

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ
ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**



**ΚΡΗΤΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Απομάκρυνση Μαγγανίου από Υδατικά Διαλύματα Μέσω Προσρόφησης
σε Βιοεξανθρακώματα Αγροτικών Υπολειμμάτων Ενεργοποιημένα με
Ατμό ή Διοξείδιο του Άνθρακα**

ΜΑΝΩΛΑΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑ. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Κ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Κ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΕΔΙΠ

ΧΑΝΙΑ 2025

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας κα Δέσποινα Βάμβουκα, για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη μελέτη αυτή, καθώς και για τις συμβουλές και τις καίριες παρατηρήσεις της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

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

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

Τέλος, ένα τεράστιο «ευχαριστώ» στους γονείς μου, Βασίλειο και Ελένη, και στον αδερφό μου Κωνσταντίνο για την τεράστια στήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια. Η παρούσα εργασία αφιερώνεται σε αυτούς.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της απομάκρυνσης μαγγανίου (Mn) από υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης σε βιοεξανθρακώματα αγροτικών υπολειμμάτων, ενεργοποιημένα με φυσικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν φλοιοί αμυγδάλου και φλοιοί καρυδιού, τα οποία υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία (πυρόλυση) και φυσική ενεργοποίηση με χρήση ατμού (H_2O) ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).

Τα δείγματα αρχικά χαρακτηρίστηκαν ως προς τη φυσικοχημική τους σύσταση, τη στοιχειακή και χημική τους σύνθεση, καθώς και ως προς την ειδική επιφάνεια και τον όγκο των πόρων. Ακολούθησαν πειράματα κινητικής και ισορροπίας προσρόφησης με στόχο την αποτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενεργοποίηση με ατμό στους $700^\circ C$ οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας (έως $654.9 \text{ m}^2/\text{g}$) και κατ' επέκταση της προσροφητικής ικανότητας. Το δείγμα του καρυδιού παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση, με μέγιστη προσρόφηση μαγγανίου 99.6% στα 120 λεπτά για αρχική συγκέντρωση 10 ppm.

Η προσρόφηση μοντελοποιήθηκε με τις ισόθερμες Langmuir και Freundlich, με το μοντέλο Langmuir να παρέχει καλύτερη προσαρμογή για τα περισσότερα δείγματα, επιβεβαιώνοντας τη μονοστρωματική φύση της προσρόφησης. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα των ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση μαγγανίου, αναδεικνύοντας τη δυναμική αξιοποίησης αγροτικών αποβλήτων στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και της προστασίας των υδάτινων πόρων.

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	7
2.1 Αγροτική Βιομάζα	8
2.1.1 Είδη υπολειμμάτων – Αφθονία	8
2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	10
2.1.3 Εφαρμογές αξιοποίησης.....	14
2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων από Αγροτική Βιομάζα	16
2.2.1 Πυρόλυση και φυσική ενεργοποίηση	16
2.2.2 Ιδιότητες και εφαρμογές ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων	18
2.3 Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Υδάτων και Εδάφους.....	20
2.3.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα	20
2.3.2 Προσρόφηση μαγγανίου από υδατικά διαλύματα.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	25
3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Προεπεξεργασία.....	26
3.1.1 Δειγματοληψία και άλεση υλικών	26
3.1.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση	28
3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων.....	32
3.2.1 Περιγραφή συστήματος σταθερής κλίνης.....	32
3.2.2 Πειραματική διαδικασία πυρόλυσης και φυσικής ενεργοποίησης.....	35
3.2.3 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων	36
3.3.2 Πειράματα Ισορροπίας.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	39
4.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων	40
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση	40
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	41
4.2 Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης – Φυσικής Ενεργοποίησης.....	42
4.2.1 Προϊόντα πυρόλυσης	42
4.2.2 Προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης.....	43
4.3 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων	44
4.3.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	44
4.3.2 Χημική ανάλυση σε μέταλλα	45
4.3.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες.....	46
4.4 Προσρόφηση Μη από ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα.....	49
4.4.1 Ενεργοποίηση με H ₂ O	50
4.4.2 Ενεργοποίηση με CO ₂	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έντονη περιβαλλοντική επιβάρυνση που παρατηρείται τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, έχει ως αποτέλεσμα την αυξανόμενη παρουσία βαρέων μετάλλων στα φυσικά οικοσυστήματα, με σημαντικές επιπτώσεις τόσο για τη δημόσια υγεία όσο και για τη βιωσιμότητα των φυσικών πόρων. Τα βαρέα μέταλλα, όπως το μαγγάνιο, αν και απαραίτητα σε μικρές ποσότητες, μπορούν σε υψηλές συγκεντρώσεις να προκαλέσουν σοβαρές βιολογικές διαταραχές, συσσωρεύοντας τοξικά φορτία στο έδαφος, το νερό και στους οργανισμούς.

Στο πλαίσιο αυτό, η ανάπτυξη οικονομικών, φιλικών προς το περιβάλλον και αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης καθίσταται επιτακτική ανάγκη. Τα βιοεξανθρακώματα (biochars), τα οποία προκύπτουν από την θερμική επεξεργασία αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας, αναδεικνύονται σε μια πολλά υποσχόμενη λύση, χάρη στη μεγάλη ειδική επιφάνεια, το ανεπτυγμένο πορώδες και την παρουσία λειτουργικών ομάδων που ευνοούν τη δέσμευση ρύπων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα βιοεξανθρακώματα που έχουν υποστεί φυσική ενεργοποίηση με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα, καθώς εμφανίζουν βελτιωμένα προσροφητικά χαρακτηριστικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην αξιολόγηση της ικανότητας απομάκρυνσης μαγγανίου από υδατικά διαλύματα, μέσω της προσρόφησης σε φυσικώς ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα, προερχόμενα από δύο είδη αγροτικής βιομάζας: φλοιούς αμυγδάλου και φλοιούς καρυδιού. Σκοπός της μελέτης είναι η σύγκριση της αποδοτικότητας των διαφορετικών προσροφητικών υλικών ως προς τη συγκράτηση μαγγανίου, η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης και η εφαρμογή ισόθερμων μοντέλων (Langmuir και Freundlich), προκειμένου να κατανοηθεί ο μηχανισμός της διεργασίας.

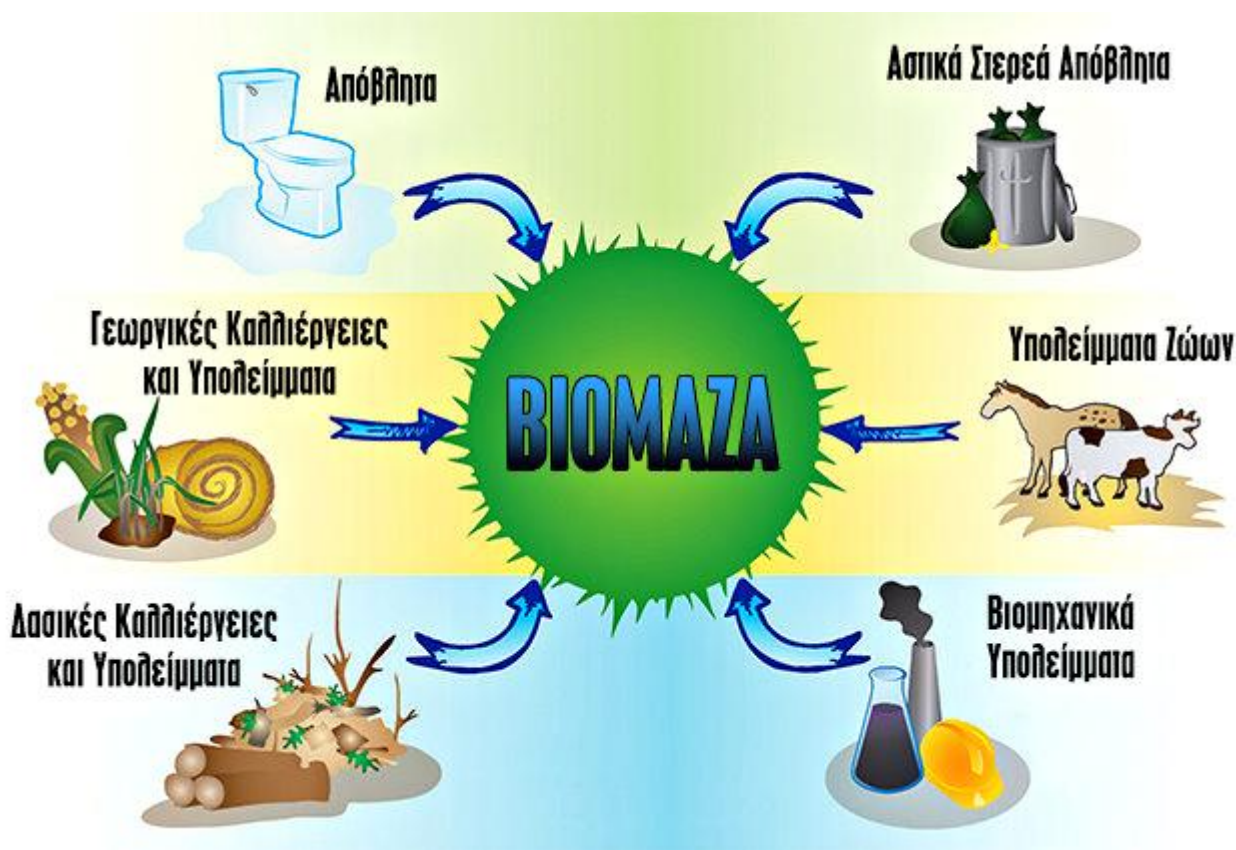
Η εργασία εντάσσεται στην ευρύτερη ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών περιβαλλοντικής αποκατάστασης με έμφαση στην επαναξιοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο τόσο στην προστασία των υδάτινων πόρων όσο και στην ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Αγροτική Βιομάζα

2.1.1 Είδη υπολειμμάτων – Αφθονία

Σύμφωνα με την Οδηγία 2001/77/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης ως βιομάζα ορίζεται <<το βιοαποδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων ουσιών φυτικής και ζωικής προέλευσης), τη δασοκομία και συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων>>[1].



Σχήμα 2.1. Πηγές βιομάζας [2].

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται οι κύριες πηγές βιομάζας. Τα αγροτικά υπολείμματα, τα οποία παράγονται στον αγρό, διαχωρίζονται μεταξύ: α) υπολειμμάτων, τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, όπως φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ. β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών, όπως κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ.[3].

Στην προσπάθεια εκτίμησης του δυναμικού βιομάζας παρουσιάζονται αρκετά προβλήματα. Η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης εξαρτάται από γεωγραφικούς, τεχνικοοικονομικούς και κοινωνικούς παράγοντες, καθώς και από απρόβλεπτες φυσικές μεταβολές [4]. Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Επίσης, δεν είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και ένα μέρος των υπολειμμάτων πρέπει να παραμείνει στη γη, ώστε να αποφευχθεί η διάβρωση των εδαφών.

Παρά τις δυσκολίες που πρέπει να διαχειριστούν, κάποιες έρευνες δείχνουν πως η βιομάζα αποτελεί το 50-60% των ανανεώσιμων πηγών της Ευρωπαϊκής Ένωσης [5]. Σύμφωνα με μελέτη της Ευρωπαϊκής επιτροπής, στην Ευρωπαϊκή Ένωση παράγονται πάνω από 140 εκατομμύρια τόνοι αγροτικής βιομάζας ετησίως, εκ των οποίων το 40% προέρχεται από υπολείμματα δημητριακών [5]. Άλλη έρευνα εκτιμά την συνολική ποσότητα παραγωγής αγροτικών υπολειμμάτων περίπου στα 153 εκατομμύρια τόνους ξηρής ύλης [6].

Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί σε 3-4 δις τόνους ετησίως [7]. Στην Ελλάδα, η συνολική παραγωγή βιομάζας από γεωργικά υπολείμματα υπολογίζεται σε 6-8 εκατομμύρια τόνους κάθε χρόνο, με το μεγαλύτερο μέρος να προέρχεται από τις περιφέρειες κεντρικής Μακεδονίας, Θεσσαλίας και Πελοποννήσου [8]. Αξίζει να σημειωθεί πως η συνολική έκταση, που χρησιμοποιείται για αγροτική-παραγωγή στην Ελλάδα, αγγίζει τα 3.8 εκατομμύρια εκτάρια. Το 60 αυτών είναι αρόσιμη γη, το 25% είναι καλλιέργειες δέντρων και αμπελιών, το 3% είναι κήποι και το υπόλοιπο 12 βρίσκεται σε αγρανάπαυση [9].

Στην κατηγορία της αγροτικής βιομάζας κατατάσσεται και η βιομάζα ζωικής προέλευσης, η οποία περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία. Στην Ελλάδα όπου η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη, παράγεται κάθε χρόνο σημαντική ποσότητα αποβλήτων [9]. Πιο συγκεκριμένα, εκτιμάται ότι η συνολική δυναμική-παραγωγής μεθανίου από βοοειδή, χοίρους και κοτόπουλα είναι περίπου 0.5 εκατομμύρια m^3 την ημέρα και το ενεργειακό δυναμικό υπερβαίνει τα 400 toe [10].

2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τα αγροτικά υπολείμματα μπορούν να αξιοποιηθούν μέσω μιας πληθώρας διεργασιών, με στόχο την παραγωγή χημικών, ενέργειας καθώς και καυσίμων σε στερεά, υγρή και αέρια μορφή. Η συνολική διεργασία αξιοποίησης της βιομάζας (παροχή καυσίμου, σύστημα μετατροπής, στερεά απόβλητα και αέριες εκπομπές) επηρεάζεται άμεσα από τα φυσικά χαρακτηριστικά, τη χημική σύνθεση και το είδος του βιοκαυσίμου.

Η βιομάζα ως καύσιμο διατίθεται είτε σε χύδην μορφή είτε σε τεμάχια, ανάλογα με το είδος και τον βαθμό προεπεξεργασίας που έχει υποστεί. Στην περίπτωση των χύδην καυσίμων, το μέγεθος των σωματιδίων παρουσιάζει ευρύ φάσμα τιμών, κυμαινόμενο από μερικά χιλιοστά έως αρκετά εκατοστά, ανάλογα με την προέλευση και τα χαρακτηριστικά του υλικού. Η κατανομή μεγέθους μπορεί να είναι είτε ομοιόμορφη είτε ανομοιογενής. Ο συνδυασμός των παραπάνω παραμέτρων επηρεάζει καθοριστικά την επιλογή του κατάλληλου συστήματος τροφοδοσίας, καθώς και την τεχνολογία καύσης που θα εφαρμοστεί.

Η πυκνότητα του υλικού χύδην κυμαίνεται από 150-200 kg/m³ για το άχυρο και το σιτάρι και για το ξηρό ξύλο μεταξύ 600-900 kg/m³ [11]. Ο έλεγχος της διεργασίας του συστήματος τροφοδοσίας του κλιβάνου καθώς και η μεταφορά και αποθήκευση του καυσίμου εξαρτώνται πολύ από την ενεργειακή πυκνότητα. Η ενεργειακή πυκνότητα, η ενέργεια δηλαδή που απελευθερώνεται ανά μονάδα όγκου του καυσίμου, έρχεται ως αποτέλεσμα του συνδυασμού της πυκνότητας της ακατέργαστης βιομάζας και της καθαρής θερμογόνου δύναμης.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Η διαδικασία προσδιορισμού της κατά βάρος σύστασης της βιομάζας σε υγρασία, πτητικά συστατικά, μόνιμο άνθρακα και τέφρα ονομάζεται προσεγγιστική ανάλυση. Το ποσοστό του άνθρακα που δεν αντιδρά, κατά την πυρόλυση, για την παραγωγή πτητικών προϊόντων χαρακτηρίζεται ως μόνιμος άνθρακας.

Η βιομάζα παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και πτητικά συστατικά και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα. Ο τελικός βαθμός υγρασίας για τη βιομάζα που λαμβάνεται από γεωργικές δραστηριότητες, σχετίζεται άμεσα με τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν κατά την περίοδο συλλογής της. Έχει αποδειχθεί πως υψηλά ποσοστά υγρασίας οδηγούν στην αύξηση εκπομπής ρύπων και στον σχηματισμό πρισμών και σωματιδίων. Για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση της υγρασίας, καθώς επηρεάζει αρνητικά την

ποιότητα της καύσης. Η περιεκτικότητα της βιομάζας αναλογεί στο ένα τρίτο της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε τέφρα. Βέβαια, η τέφρα της βιομάζας περιέχει περισσότερο πυρίτιο (ιδιαίτερα οι αγροτικές υπολειμματικές μορφές π.χ. άχυρο, φλοιός ρυζιού) και κάλιο και λιγότερο αλουμίνιο και σίδηρο από το γαιάνθρακα [9]. Η παρουσία τέφρας σε μεγάλα ποσοστά μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα σε μονάδες καύσης ή αεριοποίησης.

Θερμογόνος Δύναμη

Με τον όρο θερμογόνος δύναμη αναφερόμαστε στην ενέργεια που απελευθερώνεται, κατά την πλήρη καύση της μονάδας μάζας ενός καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη παίζει καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος [12]. Διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του νερού που παράγεται κατά την αντίδραση της καύσης.

α) Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΔΘ), κατά την οποία ο νερό βρίσκεται σε υγρή φάση

β) Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (ΚΘΔ), κατά την οποία το νερό βρίσκεται σε αέρια φάση

Ο υπολογισμός της ΚΘΔ γίνεται από την ΑΔΘ αφαιρώντας τη λανθάνουσα θερμότητα των ατμών. Αξίζει να σημειωθεί πως για την περίπτωση της βιομάζας, η θερμογόνος δύναμη κυμαίνεται από 14-23 MJ/Kg, με τις διαφορές που διαπιστώνονται να σχετίζονται τόσο με την περιεκτικότητα σε άνθρακα, που αποτελεί την κύρια πηγή ενέργειας, αλλά και με την περιεκτικότητα σε τέφρα, καθώς η τέφρα αποτελεί μη καύσιμη ύλη [13].

Στοιχειακή Ανάλυση

Κατά τη διαδικασία της στοιχειακής ανάλυσης γίνεται προσδιορισμός της κατά βάρος σύστασης της βιομάζας σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), άζωτο (N), θείο (S), και χλώριο (Cl). Η βιομάζα εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και οξυγόνο, γεγονός το οποίο εξηγεί τη χαμηλότερη θερμογόνος δύναμη συγκριτικά με άλλα στερεά καύσιμα. Επίσης, τα καύσιμα βιομάζας έχουν 1.3-1.6 άτομα υδρογόνου ανά άτομο άνθρακα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν αυξημένη αντιδραστικότητα.

Έχει αποδειχθεί πως ο σχηματισμός NO_x είναι άμεσα συνδεδεμένος με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε N, γεγονός που ευνοεί τα καύσιμα βιομάζας, τα οποία εμφανίζουν ένα μικρό ποσοστό σε N. Είναι επίσης αξιοσημείωτο το γεγονός πως τα καύσιμα βιομάζας παρουσιάζουν πολύ χαμηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε S και Cl. Έτσι λοιπόν, η επιλογή καυσίμων βιομάζας μπορεί και να οδηγήσει σε

μείωση εκπομπών οξειδίων του θείου (SO_x) και υδροχλωρίου (HCl) και στην αποφυγή διαβρώσεων που έρχονται ως επακόλουθο της παρουσίας αυτών. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης της βιομάζας.

Πίνακας 2.1. Τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας [14].

Στοιχείο	Σύσταση κατά βάρος σε ξηρή βάση χωρίς να λαμβάνεται υπ' όψη η τέφρα
Άνθρακας (C)	44 - 51%
Υδρογόνο (H)	5.5 - 6.7%
Οξυγόνο (O)	41 - 50%
Άζωτο (N)	0.12- 0.60%
Θείο (S)	0.0 – 0.2%

Πίνακας 2.2. Φυσικοχημικές Ιδιότητες Βιομάζας [9].

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:	
-Ανθρακας (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)

Στον Πίνακα 2.2 αναγράφονται οι σημαντικότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες της βιομάζας καθώς και οι επιδράσεις τους. Μερικές από αυτές είναι η παρουσία υγρασίας και τέφρας, η ανώτερη και κατώτερη θερμογόνο δύναμη.

2.1.3 Εφαρμογές αξιοποίησης

Η βιομάζα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με ευρεία εφαρμογή τόσο στην παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας όσο και στη σύνθεση καυσίμων και χημικών προϊόντων. Λόγω της αφθονίας της, του χαμηλού κόστους αλλά και της ουδετερότητας της ως προς τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), η ενεργειακή αξιοποίηση της προσελκύει ιδιαίτερο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Οι κυριότερες τεχνικές αξιοποίησης της βιομάζας είναι οι εξής:

Παραγωγή θερμότητας και ψύξης:

- Οικιακή χρήση π.χ θέρμανση, μαγείρεμα

- Κάλυψη αναγκών μεγαλύτερων συγκροτημάτων π.χ νοσοκομεία, ξενοδοχεία
- Θέρμανση θερμοκηπίων, ιδίως όταν βρίσκονται κοντά σε περιοχές υψηλής παραγωγής αγροτικής βιομάζας ή σε εγκαταστάσεις παραγωγής ελαιοκομικών προϊόντων
- Βιομηχανικές εγκαταστάσεις που αξιοποιούν τα ίδια τους τα υπολείμματα ως καύσιμη ύλη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η καύση ελαιοπυρηνόξυλου σε πυρηνελαιουργεία.
- Τηλεθέρμανση, μέσω ενός κεντρικού σταθμού παραγωγής θερμότητας και διανομής θερμού αέρα μέσα από ένα δίκτυο ειδικών αγωγών, σε ομάδες κτιρίων ή ολόκληρους οικισμούς.

Συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (Combined Heat and Power – CHP): Τα συστήματα CHP συνδυάζουν την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, επιτυγχάνοντας υψηλότερη ενεργειακή απόδοση και χαμηλότερο λειτουργικό κόστος σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε τροποποιημένους λέβητες που αντικαθιστούν παλαιότερους λέβητες καύσης γαιάνθρακα.

Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα πραγματοποιείται σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, οι οποίοι μπορούν να λειτουργούν αποκλειστικά με βιομάζα ή μέσω συνδυασμένης καύσης βιομάζας με άλλα συμβατικά καύσιμα (συνκαύση). Τέτοιες μονάδες παρέχουν ενέργεια τόσο για απευθείας κατανάλωση, όσο και για την τροφοδοσία βιομηχανικών μηχανών και λεβήτων.

Παραγωγή ζωοτροφών: Η αγροτική βιομάζα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της σε πρωτεΐνες και θρεπτικά συστατικά, μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ζωοτροφών, συμβάλλοντας στην κάλυψη των διατροφικών αναγκών των ζώων και στην κυκλική οικονομία.

Παραγωγή βιοκαυσίμων: Τα βιοκαύσιμα περιλαμβάνουν διάφορους τύπους καυσίμων που παράγονται από βιομάζα, είτε φυτικής προέλευσης είτε από

υπολείμματα βιομηχανικών και αγροτικών διαδικασιών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Πιο συγκεκριμένα, το βιοέλαιο το οποίο παράγεται μέσω της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας, χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας ή ως πρώτη ύλη για απομόνωση χημικών. Επίσης, το βιοαέριο παράγεται από την αναερόβια χώνευση οργανικών υλικών, όπως ζωικά απόβλητα και χρησιμοποιείται σε καυστήρες ή μηχανές εσωτερικής καύσης. Η αεριοποίηση αποτελεί θερμοχημική διεργασία κατά την οποία η βιομάζα μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο, γνωστό ως συνθετικό αέριο (syngas), μέσω θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου ή/και υδρατμών. Το παραγόμενο αέριο μπορεί κατόπιν κατάλληλης κατεργασίας, να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση μεθανόλης ή άλλων υγρών καυσίμων.

Αξιοποίηση βιοεξανθρακωμάτων και τέφρας: Η χρήση βιοεξανθρακωμάτων που προέχονται από την πυρόλυση αγροτικής βιομάζας βρίσκει εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό υλικό, τόσο στην ανεπεξέργαστη μορφή τους, όσο και μετά από ειδική τροποποίηση για βελτίωση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται-αποτελεσματικά στην περιβαλλοντική αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών. Η παραγόμενη τέφρα παρουσιάζει συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των βιομηχανικών λιπασμάτων του εμπορίου, και η ποσότητα της για χρήση εξαρτάται από το είδος της καλλιέργειας, το έδαφος και τα επιπρόσθετα λιπάσματα[12].

2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων από Αγροτική Βιομάζα

2.2.1 Πυρόλυση και φυσική ενεργοποίηση

Τα βιοεξανθρακώματα είναι στερεά υλικά πλούσια σε άνθρακα που παράγονται μέσω της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας σε συνθήκες περιορισμένης παρουσίας ή απουσίας οξυγόνου, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται πυρόλυση. Ο περιεχόμενος άνθρακας, με λίγες εξαιρέσεις, είναι πολύ περισσότερος από ό,τι στην αρχική βιομάζα προέλευσης και μπορεί να φτάνει το 90% κ.β. σε ξηρή βάση άνευ τέφρας.[15] Κατά την πυρόλυση, η οργανική ύλη της βιομάζας αποικοδομείται θερμικά, δημιουργώντας τρία κύρια προϊόντα: Υγρά προϊόντα (βιοέλαια), αέρια προϊόντα και στερεό υπόλειμμα (βιοεξανθράκωμα).

Η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να λάβει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών συνήθως μεταξύ 300 και 900°C. Η επιλογή της θερμοκρασίας επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων, όπως την ειδική επιφάνεια, το πορώδες, την περιεκτικότητα σε άνθρακα και την προσροφητική τους ικανότητα.

Συγκεκριμένα, έρευνες δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα και αύξηση της ειδικής επιφάνειας του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από πυρηνόξυλο σε θερμοκρασίες 400 και 700 °C, με το δεύτερο να εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη ειδική επιφάνεια και κατά συνέπεια, μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα [16].

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αέριου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης, 1) αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση, 2) ενδιάμεση πυρόλυση, 3) γρήγορη πυρόλυση [12].

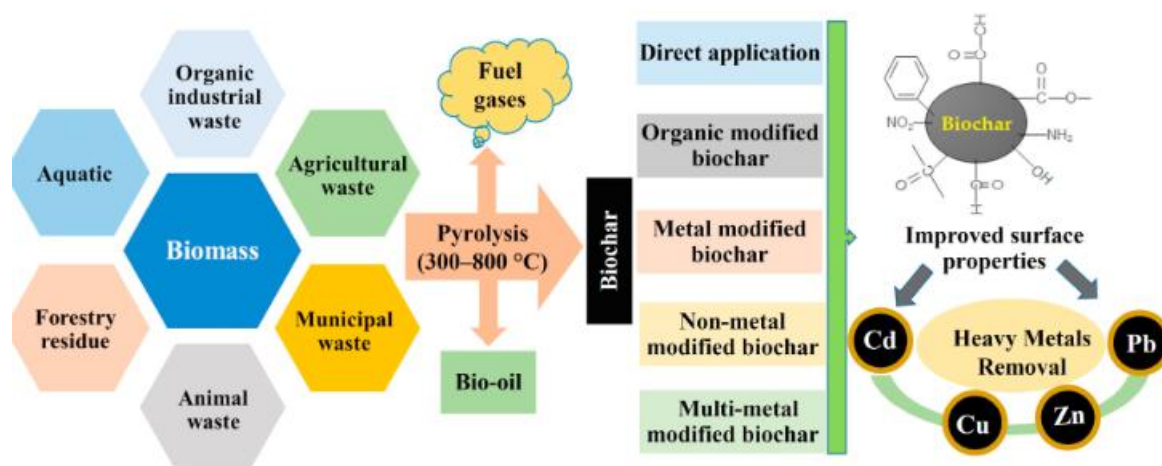
- 1) **Αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση:** Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες περίπου 400 °C και απαιτεί πολύ μεγάλο χρόνο παραμονής. Κατά την αργή πυρόλυση έχει αποδειχθεί πως ευνοείται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος.
- 2) **Ενδιάμεση πυρόλυση:** Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες περίπου 400 έως 500 °C και απαιτεί μέτριο χρόνο παραμονής περίπου 10 έως 20 δευτερολέπτων. Αποτέλεσμα της ενδιάμεσης πυρόλυσης είναι η παραγωγή ατμών οργανικών ενώσεων, καθώς και η μετατροπή της βιομάζας σε υγρό (πίσσα) [17].
- 3) **Γρήγορη πυρόλυση:** Πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περίπου 500 °C με πολύ υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης που ξεπερνούν τους 200 °C/s. Απαιτεί πολύ μικρό χρόνο παραμονής της τάξεως λίγων δευτερολέπτων. Μέσα από αυτή τη

διαδικασία ευνοείται η παραγωγή βιοελαίου.

Έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση του χρόνου παραμονής σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνει κατά ένα μικρό ποσοστό την απόδοση του βιοεξανθρακώματος, ενώ η αύξηση του χρόνου παραμονής σε χαμηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε μείωση της απόδοσης [18]. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί πως, μεγαλύτερος χρόνος παραμονής οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των πόρων και του ποσοστού πτητικών και της τέφρας [19].

Με τον όρο φυσική ενεργοποίηση αναφερόμαστε στη διαδικασία που εφαρμόζεται στα βιοεξανθρακώματα με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων τους, κυρίως της ειδικής επιφάνειας, του πορώδους και των προσροφητικών τους δυνατοτήτων. Συνήθως γίνεται με τη χρήση υδρατμών (H_2O) ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 700 και 900 °C.

Κατά τη φυσική ενεργοποίηση, οι αέριοι παράγοντες αντιδρούν με τον άνθρακα που περιέχεται στα βιοεξανθρακώματα, προκαλώντας την ανάπτυξη ενός πολύπλοκου δικτύου πόρων. Η αυξημένη ειδική επιφάνεια και το ανεπτυγμένο πορώδες καθιστούν τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα εξαιρετικά αποδοτικά υλικά για προσρόφηση ρύπων από υδατικά διαλύματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί μια έρευνα κατά την οποία παρασκευάστηκε ένα βιοεξανθράκωμα από κοπριά πουλερικών στους 700 °C και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση με ατμό στους 800 °C. Με αύξηση της ταχύτητας ροής του ατμού και τη διάρκεια ενεργοποίησης, παρατηρήθηκε αύξηση στη δυνατότητα ρόφησης Cu, Cd και Zn από το βιοεξανθράκωμα [20].



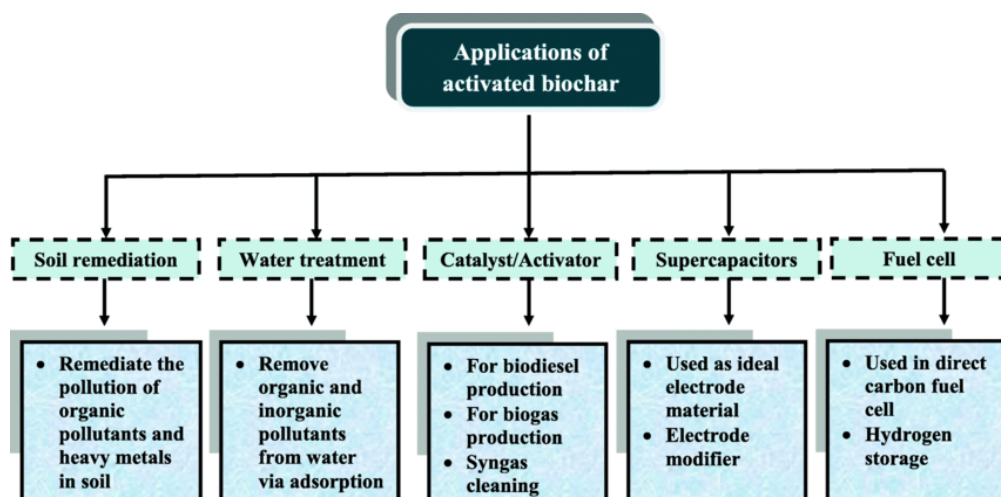
Σχήμα 2.2. Πυρόλυση βιομάζας, διαδικασία και προϊόντα της [21].

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η βιομάζα από διάφορες πηγές προέλευσης καθώς και η διαδικασία πυρόλυσης της. Τέλος αναφέρονται τα προϊόντα της διαδικασίας της πυρόλυσης καθώς και αποτελέσματα της, όπως η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

2.2.2 Ιδιότητες και εφαρμογές ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων

Τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν ένα σύνολο μοναδικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, τα οποία βελτιώνονται σημαντικά μετά τη θερμική επεξεργασία της βιομάζας μέσω πυρόλυσης. Οι βασικές ιδιότητες που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία και καθιστούν τα βιοεξανθρακώματα ιδιαίτερα χρήσιμα περιλαμβάνουν:

- 1) Υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, που τα καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικά στην οξειδωτική και μικροβιακή αποδόμηση.
- 2) Μεγάλη ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένο πορώδες, χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την αποτελεσματική προσρόφηση θρεπτικών συστατικών και ρύπων, αυξάνοντας έτσι τη γονιμότητα των εδαφών στα οποία εφαρμόζονται.
- 3) Ικανότητα δέσμευσης και αποθήκευσης για μεγάλο χρονικό διάστημα του διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που καθιστά τα βιοεξανθρακώματα χρήσιμα στην καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής.
- 4) Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου όπως NO_x και CH₄.
- 5) Ανθεκτικότητα στη βιολογική και χημική αποσύνθεση, γεγονός που συμβάλει στη μακροχρόνια διατήρηση των θετικών επιδράσεων τους.
- 6) Αλκαλική φύση που συμβάλει στην αύξηση του pH των όξινων εδαφών, βελτιώνοντας τη βιοδιαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών.
- 7) Ικανότητα απορρόφησης οργανικών και ανόργανων ρύπων, συμπεριλαμβανομένων βαρέων μετάλλων και ιόντων μετάλλων από εδάφη και υδάτινα διαλύματα, χάρη στην υψηλή ειδική επιφάνεια και στις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες που διαθέτουν.



Σχήμα 2.3. Εφαρμογές ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων [22].

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζονται μερικές από τις κυριότερες εφαρμογές ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό, μέσω προσρόφησης.

Οι εφαρμογές των ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων είναι ποικίλες και καλύπτουν πολλούς τομείς, όπως:

- **Αγροτικές εφαρμογές:** Χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά μέσα, αυξάνοντας το pH, τη συγκράτηση της υγρασίας και τη διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων (N, P, K), συμβάλλοντας στη βελτίωση της απόδοσης των καλλιεργειών και στην προστασία των φυτών.
- **Περιβαλλοντική αποκατάσταση:** Χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτινων πόρων, λόγω της ικανότητας τους να προσροφούν και να συγκρατούν βαρέα μέταλλα και άλλους ρύπους.
- **Ενεργειακές εφαρμογές:** Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα καθιστά τα βιοεξανθρακώματα κατάλληλα ως στερεά καύσιμα, αποτελώντας εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων. Παράλληλα, η χρήση τους μειώνει τις εκπομπές NO_x και SO₂ κατά τη διαδικασία καύσης.
- **Μείωση αερίων θερμοκηπίου:** Λόγω της δυνατότητας τους να δεσμεύουν τον ατμοσφαιρικό άνθρακα, τα βιοεξανθρακώματα βοηθούν στη μείωση των συγκεντρώσεων CO₂ στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η χρήση τους στο έδαφος περιορίζει τις εκπομπές αερίων όπως το μεθάνιο (CH₄) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x).

2.3 Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Υδάτων και Εδάφους

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση βιοεξανθρακωμάτων έχει αναδειχθεί ως μία βιώσιμη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτινων και χερσαίων οικοσυστημάτων. Το βιοεξανθράκωμα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της ανεπτυγμένης πορώδους δομής που αποκτά μέσω της πυρόλυσης και ενεργοποίησης, παρουσιάζει εξαιρετικές προσροφητικές ικανότητες έναντι οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Αναφορικά με τους ανόργανους ρύπους και τα βαρέα μέταλλα (π.χ Pb, Cu, Cd, Zn, Hg, Ni, Mn), τα βιοεξανθρακώματα προσροφούν τα μεταλλικά ιόντα μέσω πολλαπλών μηχανισμών: φυσική προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή, ηλεκτροστατική έλξη, επιφανειακή συμπλοκοποίηση και κατακρήμνιση. Οι μηχανισμοί αυτοί επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες παραγωγής, την προέλευση της βιομάζας και το pH του περιβάλλοντος εφαρμογής.

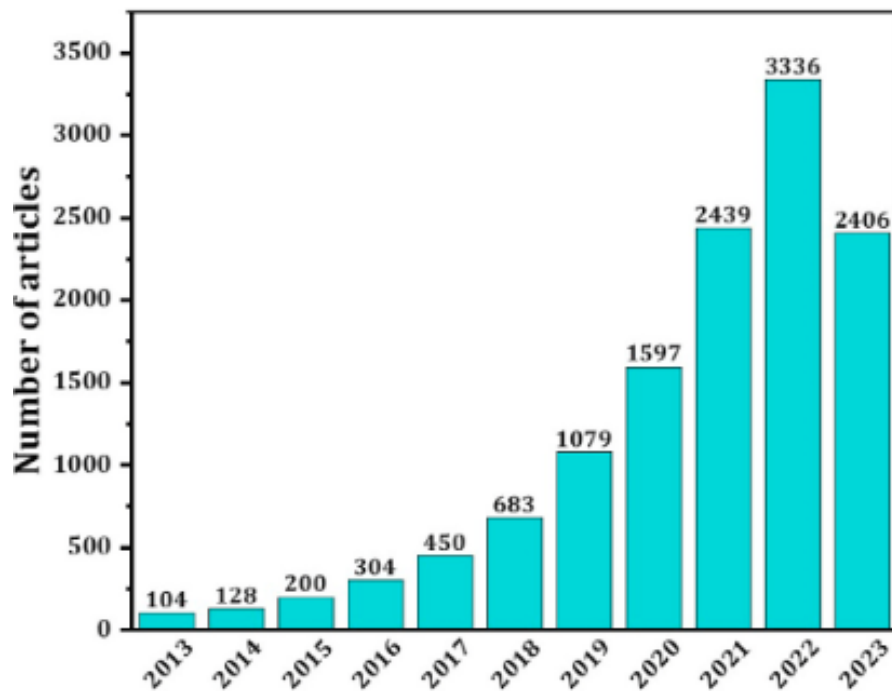
Η αλκαλική φύση των βιοεξανθρακωμάτων παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο, καθώς η αύξηση του pH περιορίζει την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, μειώνοντας τη διαλυτότητα και τη τοξικότητα τους.

2.3.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα

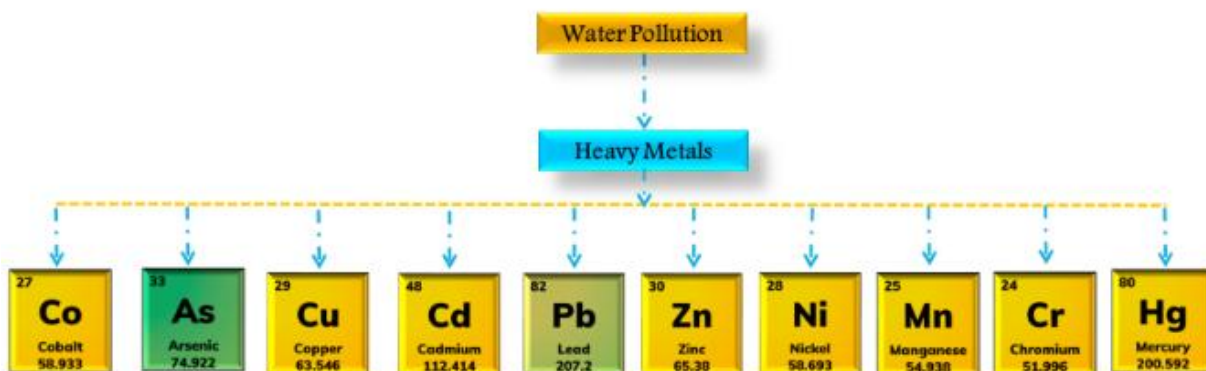
Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια κατηγορία στοιχείων με αυξημένο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα, λόγω της ευρείας διασποράς τους στο περιβάλλον και της υψηλής τους τοξικότητας. Παρόλο που δεν υπάρχει ένας καθολικά αποδεκτός ορισμός, ο όρος «βαρέα μέταλλα» συνήθως περιλαμβάνει στοιχεία με ατομικό αριθμό από 21 έως 84 και με πυκνότητα μεγαλύτερη από 4-6 g/cm³. Τα πιο συχνά μελετώμενα βαρέα μέταλλα από περιβαλλοντική σκοπιά είναι ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As), λόγω της υψηλής τοξικότητας και της μεγάλης εξάπλωσης τους σε υδάτινα και εδαφικά συστήματα [20].

Οι πηγές προέλευσης τους είναι είτε φυσικές, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών είτε ανθρωπογενείς, όπως η γεωργία κατά την οποία γίνεται χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, η μεταλλουργία, οι εξορυκτικές δραστηριότητες, η παραγωγή μπαταριών, καθώς και τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Η συνεχής είσοδος βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον οδηγεί σε σωρευτικά φαινόμενα ρύπανσης, καθώς τα στοιχεία αυτά είναι μη βιοαποδομήσιμα και μπορούν να παραμείνουν ενεργά για δεκαετίες.

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να βιοσυσσωρευτούν μέσω της τροφικής αλυσίδας, καταλήγοντας στον άνθρωπο, όπου προκαλούν βλάβες ποικίλης σοβαρότητας. Εξαιτίας αυτής της επικινδυνότητας, είναι απαραίτητη η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων τους σε υδάτινα σώματα και εδάφη.



Εικόνα 2.1. Αριθμός άρθρων που δημοσιεύθηκαν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το 2013-2023 [24].



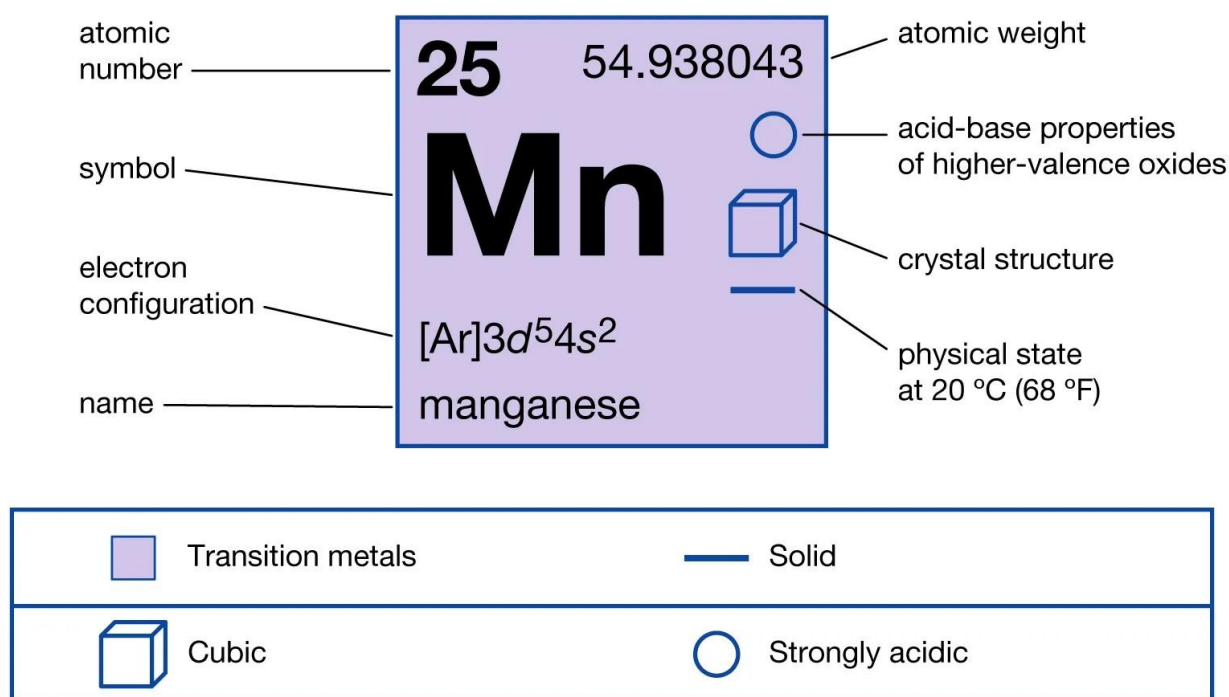
Εικόνα 2.2. Ρύπανση βαρέων μετάλλων στο νερό [25].

Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται η αύξηση των άρθρων που δημοσιεύθηκαν για την απομάκρυνση από το 2013-2023. Το 2022 έχουν δημοσιευθεί τα περισσότερα άρθρα, δείχνοντας έτσι πως η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αποτελεί ένα θέμα που κεντρίζει το ενδιαφέρον όλο και περισσότερων μελετητών. Στην Εικόνα 2.2 γίνεται αναφορά στα βαρέα μέταλλα και την μόλυνση που προκαλούν στο νερό. Το μαγγάνιο βρίσκεται ανάμεσα σε αυτά.

2.3.2 Προσρόφηση μαγγανίου από υδατικά διαλύματα

Η ρύπανση των υδάτων από μαγγάνιο (Mn) έχει αναδειχθεί σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα, εξαιτίας της τοξικότητας του στοιχείου σε υψηλές συγκεντρώσεις και της επίδρασης του τόσο την ανθρώπινη υγεία όσο και στα υδατικά οικοσυστήματα. Το μαγγάνιο είναι αργυρόλευκο, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο της ομάδας 7 του περιοδικού πίνακα, που στη φύση απαντάται κυρίως υπό της μορφή ορυκτών όπως ο πυρολουσίτης (MnO_2) και ο ροδοχρωσίτης (MnCO_3) [26].

Manganese



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Εικόνα 2.3. Πληροφορίες για το Μαγγάνιο [27].

Στην Εικόνα 2.3 αναφέρονται οι πιο σημαντικές πληροφορίες για το Μαγγάνιο. Σύμφωνα με την παραπάνω εικόνα το μαγγάνιο έχει ατομικό αριθμό 25 και ατομικό βάρος 54.938.

Αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο, ωστόσο συγκεντρώσεις άνω των 0.3mg/L στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την Environmental Protection Agency (EPA), θεωρούνται ανεπιθύμητες λόγω πιθανών νευροτοξικών επιδράσεων [21]. Πηγές μαγγανίου στα υδατικά περιβάλλοντα περιλαμβάνουν φυσικές διεργασίες,

όπως η διάβρωση πετρωμάτων, βιομηχανικές απορρίψεις, γεωργικές δραστηριότητες και απόβλητα.

Η προσρόφηση θεωρείται μία από τις πλέον αποτελεσματικές και βιώσιμες μεθόδους απομάκρυνσης ιόντων Mn^{2+} από υδατικά διαλύματα. Οι κύριοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν:

- Ιοντοανταλλαγή με κατιόντα στην επιφάνεια του προσροφητή.
- Ηλεκτροστατική προσρόφηση από αρνητικά φορτισμένες θέσεις.
- Επιφανειακή συμπλοκοποίηση με λειτουργικές ομάδες, όπως $-COOH$ και $-OH$.
- Κατακρήμνιση αδιάλυτων μορφών, όπως $Mn(OH)_2$ και $MnCO_3$ στην επιφάνεια του προσροφητή.

Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την προσρόφηση αναφέρονται παρακάτω:

- **pH του διαλύματος:** Η προσρόφηση του Mn^{2+} είναι πιο αποτελεσματική μεταξύ pH 5-7. Σε υψηλότερες τιμές μπορεί να συμβεί κατακρήμνιση, ενώ σε πολύ όξινες-συνθήκες παρατηρείται ανταγωνισμός με τα κατιόντα H^+ [23].
- **Δοσολογία προσροφητικού:** Αυξάνει την προσροφητική επιφάνεια, όμως μετά από ορισμένο σημείο δεν προσφέρει επιπλέον όφελος [23].
- **Θερμοκρασία:** Η διεργασία είναι συνήθως ενδόθερμη, δηλαδή ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας [22].
- **Χρόνος επαφής:** Ο χρόνος ισορροπίας κυμαίνεται συνήθως από 60 έως 180 λεπτά, ανάλογα με το υλικό [23].

Τα βιοεξανθρακώματα, ειδικά όταν έχουν υποστεί φυσική ή χημική ενεργοποίηση, εμφανίζουν αξιοσημείωτη ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων μαγγανίου από ρυπασμένα ύδατα. Σύμφωνα με μελέτες, τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από φλούδες πομέλου με $NaOH$ παρουσίασε μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 163.2 mg/g, κυρίως λόγω της δημιουργίας επιφανειακών ομάδων όπως $-COO^-$ και CO_3^{2-} [22].

Αντίστοιχα, υλικά που προέρχονται από γεωργικά απόβλητα, όπως κελύφη φυσιτικών και φλοιούς ρυζιού, μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις προσρόφησης που αγγίζουν ο 99.8% ανάλογα με τις συνθήκες εφαρμογής [23]. Άλλη έρευνα έδειξε πως τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από φλοιό καρύδας, πέτυχε απομάκρυνση Mn^{2+} έως και 95% σε τιμή pH ίση με 6 [24,25].

Πίνακας 2.3. Απόδοση διάφορων αγροτικών υπολειμμάτων στην προσρόφηση Μαγγανίου [28].

Adsorbent	Manganese removal (%)	References
Rice husk ash	100	(Adekola et al., 2016)
Peanut husk	38	(Abdelfattah et al., 2016)
Sunflower seed shell	81.6	(Feizi and Jalali, 2015)
Potato peel	79.8	(Feizi and Jalali, 2015)
Canola flower	81.8	(Feizi and Jalali, 2015)
Walnut shell	96.5	(Feizi and Jalali, 2015)
Maize husk	88.4	(Adeogun et al., 2013)
Sugarcane bagasse	99	(Esfandiar et al., 2014)
White rice husk ash	26.6	(Tavlicva et al., 2015)
Yam peel	30.5	(Isagba et al., 2017)
Orange peel	96	(Surovka and Pertile, 2017)
Modified tangerine peel	92.48	(Abdić et al., 2018)
<i>Moringa oleifera</i> seed	95	(Marque et al., 2013)
Corn cob and <i>Strychnous Potatorum</i> seed powder	99.8	(Kumar et al., 2018)
Tea waste	95.5	(Badrealam et al., 2019)
Grafted banana peels	94	(Ali, 2017)
Peanut husk	61	(Zaini et al., 2019)
Banana peels	97.4	(Mahmoud, 2014)
Sugarcane Bagasse	62.5	(Ahmed et al., 2015)
Beet pulp	86.4	(Ahmed et al., 2015)
<i>Moringa oleifera</i> seed pods	40-80	(Maina et al., 2016)
<i>Sclerocarya birrea</i> nut shells	40-90	(Maina et al., 2016)
Unripe plantain peels	32-94	(Leizou et al., 2018)

Όπως αναγράφεται στον Πίνακα 2.3, με βάση έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, βιοεξανθρακώματα τα οποία παρήχθησαν από κέλυφος καρυδιού παρουσίασαν απομάκρυνση Μαγγανίου που άγγιξε το 96.5%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Προεπεξεργασία

Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας, τα οποία συλλέχθηκαν από περιοχές της ελληνικής επικράτειας με έντονη γεωργική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν:

1. **Φλοιός αμυγδάλου**, ο οποίος προήλθε από απόβλητα καλλιέργειας ιδιώτη παραγωγού της ευρύτερης περιοχής του Αγρινίου.
2. **Φλοιός καρυδιού**, ο οποίος προμηθεύτηκε από τοπικό αγρότη του νομού Ξάνθης.

3.1.1 Δειγματοληψία και άλεση υλικών

Πριν από οποιαδήποτε πειραματική διεργασία, κρίθηκε απαραίτητη η προεπεξεργασία των δειγμάτων. Αρχικά, τα υλικά ξηράνθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο στους 105°C για χρονικό διάστημα 24 ωρών, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία. Η ξήρανση αυτή είναι κρίσιμη, καθώς συμβάλλει στην ομοιογένεια των δειγμάτων και στη βελτίωση της θερμικής απόδοσης κατά την πυρόλυση.

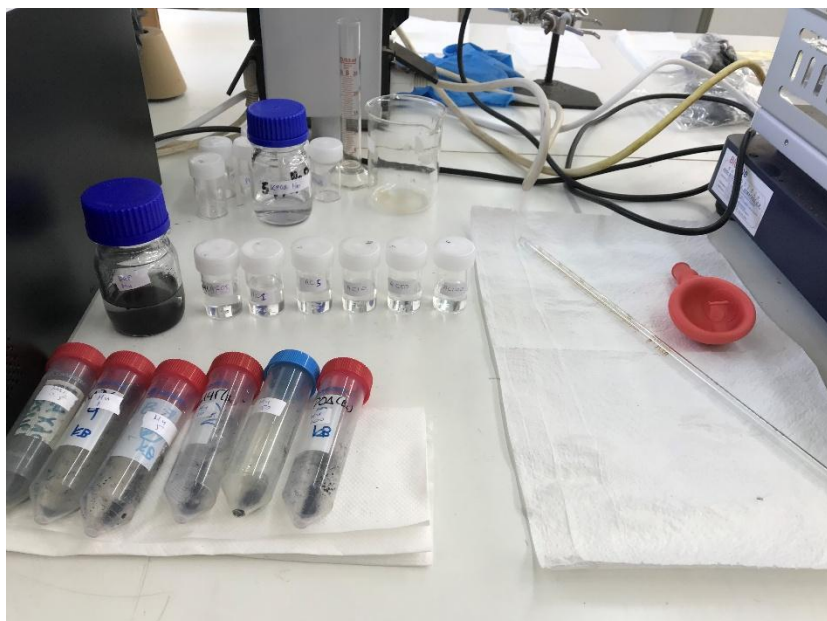
Ακολούθως, τα δείγματα αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου «Pulverisette 15» της εταιρείας FRITSCH, προκειμένου να επιτευχθεί ομοιογενής και επαρκής λεπτότητα του υλικού. Μετά την άλεση, πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση με τη βοήθεια δονούμενων κοσκίνων «Analysette 3 Pro», επίσης της FRITSCH, με σκοπό να επιλεγεί το κατάλληλο εύρος κόκκων. Τα τελικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας είχαν κοκκομετρία -1+0.5 mm.



Εικόνα 3.1. Μαχαιρόμυλος άλεσης τύπου PULVERISETTE 15.



Εικόνα 3.2. Κόσκινα τύπου Analysette 3 Pro, FRITSCH.



Εικόνα 3.3. Στιγμιότυπο κατά την πειραματική διαδικασία

3.1.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Η αξιολόγηση των δειγμάτων αγροτικής βιομάζας πριν και μετά την πυρόλυση πραγματοποιήθηκε μέσω προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης, με στόχο τον καθορισμό των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Οι αναλύσεις διενεργήθηκαν με βάση πρότυπα της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εκτελέστηκαν σε εξειδικευμένα εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση αφορά τον προσδιορισμό των επιμέρους ποσοστών υγρασίας, πτητικής ύλης, τέφρας και μόνιμου άνθρακα (fixed carbon) για κάθε δείγμα βιομάζας.

Προσδιορισμός υγρασίας (EN 14774): Ο προσδιορισμός της υγρασίας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335.

Αρχικά, για τον προσδιορισμό της υγρασίας, κάθε δείγμα (~2 g) ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας 0.1 mg και στη συνέχεια ξηράνθηκε σε φούρνο στους 110°C για 2 ώρες. Το δείγμα επαναζυγίστηκε αφού έφτασε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ποσοστό υγρασίας υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left(\frac{W_{\text{αρχ}} - W_{\text{τελ}}}{W_{\text{αρχ}}} \right) \times 100\% \quad (3.1)$$

Προσδιορισμός τέφρας (EN 14775): Ο προσδιορισμός της τέφρας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Δείγματα χωρίς υγρασία θερμάνθηκαν σε ειδικό κλίβανο καύσης στους 550°C, και η υπολειπόμενη μάζα θεωρήθηκε τέφρα. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε ως εξής:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left(\frac{W_{\text{τελ}}}{W_{\text{ξηρ}}} \right) \times 100\% \quad (3.2)$$

Προσδιορισμός πτητικής ύλης: Η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά προσδιορίστηκε μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), χρησιμοποιώντας το θερμοζυγό TGA-6 της Perkin Elmer. Δείγμα περίπου 25 mg θερμάνθηκε μέχρι τους 110°C για 15 λεπτά (ξηραντική φάση) και εν συνεχεία έως τους 850°C με ρυθμό 10°C/min, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά για πλήρη απελευθέρωση πτητικών ενώσεων.

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα: Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε έμμεσα, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Πτητικά (\%)} + \text{Τέφρα (\%)}] \quad (3.3)$$

Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S) καθορίστηκε με τη χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή Flash 2000 Series της Thermo Fisher Scientific. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN 15104 και EN 15289.

Το ποσοστό του οξυγόνου (O) υπολογίστηκε από τη διαφορά των υπόλοιπων στοιχείων και της τέφρας, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Οξυγόνο (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{C(\%)} + \text{H(\%)} + \text{N(\%)} + \text{S(\%)} + \text{Τέφρα(\%)}] \quad (3.4)$$

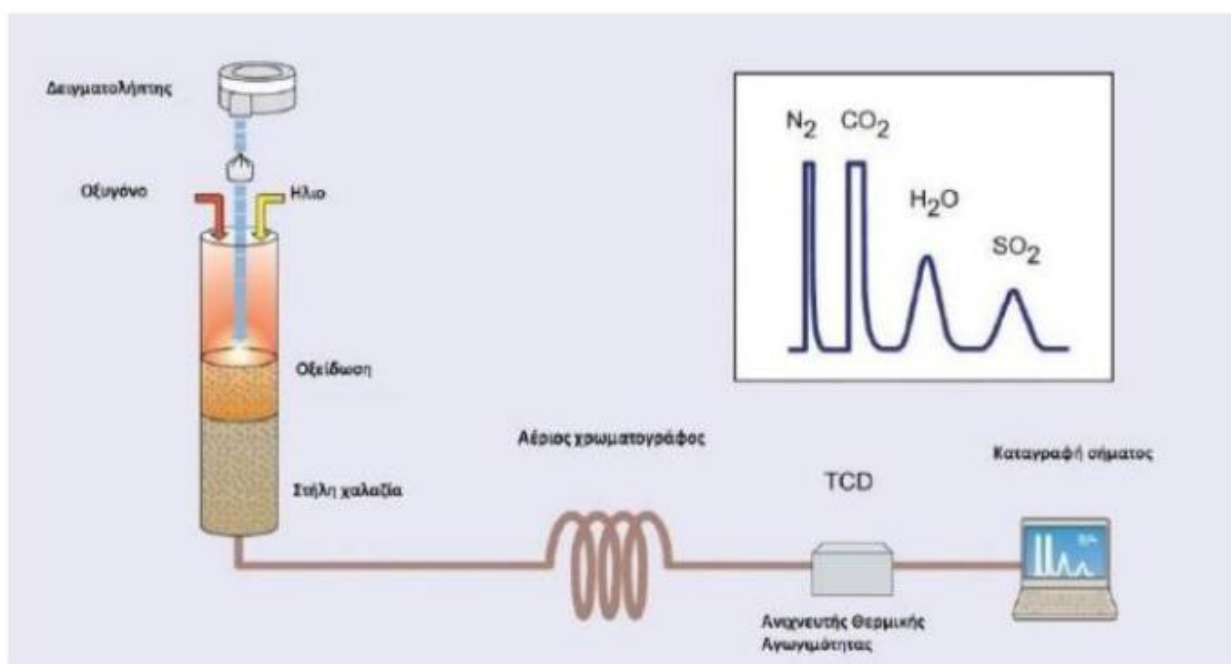
Χημική Ανάλυση Τέφρας

Για τη χημική ανάλυση των ανόργανων στοιχείων που περιέχονται στην τέφρα, χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), με όργανο Agilent 7500cx. Η διαδικασία περιλάμβανε διαλυτοποίηση των δειγμάτων βάσει της μεθόδου EPA 3051a, και στη συνέχεια μέτρηση των συγκεντρώσεων σε mg/kg και ppm.

Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που ανιχνεύθηκαν περιλαμβάνουν: Fe, Mg, Na, Ca, Al, K, Cr, Ti, Mn, Cd, Hg, Pb, Ni, Cu, Zn και As.



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



Εικόνα 3.5. Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή



Εικόνα 3.6. Όργανο 7500cx ICP-MS

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

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

Πίνακας 3.2 Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για ιχνοστοιχεία.

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

3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων

3.2.1 Περιγραφή συστήματος σταθερής κλίνης

Η διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη σταθερής κλίνης, σχεδιασμένη κατάλληλα για τη θερμική επεξεργασία αγροτικών υπολειμμάτων υπό αδρανές ή ενεργό αέριο περιβάλλον.

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- **Αντιδραστήρας:** Κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, με κυλινδρικό σχήμα, ύψους 14 cm και διαμέτρου 7 cm. Το επάνω μέρος του φέρει καπάκι με κεραμική φλάντζα υψηλής θερμικής αντοχής, το οποίο εξασφαλίζει αεροστεγές κλείσιμο και αποτρέπει την απώλεια πτητικών προϊόντων κατά την πυρόλυση (Εικόνα 3.7).
- **Φιάλη παροχής αερίου (N_2 ή CO_2):** Η παροχή αερίου πραγματοποιείται μέσω σωλήνα που συνδέεται με τον αντιδραστήρα, εξασφαλίζοντας την επιθυμητή ατμόσφαιρα κατά τη διεργασία. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό της κλίνης παρακολουθείται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου που είναι τοποθετημένο εντός του αντιδραστήρα.
- **Θερμαντικός φούρνος:** Η μονάδα θέρμανσης αποτελείται από φούρνο υψηλών θερμοκρασιών τύπου ‘Nabertherm’, στον οποίο τοποθετείται ο αντιδραστήρας για την πραγματοποίηση της πυρόλυσης.
- **Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας:** Η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίζεται και ελέγχεται μέσω αυτόματου ρυθμιστή θερμοκρασίας, επιτρέποντας την ακριβή προγραμματισμένη αύξηση και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης.
- **Εμβολοφόρος αντλία:** Για τις περιπτώσεις ενεργοποίησης με ατμό, χρησιμοποιήθηκε εμβολοφόρος αντλία (piston pump), η οποία παρείχε νερό στη θερμή ζώνη, επιτρέποντας τη δημιουργία υδρατμών εντός του αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.5. Αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα και πυράντοχη σίτα.



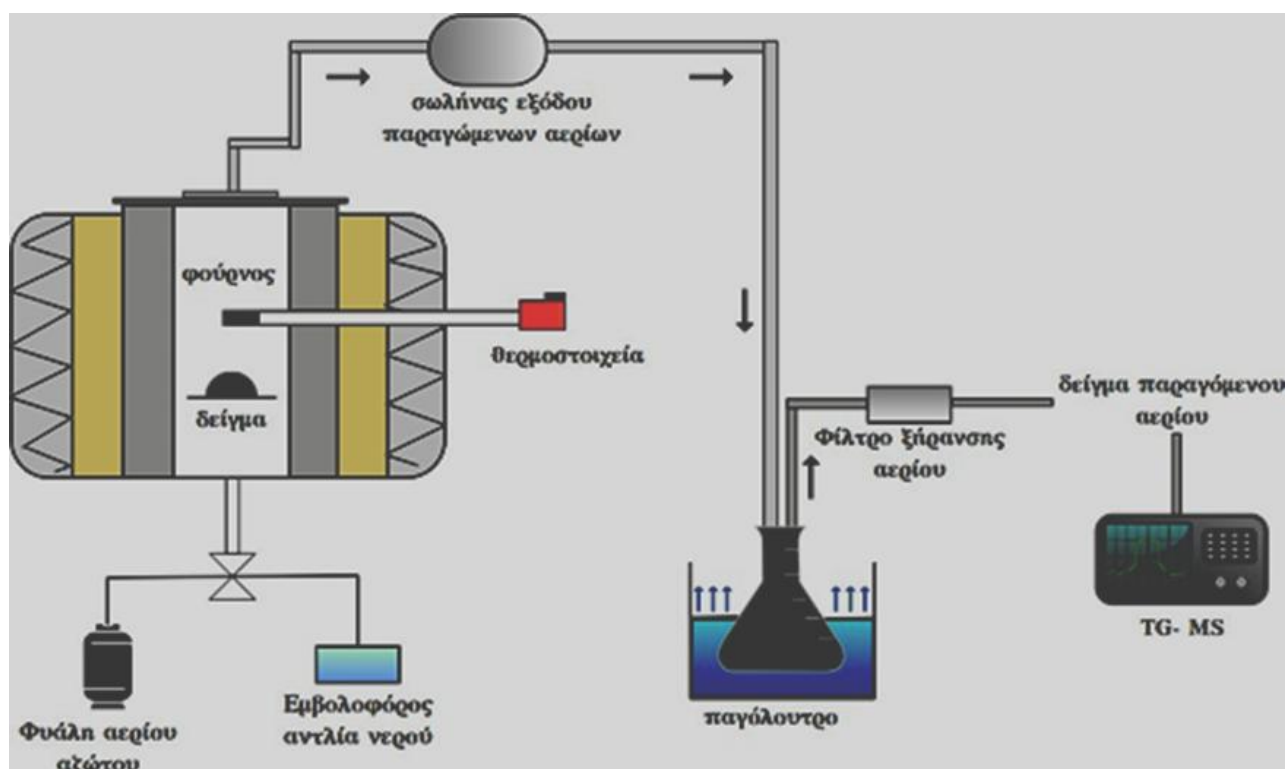
Εικόνα 3.6. Φούρνος Nabertherm.



Εικόνα 3.7. Ρυθμιστής θερμοκρασίας.



Εικόνα 3.8. Συσκευή παροχής ατμού με σωληνάκια σύνδεσης και σύριγγα με απιονισμένο νερό σε υγρή μορφή.



Σχήμα 3.1. Διάταξη Σταθερής Κλίνης

3.2.2 Πειραματική διαδικασία πυρόλυσης και φυσικής ενεργοποίησης

Η διαδικασία της θερμικής μετατροπής της αγροτικής βιομάζας σε βιοεξανθρακώματα πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: αρχικά μέσω πυρόλυσης και στη συνέχεια μέσω φυσικής ενεργοποίησης με χρήση ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα.

Στάδιο 1: Πυρόλυση

1. Πριν την έναρξη της διεργασίας, το εσωτερικό της διάταξης καθαρίστηκε, ενώ για 30 λεπτά διοχετεύτηκε ρεύμα αδρανούς αερίου (άζωτο) στον αντιδραστήρα, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το οξυγόνο και να εξασφαλιστεί αδρανές περιβάλλον.
2. Αντιπροσωπευτική ποσότητα (~15 g) ξηρής και κοσκινισμένης βιομάζας τοποθετήθηκε σε ειδική πυράντοχη σχάρα εντός του χαλύβδινου αντιδραστήρα.
3. Ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε εντός του φούρνου. Καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης, η ροή αζώτου διατηρήθηκε σταθερή στα 200 mL/min.
4. Η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέθηκε με πλαστικό σωλήνα, ο οποίος κατέληγε σε διάλυμα ισοπροπανόλης βυθισμένο σε παγόλουτρο, προκειμένου να συλλεχθούν τα βαρέα πτητικά προϊόντα της πυρόλυσης.
5. Η θερμοκρασία αυξήθηκε με σταθερό ρυθμό 10 °C/min μέχρι τους 700 ή 800 °C, ανάλογα με το εκάστοτε πείραμα, και διατηρήθηκε σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 λεπτά.
6. Καθ' όλη τη διάρκεια της πυρόλυσης, τα παραγόμενα αέρια και πτητικά συστατικά συλλέγονταν στην υαλική φιάλη ψύξης.

7. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, το σύστημα ψύχθηκε, και συλλέχθηκαν το βιοεξανθράκωμα από τον αντιδραστήρα και το συμπύκνωμα από τη φιάλη συλλογής. Οι μάζες τους ζυγίστηκαν και καταγράφηκαν.

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε βαρέα πτητικά (βιοέλαιο) και νερό προσδιορίστηκε από την εξίσωση:

$$\text{Συμπύκνωμα (\%)} = \frac{M}{W} * 100\% \quad (3.5)$$

όπου M είναι η μάζα του συλλεχθέντος συμπυκνώματος (g) και W η αρχική μάζα του ξηρού δείγματος (g).

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ελαφριά πτητικά (αέρια προϊόντα) προσδιορίστηκε ως:

$$\text{Αέριο (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Εξανθράκωμα (\%)} - \text{Συμπύκνωμα (\%)}] \quad (3.6)$$

Στάδιο 2: Φυσική Ενεργοποίηση

1. Το παραχθέν βιοεξανθράκωμα επανατοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα για τη διεξαγωγή φυσικής ενεργοποίησης, με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα.
2. Αρχικά, εφαρμόστηκε εκ νέου ροή αζώτου και ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας (700 ή 800 °C).
3. Στη συνέχεια, διεκόπη η ροή του αζώτου και ξεκίνησε η παροχή ατμού, μέσω εμβολοφόρου αντλίας, η οποία διοχέτευσε απιονισμένο νερό το οποίο ατμοποιείται εντός του φούρνου κατά τη μεταφορά εντός του αντιδραστήρα.
4. Η παροχή ατμού διατηρήθηκε σταθερή στα 2500 mL/min για συνολική διάρκεια 60 λεπτών.
5. Μετά το πέρας της ενεργοποίησης, η ροή ατμού διεκόπη και επανήλθε το άζωτο για την ψύξη του συστήματος. Το τελικό δείγμα συλλέχθηκε και καταγράφηκε η μάζα του.

3.2.3 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων

Προσεγγιστική, Στοιχειακή και Χημική Ανάλυση

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.1.2 και περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό υγρασίας, πτητικής ύλης, τέφρας, μόνιμου άνθρακα, καθώς και τη στοιχειακή σύσταση σε C, H, N, S και υπολογισμό του O.

Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους

Η ειδική επιφάνεια ενός στερεού υλικού αντιπροσωπεύει το λόγο της εξωτερικής του επιφάνειας προς τη μάζα του. Για τη μέτρηση της επιφάνειας και του πορώδους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσρόφησης αζώτου (N₂) στους 77 K, σύμφωνα με το μοντέλο BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Η βασική εξίσωση BET είναι:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.7)$$

όπου V είναι ο όγκος προσροφημένου αερίου σε πίεση P , P_0 η τάση ατμών του N_2 , V_m ο όγκος μονομοριακού στρώματος, και C μια σταθερά σχετική με την ενέργεια προσρόφησης.

Πριν από κάθε μέτρηση, τα δείγματα απαερώθηκαν σε συνθήκες κενού (10^{-6} torr) και θερμοκρασία 150°C για 8–10 ώρες. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome, τοποθετώντας 0.5 g βιοεξανθρακώματος σε ειδικό φιαλίδιο. Τα αποτελέσματα αφορούν τον προσδιορισμό της συνολικής επιφάνειας (m^2/g), του όγκου πόρων και της κατανομής τους.

Η μέθοδος t-plot εφαρμόστηκε για την εκτίμηση του όγκου μικροπόρων, αξιοποιώντας δεδομένα προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις 0.03–0.3.

3.3 Πειράματα Προσρόφησης Mn

Για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας των βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής και ισορροπίας προσρόφησης. Ως προσροφητές χρησιμοποιήθηκαν φυσικά ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν από φλοιό αμυγδάλου και φλοιό καρυδιού, με χρήση ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα ως μέσα ενεργοποίησης.

Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών βασίστηκε στην υψηλή ειδική επιφάνεια και το αυξημένο πορώδες τους, χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων και άλλων περιβαλλοντικών ρύπων.

3.3.1 Κινητική της προσρόφησης

Τα πειράματα κινητικής προσρόφησης είχαν ως στόχο τον προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης, μέσω του κορεσμού των ενεργών επιφανειακών θέσεων του βιοεξανθρακώματος.

Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (στη συγκεκριμένη περίπτωση μαγγανίου – Mn) ήταν 100 ppm, ώστε να εξασφαλιστεί υψηλή διαφορά συγκέντρωσης έναντι των φυσικών ορίων για το πόσιμο νερό.

Πειραματική Διαδικασία:

1. Ετοιμάστηκε διάλυμα βιοεξανθρακώματος σε νερό 5g/L από 10 ppm Mn.
2. Δημιουργήθηκαν μίγματα προσρόφησης/προσροφήματος για κάθε τύπο δείγματος.
3. Καταγράφηκε το αρχικό pH κάθε μίγματος.

4. Τα δείγματα αναδεύτηκαν σε μαγνητική τράπεζα στους 200 rpm, σε θερμοκρασία δωματίου.
5. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (0',15',30',60',120',180'), ελήφθησαν δείγματα, τα οποία διηθήθηκαν με φίλτρα Whatman και μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια.
6. Καταγράφηκε εκ νέου το pH κάθε δείγματος.
7. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε ψύξη.
8. Η προσροφημένη ποσότητα Mn προσδιορίστηκε μετρώντας την τελική συγκέντρωση στο διήθημα και αφαιρώντας την από την αρχική, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ICP-MS.

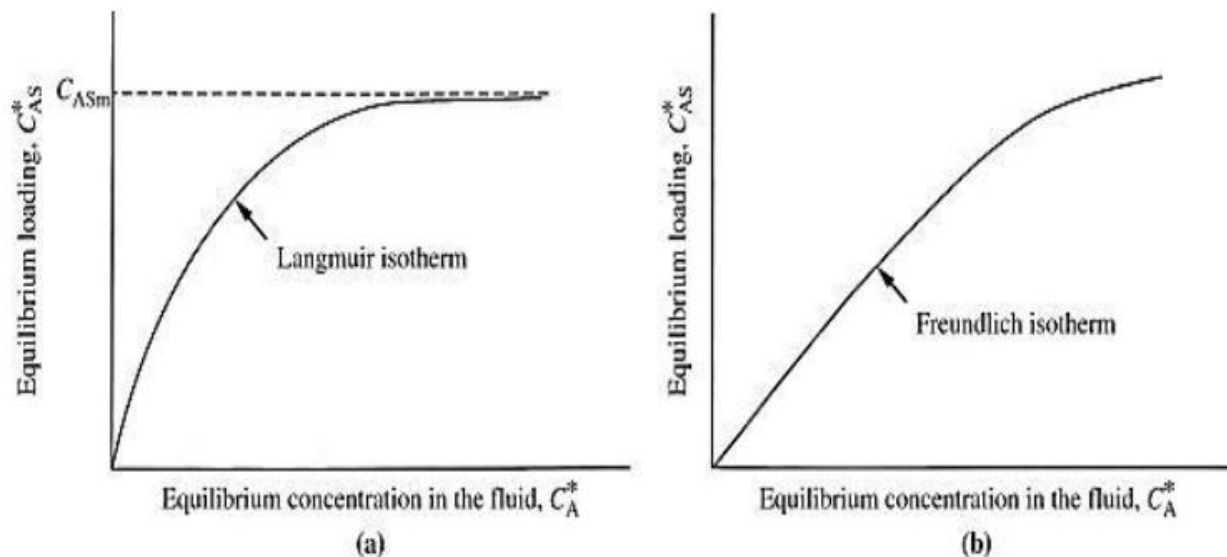
3.3.2 Πειράματα Ισορροπίας

Τα πειράματα ισορροπίας πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του μετάλλου και τη μοντελοποίηση της προσρόφησης μέσω ισόθερμων.

Πειραματική Διαδικασία:

1. Ετοιμάστηκε διάλυμα βιοεξανθρακώματος σε νερό 5 g/L και Mn διαφορετικών συγκεντρώσεων (1, 5, 10, 50, 100 ppm).
2. Δημιουργήθηκαν μίγματα προσρόφησης/προσροφήματος για κάθε συγκέντρωση και τύπο δείγματος.
3. Καταγράφηκε το αρχικό pH.
4. Τα δείγματα αναδεύτηκαν σε μαγνητική τράπεζα στους 180 rpm.
5. Ο χρόνος επαφής καθορίστηκε βάσει των κινητικών πειραμάτων.
6. Τα δείγματα διηθήθηκαν με φίλτρα Whatman και μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια.
7. Καταγράφηκε το τελικό pH.
8. Η ποσότητα του Mn που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από τη μεταβολή της συγκέντρωσης στην υγρή φάση, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ICP-MS.

Τα δεδομένα των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή ισόθερμων μοντέλων προσρόφησης, προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η προσροφητική συμπεριφορά των διαφορετικών τύπων ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων.



Σχήμα 3.2.: Γραφική απεικόνιση των ισόθερμων προσρόφησης του Langmuir (a) και του Freundlich (b) [55].

Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκαν δύο από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα:

Η ισόθερμη Langmuir: η οποία υποθέτει μονοστρωματική προσρόφηση σε ομοιογενείς θέσεις, χωρίς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Η αντίστοιχη εξίσωση έχει τη μορφή:

$$qe = \frac{Q \cdot b \cdot Ce}{1 + b \cdot Ce} \quad (3.8)$$

Όπου qe : είναι η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού

υλικό $\left(\frac{mg}{g}\right)$

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

Q : είναι η μέγιστη ποσότητα ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί ανά γραμμάριο προσροφητή $\left(\frac{mg}{g}\right)$

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

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων της ισόθερμης Langmuir της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας Q και της σταθεράς προσρόφησης b χρησιμοποιείται η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{b \cdot Q} + \left(\frac{1}{Q}\right) \cdot Ce \quad (3.9)$$

Στο παραπάνω διάγραμμα, η απεικόνιση της τιμής $\frac{C_e}{q_e}$ ως συνάρτηση του C_e επιτρέπει την εξαγωγή των τιμών Q και b , καθώς:

- Η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στο $\frac{1}{Q}$
- Η τεταγμένη στο $\frac{1}{b+Q}$

Για να είναι η ισόθερμη Langmuir κατάλληλη για τη μοντελοποίηση της προσρόφησης, απαιτείται να πληρούνται συγκεκριμένες παραδοχές σχετικά με τη φύση του συστήματος:

- Η προσροφητική επιφάνεια του υλικού θεωρείται ομοιογενής, δηλαδή οι ενεργειακές θέσεις είναι ισοδύναμες και η θερμότητα προσρόφησης παραμένει σταθερή.
- Οι θέσεις προσρόφησης είναι προκαθορισμένες και ενεργά σημεία, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας.
- Σε κάθε ενεργό σημείο προσροφάται ένα μόνο μόριο, και η προσρόφηση περιορίζεται στο μονοστρωματικό επίπεδο.
- Η διεργασία είναι πλήρως αντιστρέψιμη και φτάνει σε ισορροπία όταν οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις καλυφθούν πλήρως.
- Οι προσροφημένες ουσίες δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους κατά την προσρόφηση.
- Η προσρόφηση υλοποιείται μέσω χημειορόφησης, δηλαδή μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού.

Η προσέγγιση της ισόθερμης Langmuir είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν το υλικό εμφανίζει δομή καλά οργανωμένη, με συγκεκριμένες ενεργές θέσεις, όπως συμβαίνει στα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα. Παρόλα αυτά, σε ρεαλιστικά περιβάλλοντα η πλήρης τήρηση των προϋποθέσεων αυτών είναι σπάνια, και επομένως συχνά χρησιμοποιούνται συνδυαστικά και άλλες ισόθερμες, όπως αυτή του Freundlich.

Στο πλαίσιο εφαρμογής του μοντέλου Langmuir, ιδιαίτερη σημασία αποδίδεται στον αδιάστατο συντελεστή διαχωρισμού R_L , ο οποίος χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί κατά πόσο η προσρόφηση σε ένα συγκεκριμένο σύστημα είναι ευνοϊκή ή μη. Ο συντελεστής αυτός υπολογίζεται από τη σχέση:

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (3.10)$$

όπου:

- b : η σταθερά προσρόφησης Langmuir $\left(\frac{L}{mg}\right)$, η οποία σχετίζεται με τη συγγένεια μεταξύ προσροφητικού υλικού και προσροφημένης ουσίας,
- C_0 : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα (mg/L).

Η τιμή R_L προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για την καταλληλότητα του συστήματος προσρόφησης και την δυναμική αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητή και του ρύπου. Πιο συγκεκριμένα:

- Αν $R_L > 1$: η προσρόφηση θεωρείται μη ευνοϊκή,
- Αν $R_L = 1$: η προσρόφηση ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά,
- Αν $0 < R_L < 1$: το σύστημα χαρακτηρίζεται ως ευνοϊκό, και η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά το φαινόμενο,
- Αν $R_L = 0$: υποδηλώνεται μη αναστρέψιμη προσρόφηση, με εξαιρετικά ισχυρό δεσμό μεταξύ προσροφητικού υλικού και προσροφημένης ουσίας.

Η ανάλυση του R_L είναι σημαντική, διότι παρέχει τη δυνατότητα αξιολόγησης της πρακτικής εφαρμογής ενός προσροφητή υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις ρύπων.

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο εμπειρικό μοντέλο προσρόφησης, το οποίο περιγράφει τόσο μονοστρωματική όσο και πολυστρωματική προσρόφηση, και εφαρμόζεται σε ετερογενείς επιφάνειες προσροφητικών υλικών. Σε αντίθεση με το μοντέλο Langmuir, η ισόθερμη Freundlich δεν προβλέπει μέγιστο επίπεδο κορεσμού, επομένως είναι πιο ρεαλιστική σε περιπτώσεις όπου η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται προοδευτικά με τη συγκέντρωση του ρύπου.

Η γενική (εκθετική) μορφή της ισόθερμης δίνεται από την εξίσωση:

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

όπου:

- $q_e \left(\frac{mg}{g} \right)$: είναι η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού,
- $C_e \left(\frac{mg}{L} \right)$: η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση κατά την ισορροπία,
- K : η σταθερά Freundlich $\left[\left(\frac{mg}{g} \right) \left(\frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$, που εκφράζει τη συγγένεια του προσροφητή με το προσροφούμενο είδος,
- $\frac{1}{n}$: μια αδιάστατη παράμετρος που εκφράζει την ένταση ή "ευκολία" της προσρόφησης.

Γραμμικοποιημένη μορφή

Με τη λογαριθμική μετατροπή της εξίσωσης (4.5), προκύπτει η γραμμική εξίσωση:

$$\log q_e = \log K + \left(\frac{1}{n} \right) * \log C_e \quad (3.12)$$

Η γραμμική απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων με τη μορφή $\log q_e$ ως προς $\log C_e$ επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμέτρων:

- K (από την τεταγμένη $\log K$) και
- $\frac{1}{n}$ (από την κλίση της ευθείας).

Ερμηνεία της παραμέτρου $\frac{1}{n}$

Η τιμή της παραμέτρου $\frac{1}{n}$ δίνει πληροφορίες για την ευνοϊκότητα της προσρόφησης:

- Αν $\frac{1}{n}=0$, η προσρόφηση είναι **μη αντιστρεπτή**.
- Αν $\frac{1}{n}=1$, η ισόθερμη είναι **γραμμική**, δηλαδή η ποσότητα προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης στο διάλυμα.
- Αν $\frac{1}{n}<1$, η προσρόφηση είναι **ευνοϊκή**, κάτι που ισχύει συνήθως στην πράξη.
- Αν $\frac{1}{n}>1$, η προσρόφηση είναι **μη ευνοϊκή**.

Μελέτη Ισορροπίας – Εφαρμογή Ισόθερμων Προσρόφησης

Για την κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης, η ποσότητα του μαγγανίου που απομακρύνθηκε από το υδατικό διάλυμα μετρήθηκε μετά από διάστημα τριών ωρών, χρονικό σημείο στο οποίο είχε διαπιστωθεί ότι επέρχεται ισορροπία στο σύστημα. Η ικανότητα προσρόφησης q_e ($\frac{mg}{g}$) για κάθε δείγμα υπολογίστηκε με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου:

- C_o : αρχική συγκέντρωση μαγγανίου στο διάλυμα (mg/L)
- C_e : συγκέντρωση μαγγανίου στο διάλυμα κατά την ισορροπία (mg/L)
- V : όγκος του διαλύματος (L)
- m : μάζα του προσροφητικού υλικού (g)

Έπειτα, παρασκευάστηκαν τα διαγράμματα ισορροπίας, τα οποία απεικονίζουν τις πειραματικές τιμές ισορροπίας q_e ως προς C_e , καθώς και την εφαρμογή των μαθηματικών μοντέλων Langmuir και Freundlich, όπως αναλύθηκαν προηγουμένως.

Ο βαθμός επαλήθευσης των μοντέλων καθορίστηκε μέσω του συντελεστή συσχέτισης R^2 , ο οποίος προέκυψε από τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Η τιμή του συντελεστή R^2 δείχνει την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα και επομένως υποδεικνύει ποια ισόθερμη περιγράφει καλύτερα τη διεργασία προσρόφησης του μαγγανίου από τα βιοεξανθρακώματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο η Langmuir όσο και η Freundlich είναι εμπειρικά μοντέλα, δηλαδή περιλαμβάνουν παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα και δεν προκύπτουν από πρώτες αρχές. Παρ' όλα αυτά, παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για τον προσροφητικό μηχανισμό και την απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων υπό διαφορετικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

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

Δείγμα	Υγρασία ¹	Τέφρα ²	Πτητική ύλη ²	Μόνιμος άνθρακας
Φλοιός αμυγδάλου (ΑΜΥΓΔΑΛΟ)	9.3	0.3	71.7	28.0
Φλοιός καρυδιού (ΚΑΡΥΔΙ)	9.4	2.4	74.5	23.1

¹ Αεροξηραθέν.

² Επί ξηρού.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης των δύο δειγμάτων αγροτικής βιομάζας: φλοιός αμυγδάλου και φλοιός καρυδιού.

Η πτητική ύλη εμφανίζεται σε υψηλά επίπεδα και για τα δύο δείγματα. Τα υψηλότερα ποσοστά καταγράφηκαν στο φλοιό καρυδιού, γεγονός που υποδηλώνει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και πιθανή αποδοτική παραγωγή πτητικών ενώσεων κατά την πυρόλυση.

Η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα ήταν μεγαλύτερη στους φλοιούς αμυγδάλου 28.0%, ένδειξη υψηλότερης θερμικής σταθερότητας και πιθανής καλύτερης απόδοσης σε εξανθράκωση. Η τέφρα κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα, μεταξύ 0.3% και 2.4%. Αυτά τα αποτελέσματα κρίνονται θετικά, καθώς χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα αυξάνει την απόδοση στα βιοεξανθρακώματα και ελαχιστοποιεί τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη θερμική επεξεργασία.

4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

Πίνακας 4.2. Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων.

Δείγμα	H	C	N	O	S	Τέφρα ¹	ΛΘΔ ² (MJ/kg)
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	5.9	53.6	0.2	40.0	-	0.3	21.5
ΚΑΡΥΔΙ	5.6	47.1	1.2	43.7	-	2.4	19.2

¹Επί ξηρού.

²Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2, παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (C), στοιχείο που συνδέεται άμεσα με αυξημένη ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Το δείγμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα ήταν ο φλοιός αμυγδάλου, με ποσοστό 53.6%, καθιστώντας το ιδιαίτερα αποδοτικό ως καύσιμο υλικό.

Η περιεκτικότητα σε άζωτο (N) ήταν χαμηλή για όλα τα δείγματα, γεγονός επιθυμητό, καθώς κατά την θερμική επεξεργασία του υλικού εκλύονται μειωμένες ποσότητες αζωτούχων ενώσεων. Όσον αφορά το οξυγόνο (O), η υψηλότερη περιεκτικότητα καταγράφηκε στους φλοιούς καρυδιού 43.7%. Αυξημένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο συνεπάγεται γενικά μικρότερη θερμογόνο δύναμη.

Τέλος, σε κανένα από τα δείγματα δεν ανιχνεύθηκε θείο (S), γεγονός που υποδηλώνει ότι κατά τη θερμική τους κατεργασία δεν αναμένονται εκπομπές θειούχων ενώσεων, καθιστώντας τα ιδιαίτερα φιλικά προς το περιβάλλον.

4.2 Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης – Φυσικής Ενεργοποίησης

4.2.1 Προϊόντα πυρόλυσης

Η θερμοκρασία πυρόλυσης παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση των τελικών προϊόντων. Όπως αναφέρεται και σε πλήθος βιβλιογραφικών πηγών, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει την αντίδραση πυρόλυσης, να προκαλέσει δευτερογενείς αντιδράσεις, καθώς και να επηρεάσει τη σύσταση και τις ιδιότητες του παραγόμενου στερεού υπολείμματος.

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

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Εξανθράκωμα	Συμπύκνωμα	Αέριο
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	700	29.2	36.6	34.2
	800	13.9	41.5	44.6
ΚΑΡΥΔΙ	700	24.4	44.7	30.9
	800	24.1	42.9	33.0

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3, προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, η απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων μειώθηκε, ενώ του αερίου αυξήθηκε.

Η διαπίστωση αυτή υποδεικνύει ότι οι καλύτερες αποδόσεις προκύπτουν σε θερμοκρασία 700°C, όπου η απόδοση σε εξανθράκωμα παραμένει υψηλότερη.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη θερμοκρασία πυρόλυσης ως κρίσιμο παράγοντα που επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας, τόσο για παραγωγή βιοεξανθρακώματος, όσο και για υγρά και αέρια προϊόντα.

4.2.2 Προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης

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

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Μέσο ενεργοποίησης	Εξανθράκωμα	Συμπύκνωμα	Αέριο
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	700	H ₂ O _v	21.0	36.3	42.7
	800	CO ₂	19.9	45.1	35.0
ΚΑΡΥΔΙ	700	H ₂ O _v	16.3	44.5	39.2
	800	CO ₂	18.3	42.6	39.1

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους φυσικής ενεργοποίησης με CO₂ και H₂O που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4, προκύπτει πως τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς αμυγδάλου παρουσίασαν ελαφρώς υψηλότερη απόδοση όταν ενεργοποιήθηκαν με υδρατμούς, σε αντίθεση με τους φλοιούς καρυδιού, που εμφάνισαν καλύτερες αποδόσεις παρουσία CO₂.

Όσον αφορά το συμπύκνωμα, η ενεργοποίηση με H₂O στους 700°C οδήγησε σε μικρή αύξηση απόδοσης συγκριτικά με τα δείγματα ενεργοποιημένα με CO₂ στους 800°C, για όλα τα δείγματα.

Η απόδοση του παραγόμενου αερίου παρουσία CO₂ στους 800°C μειώθηκε σε σχέση με την αντίστοιχη παρουσία H₂O, με τα ποσοστά μείωσης να είναι 7.7% για το αμύγδαλο και 0.1% για το καρύδι.

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η επιλογή του μέσου ενεργοποίησης και της θερμοκρασίας πυρόλυσης πρέπει να προσαρμόζεται ανάλογα με το είδος της βιομάζας, ώστε να επιτυγχάνεται βέλτιστη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο.

4.3 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων

4.3.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης των παραχθέντων βιοεξανθρακωμάτων.

Όλα τα δείγματα εμφανίζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, με τιμές μεταξύ 1.1% και 11.5%, εύρος που συνάδει με προηγούμενες μελέτες για ξυλώδη υπολειμματική βιομάζα (0.3% - 13.7%) [29,30]. Αυτά τα χαμηλά ποσοστά τέφρας καθιστούν τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα ιδιαίτερα κατάλληλα είτε για ενεργειακές εφαρμογές, είτε ως προσροφητικά υλικά.

Το δείγμα από φλοιούς αμυγδάλου εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επηρέασε σημαντικά τη σύνθεση της οργανικής ύλης των δειγμάτων. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση των εξανθρακωμάτων, τα δείγματα φλοιών αμυγδάλου και καρυδιού παρουσιάζουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα. Επιπλέον, με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης παρατηρείται γενικός εμπλουτισμός των εξανθρακωμάτων σε άνθρακα, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των υλικών [30,31].

Τα στοιχεία υδρογόνου και οξυγόνου καταγράφονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξαιτίας των αντιδράσεων αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Σε όλα τα δείγματα, το θείο ήταν μη ανιχνεύσιμο, επιβεβαιώνοντας την καθαρότητα των υλικών, όσον αφορά τις εκπομπές θείου.

Τέλος, η περιεκτικότητα σε άζωτο ήταν χαμηλότερη στα δείγματα φλοιών καρυδιού.

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

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Οργανική ύλη	Τέφρα	ΑΘΔ (MJ/kg)	H	C	N	O	S
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	700	98.9	1.1	28.9	1.2	83.4	1.0	12.7	-
	800	98.7	1.3	28.5	1.4	84.8	1.0	11.8	-
ΚΑΡΥΔΙ	700	90.2	10.8	32.5	1.3	83.6	0.8	4.5	-
	800	88.5	11.5	33.4	1.2	84.7	0.7	2.2	-

4.3.2 Χημική ανάλυση σε μέταλλα

Η χημική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων αποκάλυψε διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις τόσο των κύριων ανόργανων στοιχείων όσο και των ιχνοστοιχείων, ανάλογα με το αρχικό υλικό βιομάζας.

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.6, όσον αφορά τα κύρια ανόργανα συστατικά, το δείγμα από φλοιούς καρυδιού παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ασβεστίου (Ca), φθάνοντας τα 38.46 mg/kg, συγκριτικά με τα δείγματα από φλοιούς αμυγδάλου, στα οποία το ασβέστιο εντοπίστηκε σε αισθητά χαμηλότερα επίπεδα. Τα υπόλοιπα βασικά μέταλλα, όπως νάτριο (Na), μαγνήσιο (Mg), αλουμίνιο (Al), κάλιο (K), σίδηρος (Fe) και φώσφορος (P), εντοπίστηκαν σε περιορισμένες ποσότητες και στα τρία δείγματα.

Πίνακας 4.6. Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία.

Κύρια στοιχεία (g/kg)							
Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	P
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	0.45	0.14	0.04	0.44	0.51	0.02	0.7
ΚΑΡΥΔΙ	1.07	2.2	0.31	2.78	38.46	0.53	0.28

Πίνακας 4.7. Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε ιχνοστοιχεία.

Ιχνοστοιχεία (mg/kg)									
Δείγμα	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	0.27	3.8	0.006	0.04	2.3	0.68	0.007	25.1	0.27
ΚΑΡΥΔΙ	34.25	106.4	0.11	5.2	85.7	39.3	0.25	208.6	4.2

Από τα παραπάνω αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7, διαπιστώνεται πως το δείγμα καρυδιού εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα περισσότερα ιχνοστοιχεία, ιδιαίτερα στο μαγγάνιο (Mn) και το στροντίου (Sr), καθώς και σε χαλκό (Cu) και χρώμιο (Cr). Αντίθετα, τα δείγματα από φλοιούς αμυγδάλου παρουσίασαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα ιχνοστοιχεία.

Η αυξημένη παρουσία μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο βιοεξανθράκωμα του καρυδιού ενδέχεται να επηρεάσει τόσο τη χημική του σταθερότητα, όσο και τη συμπεριφορά του κατά την προσρόφηση μεταλλικών ρύπων από υδατικά διαλύματα, και χρήζει περαιτέρω αξιολόγησης σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Πίνακας 4.8. Οριακές τιμές συγκέντρωσης ξηράς ουσίας σε ιχνοστοιχεία για περιβαλλοντικές, ενεργειακές και γεωργικές χρήσεις σύμφωνα με την Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (86/278/ΕΕ).

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

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των βιοεξανθρακωμάτων με τα θεσμοθετημένα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε στερεά υλικά (ιλύες), που προορίζονται για περιβαλλοντικές, ενεργειακές ή γεωργικές χρήσεις, σύμφωνα με την Οδηγία 86/278/ΕΟΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων.

4.3.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες

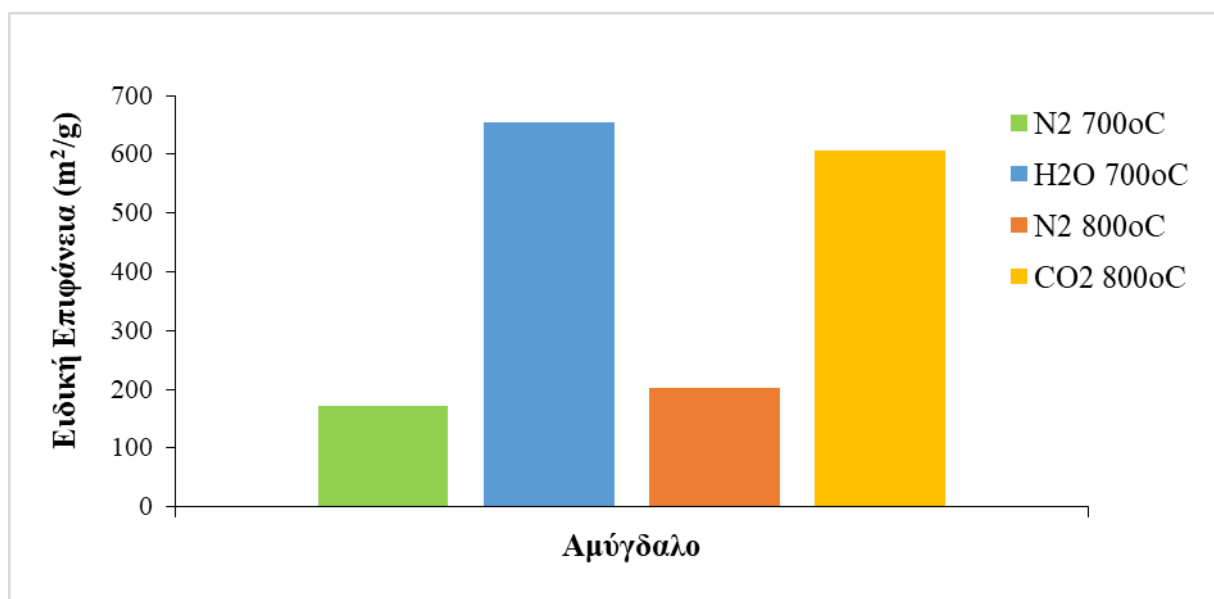
Πίνακας 4.9. Επίδραση θερμοκρασίας στην ειδική επιφάνεια και το πορώδες πυρολυμένων ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Μέσο ενεργοποίησης	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος μικροπόρων x (10 ² cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος πόρων (Å)
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	700	N ₂	171.5	11.3	27.2
		H ₂ O _v	654.9	31.5	23.7
	800	N ₂	202.8	24.1	31.9
		CO ₂	606.8	29.6	23.2
ΚΑΡΥΔΙ	700	N ₂	280.4	16.6	22.5
		H ₂ O _v	647.8	40.4	30.0
	800	N ₂	283.5	18.2	23.7
		CO ₂	635.8	31.4	23.7

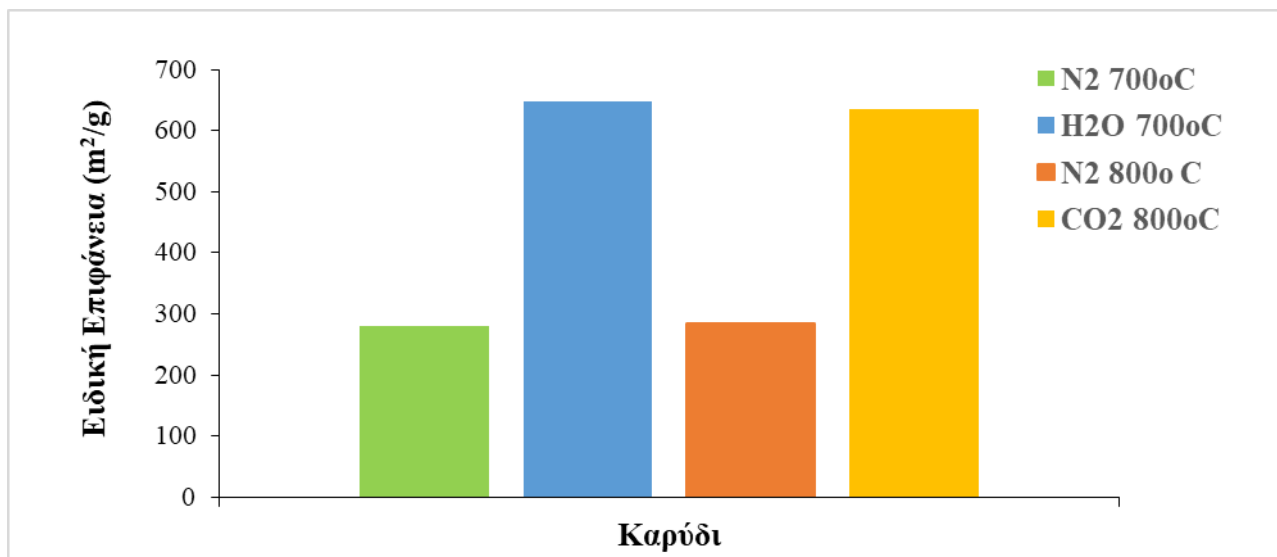
Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους των βιοεξανθρακωμάτων έδωσε αποτελέσματα που ενισχύουν την καταλληλότητά τους για εφαρμογές προσρόφησης σε περιβαλλοντικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, οι τιμές ειδικής επιφάνειας που καταγράφηκαν ήταν αρκετά υψηλές, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή προσροφητική δυναμική τους, ιδιαίτερα για την απομάκρυνση ρύπων από εδάφη και υδάτινα διαλύματα.

Η μέθοδος ενεργοποίησης επηρέασε σημαντικά τα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ενεργοποίηση με ατμό (H_2O) ή διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) εμφάνισαν υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν υπό ροή αζώτου (N_2). Η ενεργοποίηση με H_2O παρείχε τα καλύτερα αποτελέσματα συνολικά.

Η επίδραση της θερμοκρασίας ήταν επίσης καθοριστική. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από $700^{\circ}C$ σε $800^{\circ}C$, ιδίως υπό αδρανές περιβάλλον αζώτου, οδήγησε σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου μικροπόρων για τα δείγματα. Αυτό αποδίδεται κυρίως στην απομάκρυνση μεγαλύτερου ποσοστού πτητικών συστατικών, γεγονός που διευκολύνει τη δημιουργία νέων πόρων και τη διεύρυνση των υπαρχόντων. Το δείγμα που παρουσίασε τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας ήταν ο φλοιός αμυγδάλου στους $700^{\circ}C$ υπό ενεργοποίηση με ατμό, επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα της συγκεκριμένης βιομάζας να αποδώσει βιοεξανθρακώματα υψηλής ποιότητας για εφαρμογές προσρόφησης.



Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση της ειδικής επιφάνειας βιοεξανθρακωμάτων αμυγδάλου κατόπιν πυρόλυσης παρουσία N_2 στους $700^{\circ}C$ και $800^{\circ}C$.



Σχήμα 4.2. Σχηματική απεικόνιση της ειδικής επιφάνειας βιοεξανθρακωμάτων καρυδιού κατόπιν πυρόλυσης παρουσία N₂ στους 700°C και 800°C.

Επιπρόσθετα, από την ανάλυση του Σχήματος 4.1 και Σχήματος 4.2, προκύπτει πως η φυσική ενεργοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με ατμό (H₂O) ή διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) οδήγησε σε δραματική αύξηση της ειδικής επιφάνειας, συγκριτικά με τη μη ενεργοποιημένη μορφή τους. Πιο συγκεκριμένα, η ενεργοποίηση με ατμό αύξησε την ειδική επιφάνεια έως και 3.8 φορές, ενώ η ενεργοποίηση με CO₂ έως και 3 φορές, καθιστώντας σαφή την επίδραση της τεχνικής ενεργοποίησης στη μικροδομή των υλικών.

Συνοψίζοντας, η ενεργοποίηση με ατμό αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας, με σαφώς ανώτερα αποτελέσματα σε σχέση με την ενεργοποίηση με άζωτο, ενώ και η ενεργοποίηση με CO₂ οδήγησε σε εξίσου σημαντική ενίσχυση του πορώδους. Μεταξύ των δύο πρώτων υλών, τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς αμυγδάλου παρουσία ατμού κατέγραψαν τα καλύτερα προσροφητικά χαρακτηριστικά, υποδεικνύοντας την ισχυρή δυναμική τους για εφαρμογές απορρόπησης.

4.4 Προσρόφηση Mn από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα

Τα τελευταία χρόνια, το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητικών υλικών έχει αυξηθεί σημαντικά, λόγω της ικανότητάς τους να απομακρύνουν αποτελεσματικά βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα υδάτινα και εδαφικά περιβάλλοντα. Τα βιοεξανθρακώματα αποτελούν μια περιβαλλοντικά φιλική και χαμηλού κόστους λύση, ενώ η προσροφητική τους ικανότητα μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά μέσω φυσικής ενεργοποίησης, όπως με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα.

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, παρασκευάστηκαν διαλύματα μαγγανίου (Mn^{2+}) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, προκειμένου να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης του μετάλλου από δύο τύπους φυσικά ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, προερχόμενα από αγροτικά υπολείμματα: φλοιό αμυγδάλου και φλοιό καρυδιού.

Η μελέτη της κινητικής προσρόφησης έχει ως κύριο στόχο τον προσδιορισμό του απαιτούμενου χρόνου για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Η κατανόηση του μηχανισμού και του ρυθμού με τον οποίο το μαγγάνιο προσροφάται από την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού επιτρέπει τη βέλτιστη σχεδίαση των πειραμάτων ισορροπίας και γενικότερα των εφαρμογών απορρύπανσης.

Για την εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των ενεργοποιημένων βιοεξανθρακωμάτων και την κατανόηση της κατανομής του μαγγανίου (Mn^{2+}) στην επιφάνεια των προσροφητών, πραγματοποιήθηκε μελέτη κινητικής προσρόφησης σε διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 10 ppm. Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο διάλυμα πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα: 15, 30, 60, 120, και 180 λεπτά, προκειμένου να καταγραφεί η δυναμική εξέλιξη της προσρόφησης.

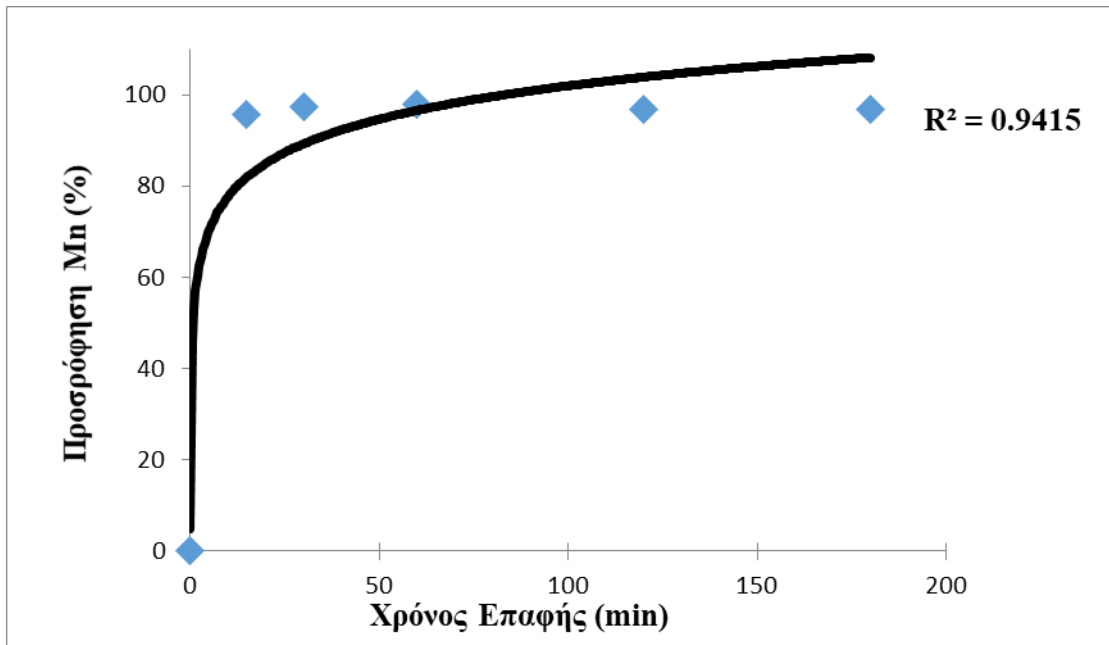
Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η επίτευξη ισορροπίας διέφερε σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων:

- Φλοιός αμυγδάλου: ισορροπία επιτεύχθηκε εντός 2 ωρών.
- Φλοιός καρυδιού: ισορροπία έπεται από 3 ώρες.

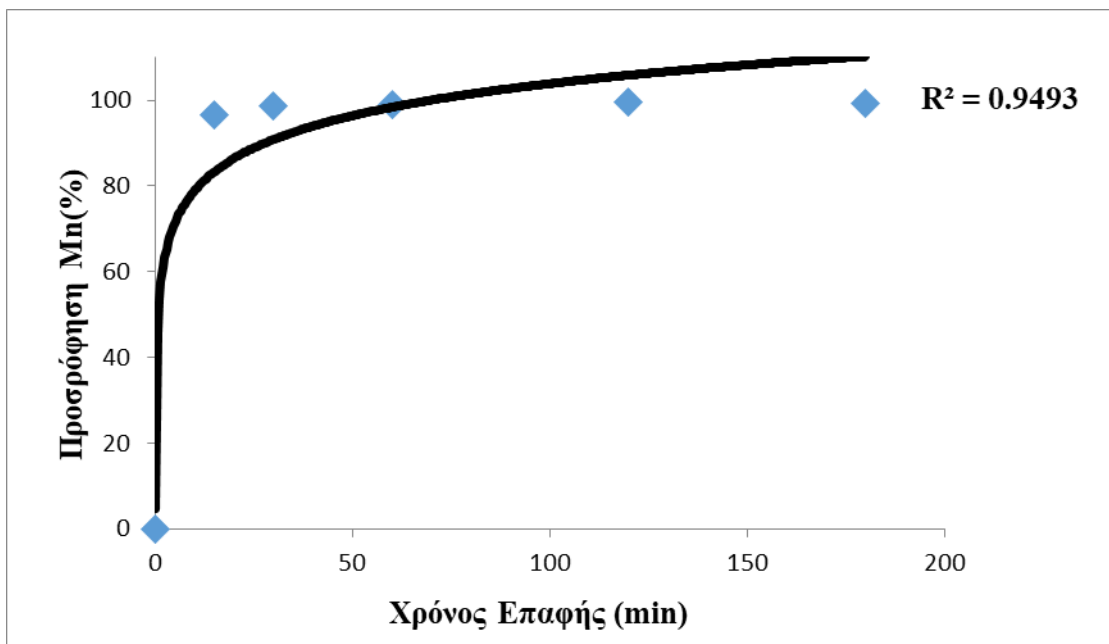
Η ταχύτητα προσρόφησης ήταν υψηλή στα αρχικά στάδια και μειώθηκε όσο πλησίαζε η κορεσμένη κατάσταση, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στη σταδιακή κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Η αποδοτικότητα κάθε δείγματος εκτιμήθηκε με βάση το ποσοστό προσρόφησης του μετάλλου στις χρονικές στιγμές ισορροπίας:

- Φλοιός αμυγδάλου – ενεργοποιημένος με H_2O στους $700^{\circ}C$: ποσοστό προσρόφησης 96.9% στα 120 λεπτά.
- Φλοιός καρυδιού – ενεργοποιημένος με H_2O στους $700^{\circ}C$: ποσοστό προσρόφησης 99.4% στα 180 λεπτά.

4.4.1 Ενεργοποίηση με H₂O

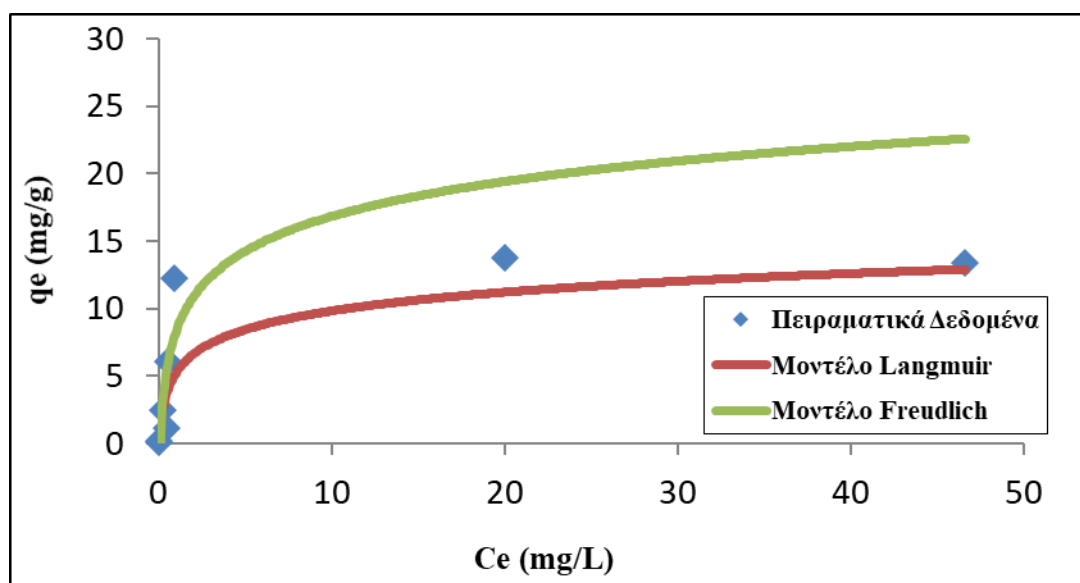


Σχήμα 4.3. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Mn (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα αμυγδάλλον.

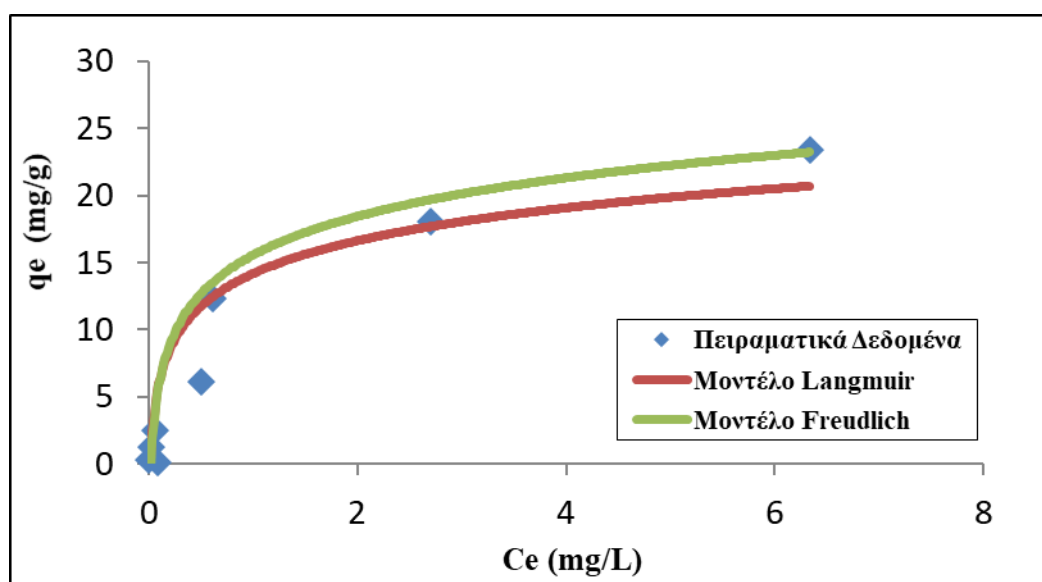


Σχήμα 4.4. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Mn (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα καρυδιού.

Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 που παρατίθενται παρουσιάζονται οι ισόθερμες της προσρόφησης του μαγγανίου για τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα με ατμό. Στον Πίνακα 4.10, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν από την εφαρμογή των δύο ισόθερμων για κάθε ένα από τα προσροφητικά υλικά.



Σχήμα 4.5. Ισόθερμες προσρόφησης του Mn για τα δείγματα των φλοιών του αμυγδάλου ενεργοποιημένα με ατμό.



Σχήμα 4.6. Ισόθερμες προσρόφησης του Mn για τα δείγματα των φλοιών του καρυδιού ενεργοποιημένα με ατμό.

Πίνακας 4.10. Σταθερές συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich.

Προσροφητής	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q	b	R ²	K	1/n	R ²
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	14.306	0.396	0.976	2.913	0.604	0.704
ΚΑΡΥΔΙ	25.641	1.262	0.969	10.449	0.619	0.948

Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και τη σύγκριση με τα θεωρητικά μοντέλα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.10, προκύπτει ότι οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) είναι ιδιαίτερα υψηλοί, γεγονός που καταδεικνύει ικανοποιητική προσέγγιση των πειραματικών τιμών από τις ισόθερμες Langmuir και Freundlich. Η υψηλότερη τιμή R^2 παρατηρήθηκε στο δείγμα αμυγδάλου για το μοντέλο Langmuir ($R^2 = 0.976$), καθώς και στο δείγμα καρυδιού για το ίδιο μοντέλο ($R^2 = 0.969$), γεγονός που υποδεικνύει την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμη του Langmuir για τις συγκεκριμένες περιπτώσεις.

Σύμφωνα με την παράμετρο $1/n$ της ισόθερμης Freundlich, η οποία σε όλα τα δείγματα είναι μικρότερη της μονάδας ($1/n < 1$), προκύπτει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Ωστόσο, στα δείγματα του αμυγδάλου και του καρυδιού, το μοντέλο του Langmuir παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή, κάτι που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται πιθανότατα σε μονοστρωματική επιφάνεια με ομοιογενική κατανομή ενεργών θέσεων.

Πίνακας 4.11. Προσρόφηση Mn που σημειώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Προσρόφηση Mn (%)	
	ΑΜΥΓΔΑΛΟ	ΚΑΡΥΔΙ
1	97.5	99.4
5	90.9	99.6
10	97.8	99.4
25	97.8	99.0
50	97.5	98.8
75	80.1	96.5
100	53.4	93.7

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται τα ποσοστά προσρόφησης μαγγανίου από τα βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου και καρυδιού, σε πειράματα ισορροπίας με διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 1, 5, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι τα φυσικά ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με ατμό παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή προσροφητική ικανότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου. Ειδικότερα, από 1 έως 10 ppm παρατηρείται αύξηση του ποσοστού προσρόφησης στο δείγμα αμυγδάλου και από 1 έως 5 ppm στο δείγμα καρυδιού, γεγονός που αποδίδεται στη διαθεσιμότητα μεγάλου αριθμού ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Αντιθέτως, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από 25 έως 100 ppm για το αμύγδαλο και από 10 έως 100 ppm για το καρύδι, η απομάκρυνση του μαγγανίου μειώνεται, πιθανότατα λόγω κορεσμού των ενεργών επιφανειακών θέσεων.

Το δείγμα του φλοιού καρυδιού εμφάνισε τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα καθ' όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, επιτυγχάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης της τάξεως του 99.6% στα 5 ppm.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε συνθήκες χαμηλής ρύπανσης. Επομένως, τα συγκεκριμένα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την απομάκρυνση μαγγανίου από υδατικά διαλύματα με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, καθιστώντας τα κατάλληλα για εφαρμογές σε πραγματικά υδατικά συστήματα ή προεπεξεργασία αποβλήτων.

Η τιμή του pH για το δείγμα του αμυγδάλου πριν την προσθήκη μαγγανίου ήταν 10.2 και για το δείγμα καρυδιού 10.4.

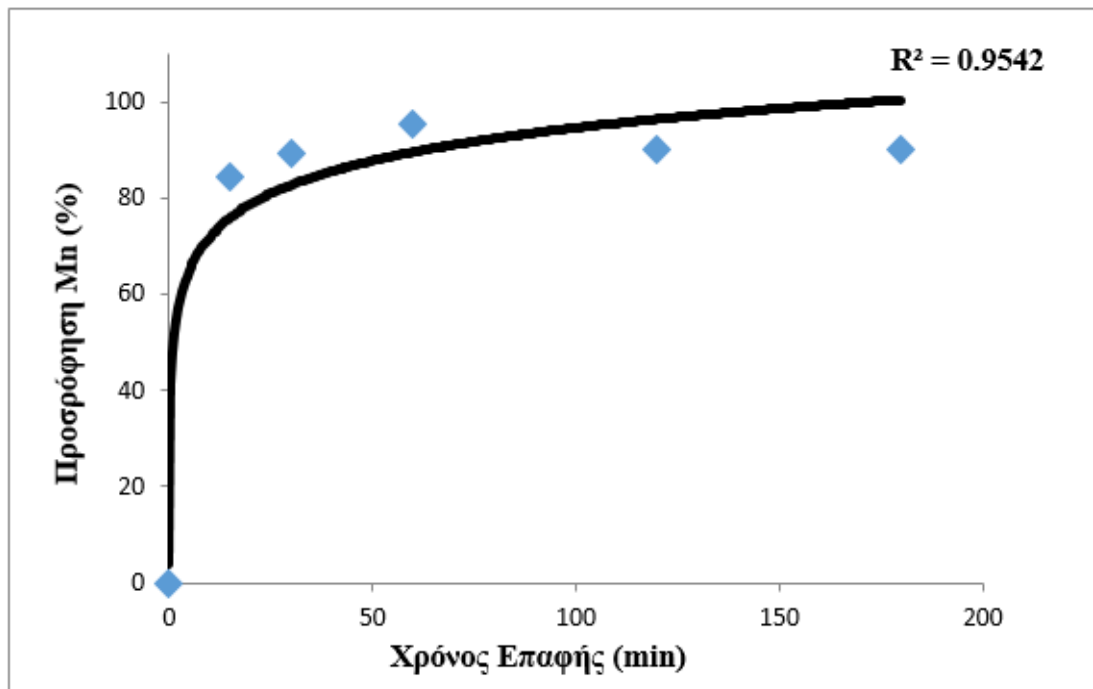
Πίνακας 4.12. Διακύμανση τιμών pH στα διαλύματα Mn για τα βιοεξανθρακώματα μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	pH μετά την προσρόφηση	
	ΑΜΥΓΔΑΛΟ	ΚΑΡΥΔΙ
1	10.5	9.8
5	10.4	9.8
10	10.0	9.7
50	8.9	8.1
100	8.2	7.8

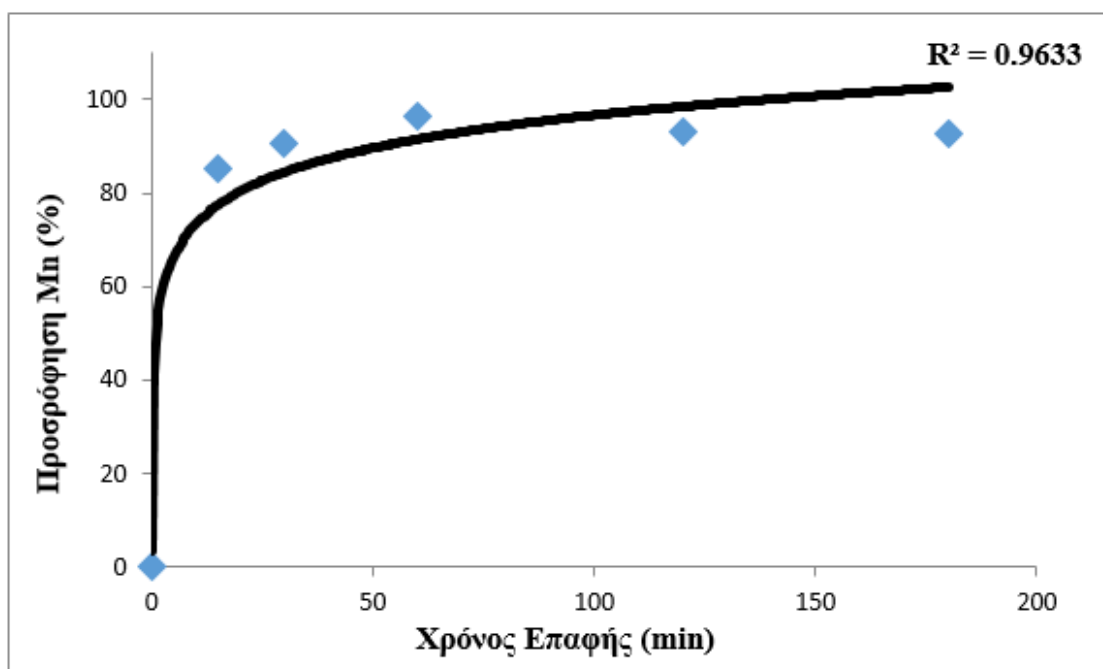
Εξετάζοντας τον Πίνακα 4.12, παρατηρείται μείωση του pH με την αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου. Η πτώση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων οφείλεται στις πιο όξινες τιμές pH που παρατηρούνται. Όσο πιο αλκαλικό είναι το pH, τόσο ευνοϊκότερη είναι και η ρόφηση. Αλκαλικό pH συνεπάγεται και πιο αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Η προσρόφηση Mn γίνεται με ηλεκτροστατική έλξη ή με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια.

4.4.2 Ενεργοποίηση με CO₂

Στα Σχήματα 4.7 και 4.8 παρουσιάζεται το ποσοστό ρόφησης του μαγγανίου (Mn) συναρτήσει του χρόνου από υδατικά διαλύματα 10 ppm Mn με φυσικώς ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα με διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 4.7. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Mn (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου.



Σχήμα 4.8. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Mn (10 ppm) από βιοεξανθρακώματα καρυδιού.

Όπως και στην ενότητα της ισορροπίας, για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν δείγματα από τα διαλύματα εξανθρακώματος και μαγγανίου μετά από 15, 30, 60, 120 και 180 λεπτά. Σε κάθε χρονική στιγμή υπολογίστηκε η συγκέντρωση του μαγγανίου που παρέμενε στο υδατικό διάλυμα. Στόχος ήταν η παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης της προσρόφησης, προκειμένου να διαπιστωθεί η χρονική στιγμή επίτευξης ισορροπίας για κάθε δείγμα.

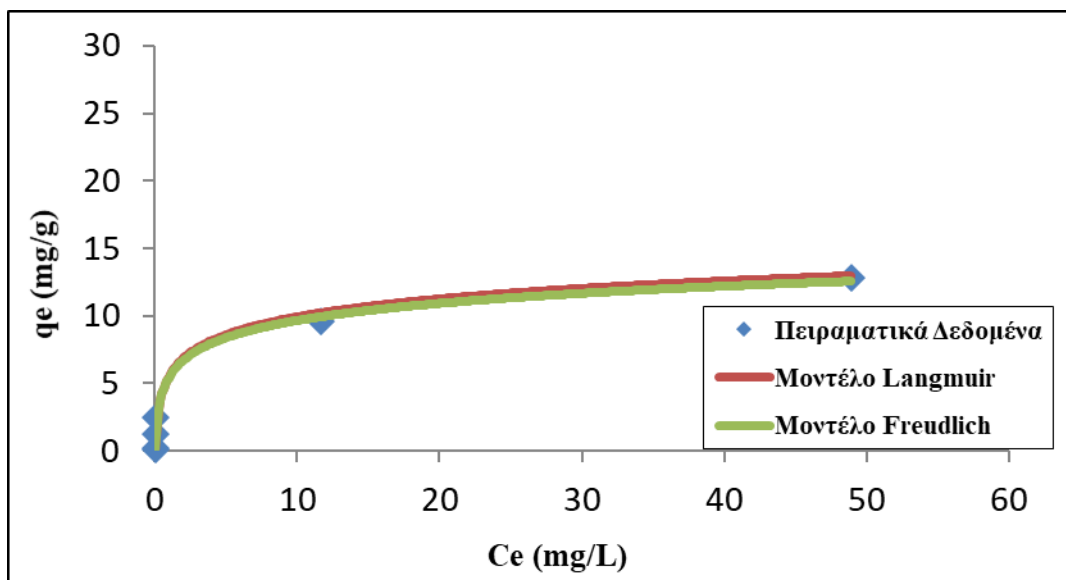
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταδεικνύουν ότι η κινητική προσρόφηση διαφέρει μεταξύ των βιοεξανθρακωμάτων, γεγονός που σχετίζεται με τη δομή, την επιφάνεια και το είδος της φυσικής ενεργοποίησης του κάθε υλικού. Και για τα δύο δείγματα, η ισορροπία επήλθε μετά το πέρας δύο ωρών.

Η απορρόφηση μαγγανίου ήταν ιδιαίτερα ταχεία στα πρώτα στάδια της διαδικασίας, ενώ ο ρυθμός μειωνόταν σημαντικά όσο πλησίαζε το σύστημα σε ισορροπία. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αυξημένη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων κατά την αρχική φάση, οι οποίες σταδιακά κορέννυνται.

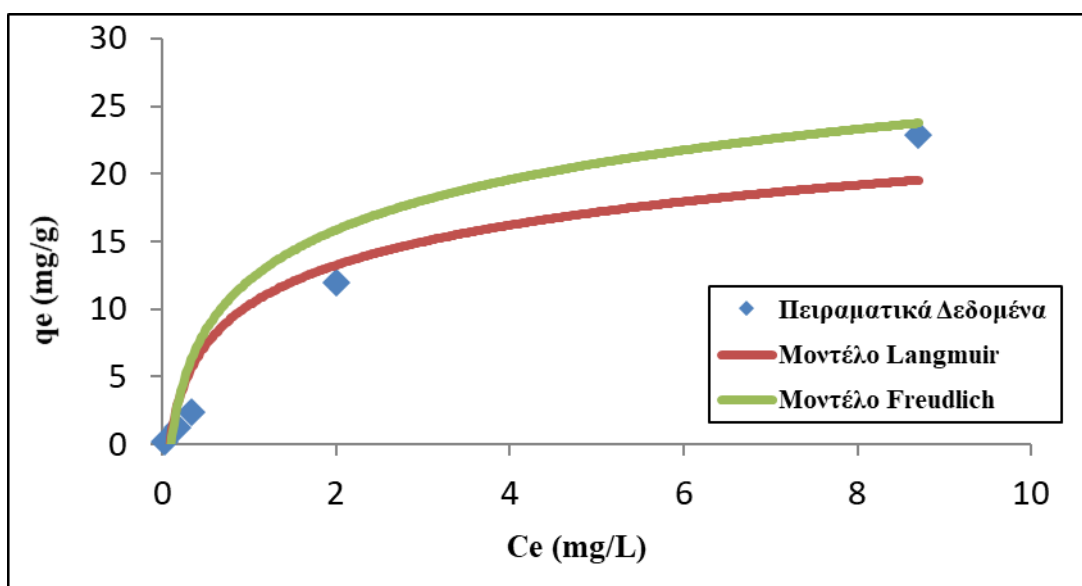
Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους φυσικής ενεργοποίησης – με ατμό (H_2O) και με διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) – προκύπτει ότι τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν με ατμό παρουσίασαν υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης μαγγανίου. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από την αυξημένη ειδική επιφάνεια και τον ενισχυμένο μικροπορώδη χαρακτήρα των υλικών που προκύπτουν μέσω ενεργοποίησης με H_2O , γεγονός που ευνοεί τη μαζική μεταφορά και την αποτελεσματικότερη προσρόφηση των ιόντων Mn^{2+} .

Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Στα Σχήματα 4.9 και 4.10 που παρατίθενται παρουσιάζονται οι ισόθερμες της προσρόφησης του μαγγανίου για τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα με διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 4.9. Ισόθερμες προσρόφησης του Mn για τα δείγματα φλοιών αμυγδάλου ενεργοποιημένα με CO_2 .



Σχήμα 4.10. Ισόθερμες προσρόφησης του Mn για τα δείγματα φλοιών καρυδιού ενεργοποιημένα με CO_2 .

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

Προσροφητής	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q	b	R ²	K	1/n	R ²
ΑΜΥΓΔΑΛΟ	13.888	0.253	0.964	2.128	0.497	0.63
ΚΑΡΥΔΙ	37.037	0.197	0.972	4.931	0.851	0.978

Όπως και στα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν με ατμό, έτσι και στα φυσικά ενεργοποιημένα δείγματα με διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης αποτυπώνουν ικανοποιητική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα θεωρητικά μοντέλα Langmuir και Freundlich. Ο συντελεστής συσχέτισης (R²) παρουσίασε τιμές πλησίον της μονάδας, επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα των μοντέλων να περιγράψουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά προσρόφησης του μαγγανίου.

Ειδικότερα, την υψηλότερη τιμή R² για το μοντέλο Langmuir εμφάνισε το δείγμα του καρυδιού (R² = 0.972), ενώ για το μοντέλο Freundlich την υψηλότερη τιμή παρουσίασε και πάλι το δείγμα του καρυδιού (R² = 0.978). Όπως διαπιστώνεται, όλες οι τιμές της αδιάστατης παραμέτρου 1/n του μοντέλου Freundlich είναι μικρότερες από τη μονάδα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή και ακολουθεί την εν λόγω ισόθερμη.

Συγκρίνοντας τα μοντέλα, τα μοντέλα Freundlich και Langmuir περιέγραψαν εξίσου καλά τη συμπεριφορά του δείγματος καρυδιού, ενώ για τα δείγματα αμυγδάλου καλύτερη προσαρμογή παρουσίασε το μοντέλο Langmuir. Αυτό υποδεικνύει ότι στα δείγματα αμυγδάλου επικρατεί μονής στιβάδας προσρόφηση με ομοιογενή κατανομή ενεργών θέσεων, χαρακτηριστικό της ισόθερμης Langmuir.

Στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζονται τα ποσοστά προσρόφησης μαγγανίου από τα φυσικά ενεργοποιημένα εξανθρακώματα αμυγδάλου και καρυδιού, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μαγγανίου (1, 5, 10, 25, 50, 75 και 100 mg/L) στα πειράματα ισορροπίας.

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

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	Προσρόφηση Mn (%)	
	ΑΜΥΓΔΑΛΟ	ΚΑΡΥΔΙ
1	94.3	96.2
5	98.8	96.4
10	99.4	96.6
25	90.0	96.4
50	76.7	96.0
75	65.0	94.0
100	51.1	91.3

Κατά τις αρχικές συγκεντρώσεις μαγγανίου από 1 έως 10 mg/L στα υδατικά διαλύματα, παρατηρήθηκε έντονη αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των φυσικά ενεργοποιημένων δειγμάτων. Αντιθέτως, για υψηλότερες συγκεντρώσεις, από 25 έως 100 mg/L, η αποδοτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων παρουσίασε αισθητή μείωση. Χαρακτηριστικά, στη μέγιστη εξεταζόμενη συγκέντρωση (100 mg/L), η απομάκρυνση του μαγγανίου από το δείγμα του αμυγδάλου περιορίστηκε περίπου στο 51.1% της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ στο δείγμα του καρυδιού το αντίστοιχο ποσοστό προσρόφησης διαμορφώθηκε στο 91.3%.

Το βιοεξανθράκωμα του αμυγδάλου επιβεβαιώθηκε ως το πλέον αποδοτικό προσροφητικό υλικό, επιτυγχάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης 99.4% του μαγγανίου σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L.

Η μειωμένη προσρόφηση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις πιθανώς αποδίδεται στον κορεσμό των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του εξανθρακώματος. Το φαινόμενο αυτό αναδεικνύει την ανάγκη βελτιστοποίησης των συνθηκών προσρόφησης ανάλογα με τη συγκέντρωση του ρύπου, για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής απομάκρυνσης.

Πίνακας 4.15. Διακύμανση τιμών pH στα διαλύματα Mn για τα βιοεξανθρακώματα μετά την προσρόφηση, για τις συνθήκες των μέγιστων απομακρύνσεων.

Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)	pH μετά την προσρόφηση	
	ΑΜΥΓΔΑΛΟ	ΚΑΡΥΔΙ
1	8.61	8.2
5	7.73	8.1
10	7.30	8.0
50	6.97	7.8
100	6.86	7.7

Εξετάζοντας τον Πίνακα 4.15, παρατηρείται μείωση του pH με την αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου. Οι τιμές του pH για το δείγμα καρυδιού κυμαίνονται σε πιο υψηλά επίπεδα από τις τιμές του δείγματος αμυγδάλου. Η πτώση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων οφείλεται στις πιο όξινες τιμές pH που παρατηρούνται. Όσο πιο αλκαλικό είναι το pH, τόσο ευνοϊκότερη είναι και η ρόφηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη της απομάκρυνσης μαγγανίου από υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης σε βιοεξανθρακώματα, τα οποία προήλθαν από αγροτική βιομάζα (φλοιοί αμυγδάλου και φλοιοί καρυδιού) και ενεργοποιήθηκαν φυσικά με χρήση ατμού και διοξειδίου του άνθρακα. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την ερευνητική διαδικασία συνοψίζονται ως εξής:

1. **Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων:** Τα δείγματα αγροτικής βιομάζας παρουσίασαν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (71.7–74.5%) και χαμηλά ποσοστά υγρασίας και τέφρας, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για θερμική επεξεργασία. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα ήταν υψηλή. Το θείο ήταν μη ανιχνεύσιμο, στοιχείο θετικό για την περιβαλλοντική εφαρμογή τους.
2. **Επίδραση πυρόλυσης στα βιοεξανθρακώματα:** Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης τα βιοεξανθρακώματα παρουσίασαν αύξηση του ποσοστού οργανικής ύλης και στοιχειακού άνθρακα. Η χημική σύσταση ήταν πτωχή σε κύρια μέταλλα και ιχνοστοιχεία, με εξαίρεση τους φλοιούς καρυδιού, οι οποίοι εμφάνισαν υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου.
3. **Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης:** Η φυσική ενεργοποίηση με ατμό ευνόησε την παραγωγή βιοεξανθρακώματος στους φλοιούς αμυγδάλου, ενώ η χρήση CO₂ απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα για τους φλοιούς καρυδιού. Αντίθετη συμπεριφορά καταγράφηκε στην παραγωγή συμπυκνώματος. Η παραγωγή αερίου ήταν υψηλότερη στα δείγματα αμυγδάλου και καρυδιού παρουσία ατμού.
4. **Ειδική επιφάνεια και πορώδες:** Η φυσική ενεργοποίηση οδήγησε σε δραστηκή αύξηση της ειδικής επιφάνειας έως και 3.8 φορές με ατμό και 3 φορές με CO₂. Τα βιοεξανθρακώματα αμυγδάλου στους 700°C με ατμό εμφάνισαν τη μέγιστη ειδική επιφάνεια (654.9 m²/g), καταδεικνύοντας την αποτελεσματικότητά της μεθόδου.
5. **Κινητική προσρόφησης μαγγανίου:** Η προσρόφηση μαγγανίου από τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα ήταν ταχεία στα πρώτα στάδια, με μείωση του ρυθμού προσρόφησης με την πάροδο του χρόνου. Στα ενεργοποιημένα με ατμό δείγματα, το αμύγδαλο εμφάνισε την υψηλότερη προσρόφηση (99.6% στα 120 min), ακολουθούμενο από το αμύγδαλο (97.8% στα 60 min). Στα δείγματα με CO₂, την καλύτερη προσρόφηση παρουσίασε το αμύγδαλο (96.6% στα 60 min), ενώ χαμηλότερο ποσοστό σημείωσε το αμύγδαλο (84.2%).
6. **Προσρόφηση σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μαγγανίου:** Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (1–10 mg/L), η προσρόφηση αυξήθηκε σημαντικά. Αντίθετα, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (25–100 mg/L) παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης προσρόφησης λόγω κορεσμού των ενεργών θέσεων. Το αμύγδαλο, ενεργοποιημένο με ατμό, πέτυχε 97.8% απομάκρυνση στα 10 mg/L. Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης για αμύγδαλο ενεργοποιημένο με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα είναι 13.75 mg/g και 12.77 mg/g αντίστοιχα. Οι τιμές της μέγιστης προσρόφησης για καρύδι ενεργοποιημένο με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα είναι 23.41 mg/g και 22.82 mg/g αντίστοιχα.

7. **Εφαρμογή μοντέλων προσρόφησης:** Η ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης ανέδειξε διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ των δειγμάτων. Για τα δείγματα αμυγδάλου, το μοντέλο του Langmuir παρουσίασε την καλύτερη προσαρμογή. Στους φλοιούς καρυδιού τα αποτελέσματα εξαρτώνταν από τον τύπο της ενεργοποίησης: το Langmuir περιέγραψε καλύτερα τα ενεργοποιημένα με ατμό δείγματα, ενώ το μοντέλο του Freundlich απέδωσε καλύτερα για αυτά που ενεργοποιήθηκαν με CO₂.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο. (2001). Οδηγία (ΕΕ) 2001/77/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Σεπτεμβρίου 2001 σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές.
2. <https://hellenic-college.gr/wp-content/uploads/works/energy-sources/biomaza.htm>
3. CRES. (2002) “An overview of the Greek energy market”, Αθήνα.
4. Μυρσίνη Χρήστου (2017) Παρουσίαση Metropolitan Expo “Δυναμικό Βιομάζας και Προοπτικές”
5. European Commission: Directorate-General for Communication. (2024). The EU in 2023 : general report on the activities of the European Union. Publications Office of the European Union.
<https://data.europa.eu/doi/10.2775/900953>.
6. Panoutsou C., Eleftheriadis J. and Nikolaou A. (2009) “Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030,” *Energy Policy*, 37(12), pp. 5675–5686. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.08.032>.
7. World Energy Council (2024) <https://www.worldenergy.org/>
8. Alatzas S, Moustakas, Konstantinos & Malamis, Dimitris & Vakalis, Stergios. (2019). Biomass Potential from Agricultural Waste for Energetic Utilization in Greece. *Energies*. 12. 1095. [10.3390/en12061095](https://doi.org/10.3390/en12061095).
9. Βάμβουκα, Δ., 2009. Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
10. ΚΑΠΕ <http://www.cres.gr>
11. Quaak P., Knoef H. and Stassen H. Energy from biomass-a review of combustion and gasification technologies. World Bank technical paper No 422, Energy Series. Washington; 1999.
12. Δερμιτζάκης Σ. (2017). Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Υπολείμματα της Κρήτης και Μελέτη Προσρόφησης Μολύβδου (Pb²⁺). Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
13. Σκορδά Ε. (2019). Ενεργειακή αξιοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα. Διπλωματική Εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.

14. Αναστασίου Ε. (2013). Χημικές και φυσικές ιδιότητες πελλετών βιομάζας ως αποδοτικά βιοκαύσιμα. Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.
15. Σφακιωτάκης Σ. (2016). Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών, Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
16. Πελλέρα Φ. (2011) Χρήση Βιοεξανθρακώματος (Biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
17. Σταθοπούλου Β. (2022) Ενεργοποιημένα εξανθρακώματα αγροτικών υπολειμμάτων ως προσροφητικά υλικά στροντίου από υδατικά διαλύματα: κινητική και ισόθερμες ρόφησης. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
18. Fassinou, W., Van de steene L., Songhoi S., Volle G., & Girard P. (2009). Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. Fuel Processing Technology. 90. 75-90. 10.1016/j.fuproc.2008.07.016.
19. Γεωργακάκη Μ., (2018), Αξιοποίηση βιομάζας προς παραγωγή ενέργειας και χρήσιμων προϊόντων με πυρόλυση, Διπλωματική Εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Χανιά.
20. Aziz, T., Farid A., Haq, F., Kiran, M., Ullah, N., Faisal S., Ali A., Khan F., You S., Bokhari A., & Mubashir M., Chuah L., Show P. (2023). Role of silica-based porous cellulose nanocrystals in improving water absorption and mechanical properties. Environmental Research. 222. 115253. 10.1016/j.envres.2023.115253.
21. Encyclopedia Britannica (2024) <https://www.britannica.com/>
22. Milatovic D., Gupta R., Yin, Z., Zaja M., Snjezana B., Aschner, M. (2022). Manganese. 10.1016/B978-0-323-89773-0.00031-X.
23. An Q., Miao Y., Zhao B., Li Z., Zhu S. (2020). An alkali modified biochar for enhancing Mn²⁺ adsorption: Performance and chemical mechanism. Materials Chemistry and Physics. 248. 122895. 10.1016/j.matchemphys.2020.122895.

24. Rudi N., Muhamad M., Te Chuan L., Alipal J., Omar S., Hamidon N., Hamid N., Mohamed sunar N., Ali R., Harun H. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*. 6. e05049. 10.1016/j.heliyon.2020.e05049.
25. Li G., Hao H., Zhuang Yuan., Wang Z., Shi B. (2019). Powdered activated carbon enhanced Manganese(II) removal by chlorine oxidation. *Water Research*. 10.1016/j.watres.2019.03.027.
26. Idrees M., Batool Saima., Ullah H., Hussain Q., Al-Wabel M., Ahmad M., Hussain A., Riaz M., Ok Y., Kong J. (2018). Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. *Journal of Molecular Liquids*. 266. 10.1016/j.molliq.2018.06.049.
27. Ho Y.S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
28. Siatecka A., Oleszczuk P., Charnas B., Pasieczna-Patkowska S. (2015). Effect of Sewage Sludge Properties on the Biochar Characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 112. 10.1016/j.jaap.2015.01.025.
29. Angin D. (2012). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource technology*. 128C. 593-597. 10.1016/j.biortech.2012.10.150.
30. Cantrell K., Hunt P.G., Uchimiya M., Novak J., Ro K. (2012). Impact of Pyrolysis Temperature and Manure Source on Physicochemical Characteristics of Biochar. *Bioresource technology*. 107. 419-28. 10.1016/j.biortech.2011.11.084.
31. Kambo H., Dutta A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 45. 10.1016/j.rser.2015.01.050.
32. Komnitsas K., Zaharaki D., Pyliotis I., Vamvuka D., Bartzas G. "Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals", *Waste and Biomass Valorization*, **6**, 805-816 (2015).
33. Vamvuka D., Stergiou K., Sdoukou E., Stratakis A. "Magnesium or bentonite modified almond kernel biochar for phosphate adsorption from contaminated water solutions", *J. of Environmental Chemical Engineering*, **12**, 111907 (2024).
34. Vamvuka D., Loupasis E., Chamilaki E., Sdoukou E. "Adsorption of ammonium from wastewaters by an almond kernel derived biochar modified by potas-

sium hydroxide or dolomite and activated by steam”, *Environmental Advances*, **15**, 100465 (2024).

35. Vamvuka D., Sdoukou E., Stratakis A., Pentari D. “Enhanced adsorption of arsenate from contaminated waters by a magnesium, zinc or calcium modified biochar”, *J. of Carbon Research*, **10 (61)**, 1-15 (2024).
36. Vamvuka D., Sdoukou E., Stratakis A. “Simultaneous removal of strontium, manganese, lead and arsenate from wastewaters using a green and low cost adsorbent derived from nut residues”, *J. of Applied Sciences*, **14**, 10199 (2024).
37. Vamvuka D., Asiminas G., Stratakis A., Pentari D. “Co-adsorption of ammonium, phosphate, strontium and arsenate from contaminated water by a low cost biochar. Performance and mechanisms”, *Int. J. of Environmental Science and Development*, **16(3)**, 164-173 (2025).
38. Vamvuka D., Asiminas G., Sdoukou E., Chamilaki E. “Simultaneous adsorption of ammonium, phosphate and arsenate from wastewater by walnut husk modified with dolomite and activated with nitrogen/steam”, *Applied Science Periodicals*, **3(2)**, 69-83 (2025).