριέχεται σε αυτή, καθώς και στις αντιδράσεις της τοπικής κοινωνίας [6].

2.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Η παραγωγή ενέργειας μέσω βιομάζας λαμβάνει συνεχές ενδιαφέρον, ως μία ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας. Κρίνεται λοιπόν αναγκαία η διερεύνηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της, για να αξιοποιηθεί τόσο για ενεργειακούς όσο και για περιβαλλοντικούς σκοπούς.

Φυσικές Ιδιότητες

Οι φυσικές διαστάσεις της βιομάζας, το σχήμα και η κατανομή των μεγεθών επηρεάζουν την επιλογή περιβάλλοντος τροφοδοσίας και μετατροπής. Σωματίδια διαφόρων μεγεθών, αναφέρονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Για παράδειγμα, στα συστήματα PFSS (κονιοποιημένου καυσίμου) η τροφοδοσία του συστήματος συνήθως αλέθεται σε μέγεθος που κυμαίνεται από 10μm έως μερικά χιλιοστά, με σκοπό την εξασφάλιση της πλήρους καύσης μέσα σε δευτερόλεπτα. Αντίθετα, σε σταθερές και σε ρευστοποιημένες κλίνες, το μέγεθος της εισερχόμενης βιομάζας δύναται να είναι αρκετά μεγαλύτερο, λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής. Ακόμη η θερμοχημική διαδικασία μετατροπής των μεγαλύτερων σωματιδίων, μπορεί να διαφέρει σημαντικά, σε σύγκριση με αυτή των μικρότερων σωματιδίων [7].

Η περιεχόμενη υγρασία της βιομάζας αποτελεί έναν ιδιαίτερα κρίσιμο παράγοντα τόσο για την ενεργειακή ανάκτηση όσο και για τη περιβαλλοντική προστασία. Είναι γνωστό ότι η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία επηρεάζει τη σταθερότητα της πρώτης ύλης κατά την αποθήκευση [8], ενώ επηρεάζει σημαντικά τον σχεδιασμό της μονάδας. Στην παραδοσιακή αεριοποίηση, όταν πρόκειται για επεξεργασία βιομάζας υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, επηρεάζεται σημαντικά η θερμοκρασία αντίδρασης, μειώνεται η απόδοση ενεργειακής μετατροπής, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα πίσσας και μειώνεται η θερμογόνος δύναμη του αερίου σύνθεσης [9]. Πιο συγκεκριμένα η αεριοποίηση σταθερής κλίνης καθοδικής ροής, δεν μπορεί να λειτουργήσει εάν η αρχική περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία είναι μεγαλύτερη από 20%. Μη αποδεκτές είναι οι τιμές μεγαλύτερες του 30% για αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης [9].

Η θερμογόνος δύναμη ορίζεται ως η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται κατά τη πλήρη καύση 1kg βιομάζας και είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την ικανότητα καύσης [10].

Η χύδην πυκνότητα είναι ακόμα μία φυσική ιδιότητα της βιομάζας. Ορίζεται ως η μάζα βιομάζας ανά μονάδα όγκου που καταλαμβάνει το υλικό και επηρεάζει την επιλογή οχημάτων συλλογής και μεταφοράς του υλικού, καθώς και τον τρόπο που αυτό το υλικό αποθηκεύεται και διαχειρίζεται [11].

Εξίσου σημαντική είναι η κατανόηση της σύνθεσης και του περιεχομένου της τέφρας, που εμπεριέχεται στους διάφορους τύπους βιομάζας. Αλκάλια και μέταλλα αλκαλικών γαιών, βαρέα μέταλλα, μη μέταλλα και άλλα ορυκτά στοιχεία εμπεριέχονται συνήθως στη τέφρα. Η αντιδραστικότητα και η σύνθεσή τους επηρεάζουν την θερμική υποβάθμιση της βιομάζας [12]. Στη τέφρα, γενικά, εμπεριέχονται κύρια και δευτερεύοντα ορυκτά στοιχεία. Μερικά από τα κύρια είναι ο φώσφορος (P), το αλουμίνιο (Al), το ασβέστιο (Ca), το τιτάνιο (Ti), το πυρίτιο (Si), ο σίδηρος (Fe), ενώ από τα δευτερεύοντα είναι το κάδμιο (Cd), το νικέλιο (Ni), το χρώμιο (Cr) κ.ά. Τα κύρια ορυκτά προκαλούν επικαθίσεις ή/και διάβρωση του εξοπλισμού. Τα δευτερεύοντα στοιχεία προκαλούν εκπομπή σωματιδίων [12].

Χημικές ιδιότητες

Ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H) και το οξυγόνο (O) είναι τα κύρια χημικά στοιχεία των στερεών καυσίμων και καθορίζουν την θερμογόνου δύναμή τους. Το θείο (S) και εν μέρει το άζωτο (N) συμμετέχουν επίσης στη διαδικασία καύσης, κατά την οποία το υδρογόνο και ο άνθρακας οξειδώνονται και οι εξώθερμες αντιδράσεις οδηγούν στον σχηματισμό CO₂ και H₂O. Η Ανώτερη Θερμογόνου Δύναμη της βιομάζας αυξάνεται όσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε C και H, ενώ μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε O [13].

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από τρία κύρια συστατικά, τη κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη, καθώς και από άλλα μέρη που υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες, ανάλογα με το τύπο της βιομάζας (πηκτίνες, ανόργανα στοιχεία και πρωτεΐνες). Συναντώνται σε περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 40-60%, 15-30% και 10-25% αντίστοιχα [14,15].

Η κυτταρίνη αναφορικά με τη φυσική δομή της βιομάζας, απαντάται μέσα σε ένα κέλυφος λιγνίνης. Η κυτταρίνη αποτελεί το κύριο μέρος πολυσακχαριτών που βρίσκονται στους φυτικούς οργανισμούς. Είναι ένα πολυμερές της β-D-γλυκόζης και μπορεί να χαρακτηριστεί ως η πιο άφθονη οργανική ουσία στη φύση [16,17].

Η ημικυτταρίνη βρίσκεται εντός της κυτταρίνης και ανάμεσα στη κυτταρίνη και τη λιγνίνη. Αποτελεί μέρος των ξυλώδων κλασμάτων-πολυσακχαρίτες χαμηλότερου βαθμού πολυμερισμού, συγκριτικά με της κυτταρίνης [16,17]

Η λιγνίνη συναντάται στο εξωτερικό κυτταρικό τοιχίο της βιομάζας. Είναι ένα πολυφαινολικό και άμορφο υλικό, που προέρχεται από πολυμερισμό μέσω ενζυμικής αποϋδρογονωσης φαινυλοπροπανοειδών μονομερών. Η αύξηση της περιεκτικότητας της λιγνίνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση σε άνθρακα, που οδηγεί σε υψηλότερη θερμογόνο δύναμη [16,17].

Από άποψη χημείας, ανάμεσα στη λιγνίνη και τη κυτταρίνη, αλλά και μεταξύ της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, υπάρχει δεσμός υδρογόνου. Ακόμη, ανάμεσα στην κυτταρίνη και την λιγνίνη έχει προταθεί ότι υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί. Επομένως η φυσική διάταξη των 3 μερών της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας καθώς και οι χημικοί δεσμοί μεταξύ τους, μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή προϊόντων που προκύπτουν από την πυρόλυση [16,17].

Πίνακας 2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες στερεών καύσιμων [1].

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

2.1.3 Χρήσεις

Η διαχείριση και η αξιοποίηση της αγροτικής βιομάζας αποτελούν μια αυξανόμενη πρόκληση για τις αναπτυσσόμενες χώρες, ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης παραγωγής αποβλήτων. Σήμερα, η ενέργεια μέσω βιομάζας αποτελεί την τέταρτη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας στον κόσμο, μετά τον άνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο [18]. Ως βιοενέργεια ορίζεται η ενέργεια που προκύπτει από τη μετατροπή της βιομάζας [19] και δύναται να χρησιμοποιηθεί είτε άμεσα ως καύσιμο, είτε να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία σε υγρή ή αέρια μορφή. Είναι μια ευέλικτη, λοιπόν, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, με πληθώρα γενικών χρήσεων όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και καυσίμων μεταφορών, η θέρμανση κατοικιών και οι θερμικές διεργασίες σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις μικρής, μεσαίας ή μεγάλης κλίμακας [20].

Η βιομάζα με τη μορφή βιοεξανθρακώματος, χρησιμοποιείται και ως ένα οικονομικά αποδοτικό προσροφητικό υλικό, ανόργανων ή οργανικών ιόντων από υγρά απόβλητα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που προκύπτει από αυτή τη χρήση, είναι ότι μετά την προσρόφηση μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους [54].

Αξιοσημείωτες ωστόσο είναι οι νέες βιομηχανικές εφαρμογές της λιγνοκυτταρικής βιομάζας, οι οποίες περιλαμβάνουν την βιοδιύλιση για τη παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοχημικών, καθώς και τη χρήση της σε τομείς όπως η βιοϊατρική, τα καλλυντικά και τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα βιοπλαστικά, τα ανθρακικά υλικά κ.ά [21].

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις εφαρμογές ανθρακικών υλικών. Η βιομάζα, λόγω της δομής της, της διαθεσιμότητας των πόρων, καθώς και της βιοαποδομησιμότητάς της, θεωρείται σημαντικός πρόδρομος των ανθρακούχων υλικών. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως στους υπερπυκνωτές [22], ως υποστηρικτικά υλικά σε κυψέλες καυσίμων για καταλύτες με πολυμερικές ηλεκτρολυτικές μεμβράνες αλλά και για τη κατασκευή ηλεκτροχημικών αισθητήρων [23].

2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος από Αγροτικά Απόβλητα

2.2.1 Μέθοδοι και ιδιότητες προϊόντων

Το **βιοεξανθράκωμα (biochar)** είναι ένα σταθερό, πλούσιο σε άνθρακα στερεό υλικό που παράγεται μέσω θερμοχημικής μετατροπής (όπως πυρόλυση ή αεριοποίηση) βιομάζας, υπό συνθήκες περιορισμένης ή απουσίας οξυγόνου.

Η βιολογική αποσύνθεση της βιομάζας πραγματοποιείται στο πλαίσιο της βιοχημικής επεξεργασίας, υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Τέτοιου είδους διεργασίες περιλαμβάνουν την αναερόβια χώνευση, τη ζύμωση και την κομποστοποίηση. [24].

Η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση αποτελούν βασικές διεργασίες της θερμοχημικής επεξεργασίας της βιομάζας. Σε αντίθεση με τις βιοχημικές μεθόδους, οι θερμοχημικές διεργασίες επιτυγχάνουν υψηλότερη ενεργειακή απόδοση, αξιοποιώντας σε μεγαλύτερο βαθμό την αρχική πρώτη ύλη. Επιπλέον, παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι δεν επηρεάζονται από τις κλιματικές ή περιβαλλοντικές συνθήκες και επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο των συνθηκών λειτουργίας. [25].

Ο ορισμός της πυρόλυσης δίδεται ως η διαδικασία της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας σε περιβάλλον περιορισμένου οξυγόνου, που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, βιοελαίου και αερίου [26]. Η πυρόλυση διακρίνεται σε τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.2.

Αργή πυρόλυση (slow pyrolysis)

Ως αργή πυρόλυση ορίζεται η θερμική αποσύνθεση οργανικών συστατικών της βιομάζας σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης ενώ ο χρόνος παραμονής είναι μεγάλος. Μέσα από αυτή την διαδικασία τελείται γενικά μεγάλη παραγωγή βιοεξανθρακώματος.

Ενδιάμεση Πυρόλυση (intermediate pyrolysis)

Η ενδιάμεση πυρόλυση απαιτεί μικρότερο χρόνο παραμονής και μέσο ρυθμό θέρμανσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά βιοελαίου από την αργή.

Γρήγορη παράλυση (fast pyrolysis)

Αντιθετικά με τις δύο προηγούμενες κατηγορίες πυρόλυσης, η γρήγορη πυρόλυση χαρακτηρίζεται από μικρά χρονικά διαστήματα παραμονής, αλλά με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερη παραγωγή βιοελαίου.

Πίνακας 2.2: Κατηγοριοποίηση μεθόδων πυρόλυσης και απόδοσης προϊόντων [27].

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (Βιοέλαιο)	Στερεό (Βιοεξανθράκωμα)	Αέριο
Slow pyrolysis	~550 °C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%
Intermediate pyrolysis	400-600 °C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Fast pyrolysis	450-550 °C	μικρός (~1 s)	75%	12%	13%

Ιδιότητες

Βασική παράμετρος στην διασαφήνιση της λειτουργίας του βιοεξανθρακώματος είναι η ποιοτική του σύσταση, διότι οριοθετεί το πόσο κατάλληλο είναι σε διάφορες χρήσεις. Ως εκ τούτου, λοιπόν, το βιοεξανθράκωμα, ανάλογα με τις ιδιότητες του, έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα για τον εμπλουτισμό καλλιεργειών, για την απομάκρυνση ρύπων από το έδαφος, αλλά ακόμα και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις από υδάτινους χώρους. Σε αυτό το σημείο είναι άξιο να αναφερθεί ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος που παράγεται κατά την διαδικασία της πυρόλυσης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την πρωταρχική χημική σύσταση της βιομάζας, αλλά και από την δομή της.

Υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της σύστασης της βιομάζας προέλευσης με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ποιότητας του βιοεξανθρακώματος, με κυριότερα και άξια αναφοράς την λιγνοκυτταρική σύνθεση, την ύπαρξη ανόργανων στοιχείων και την χωρητικότητα σε υγρασία. Όσον αφορά την αναλογία των λιγνοκυτταρικών συστατικών στην βιομάζα έχει αποδειχτεί ότι επηρεάζει άμεσα μεγέθη όπως το πορώδες, την επιφάνεια αλλά και την περιεκτικότητα του άνθρακα.

Επίσης, η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας λιγνίνης και κυτταρίνης σε βιομαζικά υλικά, έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη απόδοση βιοεξανθρακώματος. [28]. Παράλληλα, τα σωματίδια της βιομάζας ανάλογα με το μέγεθος τους επιδρούν στην παραγωγικότητα του βιοεξανθρακώματος.

Οι μικρότερου μεγέθους κόκκοι συμβάλλουν στη δημιουργία μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και υψηλότερου πορώδους στο βιοεξανθράκωμα. Ως αποτέλεσμα, ενισχύονται οι προσροφητικές και αντιδραστικές του ιδιότητες. Επιπλέον, η συγκέντρωση μετάλλων και ιχνοστοιχείων επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργικότητα του βιοεξανθρακώματος, ιδιαίτερα όσον αφορά τη χρήση του για εμπλουτισμό εδαφών και απομάκρυνση ρύπων. Η θερμοκρασία πυρόλυσης παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος. Συγκεκριμένα, επηρεάζει τη σύσταση και την πυκνότητα των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε ποικίλους μετασχηματισμούς της βιομάζας, οι οποίοι τροποποιούν τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες [29]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης διατηρούνται σε μεγαλύτερο βαθμό ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως οι υδροξυλικές, φαινολικές και καρβοξυλικές ενώσεις. Αυτές οι ομάδες ενισχύουν την αντιδραστικότητα και την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, βελτιώνοντας έτσι τις εφαρμογές του στην ενίσχυση εδαφικών χαρακτηριστικών και στη διαδικασία καθαρισμού ρύπων. [30,31].

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος για την ερευνητική διαδικασία των ενδεχόμενων επιδράσεων του βιοεξανθρακώματος, είναι αυτή του pH. Ένα άξιο αναφοράς παράδειγμα του παράγοντα pH είναι η δοκιμή της οξύτητας – αλκαλικότητας του εδάφους, πριν την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος για την βελτίωση του εδάφους. Αναλυτικότερα, ένα αλκαλικό βιοεξανθράκωμα έχει την δυνατότητα να αυξάνει την τιμή του pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενδυνάμωση της διαθεσιμότητας θρεπτικών συστατικών για την χλωρίδα, ενισχύοντας έτσι τόπους που αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην παραγωγή τους εξαιτίας όξινων εδαφών. Τέλος, οι χαμηλές θερμοκρασίες σχηματίζουν βιοεξανθρακώματα που έχουν την τάση να χαρακτηρίζονται από όξινο pH, ενώ αντίστοιχα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πιο αλκαλικό pH [29].

2.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

Ένας από τους βασικούς τομείς που μπορεί να αντλήσει περιβαλλοντικά οφέλη από τα βιοεξανθρακώματα είναι ο γεωργικός τομέας. Όταν λοιπόν τα βιοεξανθρακώματα έρθουν σε επαφή με το έδαφος ενισχύουν την γονιμότητα του, διότι ενδυναμώνεται η διαδικασία συγκράτησης των υγρών και των θρεπτικών συστατικών. Με αυτόν τον τρόπο η παραγωγικότητα των καλλιεργειών μπορεί να βελτιωθεί.

Επίσης, μία ακόμα άξια αναφοράς χρήση των βιοεξανθρακωμάτων είναι ο περιορισμός των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Ειδικότερα, το μεθάνιο (CH_4) και το οξείδιο του αζώτου (NO) μειώνονται μέσω μηχανισμών που περιλαμβάνουν διαδικασίες νιτροποίησης, απονιτροποίησης και οξειδωσης του μεθανίου, έχοντας ως αποτέλεσμα τον περιορισμό των

εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [29]. Παράλληλα, η φυσικοχημική σύσταση των βιοεξανθρακωμάτων συμβάλλει στην ενίσχυση της αποθήκευσης άνθρακα, βοηθώντας με αυτόν τον τρόπο στην μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [32].

Ένας ακόμη τομέας που τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να συνεισφέρουν είναι αυτός της κτηνοτροφίας, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφές. Έχει διαπιστωθεί από έρευνες ότι η προσθήκη τους στις ζωοτροφές μπορεί να βελτιώσει την παραγωγικότητα και την ευεξία των ζώων. Αυτό συμβαίνει διότι τα βιοεξανθρακώματα περιορίζουν τις εκπομπές αμμωνίας από τις κοπριές και τις εκπομπές μεθανίου από το πεπτικό σύστημα των ζώων. Έτσι, αναβαθμίζεται η ποιότητα του αέρα και περιορίζονται οι περιβαλλοντικές συνέπειες του τομέα της κτηνοτροφίας [32].

Η συνεισφορά των βιοεξανθρακωμάτων επεκτείνεται και στον ενεργειακό τομέα και κατά κύριο λόγο στην αποθήκευση και μετατροπή της ενέργειας. Τα βιοεξανθρακώματα, εξαιτίας της εκτεταμένης επιφάνειας, της πορώδους δομής και της μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές που αποθηκεύουν ενέργεια όπως, παραδείγματος χάριν υπερπυκνωτές, μπαταρίες και κυψέλες καυσίμων. Ειδικότερα, τα ηλεκτρόδια που περιέχουν βιοεξανθρακώματα επιδεικνύουν εντονότερη ηλεκτροχημική απόδοση, μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα και υψηλότερη σταθερότητα κατά τους κύκλους φόρτισης [33].

Το πιο άξιο αναφοράς όφελος που προσφέρουν τα βιοεξανθρακώματα στο περιβάλλον είναι ότι εξυγιαίνουν τα εδάφη και τα ύδατα από ανόργανους και οργανικούς ρύπους. Αυτό συμβαίνει διότι τα βιοεξανθρακώματα εξαιτίας της μεγάλης τους επιφάνειας και της πορώδους δομής τους μπορούν να προσροφήσουν ένα σημαντικό κομμάτι των ρύπων, ανάμεσα στους οποίους είναι τα βαρέα μέταλλα που εμπεριέχονται στους οργανικούς ρύπους και στα φυτοφάρμακα. Επίσης, συνεισφέρουν στην αναδόμηση των ρυπασμένων εδαφών εξαιτίας βιομηχανικής δραστηριότητας, όπως και σε τόπους όπου εκτελείται εξορυκτική δραστηριότητα. Συμπερασματικά, λοιπόν, τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό κλειδί στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων και υγρών αποβλήτων, έχοντας ως στόχο την μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των ρύπων. Έτσι μειώνονται οι μη επιθυμητές τους συνέπειες, τόσο στα οικοσυστήματα, όσο και στην ανθρώπινη ευημερία [34,35].

2.3 Απορρύπανση Υδάτων και Εδάφους μέσω Χρήσης Βιοεξανθρακώματος

2.3.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από ανόργανους και οργανικούς ρύπους

Τις τελευταίες δεκαετίες η προσοχή των επιστημόνων και γενικότερα της ανθρωπότητας έχει στραφεί έντονα στην επίλυση του προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι δυσμενείς επιπτώσεις της ρύπανσης του πλανήτη είναι αισθητές, τόσο στα οικοσυστήματα, όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

Το περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα τα γεωργικά εδάφη, είναι πολύ ευάλωτα στους οργανικούς ρύπους όπως παραδείγματος χάριν τα εντομοκτόνα, τα φυτοφάρμακα και οι οργανικές βαφές. Η ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων καθορίζει και τον τρόπο που μπορούν να προσροφήσουν τους οργανικούς ρύπους.

Στον τομέα της γεωργίας είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση φυτοφαρμάκων για την αντιμετώπιση διαφόρων προβλημάτων στα φυτά, όπως παραδείγματος χάριν τα έντομα, οι ασθένειες κ.λ.π. Ωστόσο όμως, η χρήση αυτών των φυτοφαρμάκων έχει πολλές αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, καθώς οι ουσίες αυτές είναι επιζήμιες για τους οργανισμούς που συμβιώνουν στο έδαφος.

Πιο συγκεκριμένα, τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα μπορούν να επηρεαστούν από την έντονη χρήση φυτοφαρμάκων, εξαιτίας της έκπλυσης των εδαφών, με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται έντονα η υγεία του καταναλωτή. Μέσω ερευνών, έχει αποδειχτεί ότι τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να φανούν χρήσιμα στην αντιμετώπιση των δυσμενών συνεπειών των φυτοφαρμάκων.

Με την εναπόθεσή τους στο έδαφος, έχει αποδειχτεί ότι τα βιοεξανθρακώματα μέσω της προσροφητικής τους ικανότητας μπορούν να βοηθήσουν στην διαδικασία αποικοδόμησης των φυτοφαρμάκων [36]. Εκτός των άλλων, η τοποθέτηση τους στο έδαφος έχει επιπλέον οφέλη, όπως η ενίσχυση του μικροβιακού πληθυσμού και η ενδυνάμωση των ριζών των φυτών [37].

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν ποικίλες κατηγορίες βαφών στην παραγωγή προϊόντων όπως καλλυντικά, χαρτικά, τρόφιμα, υφάσματα κ.ά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απόρριψη περίπου 100 τόνων χρωστικών και βαφών παγκοσμίως κάθε χρόνο, ως απόβλητα σε εδάφη και υδάτινα οικοσυστήματα [38]. Τα απόβλητα αυτά επηρεάζουν άμεσα την υγεία του ανθρώπου και των υδάτινων οικοσυστημάτων, καθώς ακόμη και σε μικρές ποσότητες μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή ρύπανση. Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων κρίνεται αναγκαία, αφού λόγω της υψηλής προσροφητικότητάς τους, η εφαρμογή τους αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων επιτρέπει τη μεταφορά των

ρύπων από το διάλυμα στο προσροφητικό μέσο, αποτρέποντας ταυτόχρονα την παραγωγή βλαβερών ενδιάμεσων προϊόντων [39].

Παράλληλα, έχει αποδειχθεί ότι μεγάλο ποσοστό αντιβιοτικών και φαρμάκων που χορηγούνται σε ζώα καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω της διαδικασίας αφόδευσης [40]. Τα αντιβιοτικά, λόγω της ικανότητάς τους να αντέχουν στην τοξικότητα των μικροβίων, παραμένουν στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα και εισέρχονται στα οικοσυστήματα, με αρνητικές επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία. Τα χαρακτηριστικά της ανθεκτικότητας και της προσροφητικότητας των αντιβιοτικών καθορίζονται από παράγοντες όπως η τυπολογία του εδάφους, το pH, η υγρασία και το περιεχόμενο οργανικής ύλης. Ως εκ τούτου, τα βιοεξανθρακώματα θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση μεγάλου εύρους αντιβιοτικών ρύπων, εφόσον διαθέτουν τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους, την απαραίτητη ειδική επιφάνεια και αρνητικά φορτία [41].

2.3.2 Προσρόφιση αμμωνίου και φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα

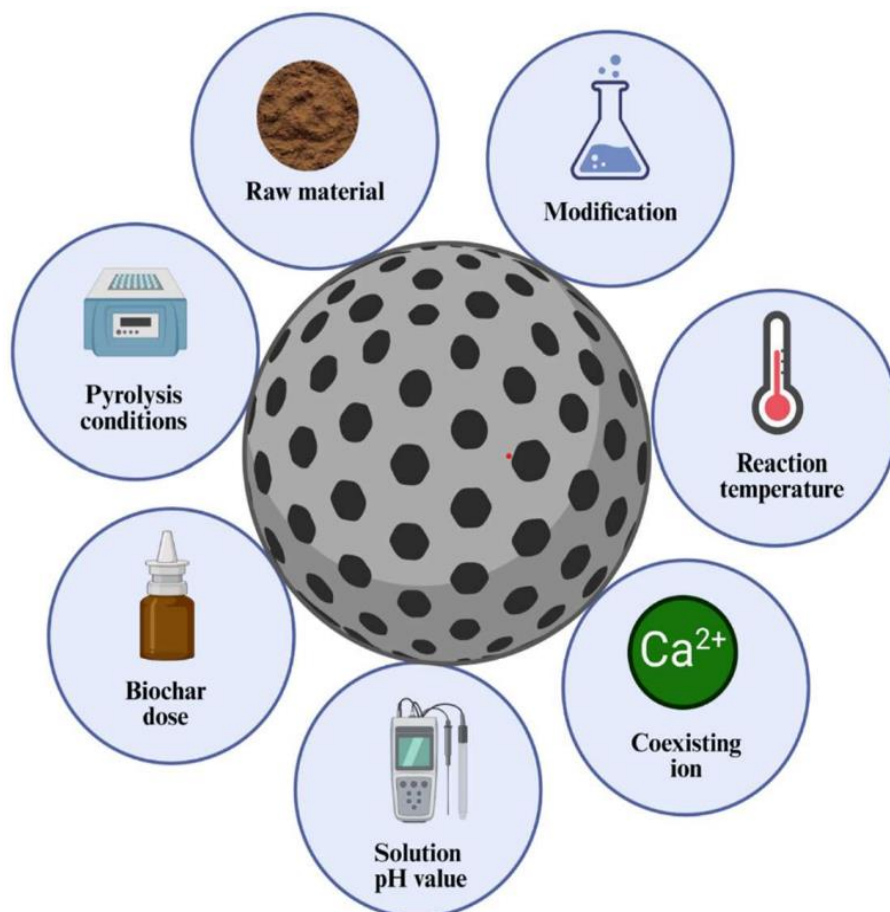
Τα φωσφορικά ιόντα και το αμμώνιο εντοπίζονται ευρέως στα υδάτινα σώματα. Προέρχονται κυρίως από εκπομπές γεωργικών και κτηνοτροφικών αποβλήτων, αλλά και από εκροές οικιακών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων. Η εισαγωγή αυτών των στοιχείων σε υδάτινους όγκους μπορεί να προκαλέσει τον πολλαπλασιασμό επιβλαβών μικροοργανισμών, καθώς και την ταχεία ανάπτυξη φυκών οδηγώντας τελικά σε ευτροφισμό [42]. Το φαινόμενο του ευτροφισμού αποδίδεται κυρίως στην υπερβολική παρουσία αζώτου (N) και φωσφόρου (P) στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς η αλόγιστη χρήση χημικών λιπασμάτων έχει αυξήσει σε μεγάλο βαθμό την εκροή φωσφόρου και αζώτου από τα γεωργικά εδάφη στα υδάτινα περιβάλλοντα [43].

Ως εκ τούτου πολλές έρευνες επικεντρώνονται στην απομάκρυνση αυτών των στοιχείων από τα ύδατα, μέσω της μεθόδου της προσρόφισης. Η προσρόφιση αποτελεί την πιο προτιμητέα μέθοδο για την απομάκρυνση ρύπων από τα λύματα, καθώς είναι ιδιαίτερα απλή και οικονομική, ευρέως διαθέσιμη, σταθερή και δεν τίθεται κίνδυνος δευτερογενούς μόλυνσης. Ως εκ τούτου κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη αποδοτικών υλικών προσρόφισης [42].

Βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από ξυλώδη βιομάζα εμφάνισαν μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης, λόγω της λιγότερης περιεχόμενης τέφρας, ενώ βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από κοπριά, παρουσίασε υψηλότερη τιμή pH που οφείλεται στη έντονη παρουσία μετάλλων και τέφρας στην αρχική βιομάζα.

Επιπροσθέτως, οι συνθήκες κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα η πυρόλυση, καθώς και η προσθήκη λειτουργικών πρόσθετων, αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους στην βελτίωση της αποδοτικότητας των βιοεξανθρακωμάτων. Βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν μέσω

πυρόλυσης με χρήση πρόσθετων (όπως AlCl_3 ή Fe_3O_4) αποδείχθηκαν πολύ πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ιόντων [43].



Εικόνα 2.3: Παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση φωσφόρου και αμμωνίου μέσω βιοεξανθράκωματος, σε υδατικό διάλυμα [45].

Σε έρευνα, χρησιμοποιήθηκε βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από στελέχη καλαμποκιού και εμποτισμένο με FeCl_3 , που είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία στρώματος οξειδίων σιδήρου στην επιφάνειά του. Αυτή η στρώση τροποποίησε την μορφολογία της επιφάνειας του βιοεξανθράκωματος, καθώς και τη κρυσταλλική του δομή, διαδικασία που οδήγησε – σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir – την ικανότητα απορρόφησης των φωσφορικών ιόντων να ξεπεράσει τα 90mg/g [45]. Σε άλλη έρευνα παράχθηκε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με Ca/Mg , προερχόμενο επίσης από στελέχη καλαμποκιού με πρόσθετα χημικά αντιδραστήρια. Το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα επέδειξε αποτελεσματικές ικανότητες προσρόφησης φωσφορικών ιόντων και αμμωνίου της τάξεως των 177.25 mg/g και 253.95 mg/g , αντίστοιχα. Ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης ήταν η δημιουργία κρυστάλλωσης στρουβίτη [46].

Σε άλλη έρευνα [59], βιοεξανθράκωμα παραγόμενο από απόβλητα καφέ, εμφάνισε υψηλή ικανότητα δέσμευσης NH_4^+ ($Q_{\max} = 51.52 \text{ mg/g}$), με τη μέγιστη απόδοση να παρατηρείται σε συνθήκες $\text{pH}=7$, αρχική συγκέντρωση 40 mg/L και δοσολογία βιοεξανθρακώματος 2 g/L . Η προσροφητική συμπεριφορά του υλικού περιεγράφηκε με ακρίβεια από το ισόθερμο μοντέλο Langmuir ($R^2 = 0.976$), ενώ η κινητική της διεργασίας ταυτίστηκε με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Εκτός από την αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση ρύπων, η αξιοποίηση των υπολειμμάτων καφέ για την παραγωγή προσροφητικών υλικών συμβάλλει στη βιώσιμη διαχείριση αποβλήτων και στη δημιουργία προϊόντων που μπορούν να ενισχύσουν τη γονιμότητα του εδάφους ή να λειτουργήσουν ως εναλλακτικές πηγές θρεπτικών στοιχείων.



Εικόνα 2.4: Βιοεξανθράκωμα παραγόμενο από χρησιμοποιημένα κατακάθια καφέ για την προσρόφηση νιτρικών ιόντων από υδατικό διάλυμα [59].

Πειραματική μελέτη [60] έδειξε πως η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος με χλωριούχο σίδηρο αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. Η παρουσία ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} βελτίωσε σημαντικά τη δομή του υλικού, αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του, γεγονός που ενίσχυσε την προσροφητική ικανότητα. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην προσρόφηση συνδυάζουν την πλήρωση πόρων, την ιοντοανταλλαγή, την ηλεκτροστατική έλξη, τον συντονισμό με λειτουργικές ομάδες και την συν-καθίζηση. Πειράματα σε στήλες με βιοεξανθράκωμα έδειξαν πως η βέλτιστη απορρόφηση ρύπων συμβαίνει όταν το βιοεξανθράκωμα καλύπτει περίπου το 1% του όγκου της στήλης και η ροή του νερού διατηρείται στα 1 mL/min . Αυτό σημαίνει ότι το υλικό είναι σε μικρή αναλογία μέσα στη στήλη και το νερό κινείται αργά, ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματική προσρόφηση. Η χρήση αυτού του σιδηροτροποποιημένου βιοεξανθρακώματος, που προέρχεται από αγροτικά απόβλητα, φαίνεται να είναι μια οικονομικά βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική λύση για τη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων μέσω της προσρόφησης νιτρικών ιόντων και φωσφορικών.

Σε άλλη μελέτη [61] διερευνήθηκε η χρήση σύνθετου υλικού βιοεξανθρακώματος αλγινικού ασβεστίου, το οποίο προήλθε από αγροβιομηχανικά κατάλοιπα όπως άχυρο ρυζιού, υπολείμματα απόσταξης και το φυτό *Eupatorium adenophorum*, για την ταυτόχρονη απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών από το νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υλικό που παρασκευάστηκε σε θερμοκρασίες πυρόλυσης 300–600 °C εμφάνισε σημαντική ικανότητα προσρόφησης, με τις μέγιστες τιμές να ανέρχονται έως και 31,8 mg/g για φωσφορικά και 12,27 mg/g για νιτρικά ιόντα. Οι μηχανισμοί προσρόφησης περιλάμβαναν ηλεκτροστατική έλξη, ιονοανταλλαγή και επιφανειακή κατακρήμνιση. Η συνολική απόδοση του υλικού αναδεικνύει τη δυνατότητα αξιοποίησης βιοεξανθρακωμάτων τροποποιημένων με βιοπολυμερή στην ταυτόχρονη απομάκρυνση ρύπων από υδατικά περιβάλλοντα.

Σε μια πρόσφατη μελέτη [62], εξετάστηκε η απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών με τη χρήση διαφορετικών προσροφητικών μέσων, μεταξύ των οποίων και το MgFe-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα. Το υλικό αυτό παρουσίασε ικανοποιητική απόδοση στην ταυτόχρονη προσρόφηση και των δύο ρύπων. Από τις αναλύσεις προκύπτει ότι η προσρόφηση οφείλεται κυρίως σε χημικές αλληλεπιδράσεις, με βασικούς μηχανισμούς την ιοντοανταλλαγή και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Επιπλέον, το βιοεξανθράκωμα έδειξε καλή σταθερότητα μετά από πολλαπλούς κύκλους αναγέννησης, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για επαναλαμβανόμενη χρήση σε εφαρμογές καθαρισμού νερού.

Σε ακόμη μία μελέτη [63] εξετάστηκε η προσρόφηση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας βιοεξανθράκωμα παραγόμενο από υπολείμματα φοίνικα. Το βιοεξανθράκωμα που παράχθηκε σε θερμοκρασία 500°C εμφάνισε υψηλή απόδοση αναφορικά με την ικανότητα προσρόφησης, με ποσοστά που έφτασαν σχεδόν στο 100% για τα ιόντα αμμωνίου και πάνω από 50% για τα φωσφορικά. Οι εργαστηριακές παρατηρήσεις έδειξαν ότι η αύξηση του πάχους του βιοεξανθρακώματος, η αρχική συγκέντρωση των ρύπων και ο ρυθμός ροής επηρέασαν θετικά την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Επιπλέον, η σταθερότητα του υλικού αποδείχθηκε από την επιτυχή επαναχρησιμοποίησή του, ενώ οι μηχανισμοί προσρόφησης μελετήθηκαν με φασματοσκοπία και χρήση μικροσκοπίου, επιβεβαιώνοντας τον σημαντικό ρόλο της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος στην προσρόφηση των ρύπων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση βιοεξανθρακώματος που προέρχεται από ιλύ αστικών λυμάτων για την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών. Σε σχετική μελέτη, βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (N₂ και CO₂), παρουσίασαν ικανοποιητικές ικανότητες προσρόφησης, με μέγιστες θεωρητικές τιμές 88,1 mg/g για φωσφορικά και 36,0 mg/g για ιόντα αμμωνίου, ανάλογα με τη προέλευση

της αρχικής βιομάζας και τις συνθήκες πυρόλυσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτά τα υλικά είναι υποσχόμενα για εφαρμογές στη γεωργία και στον καθαρισμό υδάτων [64].

Επομένως η τροποποίηση και η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος είναι ιδιαίτερα σημαντική, ούτως ώστε να αυξηθούν οι περιεχόμενες λειτουργικές ομάδες που οξυγόνου και να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητά του. Η ενεργοποίηση δύναται να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως με χρήση οξέων – βάσεων, αργιλικών ορυκτών, με εναπόθεση μεταλλικών αλάτων, μέσω άλεσης με σφαίρες κ. ά. [44].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Προεπεξεργασία και Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος

3.1.1 Άλεση και κοσκίνιση

Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε ξυλώδης βιομάζα προερχόμενη από κελύφη αμυγδάλου. Στα πλαίσια της προεπεξεργασίας που έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων, το δείγμα ξηράνθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 105° C για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία.



Εικόνα 3.1. Δείγμα βιομάζας πριν και μετά την προεπεξεργασία.

Κατόπιν κονιορτοποιήθηκε σε μαχαιρόμυλο μοντέλου «Pulverisette 15» της εταιρείας FRITSCH (Εικόνα 3.2). Στη συνέχεια κοσκινίστηκε με δονούμενο κόσκινο «Analysette 3 Pro» (Εικόνα 3.3) της εταιρείας FRITSCH, ούτως ώστε να ληφθεί κλάσμα <250μm.



Εικόνα 3.2. Μαχαιρόμυλος Pulverisette 15 της εταιρείας FRITSCH.



Εικόνα 3.3. Δονούμενα κόσκινα Analysette 3 Pro της εταιρείας FRITSCH.

Η
εταιρ
εία S
& B
Βιομ

ηχανικά ορυκτά ΑΕ παρείχε τον μπεντονίτη από το νησί της Μήλου, ενώ ο δολομίτης που χρησιμοποιήθηκε δόθηκε από την εταιρεία ΑΚΡΟΛΙΘΟΣ ΑΤΕΒΕ με έδρα στη Κρήτη.

Η παιπάλη (95% CaCO_3) που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από το εργοστάσιο παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος της εταιρίας ΦΙΝΟΜΠΙΕΤΟΝ ΑΕ με έδρα τον νομό Χανίων. Πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση ούτως ώστε το κοκκομετρικό μέγεθος της παιπάλης να είναι μικρότερο των 90 μm .

3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του αρχικού δείγματος προσδιορίστηκαν μέσω της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων και υπολογίστηκαν τα ποσοστά της κατά βάρους περιεκτικότητας του δείγματος στις παραμέτρους: υγρασία, πτητική ύλη, τέφρα και μόνιμο άνθρακα.

Προσδιορισμός υγρασίας

Το ποσοστό της υγρασίας του δείγματος προσδιορίστηκε βάσει των ευρωπαϊκών προτύπων CEN/TC 335. Κατά την πρώτη φάση, χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια της τάξεως 0.1mg για τη ζύγιση 2g αντιπροσωπευτικού δείγματος, το οποίο έπειτα τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης σε θερμοκρασία 110° C για δύο ώρες. Στην συνέχεια, αφού το δείγμα ανάκτησε θερμοκρασία δωματίου, ζυγίστηκε δεύτερη φορά και τελικά το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας υπολογίστηκε από τη παρακάτω σχέση:

$$W(\%) = \frac{W_{\alpha\rho\chi} - W_{\tau\epsilon\lambda}}{W_{\alpha\rho\chi}} * 100 \quad (3.1)$$

όπου W (%) η περιεκτικότητα σε υγρασία, $W_{\alpha\rho\chi}$ το αρχικό βάρος (g) του δείγματος και $W_{\tau\epsilon\lambda}$ το βάρος (g) του δείγματος αφού ξηράνθηκε.

Προσδιορισμός πτητικής ύλης

Το ποσοστό της πτητικής ύλης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της πυρόλυσης. Αρχικά τοποθετήθηκαν 25mg δείγματος στον θερμοζυγό TGA-6. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά έως και τους 110°C, όπου και σταθεροποιήθηκε για 15 λεπτά με σκοπό την ξήρανση του δείγματος. Ακολούθησε άνοδος της θερμοκρασίας με ρυθμό αύξησης 10 °C/min έως η θερμοκρασία να φτάσει τους 850 °C και να παραμείνει εκεί για 10 λεπτά.

Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Πτητικά (\%)} = \frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} * 100 \quad (3.2)$$

όπου W_{110} το βάρος (mg) του δείγματος σε θερμοκρασία 110°C και W_{850} το βάρος (mg) του δείγματος σε θερμοκρασία 850 °C.

Προσδιορισμός τέφρας

Το ποσοστό της τέφρας του δείγματος προσδιορίστηκε και αυτό βάσει των ευρωπαϊκών προτύπων CEN/TC 335. Το ξηρό δείγμα αφού κάηκε σε θερμοκρασία 550 °C, παρέμεινε στο πυριαντήριο για 30 λεπτά ακόμη για να ανακτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ζυγίστηκε και η περιεκτικότητα σε τέφρα υπολογίστηκε από όπως φαίνεται στη σχέση 3.3:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{F}{W_{\text{τελ}}} * 100 \quad (3.3)$$

όπου F το βάρος (g) του δείγματος και $W_{\text{τελ}}$ το βάρος (g) του δείγματος πριν την πυρόλυση.

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα επί ξηρού έγινε από την σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\%)} = 100 - [\text{Τέφρα (\%)} + \text{Πτητικά (\%)}] \quad (3.4)$$

Στοιχειακή Ανάλυση

Για την πραγματοποίηση της στοιχειακής ανάλυσης και τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των στοιχείων C, H, N, S, O, χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής «Flash 2000 Series» της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Εικόνα 3.4), τηρώντας τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289.

Σε πρώτη φάση εισάγεται οξυγόνο στον στοιχειακό αναλυτή, ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί καύση του δείγματος. Ακολουθεί, με τη χρήση του χρωματογράφου, ο διαχωρισμός των προϊόντων καύσης και στη συνέχεια με τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας προσδιορίζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά των στοιχείων C, H, N και S που εμπεριέχονται στο δείγμα. Για τον υπολογισμό του O, χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [\text{τέφρα}(\%) + C(\%) + H(\%) + S(\%) + N(\%)]. \quad (3.5)$$



Εικόνα 3.4. Στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [47].

3.1.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες

Μέσω της ανάλυσης επιφάνειας BET, είναι δυνατόν να συσχετιστούν οι μετρήσεις της προσρόφησης ενός δείγματος, δηλαδή της κατανομής του μεγέθους των πόρων, της συνολικής επιφάνειας και της ανάλυσης των μικροπόρων και του πορώδους. Παρατίθεται η γενικευμένη εξίσωση BET για την περιγραφή της προσρόφησης αερίων:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3,6)$$

όπου V ο όγκος αερίου που προσροφήθηκε, V_m ο όγκος μονού στρώματος, P η πίεση που ισορροπεί το αέριο, P₀ η πίεση κορεσμού και C η σταθερά BET.

Η ειδική επιφάνεια SS_w υπολογίζεται από τη σχέση:

$$SS_w = \frac{V_m N A}{M_v m} \quad (3,7)$$

όπου $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ο αριθμός Avogadro, A το καταληφθέν εμβαδό ενός μορίου απορροφημένου αερίου, M_v ο γραμμομοριακός όγκος και m το βάρος (g) του δείγματος.

Για ένα διάγραμμα $\frac{P}{V(P-P_0)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_0}$ η σχέση (3.7) είναι μια ευθεία γραμμή που τέμνει τον άξονα στο $\frac{1}{V_m C}$ με κλίση $\frac{C-1}{V_m C}$. Με αυτό το τρόπο υπολογίζονται η σταθερά C και ο όγκος μονού στρώματος V_m .

Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά 0.5g ξηρού δείγματος μεταφέρθηκε σε ενδεδειγμένα φιαλίδια. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε μέσω της διεργασίας της προσρόφησης N_2 στους 77 K, χρησιμοποιώντας την αυτόματη ογκομετρική συσκευή «Nova 2000» της εταιρείας Quantachrome Instruments. Πραγματοποιήθηκε απαέρωση του δείγματος σε συνθήκες κενού για οκτώ με δέκα ώρες, στους 150°C. Με τη βοήθεια της μεθόδου BET, έγινε εφαρμογή των δεδομένων προσρόφησης N_2 για διαφορετικές σχετικές πιέσεις. Οι πιέσεις αυτές περιλήφθηκαν σε ένα εύρος τιμών 0.003-0.3 όπου και υφίσταται η εφαρμογή κάλυψης του μονομοριακού στρώματος N_2 στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Μέσω της θεωρίας BJH υπολογίστηκε ο όγκος των μεσοπόρων και ο υπολογισμός του όγκου των μικροπόρων έγινε με την t – μέθοδο [55].

3.1.4 Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier είναι μία μέθοδος για τον χαρακτηρισμό χημικών δεσμών. Συνδυαστικά με τη περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και την φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ηλεκτρονίων (SEM/EDS), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της μορφολογίας της μικροδομής, της στοιχειακής σύνθεσης, της χημικής σύστασης και της σύστασης των ενώσεων σε διάφορες εφαρμογές [53].

Αρχή Λειτουργίας

Μία πηγή φωτός εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία περνάει διαμέσω ενός συστήματος καθρεφτών και διαχωριστών δέσμης. Η ακτινοβολία που εξέρχεται από το σύστημα κατευθύνεται προς το δείγμα, ενώ το φως που δεν απορροφάται επιστρέφει και ανιχνεύεται από αισθητήρες, οι οποίοι μετρούν τις αλλαγές στο πλάτος και τη συχνότητα της

ακτινοβολίας και παρέχουν πληροφορίες για τη χημική σύνθεση και τις μοριακές δονήσεις του δείγματος.

Μέσω της ανάλυσης FTIR εντοπίζονται οι χημικοί δεσμοί που σχηματίζονται επιφανειακά στο δείγμα και παρέχονται ουσιαστικές πληροφορίες που εξυπηρετούν την εις βάθος κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης.

Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο μοντέλου «FT-IR Spectrometer Spectrum 1000» της εταιρείας Perkin Elmer (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5. Φασματόμετρο «FT-IR Spectrometer Spectrum 1000» της εταιρείας Perkin Elmer.

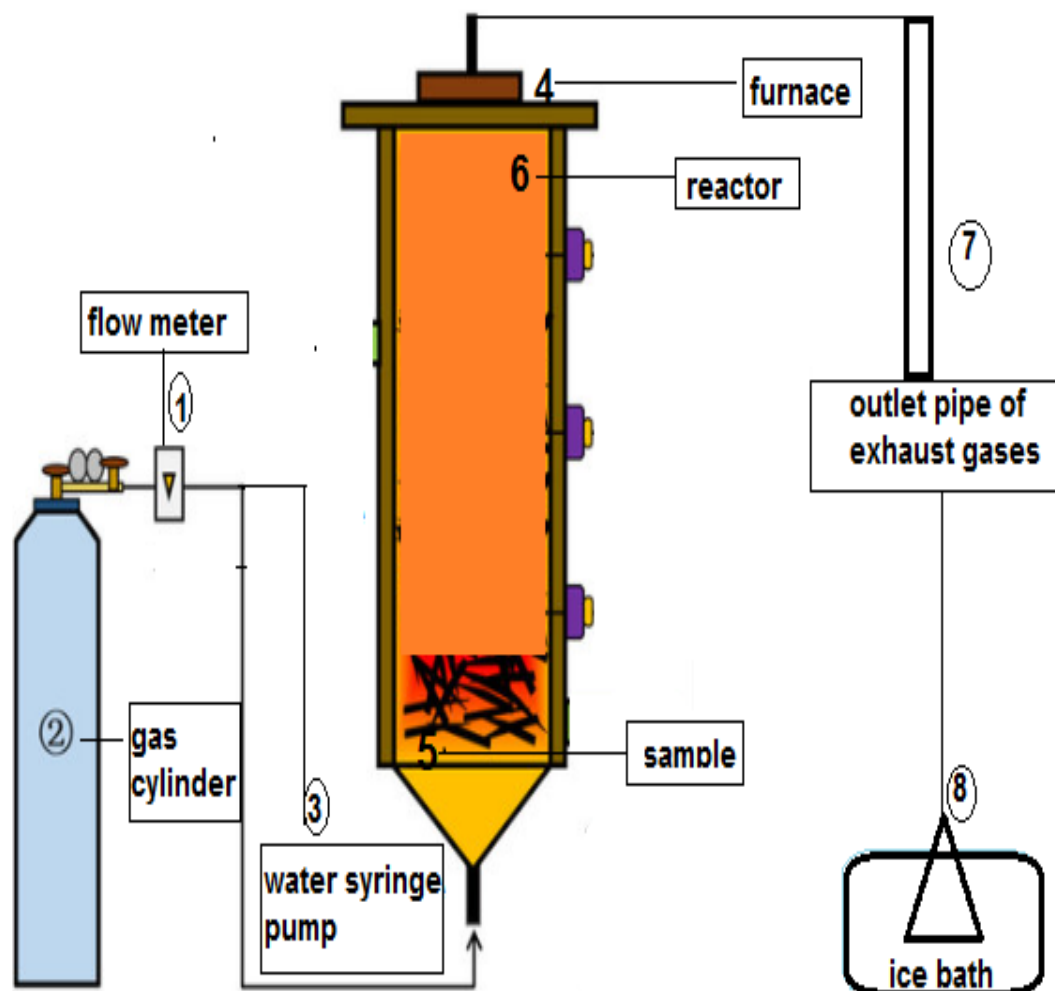
3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος

3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Κανσίμων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων μέσω του συστήματος αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Η πειραματική διάταξη της πυρόλυσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.6.

Έγινε χρήση κυλινδρικού αντιδραστήρα κατασκευασμένου από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος σφραγίζεται με καπάκι ασφαλείας και με την ειδική πυρίμαχη φλάντζα. Το αέριο άζωτο εισέρχεται διαμέσω της κάτω οπής του συστήματος, ούτως ώστε να δημιουργηθεί ανοξικό περιβάλλον. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό της κλίνης ελέγχεται κάθε χρονική στιγμή από το θερμοστοιχείο το οποίο έχει συνδεθεί στην άλλη οπή. Την ίδια στιγμή, τα πτητικά συστατικά απομακρύνονται από ένα σωλήνα εξόδου στο καπάκι του αντιδραστήρα.

Από την άλλη, τα βαρέα συμπυκνώσιμα συστατικά που διαφεύγουν, καταλήγουν σε φιάλη με διαλύτη ισοπροπανόλης η οποία εμβαπτίζεται σε παγόλουτρο.



Εικόνα 3.6. Διεργασία πυρόλυσης – Πειραματική διάταξη [51].

1. Μετρητής ροής
2. Φιάλη φέροντος αερίου N₂
3. Εμβολοφόρος αντλία νερού
4. Φούρνος
5. Δείγμα
6. Αντιδραστήρας

7. Σωλήνας εξόδου αερίων
8. Παγόλουτρο

3.3 Μέθοδοι Τροποποίησης Αρχικού Δείγματος

3.3.1 Πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό

Αρχικά ζυγίστηκε ποσότητα, της τάξεως των 15g, αλεσμένου κέλυφος αμυγδάλου, το οποίο εναποτέθηκε σε προσαρμοσμένη σίτα στο εσωτερικού του αντιδραστήρα. Ακολούθησε σφράγισμα του αντιδραστήρα και τοποθέτησή του στη κλίβανο. Στη συνέχεια η μία οπή συνδέθηκε με το σωλήνα από όπου εισέρχεται το άζωτο, ενώ στη δεύτερη οπή εφαρμόστηκε σωλήνας εξόδου, ο οποίος οδηγεί στο δοχείο ισοπροπανόλης, εγκατεστημένο μέσα στο παγόλουτρο. Για την δημιουργία συνθήκης απουσίας οξυγόνου, η θερμορύθμιση σταθεροποιήθηκε στους 700 °C για μισή ώρα, με ρυθμό αύξησης 10 °C/min, ενώ το άζωτο εισήλθε στο σύστημα με ρυθμό 200mL/min. Κατόπιν έγινε παύση της παροχής του αζώτου, ούτως ώστε να ξεκινήσει η ενεργοποίηση. Μέσα στον αντιδραστήρα εισήλθε απιονισμένο νερό, το οποίο κατά τη διέλευσή του μετατρέπεται σε ατμό. Η είσοδος του νερού πραγματοποιήθηκε διαμέσω εμβολοφόρου αντλίας, ούτως ώστε να εξασφαλιστούν σταθερές συνθήκες παροχής.

Με αυτά τα βήματα ολοκληρώθηκε η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος με ατμό που διήρκεσε μία ώρα. Με το κλείσιμο του φούρνου ο αντιδραστήρας ψύχθηκε με άζωτο. Ακολούθησε η ξήρανση και η ζύγιση του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος και τελικά η αποθήκευσή του για να χρησιμοποιηθεί μετέπειτα.

3.3.2 Τροποποίηση με δολομίτη

Η ιοντοανταλλαγή είναι ο κύριος μηχανισμός συγκράτησης των φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα, σύμφωνα με μελέτες ισορροπίας και κινητικής. Σε αυτές τις μελέτες, βρέθηκε ότι ο δολομίτης δύναται να προσροφήσει φωσφορικά ιόντα, επιτρέποντας όμως και την εκρόφησή τους. Είναι δυνατή δηλαδή η επαναχρησιμοποίησή του, καθιστώντας τον, έτσι, βιώσιμο για πρακτικές εφαρμογές [48].

Για την τροποποίηση, έγινε ανάμειξη της βιομάζας με δολομίτη, αναλογίας 1:1 w/w και ακολούθησε ανάδευση με απιονισμένο νερό αναλογίας S/L: 1/3, σε μαγνητικό αναδευτήρα, στις 120rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάστημα 12 ωρών. Στη συνέχεια

πραγματοποιήθηκε επιπλέον ανάδευση ου πολτού για διάστημα 3 ωρών σε θερμοκρασία 80 °C και ξήρανση στους 100 °C σε φούρνο. Με σκοπό τη διαπύρωση του δολομίτη, υπέστη πυρόλυση για διάστημα 2 ωρών στους 750 °C. Το δείγμα αφού εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό ούτως ώστε να ουδετεροποιηθεί, ενεργοποιήθηκε με ατμό και τελικά αποθηκεύτηκε μέχρι να χρησιμοποιηθεί πειραματικά.

3.3.3 Τροποποίηση με μπεντονίτη

Βάσει ερευνών η χρήση μπεντονίτη μπορεί να είναι καταλυτική κατά την πυρόλυση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, καθώς συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης αλλά και στην αύξηση του pH. Ακόμη ενισχύει τον εμπλουτισμό λειτουργικών ομάδων. Είναι ένα ορυκτό που μπορεί να προσροφήσει βαρέα μέταλλα μέσω της ιοντοανταλλαγής [49].

Για την τροποποίηση έγινε ανάμειξη δείγματος ακατέργαστης βιομάζας με μπεντονίτη αναλογίας 1:1 w/w και στη συνέχεια εμποτισμός με απιονισμένο νερό. Ο σχηματισμένος πολτός διηθήθηκε αφού προηγήθηκε ανάδευση 12 ωρών στις 120rpm σε θερμοκρασία δωματίου. Το πλέον τροποποιημένο δείγμα ξηράνθηκε στους 100 °C στο φούρνο. Όπως προηγουμένως, ακολούθησε ενεργοποίηση με ατμό και αποθήκευση.

3.3.4 Τροποποίηση με παιπάλη

Η παιπάλη λόγω των φυσικοχημικών της ιδιοτήτων και πιο συγκεκριμένα λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς μάζα, παρουσιάζει ισχυρή ικανότητα προσρόφησης ανόργανων ρύπων, ιόντων βαρέων μετάλλων, κ.ά. [50].

Η παιπάλη τοποθετήθηκε και παρέμεινε στο φούρνο για διάστημα 2 ωρών σε θερμοκρασία 950 °C μέχρι το ανθρακικό ασβέστιο να μετατραπεί σε CaO. Στο επόμενο στάδιο, μέσα σε απιονισμένο νερό προστέθηκε ποσότητα βιοεξανθρακώματος και παιπάλης σε αναλογία 9:1 αντίστοιχα. Το διάλυμα που δημιουργήθηκε, αναδεύτηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για διάστημα 12 ωρών στις 120rpm πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα. Έπειτα μεταφέρθηκε για ξήρανση 12 ωρών, αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε η θέρμανσή του σε θερμοκρασία 80 °C για 2 ώρες υπό ανάδευση. Το ξηρό πλέον δείγμα λειοτριβήθηκε και πυρολήθηκε σε θερμοκρασία 750 °C. Το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα ενεργοποιήθηκε με ατμό και αποθηκεύτηκε.

3.4 Προσρόφηση Ιόντων Αμμωνίου και Φωσφόρου

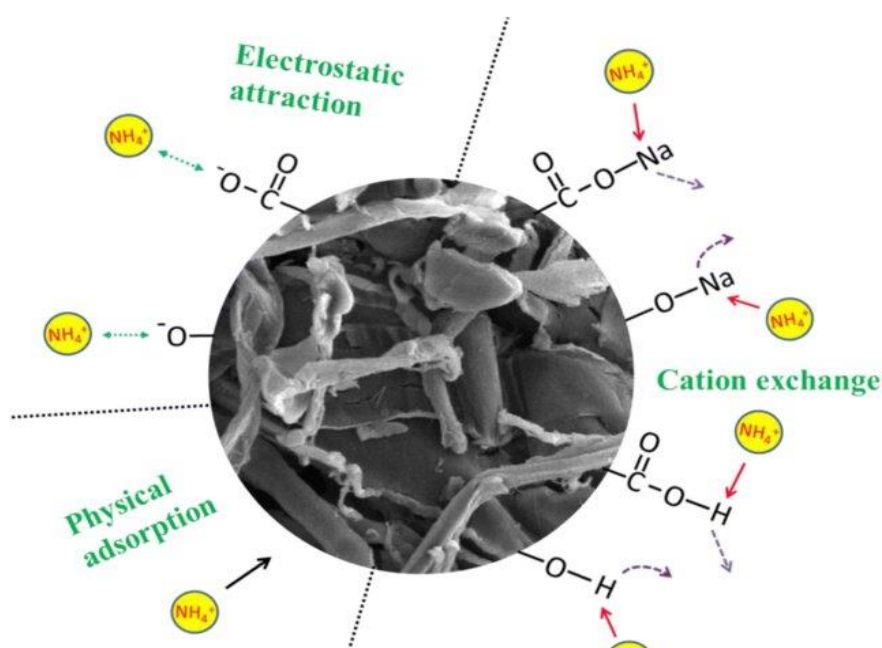
3.4.1 Κινητική της προσρόφησης

Σκοπός του πειράματος της κινητικής της προσρόφησης είναι ο εντοπισμός του χρόνου κατά τον οποίο ισορροπεί η στερεή φάση με την υγρή και συγκεκριμένα είναι κατά τον οποίο τα ιόντα αμμωνίου και φωσφόρου παύουν να προσροφούνται.

Η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης που τέθηκε για τις ανάγκες του πειράματος είναι τα 10ppm (10ppm NH_4^+ και 10ppm PO_4^{3-}).

Για την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας, το κάθε διάλυμα χρησιμοποιήθηκε ξεχωριστά. Ακολούθησε η μέτρηση pH, με χρήση του πεχάμετρου της εταιρείας Toledo pH-meter και η ρύθμισή του στη τιμή pH=7. Έπειτα στο διάλυμα τοποθετήθηκαν 4g/L ενεργοποιημένου με ατμό βιοεξανθρακώματος από πυρολυμένα κελύφη αμυγδάλου.

Το μείγμα που προέκυψε, αναδεύτηκε στη δονούμενη τράπεζα για 15min, 30min, 1h, 3h, 5h, 7h, 12h και 24h στις 200 rpm.



Εικόνα 3.7. Προσρόφηση ιόντων αμμωνίου στο τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα [52].

Μετά από κάθε χρονικό διάστημα παραμονής, πραγματοποιήθηκε άμεση διήθηση του δείγματος με χρήση φίλτρων «Whatman (GF/C 47mm)» και μεταφορά σε νέα φιαλίδια, καταγραφή νέου pH και μέτρηση ποσότητας των ιόντων αμμωνίου και των φωσφορικών που προσροφήθηκαν από το βιοεξανθράκωμα με χρήση χρωματόμετρου, της εταιρίας LaMotte (Smart 3 Colorimeter), μέθοδος 3642- SC για τα ιόντα αμμωνίου. Για τα φωσφορικά η μέτρηση έγινε με την μέθοδο 3655-5C. Κατόπιν επαναλήφθηκε μέτρηση του pH και τέλος το δείγμα αποθηκεύτηκε στο ψυγείο όπου και παρέμεινε, έως την επανάχρησή του για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς του σε ιόντα φωσφόρου και αμμωνίου.

3.4.2 Πειράματα ισορροπίας

Τα πειράματα ισορροπίας εκπονήθηκαν για να προσδιοριστεί η ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος, στις διάφορες συγκεντρώσεις των ιόντων NH_4^+ και PO_4^{3-} . Ο επιθυμητός σκοπός ήταν ο προσδιορισμός της ποσοστιαίας τιμής τους που προσροφούνται από το δείγμα.

Το βιοεξανθράκωμα, αφού πυρολύθηκε και ενεργοποιήθηκε τέθηκε ως μέσο προσρόφησης σε αναλογίες 2g/L και 4g/L. Από το πείραμα κινητικής της προσρόφησης προσδιορίστηκαν οι χρόνοι ισορροπίας των ιόντων αμμωνίου και των φωσφορικών. Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα νιτρικών ιόντων και φωσφορικών, των παρακάτω συγκεντρώσεων: 10, 50, 100, 200 και 300ppm. Για την ανάλυση των ιόντων ακολουθήθηκε η μέθοδος που αναφέρθηκε στο 3.4.1..

Η τιμή του pH στο διάλυμα ορίστηκε στο 7, αφού διαπιστώθηκε μέσω δοκιμών ότι συμβάλλει στην βέλτιστη προσροφητικότητα.

Η ισορροπία της προσρόφησης NH_4^+ και PO_4^{3-} διερευνήθηκε με τη χρήση των προσροφητικών μοντέλων Freundlich και Langmuir.

Η ισόθερμος Langmuir [55] περιγράφεται από την εξίσωση 3.8:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.8)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της είναι:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.9)$$

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.

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 C_e/q_e συναρτήσει του C_e .

Η ισόθερμος του Freundlich περιγράφεται από την εξίσωση 3.10:

$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad (3.10)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της είναι:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (3.11)$$

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 $\log C_e$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χημικές Αναλύσεις Αρχικού Δείγματος

4.1.1 Προσεγγιστική - στοιχειακή ανάλυση

Βάσει της προσεγγιστικής ανάλυσης (Πίνακας 4.1) του ακατέργαστου κελύφους αμυγδάλου, το δείγμα είναι πλούσιο σε πτητική ύλη, φτωχό σε τέφρα και άζωτο και απαλλαγμένο από θείο.

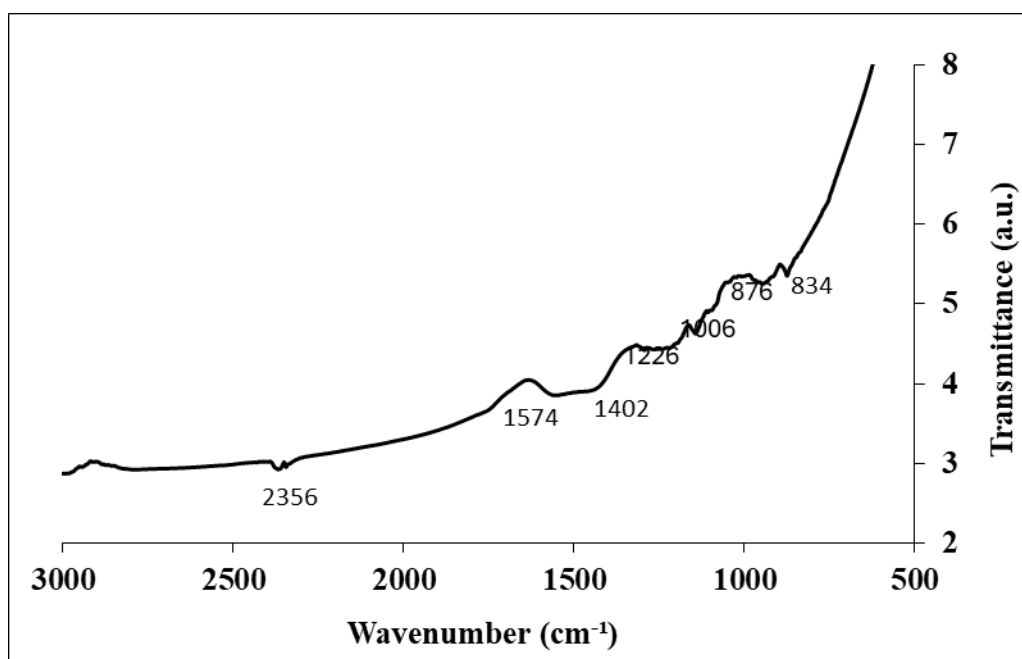
Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1, το βιοεξανθράκωμα αποτελείται κυρίως από οργανική ύλη, επομένως δημιουργήθηκε ένα σταθερό υλικό, πλούσιο σε άνθρακα. Λόγω της θερμικής αποσύνθεσης στους 700°C, μειώθηκε ιδιαίτερα το ποσοστό υδρογόνου και οξυγόνου στο δείγμα. Ο εμπλουτισμός του βιοεξανθρακώματος σε τέφρα οφείλεται στην απώλεια των πτητικών συστατικών του, κατά την διαδικασία παραγωγής του [57].

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική - στοιχειακή ανάλυση (% ξηρού)

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
Κελύφη αμυγδάλου (KAM)	72.7	26.9	0.4	53.6	6.3	0.3	39.8	-	2.4
Βιοεξανθράκωμα (KAB)	-	98.5	1.5	83.6	1.5	1.1	12.3	-	654.6 (Μέσο Ενεργοποίησης H ₂ O _v)

4.1.2 Φάσμα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Στο **Σχήμα 4.1** απεικονίζεται το διάγραμμα FTIR (μέθοδος ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier) για το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό, πριν την ρόφηση των ιόντων.



Σχήμα 4.1: Φάσμα FTIR βιοεξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των ιόντων

Πίνακας 4.2 Λειτουργικές ομάδες βιοεξανθρακώματος πριν τη ρόφηση 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

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι χημικοί δεσμοί του βιοεξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των ιόντων. Διακρίνεται ότι, η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είναι οξυγονωμένη λόγω των καρβοξυλικών ενώσεων. Οι καρβοξυλικές ενώσεις και οι αλκοόλες, δηλαδή οι αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, που βρίσκονται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, αποτελούν ενεργές θέσεις προσρόφησης για θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα κατά την προσρόφηση [58].

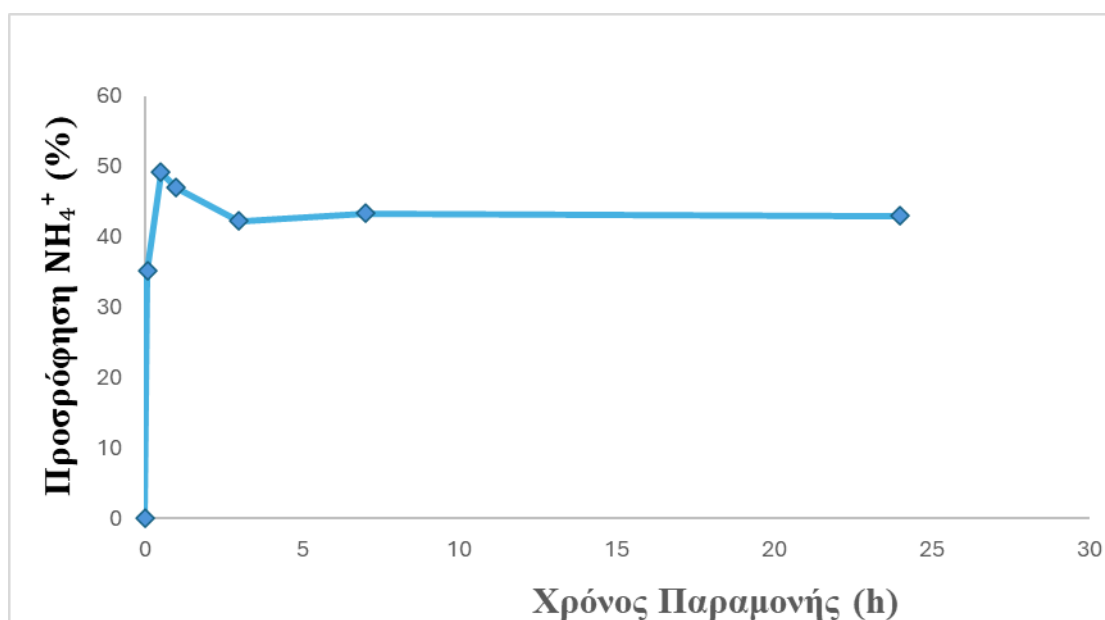
4.2 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Μη-Τροποποιημένο Βιοεξανθράκωμα

4.2.1 Κινητική της προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης είναι καθοριστικής σημασίας για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας ενός προσροφητικού υλικού, όπως είναι το βιοεξανθράκωμα. Μέσω της κινητικής ανάλυσης μπορεί να προσδιοριστεί ο ρυθμός με τον οποίο τα διαλυμένα συστατικά απομακρύνονται από το υδατικό διάλυμα και προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού, ενώ παράλληλα παρέχονται ενδείξεις για τον μηχανισμό της διαδικασίας. Η πληροφορία αυτή είναι κρίσιμη για τον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση προσροφητικών εφαρμογών, ιδιαίτερα σε περιβαλλοντικά προβλήματα, όπου απαιτείται ταχεία και αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων.

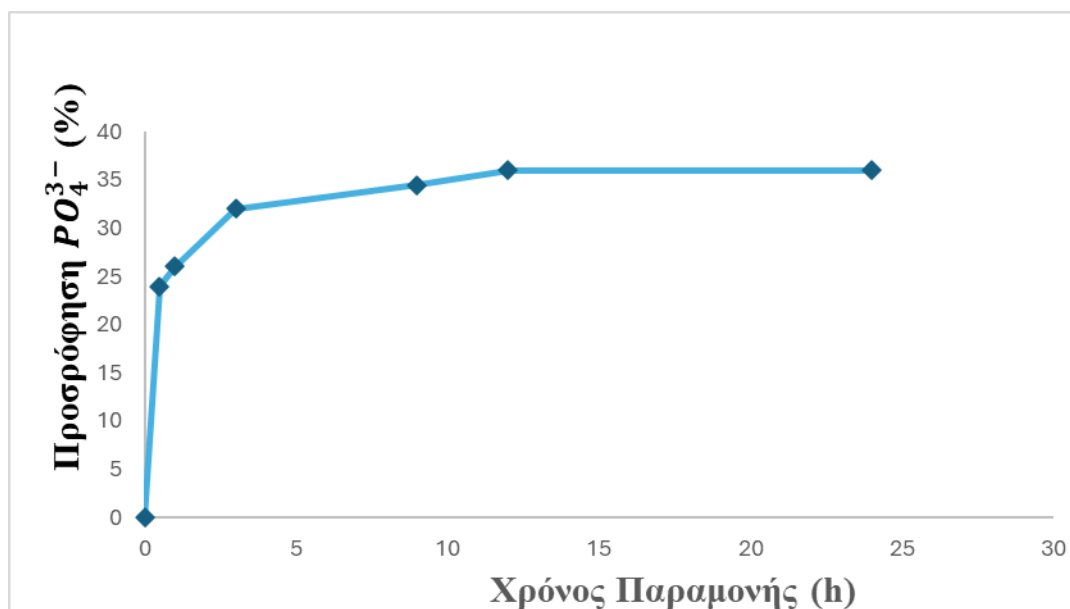
Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση των ιόντων NH_4^+ μέσω προσρόφησης. Η αρχικά ταχεία μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη διαθέσιμων αρνητικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, οι οποίες ευνοούν την προσρόφηση των ιόντων αμμωνίου μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων [57]. Η δόση του προσροφητικού υλικού διατηρήθηκε στα 4 g/L. Για το δείγμα που προήλθε από αμύγδαλο, η ισορροπία φάνηκε να επιτυγχάνεται εντός 1 ώρας, με το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης να καταγράφεται στα 30 λεπτά (47.2%), παραμένοντας ουσιαστικά σταθερό έως και τη μέτρηση των 24 ωρών. Σχετικές μελέτες αναφέρουν χρόνους επίτευξης ισορροπίας που κυμαίνονται από 15 έως 1440 λεπτά

για παρόμοια υλικά [65,66], γεγονός που αναδεικνύει τον ρόλο των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών κάθε βιοεξανθρακώματος στην κινητική της προσρόφησης.



Σχήμα 4.2: Κινητική της προσρόφησης NH_4^+ από μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα

Στο Σχήμα 4.3 αποτυπώνεται η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των ιόντων PO_4^{3-} . Η διεργασία περιλαμβάνει αρχικά μια ταχεία διάχυση των φωσφορικών ιόντων προς την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από πιο αργή μεταφορά προς το εσωτερικό των πόρων [54]. Η υψηλότερη τιμή απομάκρυνσης παρατηρήθηκε στις 12 ώρες, με ποσοστό προσρόφησης 36 %. Η τιμή αυτή παρέμεινε ουσιαστικά αμετάβλητη και κατά τη μέτρηση στις 24 ώρες, γεγονός που υποδεικνύει ότι η προσρόφηση είχε ήδη φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας.



Σχήμα 4.3: Κινητική της προσρόφησης PO_4^{3-} από μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα

4.2.2 Ισορροπία προσρόφησης

Η μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με βάση τα πρότυπα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Ο όρος «ισόθερμη προσρόφησης» αναφέρεται στη μεταβολή της ποσότητας ενός προσροφημένου είδους στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του είδους στο διάλυμα, υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας [67]. Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει την περιγραφή του τρόπου με τον οποίο αλληλοεπιδρούν τα προσροφημένα μόρια με την επιφάνεια του υλικού, καθώς και την εκτίμηση της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης. Η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα αυτά συμβάλλει στην κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης και στη διερεύνηση της ομοιογένειας ή μη της προσροφητικής επιφάνειας.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ταυτόχρονης προσρόφησης ιόντων αμμωνίου και φωσφόρου καθώς και οι τιμές του pH του διαλύματος μετά τη διαδικασία, για το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρόνο επαφής 12 ωρών για τα ιόντα αμμωνίου και για τα φωσφορικά, όπως προέκυψε από τις δοκιμές κινητικής, με σταθερή δοσολογία προσροφητικού 4 g/L και 2 g/L αντίστοιχα.

Για δοσολογία προσροφητή 4 g/L, η μέγιστη προσρόφηση ιόντων αμμωνίου καταγράφηκε για αρχική συγκέντρωση 300 mg/L, φτάνοντας ποσοστό 74.4%. Το αρχικό pH του υλικού πριν την προσρόφηση ήταν 7. Το pH αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, καθώς επηρεάζει τόσο τη μορφή του αμμωνίου στο διάλυμα, όσο και το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή.

Σε τιμές pH μεταξύ 6 και 9, η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος εμφανίζει υψηλή πυκνότητα αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων, ενισχύοντας τη δέσμευση των κατιόντων αμμωνίου. Ωστόσο, για $\text{pH} > 9$, το αμμώνιο μετατρέπεται σε NH_3 το οποίο δεν προσροφάται

αποτελεσματικά, περιορίζοντας έτσι την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης [65,69,61]. Για αρχική συγκέντρωση 200 και 300 (mg/L), η (%) προσρόφηση αυξήθηκε, λόγω μείωσης της τιμής του pH ($\text{pH} < 9$).

Αντίστοιχα, η μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών καταγράφηκε για αρχική συγκέντρωση 10 mg/L, με τιμή 70 %. Συνολικά, τα ποσοστά προσρόφησης φωσφορικών ήταν στο εύρος που αναφέρεται από τη βιβλιογραφία, για μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα [70,71]. Μετά την προσρόφηση, το pH του διαλύματος παρουσίασε μείωση από 9.68 (για 10 mg/L φωσφορικών) σε 8.90 (για 300 mg/L), γεγονός που υποδηλώνει την αυξημένη αλληλεπίδραση μεταξύ του HPO_4^{2-} και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων

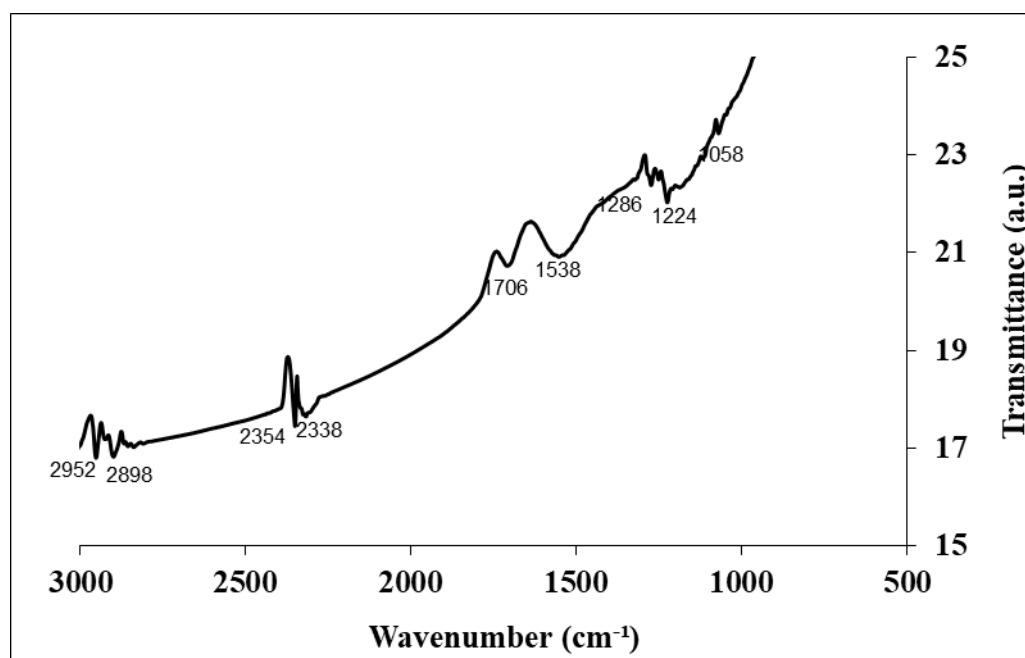
του υλικού. Η δέσμευση των ιόντων πιθανώς πραγματοποιήθηκε μέσω μηχανισμού ανταλλαγής συμπλόκων με ομάδες υδροξυλίου στην επιφάνεια. Σε υψηλότερες τιμές pH, η αυξημένη συγκέντρωση OH^- ενδέχεται να ανταγωνίζεται τα φωσφορικά ιόντα για τις προσροφητικές θέσεις, μειώνοντας έτσι την αποδοτικότητα της διεργασίας [72].

Για δοσολογία προσροφητή 2 g/L, η μέγιστη προσρόφηση ιόντων αμμωνίου καταγράφηκε για αρχική συγκέντρωση 300 mg/L, με τιμή 97.4 (%), ενώ για τα φωσφορικά στην αρχική συγκέντρωση 10 mg/L με τιμή 65 (%). Το αρχικό pH του υλικού πριν την προσρόφηση ήταν 7. Η μείωση της δοσολογίας του προσροφητή αύξησε σημαντικά το ποσοστό προσρόφησης του NH_4^+ , ενώ αυτό των ιόντων φωσφόρου δεν σημείωσε ουσιαστική αλλαγή.

Πίνακας 4.3 Προσρόφηση PO_4^{3-} , NH_4^+ και τιμές pH μη-τροποποιημένου βιοεξανθράκωματος

Προσροφητής 4g/L				
Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH μετά τη προσρόφηση	
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	27.1	70	9.68	9.68
50	49.2	68.8	9.51	9.51
100	55.4	68	9.41	9.41
200	64.1	67.6	8.95	8.95
300	74.4	66.7	8.90	8.90
Προσροφητής 2g/L				
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	36.1	65	8.82	8.82
50	65	64	8.67	8.67
100	74.1	60	8.49	8.49
200	85.1	64	8.33	8.33
300	97.4	63	7.96	7.96

Στο **Σχήμα 4.4** απεικονίζεται το διάγραμμα FTIR (μέθοδος ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier) για το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό μετά την ρόφηση των ιόντων.



Σχήμα 4.4: Φάσμα FTIR βιοεξανθρακώματος μετά τη ρόφηση των ιόντων

Πίνακας 4.4: Λειτουργικές ομάδες επιφάνειας βιοεξανθρακώματος μετά την ρόφηση των ιόντων.

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός Κυμάτων(cm^{-1})
P-O	ομάδες φωσφορικών	1058
C-N, N-O	ενώσεις αζώτου	1224, 1286, 1538
C=O	καρβοξυλικές ομάδες	1706
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2338, 2354
C-H	αλκάνια, αλκοόλες	2898, 2952

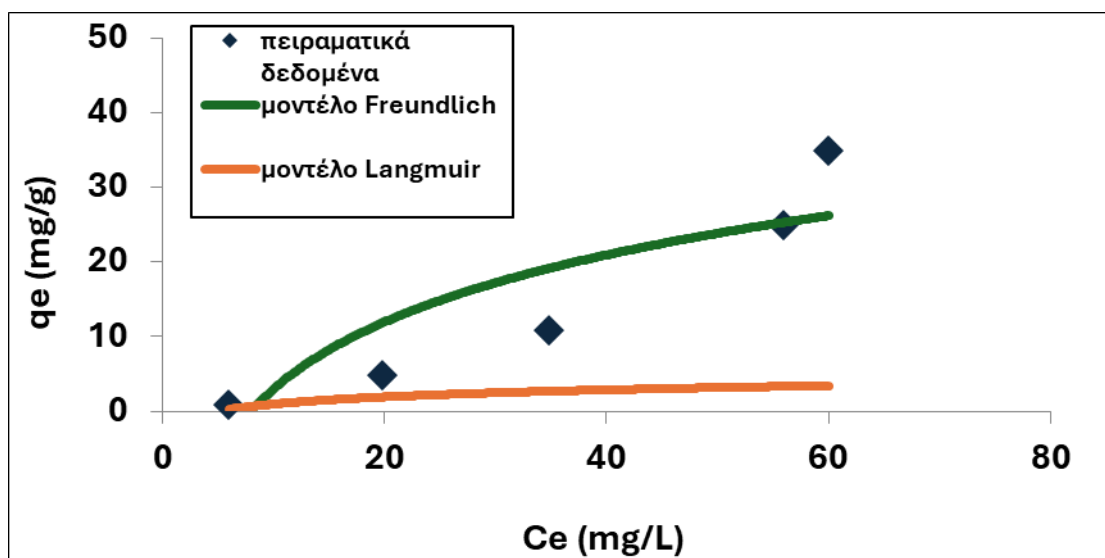
Στο Σχήμα 4.4, μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση, παρατηρείται μικρή μετατόπιση του φάσματος FTIR ως προς το FTIR πριν την προσρόφηση, προς υψηλότερα μήκη κύματος. Σε σύγκριση με το φάσμα πριν την προσρόφηση (Σχήμα 4.1), εμφανίζονται νέες κορυφές στα 1058 cm^{-1} , 1286 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1706 cm^{-1} , 2898 cm^{-1} και 2952 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1058 cm^{-1} μπορεί να συσχετιστεί με τον δεσμό P–O, γεγονός που υποδηλώνει πιθανή αλληλεπίδραση των φωσφορικών ιόντων με λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος. Οι κορυφές στα 1224 cm^{-1} , 1286 cm^{-1} και 1538 cm^{-1} σχετίζονται με προσρόφηση του ιόντων αμμωνίου.

Η ύπαρξη αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων, όπως καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες, στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος λειτουργεί ως βασικός παράγοντας για την προσρόφηση θετικά φορτισμένων ιόντων. Στην περίπτωση του NH_4^+ , ο πιο πιθανός

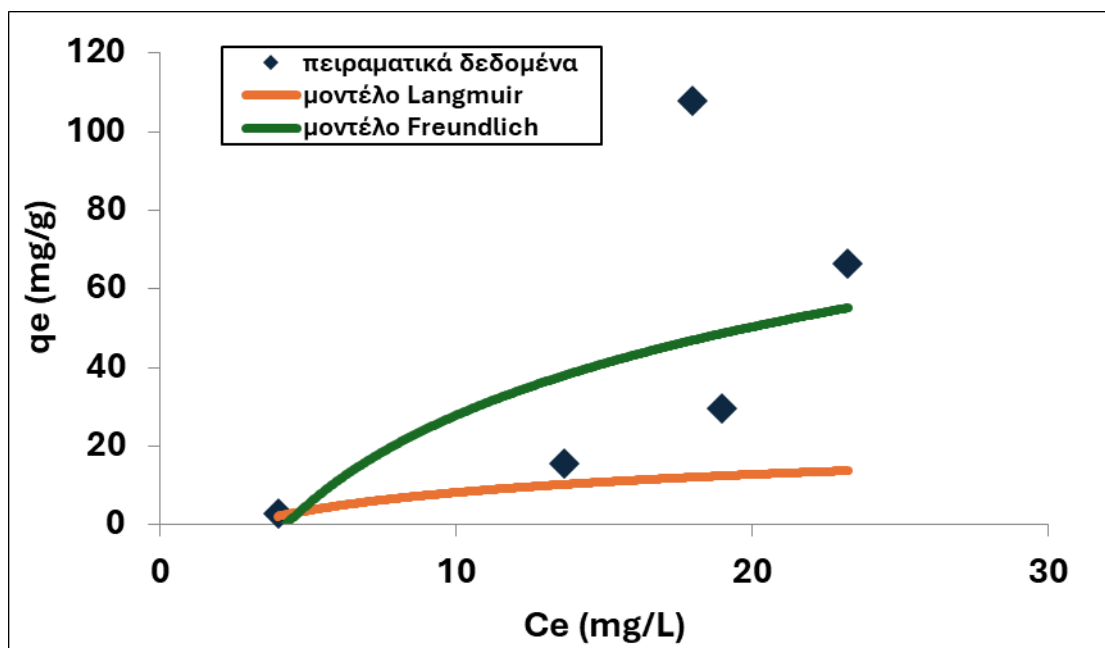
μηχανισμός είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με αυτές τις ομάδες. Αντίθετα, τα φωσφορικά ιόντα φέρουν αρνητικό φορτίο, κάτι που καθιστά δυσκολότερη την προσρόφησή τους μέσω του ίδιου μηχανισμού, αν και δεν αποκλείεται η συμπλοκοποίηση με κατάλληλες ομάδες στην επιφάνεια.

Επιπλέον, η παρατηρούμενη μετατόπιση της ζώνης του CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) από τα 2350 cm^{-1} (Σχήμα 4.1) στα 2338 cm^{-1} , καθώς και η απουσία των κορυφών στα 1006 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} και 1574 cm^{-1} μετά την προσρόφιση (Σχήμα 4.4), ενισχύει την υπόθεση ότι πραγματοποιήθηκαν αλληλεπιδράσεις ή/και συμπλοκοποιήσεις μεταξύ των λειτουργικών ομάδων του βιοεξανθρακώματος και των προσροφημένων ιόντων [68]. Τέλος, οι κορυφές στα 2952 cm^{-1} και 2898 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις δεσμών C–H ή O–H, κάτι που υποδεικνύει την παρουσία αλκανίων ή/και αλκοολών στην επιφάνεια.

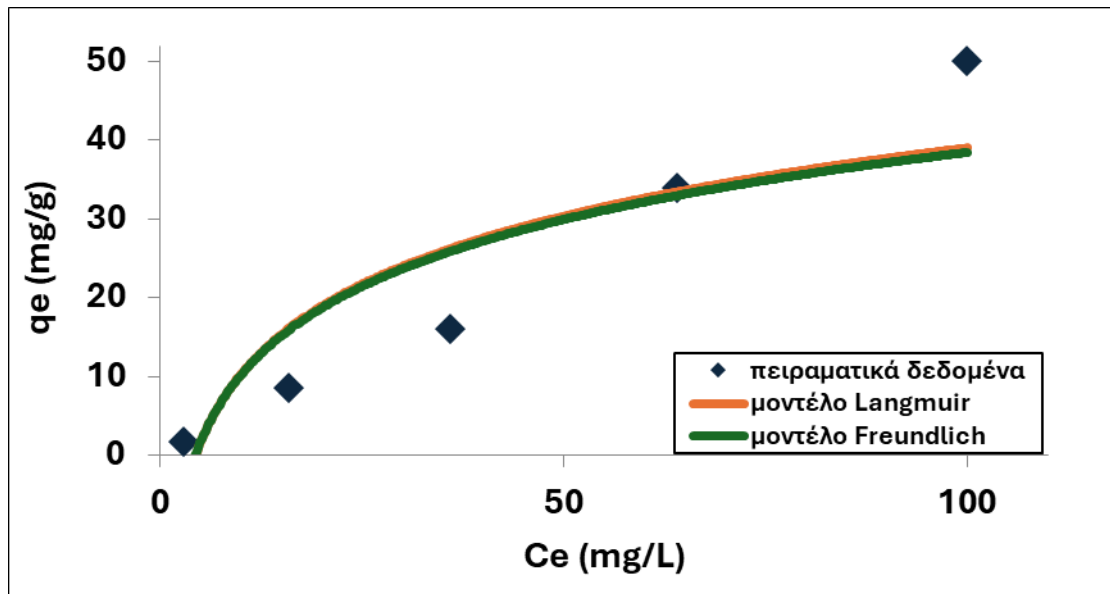
Στα Σχήματα 4.5-4.6 που ακολουθούν, απεικονίζονται τα ισόθερμα μοντέλα των Freundlich και Langmuir, για την προσρόφιση των ιόντων από το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα.



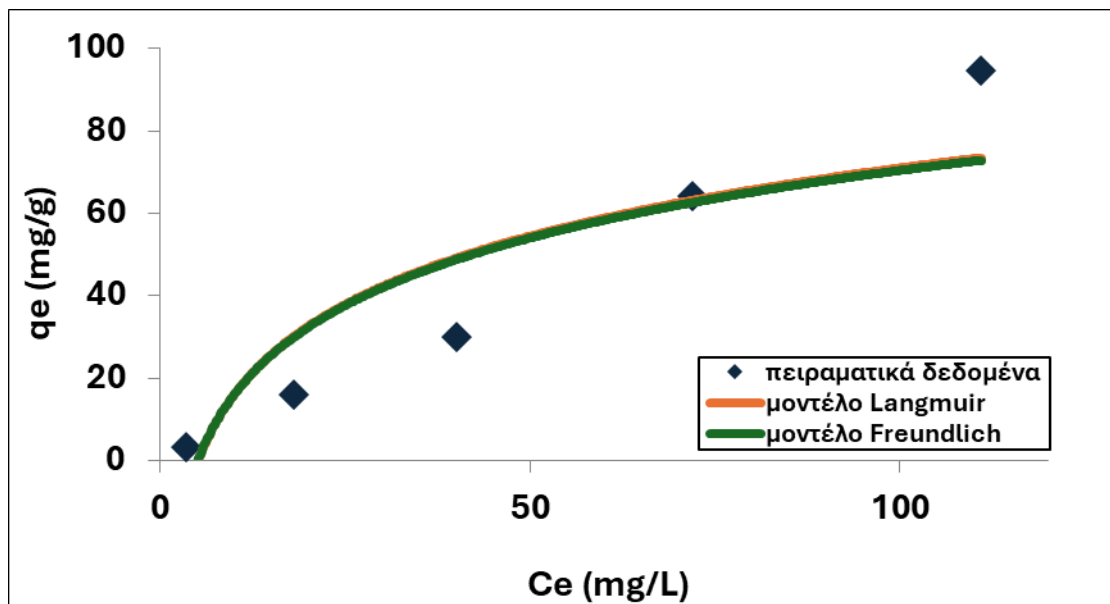
Σχήμα 4.5α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφιση NH_4^+ από το βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.5β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφιση NH_4^+ από το βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή



Σχήμα 4.6α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-} , από το βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.6β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-} , από το βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή.

Στον Πίνακα 4.5 παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσρόφησης για τα εξεταζόμενα ιόντα, βάσει της προσαρμογής τους στα ισοθερμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού (4 g/L και 2 g/L). Σύμφωνα με τα

αποτελέσματα, το μοντέλο Freundlich εμφανίζει υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης (R^2) σε σύγκριση με το μοντέλο Langmuir, ανεξαρτήτως της δόσης, γεγονός που υποδηλώνει πιο ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και καλύτερη περιγραφή του μηχανισμού προσρόφησης. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η προσροφητική ικανότητα (q_e) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της μικρότερης δόσης (2 g/L), με μέγιστες τιμές $q_{e_{\max}} = 108 \text{ mg/g}$ (NH_4^+) και $q_{e_{\max}} = 94.5 \text{ mg/g}$ (PO_4^{3-}), εύρημα το οποίο συμφωνεί με σχετική βιβλιογραφία και έχει τεκμηριωθεί σε προηγούμενες μελέτες [74–75]. Οι μέγιστες τιμές για τη μεγαλύτερη δόση (4 g/L) ήταν $q_{e_{\max}} = 35 \text{ mg/g}$ (NH_4^+) και $q_{e_{\max}} = 50 \text{ mg/g}$ (PO_4).

Πίνακας 4.5: Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων 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^+	12.39	0.012	0.91	0.052	1.54	0.99
PO_4^{3-}	588.23	0.001	0.12	0.597	0.95	0.99
Προσροφητής 2g/L						
NH_4^+	16.55	0.036	0.81	0.199	1.85	0.84
PO_4^{3-}	2000	0.000	0.04	0.943	0.97	0.99

4.3 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Βιοεξανθράκωμα Τροποποιημένο με Μπεντονίτη

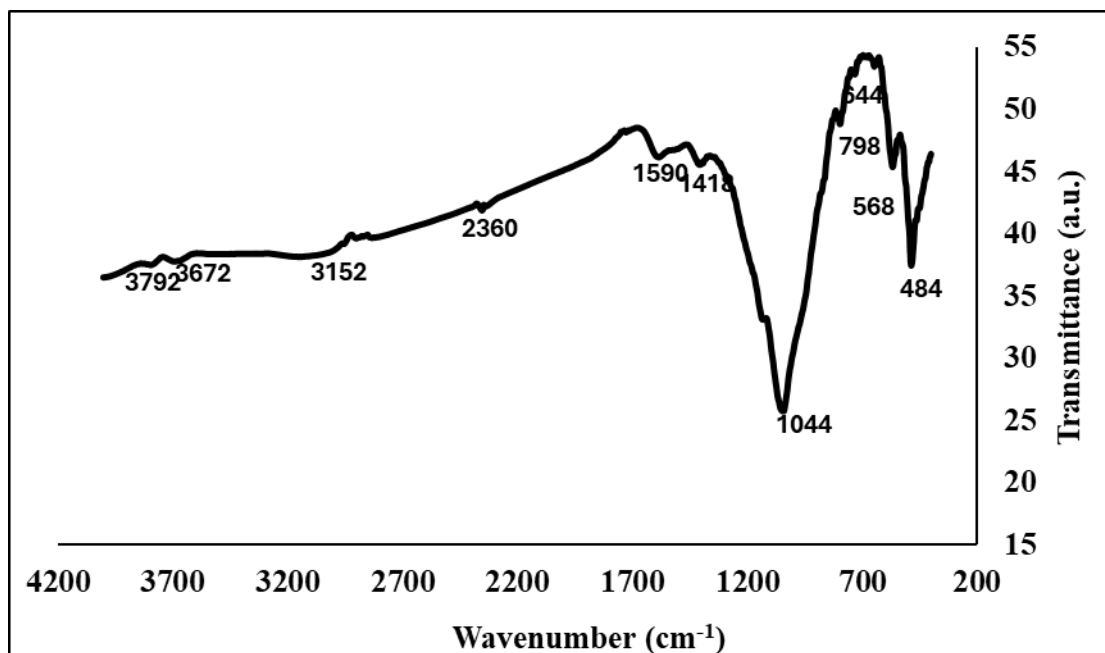
4.3.1 Ισορροπία προσρόφησης

Πίνακας 4.6 Προσρόφηση PO_4^{3-} , NH_4^+ και τιμές pH τροποποιημένου με μπεντονίτη βιοεξανθράκωματος.

Προσροφητής 4g/L				
Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH μετά τη προσρόφηση	
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	11.5	95	10.53	10.53
50	51.8	96	9.93	9.93
100	66.4	96	9.69	9.69
200	71	94	9.36	9.36
300	75.4	89.3	9.24	9.24
Προσροφητής 2g/L				
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	13	85	9.67	9.67
50	53.9	86	9.09	9.09
100	68.4	86	8.77	8.77
200	73.2	85	8.74	8.74
300	77.7	80.3	8.30	8.30

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφόρου, καθώς και οι τιμές pH του διαλύματος μετά τη χρήση τροποποιημένου βιοεξανθράκωματος με μπεντονίτη. Σε σύγκριση με τα δεδομένα που αναφέρονται στον Πίνακα 4.3, διακρίνεται μια μικρή βελτίωση στη προσρόφηση των ιόντων αμμωνίου για την δόση του 4 g/L. Αντίθετα, τα φωσφορικά ιόντα παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη βελτίωση. Η προσθήκη μπεντονίτη στο βιοεξανθράκωμα, αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης, λόγω της αύξησης των διαθέσιμων ενεργών επιφανειακών θέσεων και της βελτίωσης της πολικότητας

του υλικού, διευκολύνοντας τη δέσμευση των φωσφορικών μέσω επιφανειακών συμπλόκων και ανταλλαγής ιόντων [54].



Σχήμα 4.7: Φάσμα FTIR βιοεξανθρακώματος τροποποιημένου με μπεντονίτη μετά τη ρόφηση των ιόντων.

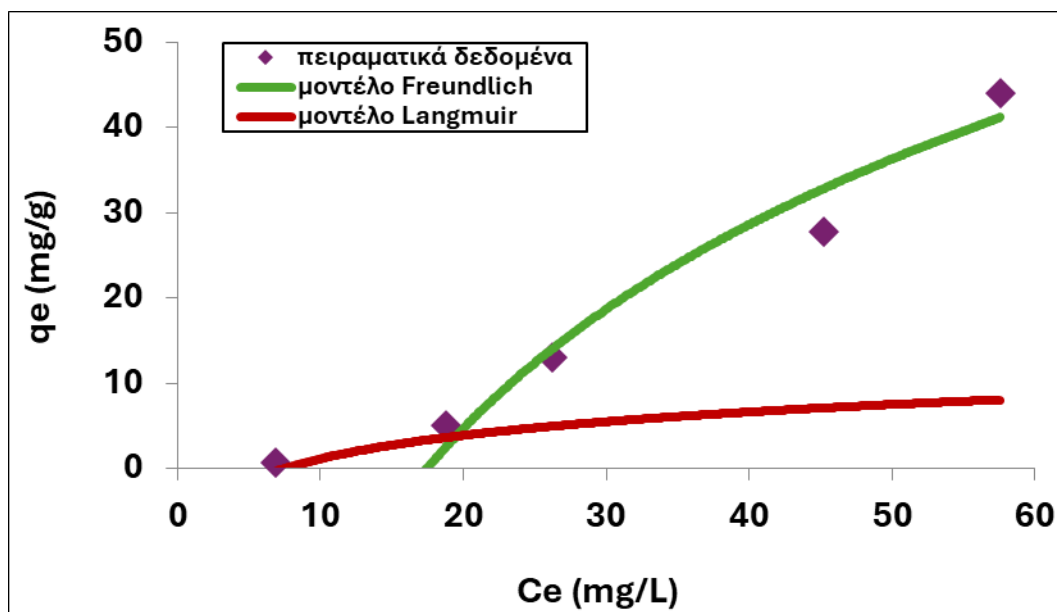
Πίνακας 4.7: Λειτουργικές ομάδες επιφάνειας βιοεξανθρακώματος τροποποιημένου με μπεντονίτη, μετά την ρόφηση των ιόντων.

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός Κυμάτων(cm^{-1})
C-H	αρωματικές ενώσεις	484,568,798
Si-O	μοντιμορινολίτης	1044
O-H	καρβοξυλικό οξύ	1418
C=C N-H	κυκλοαλκένια, αμίνες	1590
O=C=O	διοξειδίου άνθρακα	2360
O-H	υδροξυλικές ομάδες	3152, 3672, 3792

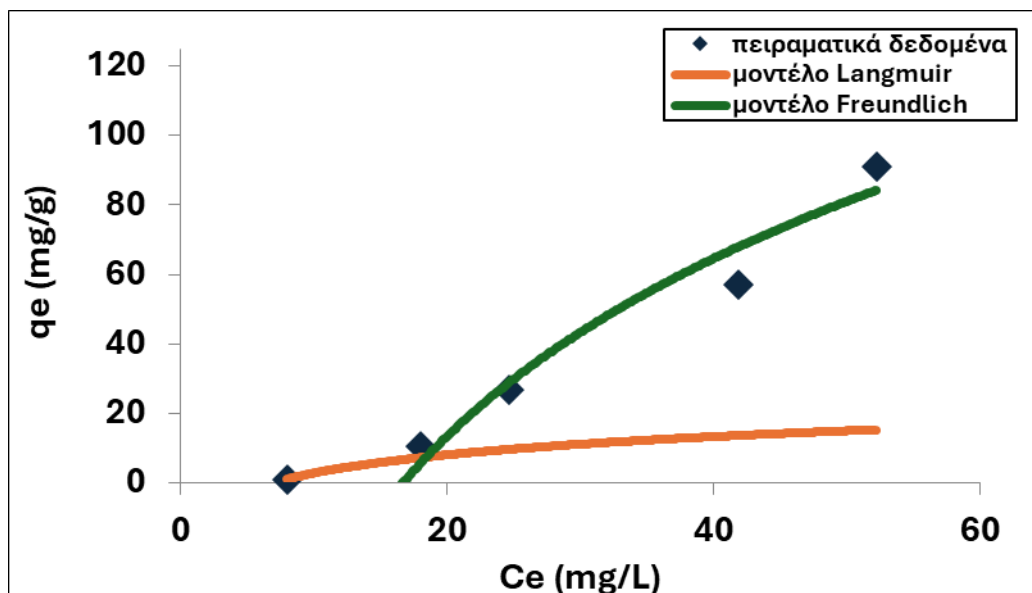
Στο Σχήμα 4.7, το φάσμα FTIR δείχνει χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε λειτουργικές ομάδες του μπεντονίτη και του βιοεξανθρακώματος μετά την προσρόφηση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών. Όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.7, οι κορυφές στα 484,

568 και 798 cm^{-1} σχετίζονται με αρωματικές ενώσεις C-H. Η κορυφή στο 1044 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις μονιμοριλονίτη, το σημαντικότερο ορυκτό που απαντάται στον μπεντονίτη, αποδεικνύοντας ότι ο μπεντονίτης έχει δεσμευτεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Η κορυφή στα 1418 cm^{-1} αποδίδεται στο καρβοξυλικό οξύ, ενώ η κορυφή στα 1590 cm^{-1} σχετίζεται με κυκλοαλκάνια και αμίνες. Οι κορυφές 3152, 3672 και 3792 cm^{-1} , αποδίδονται σε υδροξυλικές ομάδες.

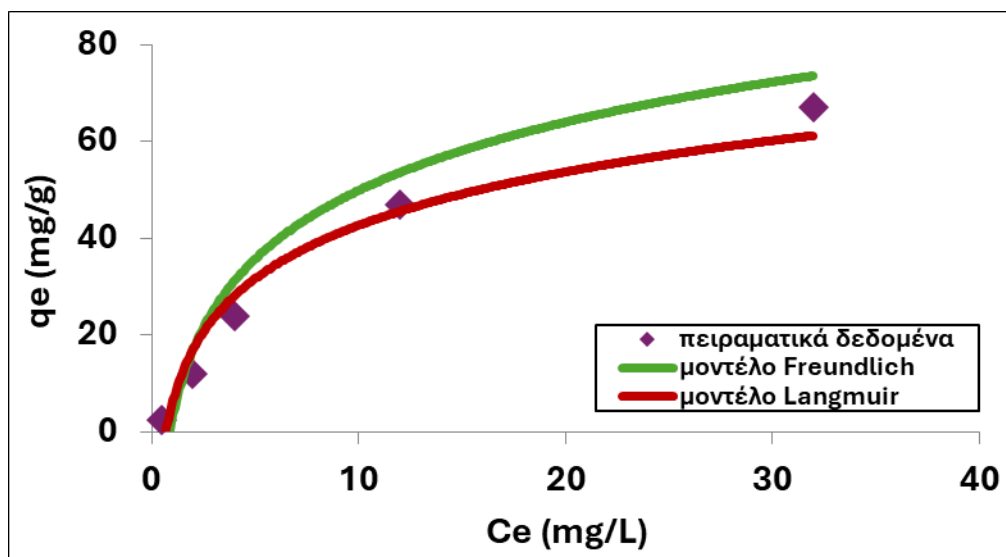
Στα Σχήματα 4.8-4.9 που ακολουθούν, απεικονίζονται τα ισόθερμα μοντέλα των Freundlich και Langmuir, για την προσρόφιση των ιόντων από το τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα.



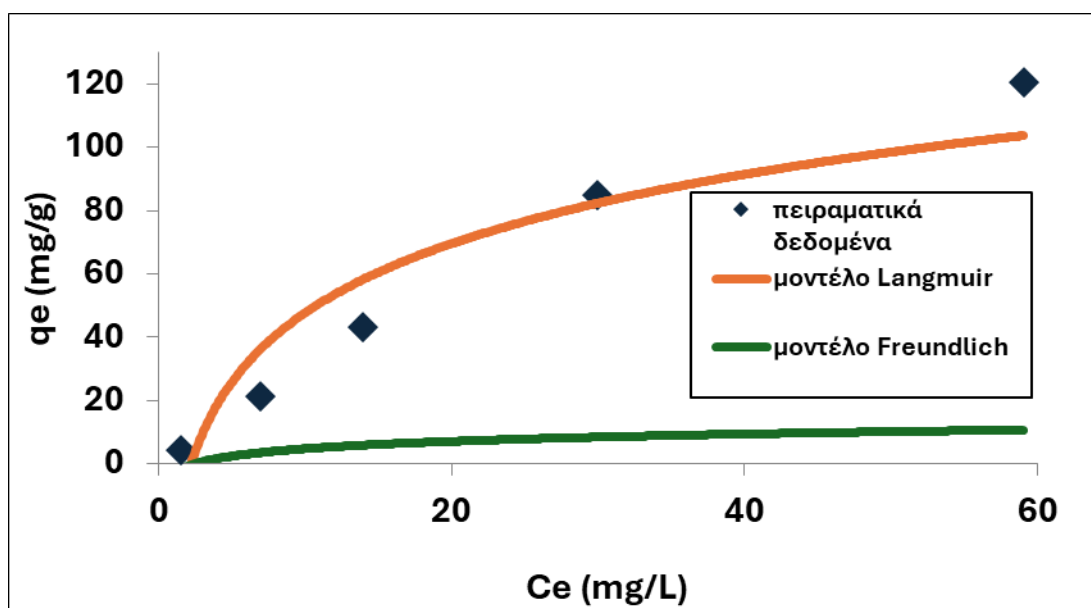
Σχήμα 4.8α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφιση NH_4^+ από το τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.8β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφιση NH_4^+ από το τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.9α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφιση PO_4^{3-+} από το τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.9β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφιση PO_4^{3-+} από το τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή.

Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης για τα εξεταζόμενα ιόντα, βάσει της προσαρμογής τους στα ισοθερμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού (4 g/L και 2 g/L). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το μοντέλο Freundlich εμφανίζει συστηματικά υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης (R^2) σε σύγκριση με το μοντέλο Langmuir, ανεξαρτήτως της δόσης, γεγονός που υποδηλώνει πιο ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και καλύτερη περιγραφή του μηχανισμού προσρόφησης. Επιπλέον, διαπιστώνεται επανειλημμένως, ότι η προσροφητική ικανότητα (q_e) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της μικρότερης δόσης (2 g/L), με μέγιστες τιμές $q_{e_{\max}}=90.9$ mg/g (NH_4^+) και $q_{e_{\max}}=120.45$ mg/g (PO_4^{3-}). Οι μέγιστες τιμές για τη μεγαλύτερη δόση (4 g/L) ήταν $q_{e_{\max}}=44.1$ mg/g (NH_4^+) και $q_{e_{\max}}=67$ mg/g (PO_4^{3-}).

Πίνακας 4.8: Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων σε τροποποιημένο με μπεντονίτη βιοεξανθράκωμα, 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^+	19.23	0.012	0.73	0.025	1.84	0.98
PO_4^{3-}	103.09	0.061	0.94	5.689	0.80	0.95
Προσροφητής 2g/L						
NH_4^+	35.97	0.014	0.74	0.047	1.91	0.98
PO_4^{3-}	370.37	0.008	0.79	0.307	0.93	0.99

4.4 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Βιοεξανθράκωμα Τροποποιημένο με Παιπάλη

4.4.1 Ισορροπία προσρόφησης

Τα δεδομένα της προσρόφησης, του τροποποιημένου με παιπάλη βιοεξανθρακώματος, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου και των φωσφορικών, στο υδατικό διάλυμα, παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.9.

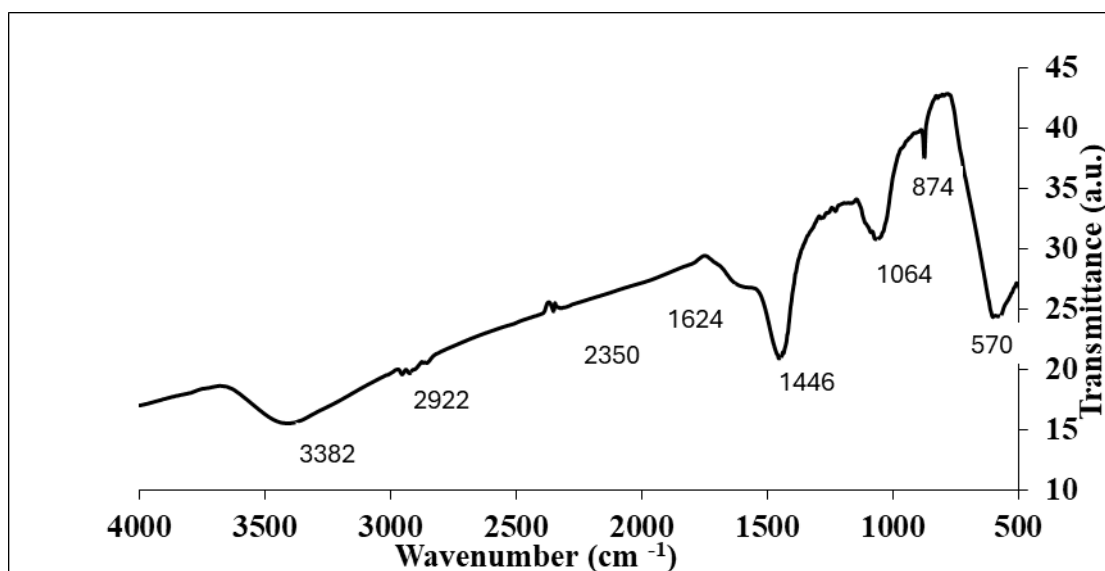
Η αποτελεσματικότητα ήταν υψηλή για τις περισσότερες συγκεντρώσεις των ιόντων NH_4^+ και PO_4^{3-} που μελετήθηκαν. Για δοσολογία προσροφητή 4 g/L, η μέγιστη (%) προσρόφηση ιόντων αμμωνίου, επιτεύχθηκε στα 100 mg/L αρχικής συγκέντρωσης, με ποσοστό προσρόφησης 61.8%. Αντίστοιχα για δοσολογία προσροφητή 2 g/, η μέγιστη (%) προσρόφηση επιτεύχθηκε στα 200 mg/L αρχικής συγκέντρωσης, με ποσοστό 99%.

Η (%) προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων ήταν ιδιαίτερος ικανοποιητική. Για δόση προσρόφησης 4 g/L, στα 50 mg/L πραγματοποιήθηκε προσρόφηση 100%, ενώ για δόση προσρόφησης 2 g/L, στα 10 mg/L πραγματοποιήθηκε προσρόφηση 99%.

Στον Πίνακα 4.9 απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων.. Παρατηρήθηκε αύξηση του pH και για τις δύο συγκεντρώσεις προσροφητή. Η αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται στην ανταλλαγή των ιόντων αμμωνίου και των φωσφορικών με τα υδροξύλια της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος. Συγκριτικά με τα ποσοστά ρόφησης των ιόντων, πριν την τροποποίηση όπως αυτά απεικονίζονται στο Πίνακα 4.3, παρατηρήθηκε πως η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος με παιπάλη συνέβαλε σημαντικά στη βελτίωση της προσροφητικότητας του βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 4.9: Προσρόφηση PO_4^{3-} , NH_4^+ και τιμές pH τροποποιημένου με παιπάλη βιοεξανθρακώματος.

Προσροφητής 4g/L				
Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH μετά τη προσρόφηση	
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	30.2	-	12	12
50	43.4	100	11.9	11.9
100	61.8	100	11.8	11.8
200	57	100	11.7	11.7
300	52.9	100	11.5	11.5
Προσροφητής 2g/L				
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	22.9	99.9	10.93	10.93
50	71.6	99.9	10.84	10.84
100	84.9	99.9	10.64	10.64
200	99	99.9	10.54	10.54
300	99.9	99.9	10.28	10.28



Σχήμα 4.10: Φάσμα FTIR βιοεξανθρακώματος τροποποιημένου με παιπάλη μετά τη ρόφηση των ιόντων.

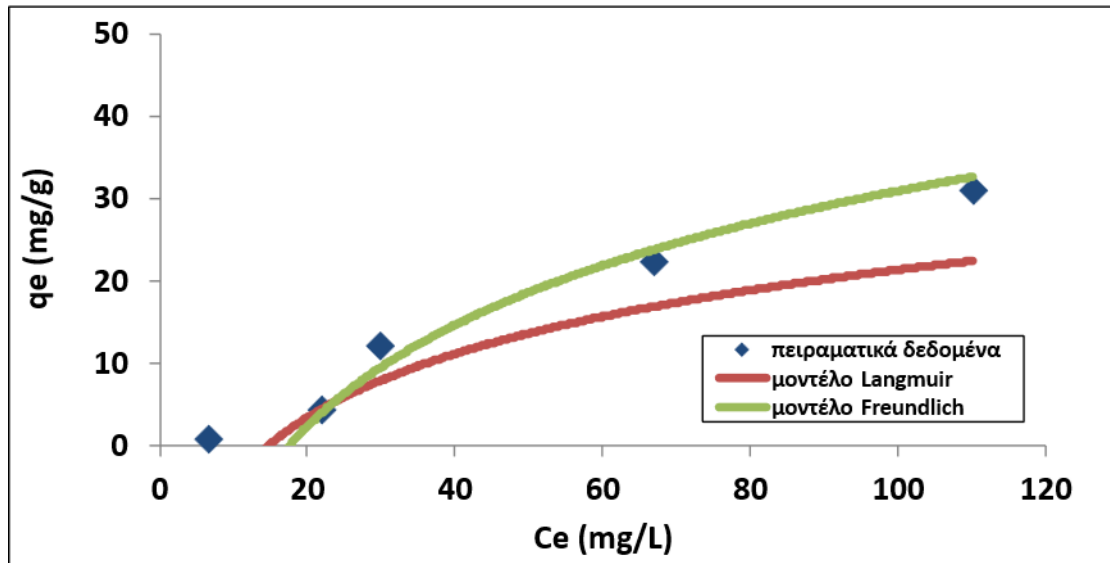
Πίνακας 4.10: Λειτουργικές ομάδες επιφάνειας βιοεξανθρακώματος τροποποιημένου με παιπάλη, μετά την ρόφηση των ιόντων.

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός Κυμάτων(cm^{-1})
Ca-O	δονήσεις παιπάλης	570
CO_3^{2-}	ανθρακικά άλατα	874
P-O	φωσφορικά	1064
COO^-	καρβοξυλικές ομάδες	1446
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	διοξείδιο άνθρακα	2350
C-H	αλκυλικές ομάδες	2922
O-H	υδροξυλικές ομάδες	3382

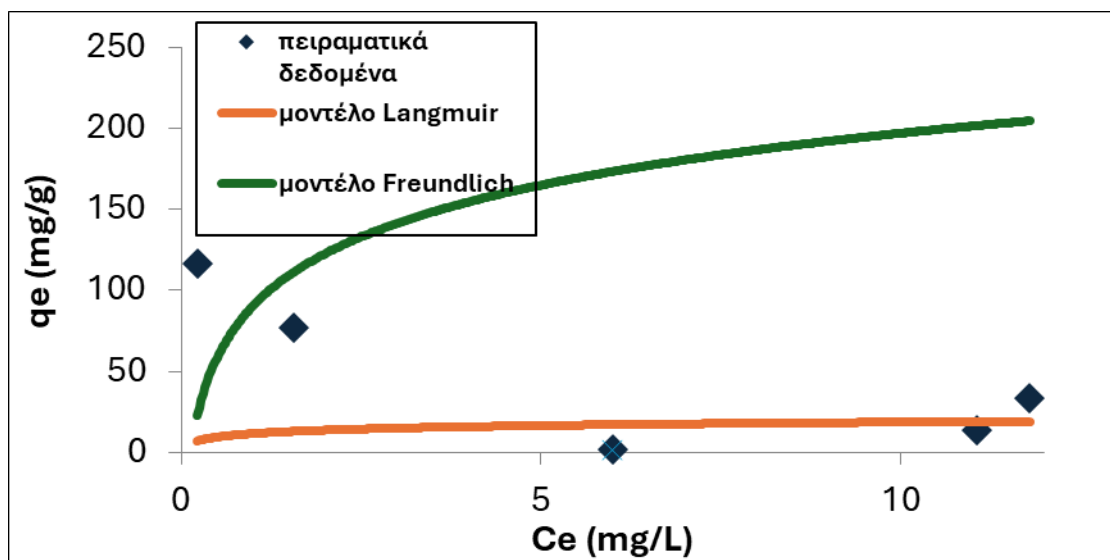
Στο Σχήμα 4.10, στο φάσμα FTIR του βιοεξανθρακώματος που έχει τροποποιηθεί με παιπάλη, εντοπίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες υποδηλώνουν την παρουσία συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9, καθώς και την πιθανή προσρόφηση των ιόντων. Η κορυφή στους 570 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών Ca-O, που είναι τυπικές για υλικά όπως η παιπάλη. Η παρουσία σήματος στα 874 cm^{-1} συνδέεται με ανθρακικές δομές, ενώ στους 1064 cm^{-1} εμφανίζεται ένδειξη ύπαρξης φωσφορικών ιόντων. Η κορυφή στα 1446 cm^{-1} σχετίζεται με καρβοξυλικές ομάδες. Το σήμα στους 2350 cm^{-1} σχετίζεται με προσροφημένο CO_2 , ενώ οι κορυφές στα 2922 cm^{-1} και

3382 cm^{-1} αποδίδονται σε αλκυλικές ομάδες (C-H) και επιφανειακά O-H, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας συμμετοχή αλκυλικών και υδροξυλικών ομάδων στην προσρόφηση.

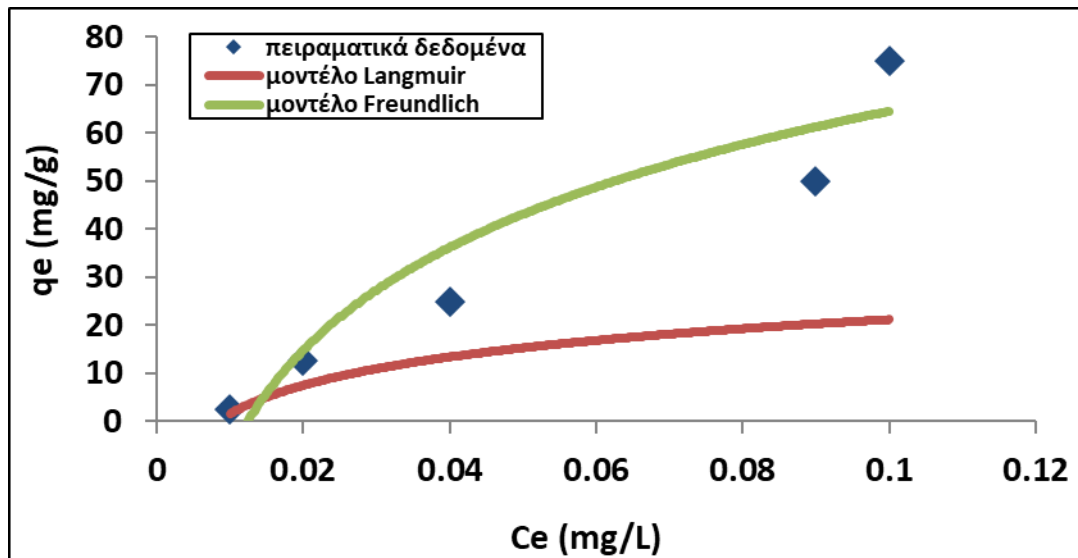
Στα Σχήματα 4.11-4.12 που ακολουθούν, απεικονίζονται τα ισόθερμα μοντέλα των Freundlich και Langmuir, για την προσρόφηση των ιόντων από το τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα.



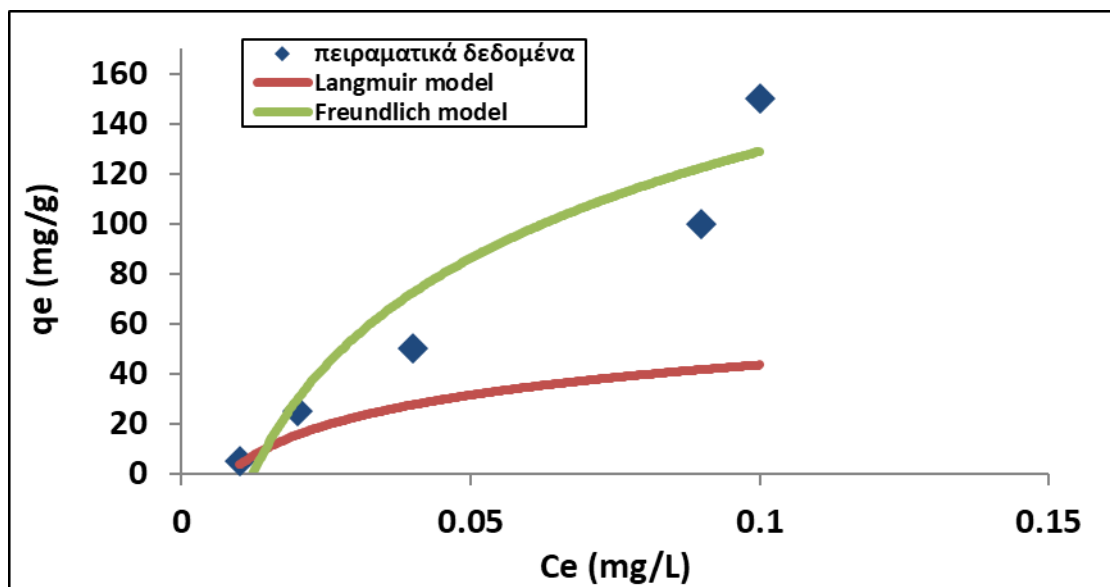
Σχήμα 4.11α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ από το τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.11β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ από το τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.12α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-+} από το τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.12β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-+} από το τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή.

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης για τα εξεταζόμενα ιόντα, βάσει της προσαρμογής τους στα ισοθερμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού (4 g/L και 2 g/L). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το μοντέλο Freundlich εμφανίζει συστηματικά υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης (R^2) σε σύγκριση με το μοντέλο Langmuir, ανεξαρτήτως της δόσης, γεγονός που υποδηλώνει πιο ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και καλύτερη περιγραφή του μηχανισμού προσρόφησης. Επιπλέον, διαπιστώνεται, ότι η προσροφητική ικανότητα (q_e) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της μικρότερης δόσης (2 g/L), με μέγιστες

τιμές $q_{e_{\max}} = 116.88 \text{ mg/g}$ (NH_4^+) και $q_{e_{\max}} = 149.95 \text{ mg/g}$ (PO_4^{3-}). Οι μέγιστες τιμές για τη μεγαλύτερη δόση προσροφητή (4 g/L) ήταν $q_{e_{\max}} = 30.95 \text{ mg/g}$ (NH_4^+) και $q_{e_{\max}} = 74.98 \text{ mg/g}$ (PO_4^{3-}).

Παρατηρείται ότι, τα αποτελέσματα του μοντέλου Langmuir διαφέρουν αρκετά από εκείνα του μοντέλου Freundlich, κάτι που αποτυπώνεται και στις τιμές των R^2 , οι οποίες είναι σταθερά πιο χαμηλές στο πρώτο. Η χαμηλή προσαρμογή του Langmuir πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση δεν περιορίστηκε σε μία μόνο στοιβάδα μορίων, αλλά ήταν πολυστρωματική. Αυτό εξηγεί γιατί το μοντέλο Freundlich, που λαμβάνει υπόψη τέτοιου είδους προσρόφηση, αποδίδει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 4.11: Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων σε τροποποιημένο με παιπάλη βιοεξανθράκωμα, 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^+	151.51	0.001	0.05	0.192	1.10	0.88
PO_4^{3-}	62.89	5.482	0.35	1565.309	1.33	0.96
Προσροφητής 2g/L						
NH_4^+	19.37	2.039	0.72	69.758	0.45	0.80
PO_4^{3-}	126.58	5.642	0.35	3130.401	1.33	0.96

4.5 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Αμμωνίου και Φωσφορικών Ιόντων από Βιοεξανθράκωμα Τροποποιημένο με Δολομίτη

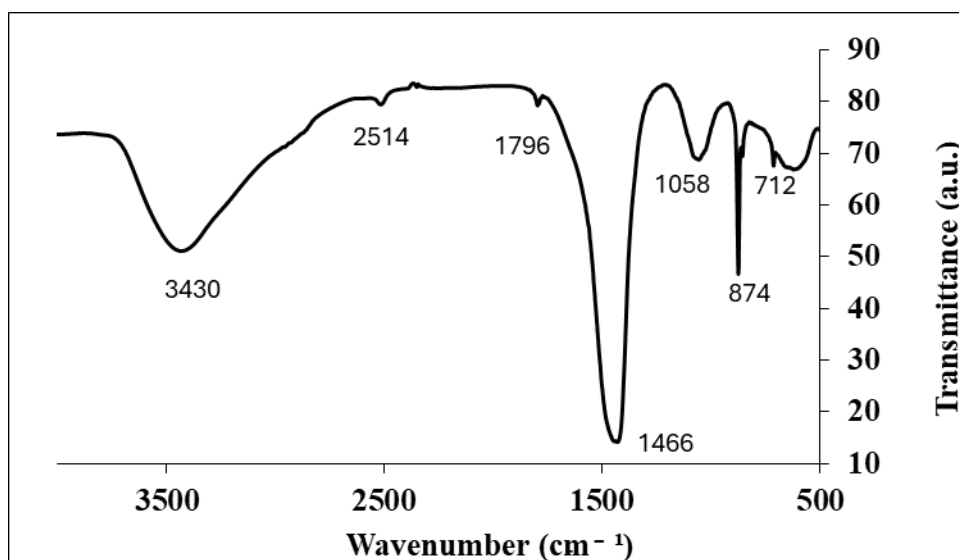
4.5.1 Ισορροπία προσρόφησης

Πίνακας 4.12 Προσρόφηση PO_4^{3-} , NH_4^+ και τιμές pH τροποποιημένου με δολομίτη βιοεξανθράκωματος.

Προσροφητής 4g/L				
Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση (%)		pH μετά τη προσρόφηση	
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	21.8	99.9	10.17	10.17
50	48.7	99.9	10.17	10.17
100	59	98	9.48	9.48
200	67.5	97.8	9.48	9.48
300	76.9	98.5	9.82	9.82
Προσροφητής 2g/L				
	NH_4^+	PO_4^{3-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
10	25.3	93.9	9.26	9.26
50	60.1	93.8	9.26	9.26
100	73.7	92	8.55	8.55
200	83.5	91.7	8.55	8.55
300	95.3	92.4	8.78	8.78

Στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου και φωσφόρου, καθώς και οι τιμές pH του διαλύματος μετά τη χρήση τροποποιημένου βιοεξανθράκωματος με δολομίτη. Σε σύγκριση με τα δεδομένα που αναφέρονται στον Πίνακα 4.3, διακρίνεται μία μικρή βελτίωση στη προσρόφηση των ιόντων αμμωνίου για την δόση του 4 g/L, ενώ για τη δόση 2 g/L παρατηρείται μια μικρή πτώση των ποσοστών προσρόφησης. Αντίθετα, τα φωσφορικά ιόντα παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη βελτίωση. Η

προσθήκη δολομίτη στο βιοεξανθράκωμα, αύξησε το pH του διαλύματος, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα θετικά φορτισμένα MgO του δολομίτη, αντέδρασαν με το νερό σχηματίζοντας $\text{Mg}(\text{OH})_2$, αυξάνοντας έτσι το pH του διαλύματος [73].



Σχήμα 4.13: Φάσμα FTIR βιοεξανθράκωματος τροποποιημένου με δολομίτη μετά τη ρόφηση των ιόντων.

Πίνακας 4.13 Λειτουργικές ομάδες επιφάνειας βιοεξανθράκωματος τροποποιημένου με παπιάλη, μετά την ρόφηση.

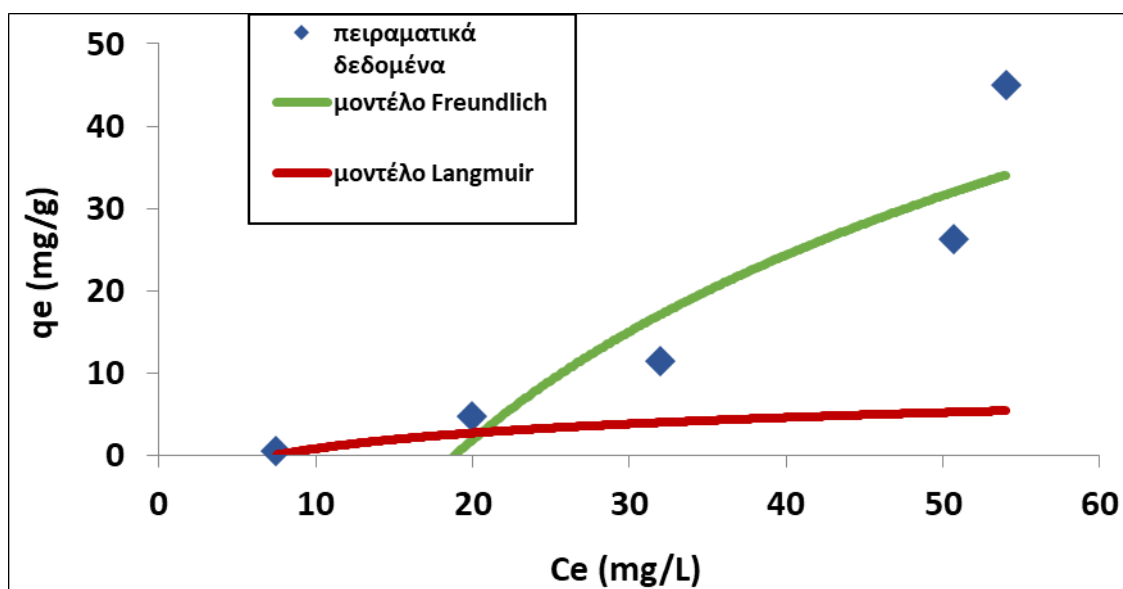
Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός Κυμάτων(cm^{-1})
Mg-O	δονήσεις δολομίτη	712
CO_3^{2-}	καρβοξυλικό οξύ	874
P-O	ενώσεις φωσφόρου	1058
N-O	ενώσεις αζώτου	1466
C=O	οξυαλογονίδιο	1796
C-H	αλδεΐδες	2514
O-H	αλκοόλες	3430

Στο Σχήμα 4.13, στο φάσμα FTIR του βιοεξανθράκωματος τροποποιημένου με δολομίτη, μετά από την προσρόφηση ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών, διακρίνονται χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες. Η κορυφή στους 712 cm^{-1} σχετίζεται με δονήσεις μετάλλων Mg-O, στοιχείο που επιβεβαιώνει την παρουσία δολομίτη στην επιφάνεια.

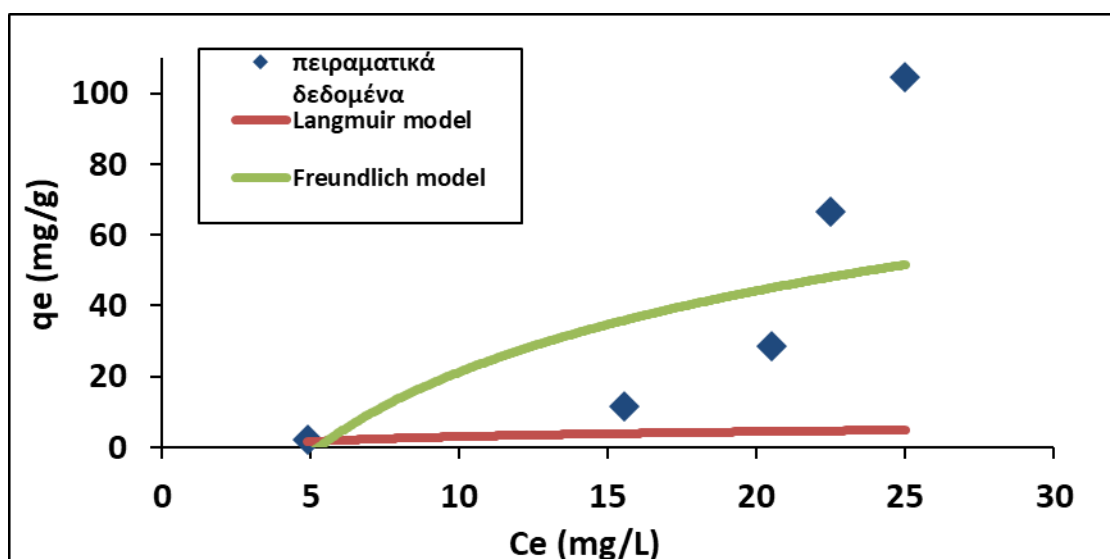
Η περιοχή γύρω στα 874 cm^{-1} υποδηλώνει την ύπαρξη καρβοξυλικού οξέος. Η έντονη κορυφή στους 1058 cm^{-1} αντιστοιχεί σε P-O δεσμούς από τα προσροφημένα φωσφορικά

ιόντα. Επιπλέον, η έντονη κορυφή των 1466 cm^{-1} αποδίδεται σε ενώσεις αζώτου. Η κορυφή στα 1796 cm^{-1} δηλώνει την παρουσία οξυαλογονιδίου, ενώ η περιοχή των 2514 cm^{-1} και 3430 cm^{-1} να σχετίζονται με αλδεϋδη και αλκοόλες, αντίστοιχα. Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων αμμωνίου και των φωσφορικών, φαίνεται να ήταν η συμπλοκοποίηση με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, βάσει του φάσματος FTIR.

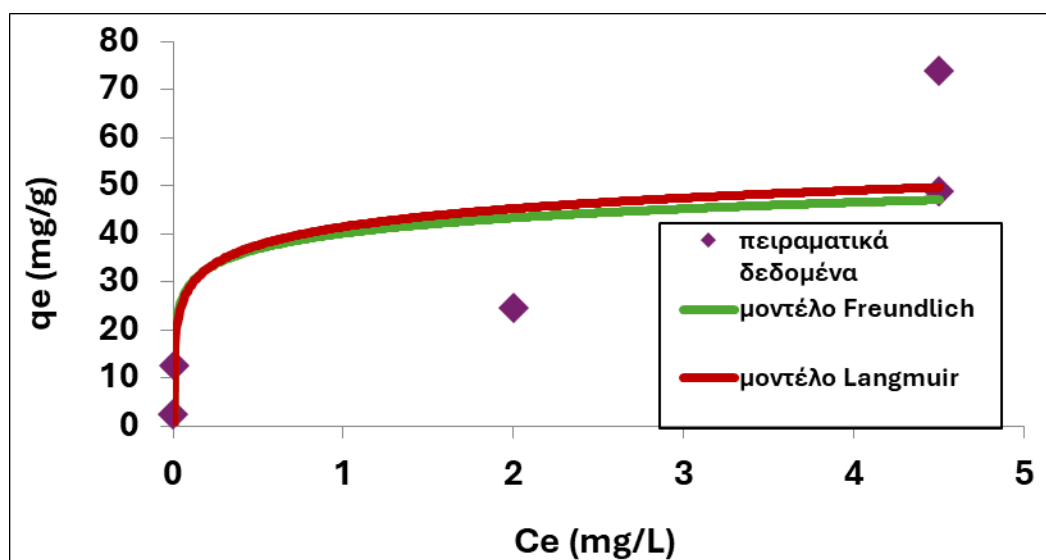
Στα Σχήματα 4.14-4.15 που ακολουθούν, απεικονίζονται τα ισόθερμα μοντέλα των Freundlich και Langmuir, για την προσρόφηση των ιόντων από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα.



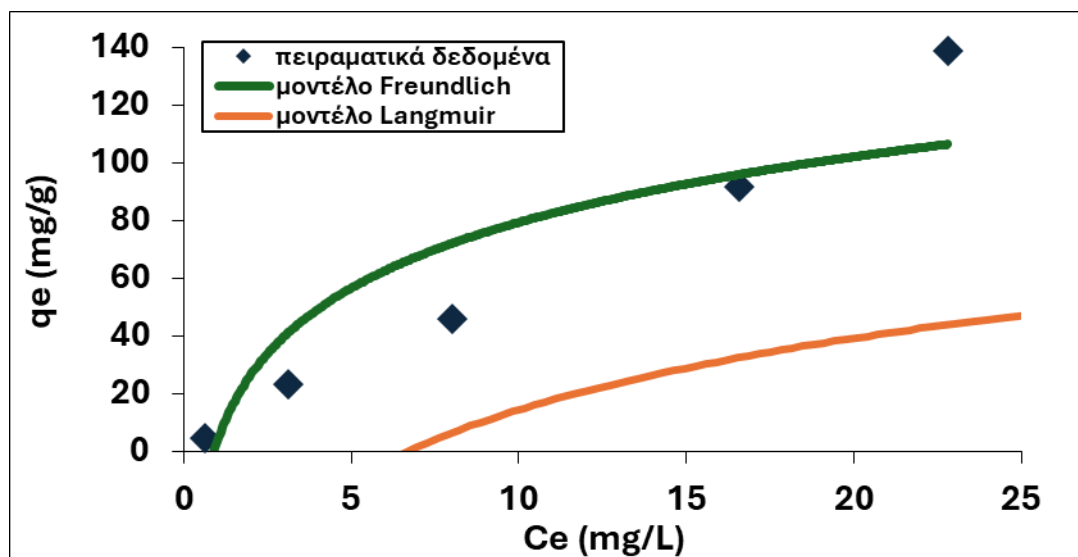
Σχήμα 4.14α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή



Σχήμα 4.14β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή



Σχήμα 4.15α: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-+} από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα για 4g/L προσροφητή.



Σχήμα 4.15β: Ισόθερμο μοντέλο για την ταυτόχρονη προσρόφηση PO_4^{3-} από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα για 2g/L προσροφητή.

Στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης για τα εξεταζόμενα ιόντα, βάσει της προσαρμογής τους στα ισοθερμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού (4 g/L και 2 g/L). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το μοντέλο Freundlich εμφανίζει συστηματικά υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης (R^2), (με εξαίρεση τη προσρόφηση NH_4^+ με δόση προσροφητή 2 g/L), σε σύγκριση με το μοντέλο Langmuir, γεγονός που υποδηλώνει πιο ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και καλύτερη περιγραφή του μηχανισμού προσρόφησης. Επιπλέον, διαπιστώνεται, ότι η προσροφητική ικανότητα (q_e) είναι, για ακόμη μία φορά, μεγαλύτερη στην περίπτωση της μικρότερης δόσης (2 g/L), με μέγιστες τιμές $q_{e_{\max}} = 104.5 \text{ mg/g}$ (NH_4^+) και $q_{e_{\max}} = 138.6 \text{ mg/g}$ (PO_4^{3-}). Οι μέγιστες τιμές για τη μεγαλύτερη δόση προσροφητή (4 g/L) ήταν $q_{e_{\max}} = 45 \text{ mg/g}$ (NH_4^+) και $q_{e_{\max}} = 73.87 \text{ mg/g}$ (PO_4^{3-}).

Πίνακας 4.14: Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση ιόντων 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^+	12.706	0.014	0.95	0.008	2.09	0.97
PO_4^{3-}	60.60	1.513	0.70	33.54	0.27	0.93
Προσροφητής 2g/L						
NH_4^+	10.47	0.036	0.97	0.062	2.14	0.89
PO_4^{3-}	526.31	0.013	0.53	7.563	0.90	0.99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η ενεργοποίηση κελυφών αμυγδάλου με ατμό στους 700 °C είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοεξανθρακώματος υψηλής ειδικής επιφάνειας. Το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη εμφάνισε αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε μείωση των περιεκτικότητων σε υδρογόνο και οξυγόνο.

- Από την κινητική μελέτη της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι, για το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα που είχε ενεργοποιηθεί με ατμό, ο χρόνος ισορροπίας ήταν περίπου 1 h για την προσρόφηση ιόντων αμμωνίου (NH_4^+), ενώ για τα φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-}) η

διαδικασία ισορροπίας ολοκληρωνόταν σε 12 h. Η μέγιστη προσρόφηση ιόντων NH_4^+ επιτεύχθηκε εντός 30 min, φτάνοντας ποσοστό 47.2 %, ενώ για τα ιόντα PO_4^{3-} το αντίστοιχο μέγιστο ποσοστό προσρόφησης ήταν 36% στις 12 h.

- Στη ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ και PO_4^{3-} από το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα,

το μοντέλο Freundlich, προσομοίωσε πιο αποτελεσματικά τα δεδομένα του πειράματος, με δόση προσροφητή 2 g/L και $q_{\text{max}}=108$ mg/g και $q_{\text{max}}=94.5$ mg/g, αντιστοίχως. Οι πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης των ιόντων ήταν η ηλεκτροστατική έλξη, καθώς και η συμπλοκοποίηση με κατάλληλες ομάδες στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.

- Στη ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ και PO_4^{3-} από το τροποποιημένο με μπεντονίτη

βιοεξανθράκωμα, το ισοθερμικό μοντέλο που απόδωσε καλύτερα ήταν, αυτό του Freundlich, για δοσολογία προσροφητή 2 g/L και $q_{\text{max}}=90.9$ mg/g και $q_{\text{max}}=120.45$ mg/g, αντιστοίχως. Συγκριτικά με την προσρόφηση από το μη-τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, παρατηρούνται αυξημένα ποσοστά προσρόφησης φωσφορικών ιόντων. Οι πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης ήταν η ανταλλαγή ιόντων και η επιφανειακή συμπλοκοποίηση.

- Στη ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ και PO_4^{3-} από το τροποποιημένο με παιπάλη

βιοεξανθράκωμα, το ισοθερμικό μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ήταν, επανειλημμένα, αυτό του Freundlich, για δοσολογία προσροφητή 2 g/L και $q_{\text{max}}=116.88$ mg/g και $q_{\text{max}}=149.95$ mg/g, αντιστοίχως. Η τροποποίηση με παιπάλη, οδήγησε σε πλήρη προσρόφηση και των δύο ιόντων, ενώ επέφερε και αυξημένη μέγιστη προσροφητική ικανότητα. Ο μηχανισμός προσρόφησης ήταν η επιφανειακή συμπλοκοποίηση.

- Στη ταυτόχρονη προσρόφηση NH_4^+ και PO_4^{3-} από το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα, το ισοθερμικό μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ήταν αυτό του Freundlich, για δοσολογία προσροφητή 2 g/L και $q_{\text{e,max}}=138.6$ mg/g, για τα φωσφορικά ιόντα. Αντίθετα, η προσρόφηση των NH_4^+ με δόση προσροφητή 2 g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης $q_{\text{e,max}}=104.5$ mg/g, προσομοιώθηκε καλύτερα από το μοντέλο Langmuir. Ο μηχανισμός προσρόφησης ήταν η συμπλοκοποίηση με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες.
- Το μοντέλο Freundlich λαμβάνει υπόψη τη πολυστρωματική προσρόφηση και αποδίδει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας.

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. <https://doi.org/10.4060/cb4476en>
- [3] EEA (European Environment Agency). (2019). Waste generation - outlook for the European Union. Retrieved from https://knowledge4policy.ec.europa.eu/bioeconomy/topic/agricultural-biomass_en
- [4] US Environmental Protection Agency, Year in Review, 2020 a
- [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, 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, 2022, 111821, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111821>
- [6] Spyridon Alatzas, Konstantinos Moustakas, Dimitrios Malamis, Stergios Vakalis, Biomass potential from agricultural waste for energetic utilization in Greece, Energies 2019, 12(6), 1095; <https://doi.org/10.3390/en12061095>
- [7] Jiaye Zhang , Zhao Wang, Gaofeng Dai, Stephan Heberlein, WeiPing Chan, Xuebin Wang , Houzhang Tan, Grzegorz Lisak, Assessing the effect of size and shape factors on the devolatilization of biomass particles by coupling a rapid-solving thermal-thick model, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 183, October 2024, 106835, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106835>
- [8] William A. Smith, Lynn M. Wendt, Ian J. Bonner, J. Austin Murphy, Effects of Storage Moisture Content on Corn Stover Biomass Stability, Composition, and Conversion Efficacy, Front. Bioeng. Biotechnol., 14 July 2020, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00716>
- [9] Zhiyu Li, Jian Li, Tianxiao Yu, Xiaopeng Jia, Juan Zhao, Beibei Yan , Guanyi Chen, Chemical looping gasification of high-moisture content biomass: The interactions between

- H₂O and oxygen carrier, *Applied Energy*, Volume 368, 15 August 2024, 123529, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123529>
- [10] Jarosław Gocławski, Ewa Korzeniewska, Joanna Sekulska-Nalewajko, Paweł Kielbasa, Tomasz Drózd, Method of Biomass Discrimination for Fast Assessment of Calorific Value, *Energies* 2022, 15(7), 2514; <https://doi.org/10.3390/en15072514>
- [11] Mark H. Eisenbies, Timothy A. Volk, Obste Therasme, Karl Hallen, Three bulk density measurement methods provide different results for commercial scale harvests of willow biomass chips, *Biomass and Bioenergy*, Volume 124, May 2019, Pages 64-73, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.015>
- [12] Xianhui Zhao, Oluwafemi Oyedele, Erin Webb, Sanjita Wasti, Samarthya Bhagia, Holly Hint on, Kai Li, Keonhee Kim, Ying Wang, Hongli Zhu, Uday Vaidya, Nicole Labbé, Halil Tekinalp, Nidia C. Gallego, Yunqiao Pu, Arthur J. Ragauskas, Soydan Ozcan, Impact of biomass ash content on biocomposite properties, *Composites Part C: Open Access*, Volume 9, October 2022, 100319, <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100319>
- [13] Aleksandrs Adamovics, Rasma Platace, Inguna Gulbe, Inguna Gulbe, Semjons Ivanovs, The content of carbon and hydrogen in grass biomass and its influence on heating value, Conference: 17th International Scientific Conference Engineering for Rural Development, May 2018, DOI: [10.22616/ERDev2018.17.N014](https://doi.org/10.22616/ERDev2018.17.N014)
- [14] Dengyu Chen, Anjiang Gao, Kehui Cen, Jie Zhang, Xiaobing Cao, Zhongqing Ma, Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin, *Energy Conversion and Management*, Volume 169, 1 August 2018, Pages 228-237, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
- [15] Arti Devi, Somvir Bajar, Havleen Kour, Richa Kothari, Deepak Pant, Anita Singh, Lignocellulosic Biomass Valorization for Bioethanol Production: a Circular Bioeconomy Approach, *Bioenergy Res.* 2022,15(4):1820-184, doi: [10.1007/s12155-022-10401-9](https://doi.org/10.1007/s12155-022-10401-9) Epub 2022 Feb 7
- [16] Shiliang Wu, Dekui Shen, Jun Hu, Huiyan Zhang, Rui Xiao, Cellulose-hemicellulose interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods, *Biomass and Bioenergy*, Volume 95, December 2016, Pages 55-63, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.015>
- [17] Mansor Adila Maisyarah, Lim Jeng Shiun Ani, Farid Nasir, Hashim Haslenda, Ho Wai Shin, Characteristics of Cellulose, Hemicellulose and Lignin of MD2 Pineapple Biomass, *Cet*, Vol 72 (2019), ISSN: 2283-9216, 2019, <https://doi.org/10.3303/CET1972014>
- [18] Chufan Zhou., Yixiang Wang, Recent progress in the conversion of biomass wastes into functional materials for value-added applications, *Sci Technol Adv Mater.* 2020 Dec 14;21(1):787–804. doi: [10.1080/14686996.2020.1848213](https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1848213)

- [19] Mohammad Ali Bagherian, Kamyar Mehranzamir, Shahabaldin Rezania, Zulkurnain Abdul-Malek, Amin Beiranvand Pour, Seyed Morteza Alizadeh, Analyzing Utilization of Biomass in Combined Heat and Power and Combined Cooling, Heating, and Power Systems, *Processes* 2021, 9(6), 1002; <https://doi.org/10.3390/pr9061002>
- [20] Mahidin A. Taleb, Erdiwansyah Erdiwansyah Erdiwansyah, Erdiwansyah, Muhammad shauqi Zaki, Herri Susanto, Potential And Utilization Of Biomass For Heat Energy In Indonesia: A Review, *International Journal of Scientific & Technology Research*, 9(10):331-344, 2020, Research Gat
- [21] Jude Okolie, Sonil Nanda, Ajay K. Dalai, Janusz A. Kozinski, Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass, May 2021 *Waste and Biomass Valorization* 12(272), DOI: [10.1007/s12649-020-01123-0](https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0)
- [22] Li Sun, Youning Gong, Delong Li, Chunxu Pan, Biomass-derived porous carbon materials: synthesis, designing, and applications for supercapacitors, *Green Chemistry*, Volume 24, Issue 10, 2022, Pages 3864-3894, <https://doi.org/10.1039/d2gc00099g>
- [23] Shweta J. Malode, Mahesh M. Shanbhag, Rohini Kumari, Daphika S. Dkhar, Pranjali Chandra, Nagaraj P. Shetti, Biomass-derived carbon nanomaterials for sensor applications, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Volume 222, 5 January 2023, 115102, <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2022.115102>
- [24] Ashok Pandey, Carlos R Soccol, Poonam Nigam, Vanete T Soccol, Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse, *Bioresource Technology*, Volume 74, Issue 1, August 2000, Pages 69-80, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00142-X)
- [25] N.S. Bolan, R. Thangarajan, B. Seshadri, U. Jena, K.C. Das, H. Wang, R. Naidu, Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas, *Bioresource Technology*, Volume 135, May 2013, Pages 578-587, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.135>
- [26] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*, Volume 38, March 2012, Pages 68-94, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- [27] B. V. Babu, Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2(5):393 – 414, September 2008, DOI: [10.1002/bbb.92](https://doi.org/10.1002/bbb.92)
- [28] Winsley, P, Biochar and bioenergy production for climate change. New Zealand, *Science Review*. 64, 1-10, 2007
- [29] Zhang, H., Voroney, R. P., Price, G. W., Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations. *Soil Biology and Biochemistry*, 103, 158-167, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.01.006>

- [30] Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., Kleber, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar), *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247-1253, 2010, DOI: [10.1021/es9031419](https://doi.org/10.1021/es9031419)
- [31] Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D.. Biochar effects on soil biota, A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
- [32] Lehmann, J., Joseph, S, Biochar for environmental management: Science, Technology and Implementation, Routledge, 2015, <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- [33] Liu, W. J., Jiang, H., & Yu, H. Q., Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Reviews*, 117(17), 12251-12285, 2017, DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00195](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195)
- [34] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S., Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, Volume 99, March 2014, Pages 19-33, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- [35] Tan, X. F., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Xu, Y., Zeng, G. M., Hu, X. J., Liu, S. B., Wang, X., Liu, S. M., & Li, J., Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, Volume 212, July 2016, Pages 318-333, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093>
- [36] Sunita Varjani, Gopalakrishnan Kumar, Eldon R. Rene, Developments in biochar application for pesticide remediation: Current knowledge and future research directions, *Journal of Environmental Management*, Volume 232, 2019, Pages 505-513, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.043>
- [37] Pinzhu Qin, Dawei Huang, Rong Tang, Fangqun Gan, Ying Guan and Xiaoxiao Lv, Enhanced adsorption of sulfonamide antibiotics in water by modified biochar derived from bagasse, *Open Chemistry* 17(1):1309-1316, December 2019, DOI: [10.1515/chem-2019-0141](https://doi.org/10.1515/chem-2019-0141)
- [38] Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 193–194, 24–34, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>
- [39] Ngwabebhoh, F.A., Gazi, M., Oladipo, A.A., Adsorptive removal of multi-azo dye from aqueous phase using a semi-IPN superabsorbent chitosan-starch hydrogel. *Chem. Eng. Res. Des.* 112, 274–288, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.023>
- [40] Fasih Ullah Haider, Xiukang Wang, Usman Zulficar, Muhammad Farooq, Saddam Hussain, Tariq Mehmood, Muhammad Naveed, Yuelin Li, Cai Liqun, Qudsia Saeed, Ishtiaq Ahmad, Adnan Mustafa, Biochar application for remediation of organic toxic pollutants in

- contaminated soils; An update, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 248, 114322, ISSN 0147-6513, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114322>
- [41] Ahmad, M., Usman, A.R.A., Rafique, M.I., Al-Wabel, M.I., Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, [10.1007/s11356-019-04850-7](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04850-7)
- [42] Siyuan Zhang, Yuping Fan, Xianshu Dong, Xiaomin Ma, Maoqing Yang, Wei Xiao, Preparation and NH_4^+ Adsorption Performance of Ultrafine Lignite-Based Porous Materials, *Separations* 2024, 11(2), 40, <https://doi.org/10.3390/separations11020040>
- [43] Zhanghong Wang, Haiyan Guo, Fei Shen, Gang Yang, Yanzong Zhang, Yongmei Zen, Lilin Wang, Hong Xiao, Shihuai Deng, Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}), *Chemosphere*, Volume 119, January 2015, Pages 646-653, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084>
- [44] Sinan Wang, Hongshuo Zhao, Jinhua Liu, Xue Wang, Jiahao Li, Enping Shi, Ci Wang, Jingmin Yang, Zhongqing Zhang, A study on and adsorption mechanism of ammonium nitrogen by modified corn straw biochar, February 2023, *Royal Society Open Science* 10(2):221535, DOI: [10.1098/rsos.221535](https://doi.org/10.1098/rsos.221535)
- [45] Xichang Wu, Wenxuan Quan, Qi Chen, Wei Gong, Anping Wang, Efficient Adsorption of Nitrogen and Phosphorus in Wastewater by Biochar, February 2024 *Molecules* 29(5):1005, DOI: [10.3390/molecules29051005](https://doi.org/10.3390/molecules29051005)
- [46] Hanbing Li, Yiwen Wang, Yawen Zhao, Li Wang, Jiangtao Feng, Feng Sun, Efficient simultaneous phosphate and ammonia adsorption using magnesium-modified biochar beads and their recovery performance, August 2023, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(4):110875, DOI: [10.1016/j.jece.2023.110875](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110875)
- [47] Σφακιωτάκης Σ., Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016
- [48] Susana P. Boeykens, M. Natalia Piol, Lisa Samudio, Andrea B. Saralegui, Cristina Vázquez, Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates, *Journal of Environmental Management*, Volume 203, Part 3, 1 December 2017, Pages 888-895, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.026>
- [49] Shu-zhi Liu, Wei Ding, Hong-wei Zhang, Zhu-shuai Li, Ke-chun Tian, Ce Liu, Zeng-chao Geng, Chen-yang Xu, Magnetized bentonite modified rice straw biochar: Qualitative and quantitative analysis of Cd(II) adsorption mechanism, *Chemosphere*, Volume 359, July 2024, 142262, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142262>

- [50] Ming Zhang, Bin Gao, Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite, Chemical Engineering Journal, Volume 226, 15 June 2013, Pages 286-292, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.077>
- [51] Σδούκου Ε., Προσρόφηση μίγματος βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα σε φυσικώς και χημικώς τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα φλοιού αμυγδάλου, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2023
- [52] Lu Shang, Hao Xu, Shaobin Huang, Yongqing Zhang, Adsorption of Ammonium in Aqueous Solutions by the Modified Biochar and its Application as an Effective N-Fertilizer, September 2018, Water Air and Soil Pollution 229 (10), DOI: [10.1007/s11270-018-3956-1](https://doi.org/10.1007/s11270-018-3956-1)
- [53] Moruf Olalekan Yusuf, Bond Characterization in Cementitious Material Binders Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, March 2023, Applied Sciences 13(5):3353, DOI: [10.3390/app13053353](https://doi.org/10.3390/app13053353)
- [54] D. Vamvuka, K. Stergiou, E. Sdoukou, A. Stratakis, Magnesium or bentonite modified almond kernel biochar for phosphate adsorption from contaminated water solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 12, Issue 1, February 2024, 111907, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111907>
- [55] Liping Zhang, Wenqi Li, Haisheng Cao, Die Hu, Xiang Chen, Ying Guan, Jun Tang, Hui Gao, Ultra-efficient sorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions by light biochar derived from Medulla tetrapanacis, Bioresource Technology, Volume 291, November 2019, 121818, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121818>
- [56] David Munar, Darlis Adriana Varón Cárdenas, Nidia Ramirez, Nidia Ramirez, Jesús Alberto García Nuñez, Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions, March 2021, Results in Chemistry 3(21):100119, DOI: [10.1016/j.rechem.2021.100119](https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100119)
- [57] Xuan Liu, Zifu Li, Yaozhong Zhang, Rui Feng, Ibrahim Babatunde Mahmood, Characterization of human manure-derived biochar and energy-balance analysis of slow pyrolysis process, June 2014, Waste Management 34 (9), DOI: [10.1016/j.wasman.2014.05.027](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.05.027)
- [58] Samsuri A. W. Fardin Sadegh-Zadeh, Bahi Jalili, Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, December 2013, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(4):981–988, DOI: [10.1016/j.jece.2013.08.009](https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009)
- [59] Nguyen Van Truc, Vo Thi Dieu Hien, Thanh Tran, Thanh-Nho Nguyen, Thi-Ngoc-Chau Le, Xuan-Thanh Bui, Long-Giang Bach, Biochar derived from the spent coffee ground for ammonium adsorption from aqueous solution, September 2021, Case Studies

- in Chemical and Environmental Engineering, 4:100141, DOI: [10.1016/j.cscee.2021.100141](https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100141)
- [60] Zixuan Huang, Bokun Chang, Yuan Tang, Qiao Li, Zhixin Zhang, Shiyu Wei, Xinyi Chang, Yajun Yang, Chenyang Xu, Feinan Hu, Jialong Lv, Wei Du, Co-adsorption performance and mechanism of ammonium and phosphate by iron-modified biochar in water, Journal of Water Process Engineering, Volume 67, November 2024, 106209, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106209>
- [61] Qianwei Feng, Miao Chen, Pan Wu, Xueyang Zhang, Shengsen Wang, Zebin Yu, Bing Wang, Simultaneous reclaiming phosphate and ammonium from aqueous solutions by calcium alginate-biochar composite: Sorption performance and governing mechanisms, Chemical Engineering Journal, Volume 429, 1 February 2022, 132166, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132166>
- [62] Uzma Shaheen, Zhi-Long Ye, Olusegun K. Abass, Doaa Zamel, Abdul Rehman, Peng Zhao, Fengming Huang, Evaluation of potential adsorbents for simultaneous adsorption of phosphate and ammonium at low concentrations, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 379, November 2024, 113301, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113301>
- [63] Yohanna Fseha, Banu Sizirici Yildiz, Ibrahim Yildiz, The potential of date palm waste biochar for single and simultaneous removal of ammonium and phosphate from aqueous solutions, October 2021, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6):106598, DOI: [10.1016/j.jece.2021.106598](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106598)
- [64] Magdalena Kończak, Miłosz Huber, Application of the engineered sewage sludge-derived biochar to minimize water eutrophication by removal of ammonium and phosphate ions from water, Journal of Cleaner Production, Volume 331, 10 January 2022, 129994, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129994>
- [65] M.A. Hossain, H.H. Ngo, W.S. Guo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, S. Vigneswaran, T.V. Nguyen, Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions, Bioresource Technology, Volume 160, May 2014, Pages 79-88, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.107>
- [66] N. Rambabu, B.V.S.K. Rao, V.R. Surisetty, U. Das, A.K. Dalai, Production, characterization, and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications, Industrial Crops and Products, Volume 65, March 2015, Pages 572-581, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.046>
- [67] Γιδαράκος Ε. 2006, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη
- [68] Vamvuka, D. & Loupasis, E. & Chamilaki, E. & Sdoukou, E., Adsorption of ammonium from wastewaters by an almond kernel derived biochar modified by

- potassium hydroxide or dolomite and activated by steam, *Environmental Advances*, Volume 15, April 2024, 100465, <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100465>
- [69] Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Li, W., Xu, X., Zhong, Q., Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. *Chem. Eng. J.* 171, 1209-1217, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.027>
- [70] Yin, Q., Wang, R., Zhao, Z., Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate and phosphate from eutrophic water. *J. Cleaner Prod.* 176, 230-240, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.117>
- [71] Jang, J., Miran, W., Divine, S.D., Nawaz, M., Shahzad, A., Woo, S.H., Lee, D.S., Rice straw-based biochar beads for the removal of radioactive strontium from aqueous solution. *Sci. Tot. Environ.* 615, 698-707, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.023>
- [72] Trazzi, Paulo & Vashishtha, Mayank & Najser, Jan & Schmalenberger, Achim & Kumar, Vasanth & Leahy, James & Kwapinski, Witold, Adsorption of Ammonium, Nitrate, and Phosphate on Hydrochars and Biochars. *Appl. Sci.* 2024, 14(6), 2280, <https://doi.org/10.3390/app14062280>
- [73] Jing Li, Bing Li, Haiming Huang, Xiaomei Lv, Ning Zhao, Guojun Guo, Dingding Zhang, Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge, *Science of The Total Environment*, Volume 687, 15 October 2019, Pages 460-469, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.400>
- [74] Zhang Peng & Sun, Hongwen & Yu, Li & Sun, Tieheng., Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of hazardous materials, Journal of Hazardous Materials*, Volumes 244–245, 15 January 2013, Pages 217-224, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.046>
- [75] Chen, Xincui & Chen, Guangcun & Chen, Linggui & Chen, Yingxu & Lehmann, Johannes & McBride, Murray & Hay, Anthony, Adsorption of Copper and Zinc by Biochars Produced from Pyrolysis of Hardwood and Corn Straw in Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, Volume 102, Issue 19, October 2011, Pages 8877-8884, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.078>

