

# **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

## **ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



**Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος**

### **Διπλωματική Εργασία**

**«Παραγωγή ενεργού άνθρακα από αγροτικά στερεά απόβλητα»**

**Φοιτητής :Κουτουλάκης Δημήτριος**

**Εξεταστική επιτροπή**

**Δρ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Καθηγητής), Επιβλέπων**

**Δρ. Νικόλαος Καλογεράκης (Καθηγητής)**

**Δρ. Ευάγγελος Γιδαράκος (Αναπληρωτής Καθηγητής)**

**Χανιά, 2006**

### **-Ευχαριστίες-**

- Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος καθώς και για την καθοδήγησή του και την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας.
- Θερμότερες ευχαριστίες στον Μεταδιδακτορικό κ. Δημήτριο Καλδέρη καθώς και στην υπεύθυνη του εργαστηρίου κα. Ελισσάβετ Κουκουράκη, οι οποίοι με την πολύτιμη εμπειρία και την καθοδήγησή τους κατά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων, αλλά και κατά την συγγραφή της εργασίας, συντέλεσαν ουσιαστικά στην ποιοτική αναβάθμιση της εργασίας.
- Επίσης, στην κα. Όλγα Παντελάκη μέλος του Ειδικού Τεχνικού Εργαστηριακού Προσωπικού (ΕΤΕΠ), η οποία διεξήγαγε τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών του παραγόμενου ενεργού άνθρακα.
- Τα αξιότιμα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Δρ. Νικόλαο Καλογεράκη και Δρ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εξέταση και τον έλεγχο της διπλωματικής μου εργασίας.
- Κλείνοντας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους λοιπούς Μεταπτυχιακούς και Διδακτορικούς επιστήμονες του εργαστηρίου, για την άψογη συνύπαρξή μας στον χώρο του εργαστηρίου «Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος», και την επικράτηση κλίματος συνεργασίας και ομαδικότητας.

Περίληψη.....	1
<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>3</b>
<b>2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>4</b>
2.1 Πρώτες ύλες.....	4
2.2 Εκμετάλλευση πρώτων υλών.....	8
2.3 Ενεργός άνθρακας.....	9
2.4 Πορώδες.....	11
2.5 Ειδική επιφάνεια.....	11
2.6 Φυσική και χημική ενεργοποίηση.....	12
2.7 Χημικός ενεργοποιητής.....	13
2.8 Προσρόφηση.....	16
2.9 Προσροφητέες ουσίες.....	22
<b>3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>25</b>
3.1 Υλικά.....	25
3.2 Πειραματικός εξοπλισμός.....	25
3.3 Πειραματική διαδικασία.....	26
3.3.1 Φυσικές ιδιότητες πρώτων υλών.....	26
3.3.1.1 Προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας.....	26
3.3.1.2 Προσδιορισμός περιεχόμενης τέφρας.....	27
3.3.1.3 Πτητικό κλάσμα στερεών.....	28
3.3.1.4 Χημική σύσταση τέφρας αρχικών υλικών.....	29
3.3.1.5 Θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση (TGA).....	29
3.3.2 Δημιουργία ενεργού άνθρακα.....	30
3.3.3 Δυνατότητα κατακράτησης Zn και ανάκτηση του(leaching tests).....	36
3.4 Πειράματα Προσρόφησης.....	38
3.4.1 Προσρόφηση Αρσενικού.....	38
3.4.2 Προσρόφηση Χουμικού οξέος.....	40
3.5 Αναλυτικές μέθοδοι.....	41
3.5.1 Μέθοδος μέτρησης ειδικής επιφάνειας ενεργού άνθρακα.....	41
3.5.2 Όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων.....	43
3.5.3 Όγκος μικροπόρων.....	43
3.5.4 Περιεχόμενη τέφρα ενεργού άνθρακα.....	43
3.5.5 pH ενεργού άνθρακα.....	43
<b>4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>44</b>
4.1 Φυσικές ιδιότητες αρχικών υλικών.....	44
4.2 Θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση (TGA).....	45
4.3 Παραγόμενοι τύποι ενεργού άνθρακα.....	48
4.4 Επίδραση παραμέτρων στην ειδική επιφάνεια.....	49
4.5 Φυσικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα.....	51
4.6 Έκπλυση ψευδαργύρου.....	56
4.7 Ισόθερμες προσρόφησης.....	65
<b>5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>69</b>
<b>6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>71</b>
6.1 Διεθνής βιβλιογραφία.....	71
6.2 Ελληνική βιβλιογραφία.....	72
6.3 Διαδίκτυο.....	72
<b>7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>73</b>
7.1 Ψευδάργυρος.....	73
7.2 Αρχές Ατομικής Απορρόφησης.....	74
7.3 Πειράματα έκπλυσης Zn(Leaching test).....	79
7.4 Μέτρηση Αρσενικού.....	82
7.5 Μέτρηση χουμικού οξέος.....	84

## Περίληψη

Ο στόχος της εργασίας έγκειται στην δημιουργία φτηνού ενεργού άνθρακα με ικανοποιητική ειδική επιφάνεια από αγροτικά στερεά απόβλητα, καθώς και στην μελέτη των προσροφητικών του ικανοτήτων σε αρσενικό και χουμικό οξύ.

Τα στερεά απόβλητα, τα οποία αποτελούν την πρώτη ύλη του παραγόμενου υλικού, είναι αποξηραμένος φλοιός ρυζιού (rice husk) και παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου (sugarcane bagasse).

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες κάθε στερεού αποβλήτου εξετάζονται και αναλύονται, όπως η αρχική του υγρασία, το περιεχόμενο ποσοστό σε τέφρα, το pH και η χημική σύσταση του.

Για κάθε στερεό απόβλητο ξεχωριστά, παράγεται κι ένα είδος ενεργού άνθρακα, του οποίου οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αναλύονται και αξιολογούνται.

Η παραγωγή του τελικού υλικού γίνεται με καθορισμένη επεξεργασία της πρώτης ύλης, η οποία κονιορτοποιείται σε μέγεθος τεμαχιδίων ίσο με 500  $\mu\text{m}$ , ακολούθως ενεργοποιείται χημικά με την προσθήκη χλωριούχου ψευδαργύρου σε διάφορες αναλογίες μάζας αρχικού υλικού προς χλωριούχο ψευδάργυρο (από 0,5 έως 1,5) και κατόπιν υφίσταται ενεργοποίηση σε ένα εύρος θερμοκρασιών κάτω από συνθήκες αεριοποίησης (απουσία οξυγόνου, παρουσία διοξειδίου του άνθρακα) σε ειδικό φούρνο, ο οποίος μπορεί να αναπτύσει θερμοκρασίες έως και 800°C.

Η καύση του υλικού λαμβάνει χώρα σε διάφορους χρόνους ενεργοποίησης που ποικίλλουν από 30 έως 60 λεπτά.

Για κάθε συνδυασμό παραμέτρων που δοκιμάστηκε (αναλογία στερεού αποβλήτου προς χλωριούχο ψευδάργυρο, θερμοκρασία καύσης, χρόνος καύσης) παράγεται κι ένα ξεχωριστό υλικό, του οποίου η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων και μικροπόρων καθώς και πρόσθετες φυσικές ιδιότητες μετρούνται και αξιολογούνται.

Οι παράμετροι για τις οποίες η ειδική επιφάνεια μεγιστοποιείται στον ενεργό άνθρακα παραγόμενο από φλοιό ρυζιού, είναι για αναλογία αρχικού υλικού προς χλωριούχο ψευδάργυρο ίση με 1, θερμοκρασία ενεργοποίησης ίση με 730°C και χρόνο ενεργοποίησης 30 λεπτά.

Οι παράμετροι για τις οποίες η ειδική επιφάνεια μεγιστοποιείται στον ενεργό άνθρακα παραγόμενο από το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, είναι αναλογία αρχικού υλικού προς χλωριούχο ψευδάργυρο ίση με 4/3, θερμοκρασία ενεργοποίησης ίση με 730°C και χρόνο ενεργοποίησης 30 λεπτά.

Η μέγιστη ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού υπολογίστηκε στα 750  $\text{m}^2/\text{g}$ , ενώ η μέγιστη ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου υπολογίστηκε στα 675  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ο τελικός ενεργός άνθρακας για κάθε αρχικό υλικό υπέστη τεστ έκπλυσης ψευδαργύρου (leaching tests), στα οποία διαπιστώθηκε πως αν και το 5% περίπου του αρχικά χρησιμοποιούμενου ψευδαργύρου εκπλύεται, με τον υπόλοιπο να παραμένει στο κύριο σώμα του ενεργού άνθρακα, εντούτοις οι συγκεντρώσεις των εκπλυμάτων είναι αρκετά υψηλές σε ψευδάργυρο, γεγονός που σημαίνει πως δημιουργείται ανάγκη επεξεργασίας των εκπλυμάτων.

Τέλος, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού, σε αρσενικό και χουμικό οξύ.

Οι ισόθερμες προσρόφησης δεν ήταν ευνοϊκές, αποτέλεσμα που συμφωνεί με παλαιότερες έρευνες και οφείλεται στη χημική σύσταση του προσροφητή αλλά και στην φύση των προσροφητέων ουσιών.

## **1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Μπαίνοντας στον 21<sup>ο</sup> αιώνα, το πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης έχει γίνει εντονότερο από ποτέ σε παγκόσμια κλίμακα.

Οι ανάγκες για την διαχείριση και επεξεργασία υγρών, στερεών και αέριων αποβλήτων ολοένα και αυξάνουν, με την αναζήτηση νέων μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες ταυτόχρονα θα είναι αποδοτικές και οικονομικές.

Μία από αυτές τις μεθόδους είναι και η εφαρμογή απομάκρυνσης χημικών ή χρωστικών ουσιών από το νερό με την χρήση ενεργών ανθράκων .

Οι ενεργοί άνθρακες είναι υλικά μεγάλης ειδικής επιφανείας τα οποία μπορούν να παραχθούν από πηγές πλούσιες σε άνθρακα όπως ξύλο, κάρβουνο, φλοιούς δένδρων και γεωργικά παραπροιόντα.

Χαρακτηρίζονται από προσροφητικές ικανότητες, οι οποίες τους καθιστούν βασικά εργαλεία σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Στην διπλωματική εργασία με τίτλο «Παραγωγή ενεργού άνθρακα από αγροτικά στερεά απόβλητα», παράγεται ενεργός άνθρακας από αγροτικά παραπροιόντα όπως ο φλοιός του ρυζιού και τα στερεά υπολείμματα από την επεξεργασία του ζαχαροκάλαμου.

Η διαδικασία παραγωγής, στοχεύει στη δημιουργία ενός μικροπορώδους ενεργού άνθρακα με ανεπτυγμένη ειδική επιφάνεια.

Δύο ειδών ενεργοποιήσεις λαμβάνουν χώρα και αυτές είναι η χημική ενεργοποίηση του αρχικού υλικού με χλωριούχο ψευδάργυρο ( $ZnCl_2$ ), καθώς και η φυσική ενεργοποίηση με εισαγωγή διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια της αεριοποίησης.

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της μεθόδου που ακολουθείται για την ενεργοποίηση του αρχικού υλικού, είναι πως η ενεργοποίηση που λαμβάνει χώρα είναι ενός σταδίου, ενώ οι χρόνοι παραμονής κατά την διαδικασία της αεριοποίησης είναι μικροί.

Στην συνέχεια μελετάται η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού και του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, σε αρσενικό και χουμικό οξύ, ουσίες βλαβερές για το περιβάλλον.

## **2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 Πρώτες ύλες**

1,2 δισεκατομμύρια τόνοι αγροτικών αποβλήτων, αποτελούμενων από φλοιό ρυζιού (rice husk) και παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου (sugarcane bagasse), παράγονται ετησίως σε παγκόσμια βάση, κυρίως στις περιοχές της Ινδίας και της Βραζιλίας, οι οποίες και παράγουν περίπου την μισή παραγόμενη ποσότητα των συγκεκριμένων αγροτικών αποβλήτων παγκοσμίως [1].

Φλοιός ρυζιού (rice husk)

Η κύρια ποσότητα του φλοιού ρυζιού, προέρχεται από την χώρα της Ινδίας στην μορφή που διακρίνεται στην **Εικόνα 1**.(rice husk)

Ο φλοιός του ρυζιού, έχει διαστάσεις 8 έως 10 χιλιοστά (mm) μήκος, 2 έως 2,5 χιλιοστά (mm) πλάτος και 0,1 έως 0,15 χιλιοστά (mm) πάχος.



**Εικόνα 1:** Rice husk

Παραπροϊόν του φυτού Ζαχαροκάλαμο (sugarcane bagasse)

Παρομοίως με τον φλοιό ρυζιού, και το παραπροϊόν από το ζαχαροκάλαμο που χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση του πειράματος, είναι ως επί το πλείστον ινδικής προέλευσης .

Η μορφή του φαίνεται στην **Εικόνα 2**, λόγω της οποίας η πλύση του καθίσταται απαγορευτική αφού θα απομακρυνθούν ουσίες όπως η ανόργανη στάχτη, οι οποίες προσδίδουν στο υλικό βασικές ιδιότητες.

Κύρια δομικά συστατικά των δύο παραπάνω αρχικών υλικών είναι η λιγνίνη, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη.



**Εικόνα 2:** Sugarcane bagasse



### Κυτταρίνη

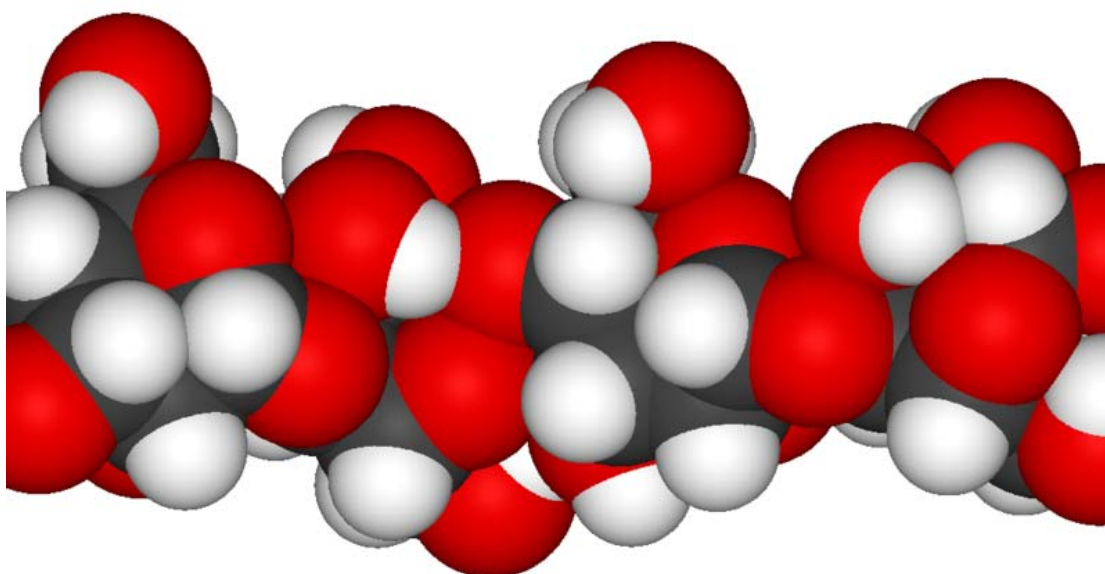
Η κυτταρίνη ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> είναι ένα αλυσιδωτό πολυμερές, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των υδρογοναθράκων και είναι πολυσακχαρίτης. (Εικόνα 3, 4)

Αποτελεί το βασικό δομικό συστατικό των φυτικών οργανισμών, αφού μαζί με την λιγνίνη σχηματίζουν το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών.

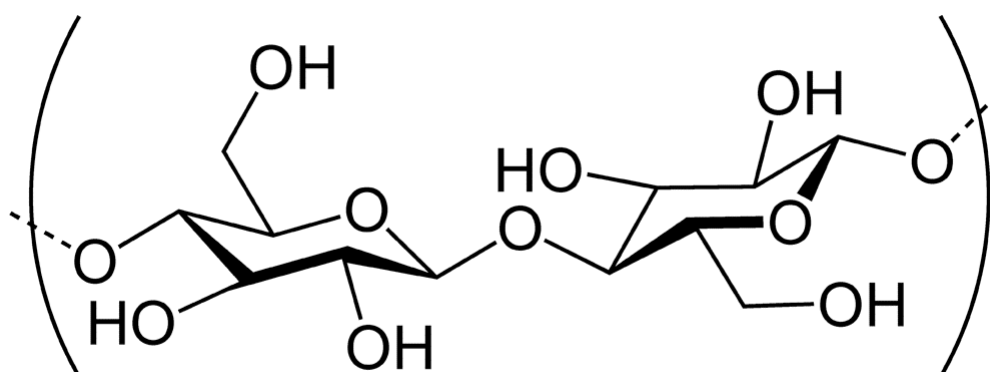
Τα μονομερή της κυτταρίνης ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μία μακρά ευθεία αλυσίδα.

Η κυτταρίνη και η λιγνίνη συνδυαζόμενες σχηματίζουν την λιγνοκυτταρίνη (ξύλο), η οποία είναι το πιο κοινό βιοπολυμερές στην γη.

Λιγνοκυτταρίνη και ημικυτταρίνη συναντώνται σε όλους τους φυτικούς οργανισμούς.[14]



**Εικόνα 3:** Τρισδιάστατη απεικόνιση της κυτταρίνης  
(Πηγή : <http://en.wikipedia.org/wiki/cellulose>)



**Εικόνα 4:** Πολυμερές κυτταρίνης (Πηγή : <http://en.wikipedia.org/wiki/cellulose>)

### Ημικυτταρίνη

Όπως και η κυτταρίνη έτσι και η ημικυτταρίνη είναι ένα πολυμερές, με την διαφορά πως το μοριακό βάρος των ημικυτταρινών είναι συνήθως μικρότερο από αυτό των κυτταρινών και η δομή τους είναι ελαφρά διαφοροποιημένη .[14]

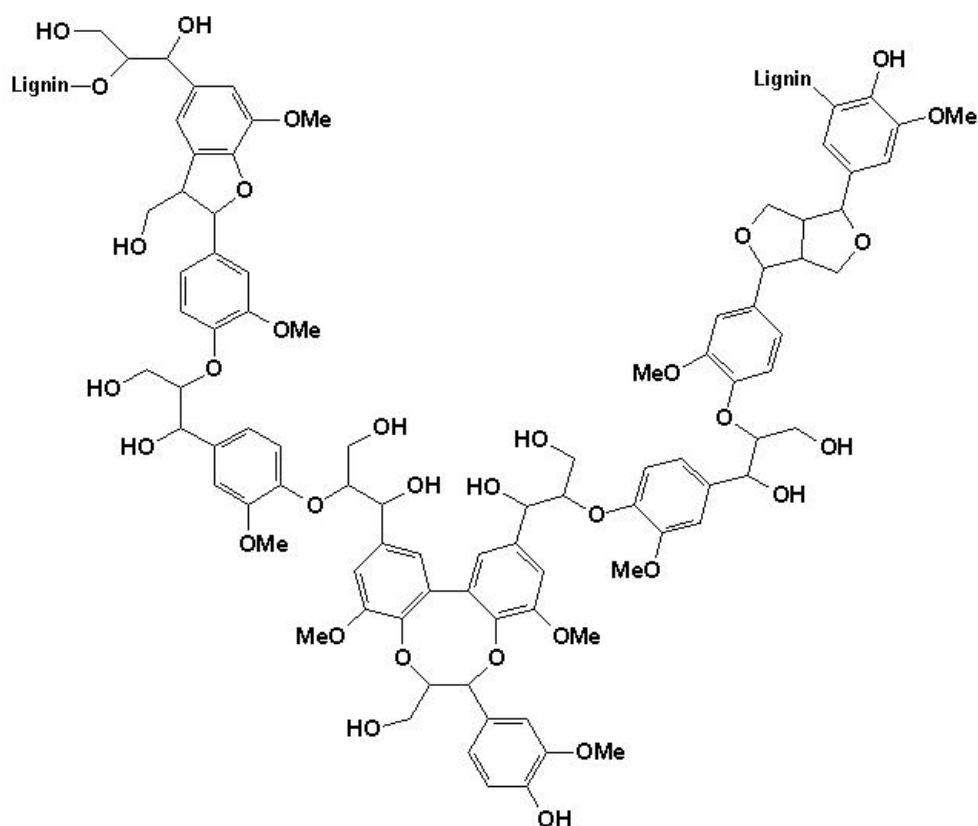
### Λιγνίνη

Το πιο κοινό συστατικό του ξύλου και βασικό δομικό στοιχείο των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτικών οργανισμών.(**Εικόνα 5** )

Η λιγνίνη είναι ένα μεγάλο μακρομόριο, ιδιαίτερα υδροφοβικό, αποτελούμενο από αρωματικούς δακτυλίους.

Είναι το πιο άφθονο οργανικό συστατικό στην γη μετά την κυτταρίνη και την χυτίνη. Αποτελεί δε, το ένα τρίτο της ξηρής μάζας του ξύλου.

Προσδίδει αντοχή στα κυτταρικά τοιχώματα και την γενικότερη δομή του φυτού, ενώ διασπάται πολύ δύσκολα.[14]



**Εικόνα 5:** Δομή πολυμερούς λιγνίνης (Πηγή : <http://en.wikipedia.org/wiki/lignin>)

## 2.2 Εκμετάλλευση πρώτων υλών

Η μετέπειτα εκμετάλλευση των αγροτικών αποβλήτων στις περιοχές παραγωγής τους, γίνεται με σκοπό είτε την λιπασματοποίηση των εδαφών, είτε την παραγωγή βιοαερίου ως πηγής ενέργειας, είτε την παραγωγή χάρτου ή την εξασφάλιση τροφής για τους ζωικούς πληθυσμούς.

Ωστόσο η παραγωγή βιοαερίου είτε η λιπασματοποίηση των εδαφών, γεννούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω έκλυσης αερίων βλαβερών προς την ατμόσφαιρα( διοξείδιο του άνθρακα κ.α.).

Επίσης, αρκετές περιβαλλοντικές εφαρμογές απομάκρυνσης χημικών ή χρωστικών ουσιών από ρυπασμένα νερά καθώς και ανάκτησης μετάλλων, βασίζονται μεταξύ άλλων και στην επεξεργασία των παραπάνω αγροτικών αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ενεργού άνθρακα.

## 2.3 Ενεργός άνθρακας

Οι ενεργοί άνθρακες, είναι υλικά ανεπτυγμένου πορώδους και μεγάλης ειδικής επιφανείας τα οποία μπορούν να παραχθούν από πηγές πλούσιες σε άνθρακα, όπως ξύλο, κάρβουνο, φλοιούς δένδρων, γεωργικά παραπροϊόντα, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων καθώς και διάφορα κλάσματα πετρελαίου.

Χαρακτηρίζονται δε, από προσροφητικές ικανότητες οι οποίες και τους προσδίδουν την εφαρμοσιμότητά τους στις προαναφερθείσες περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Οι προσροφητικές ικανότητες του εκάστοτε ενεργού άνθρακα καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά της ειδικής επιφανείας όπως ενεργή επιφάνεια ανά γραμμάριο, διάμετρος πόρων, όγκος μεσοπόρων και όγκος μικροπόρων, καθώς και από τη σχέση προσροφήματος-προσροφητή.

Για παράδειγμα, άνθρακες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση αερίων και πτητικών, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από διάμετρο πόρων μικρότερη των 16-20 Å, (Å =  $10^{-10}$  m) ενώ άνθρακες με σημαντικές ικανότητες στην προσρόφηση χημικών ή χρωστικών ουσιών, κατέχουν διάμετρο πόρων 20-500 Å [8][17].

Η παρασκευή ενεργού άνθρακα, γίνεται είτε θερμικά παρουσία ήπιων οξειδωτικών μέσων, (CO<sub>2</sub> ή ατμός ) ή με την παρουσία καταλυτικών μέσων .

Η πρώτη μέθοδος αποκαλείται και φυσική ενεργοποίηση και είναι η πιο ευρέως εφαρμόσιμη, ενώ η δεύτερη ονομάζεται χημική ενεργοποίηση

Κατά την παραγωγή του ενεργού άνθρακα με την μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης διακρίνονται δύο στάδια

### 1)Στάδιο εξανθράκωσης (Carbonization, Pyrolysis)

Στο στάδιο αυτό, η ανθρακούχος ουσία θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900°C) απουσία O<sub>2</sub>(περιβάλλον αζώτου).

Το πτητικό οργανικό κλάσμα εξαερούται και παραμένει το εξανθράκωμα (char) το οποίο δεν παρουσιάζει πορώδη δομή.

### 2)Στάδιο της ενεργοποίησης (Activation, Gasification)

Στο στάδιο αυτό, το εξανθράκωμα οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900°C), από ήπια οξειδωτικά όπως το CO<sub>2</sub> ή ο ατμός (συνηθέστερο σε βιομηχανική παραγωγή ενεργού άνθρακα).

Κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσεται η πορώδης δομή η οποία και προσδίδει στο τελικό υλικό τις εκάστοτε προσροφητικές ικανότητές του.

Στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης, το στάδιο της εξανθράκωσης και το στάδιο της ενεργοποίησης μπορούν να γίνουν σε ένα βήμα.

Οι ιδιότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα, εξαρτώνται από το αρχικό υλικό καθώς και από τις συνθήκες ενεργοποίησης .

Η σημαντικότερη διάκριση σε ενεργούς άνθρακες γίνεται με βάση το μέγεθος των κόκκων.

Ενεργοί άνθρακες με μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm, χαρακτηρίζονται ως κοκκώδεις (granular), ενώ εκείνοι με μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0,2 mm χαρακτηρίζονται ως κονιορτοποιημένοι (powdered).

Το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα, συνδέεται με το σχεδιασμό και την λειτουργία των συσκευών προσρόφησης.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες μερικών από τους ενεργούς άνθρακες του εμπορίου, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.1** που ακολουθεί.[17]

<b>Κοκκώδεις εμπορικοί ενεργοί άνθρακες</b>				
	Calgon filtrisorb 300	ICI HYDROCARCO 3000	AMOCO GX-31	WITCO 517
Αρχικό υλικό	Βιταμινούχος άνθρακας	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Κωκ πετρελαίου
Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	950-1050	600-700	2200-2600	1050-1250
Μέσο μέγεθος πόρων (Å)	-	28-33	-	-
Υγρασία (%)	2	9	-	-
Ανόργανη τέφρα (%)	-	12-18	2	1
Μέση διάμετρος κόκκων (mm)	0,8-0,9	1,5	-	1,34
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,3-1,4	1,3-1,4	-	-
<b>Κονιορτοποιημένοι εμπορικοί ενεργοί άνθρακες</b>				
	AMOCO GX-31	ICI HYDROCARCO C	WESTV ACO NUCHAR	AQUA
Αρχικό υλικό	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Χαρτοπολτός	
Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	500	2800-2600	600	
Μέσο μέγεθος πόρων (Å)	30	22,3	22,2	
Υγρασία (%)	5	-	5	
Ανόργανη τέφρα (%)	30	2	6,5	
Μέση διάμετρος κόκκων (mm)	0,03	-	-	
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,35	-	-	

**Πίνακας 2.1** Ιδιότητες εμπορικών ενεργών ανθράκων

## 2.4 Πορώδες

Ο όρος «πορώδες», χρησιμοποιείται στην γεωλογία, στην υδρογεωλογία καθώς και στην εδαφομηχανική, για να περιγράψει πόσος είναι ο όγκος που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά σε ένα σύνολο εδαφικού όγκου ή εδαφικού υλικού.

Το πορώδες είναι ίσο με τον λόγο του όγκου των διακένων που υπάρχουν σε ένα υλικό, προς τον συνολικό όγκο του υλικού.

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{\text{tot}}}$$

Όπου  $\varepsilon$ =το πορώδες

$V_p$ = ο όγκος των διακένων που υπάρχει μέσα σε ένα υλικό

$V_{\text{tot}}$ =ο συνολικός όγκος του υλικού

### Τύποι πορώδους

Για την περιγραφή των ιδιοτήτων κάθε υλικού, διάφοροι τύποι πορώδους έχουν οριστεί, από τους οποίους οι παρακάτω εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

Το *Μακροπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 50 nm.

Το *Μεσοπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 2 nm και μικρότερη από 50 nm.

Το *Μικροπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μικρότερη από 2 nm.

### Μέτρηση πορώδους

Διάφοροι τρόποι υπάρχουν για την μέτρηση του πορώδους, όπως η μέθοδος κορεσμού με νερό (**Water Saturation Method**), η μέθοδος εξάτμισης του νερού (**Water Evaporation Method**), η μέθοδος εισαγωγής ηλίου- υδραργύρου (**Mercury Intrusion Porosimetry**), καθώς και η μέθοδος απορρόφησης αερίου αζώτου (**Nitrogen Gas Adsorption**), η οποία και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πορώδους στην παρούσα εργασία.[14]

### Σημασία πορώδους

Η παρουσία πορώδους στον άνθρακα, επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του, όπως την αντοχή του και την ελαστική συμπεριφορά του.

Επίσης μειώνεται η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού με την αύξηση του πορώδους. [21]

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί πως δεν θα πρέπει να συγχέεται το πορώδες ενός στερεού με την ειδική επιφάνεια του.

## 2.5 Ειδική επιφάνεια υλικού

Ο όρος Ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο.

Μετράται δε, συνήθως σε m<sup>2</sup>/gr υλικού.

## 2.6 Φυσική και χημική ενεργοποίηση

Δύο ειδών ενεργοποιήσεις δύναται να πραγματοποιηθούν για την δημιουργία ενεργού άνθρακα είτε ξεχωριστά, είτε συνδυαζόμενες και είναι η φυσική και η χημική ενεργοποίηση.

Κατά την φυσική ενεργοποίηση, το αρχικό υλικό καίγεται είτε σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, είτε απουσίας οξυγόνου και παρουσίας διοξειδίου του άνθρακα.

Για να επιτευχθεί η ενεργοποίηση του υλικού με σκοπό την δημιουργία ενεργού άνθρακα στο τρέχον πείραμα, παράλληλα με την φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα και η χημική ενεργοποίηση, κατά την οποία χημικές ενώσεις όπως το φωσφορικό οξύ, το υδροξείδιο του καλίου και ο χλωριούχος ψευδάργυρος αντιδρούν με το αρχικό υλικό.

Η φυσική ενεργοποίηση δηλαδή περιλαμβάνει την προσθήκη αέριου οξειδωτικού παράγοντα στο αρχικό υλικό, ενώ η χημική ενεργοποίηση την εισαγωγή χημικού καταλύτη.

Αν και το φωσφορικό οξύ, είναι το περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον από τους υποψήφιους χημικούς ενεργοποιητές, για την ενεργοποίηση του υλικού στο τρέχον πείραμα θα χρησιμοποιηθεί χλωριούχος ψευδάργυρος, αφού μέσα από την διεθνή βιβλιογραφία παρουσιάζεται αρκετά πιο αποτελεσματικός ως προς την ενεργοποίηση ανθράκων.

Η επιθυμητή πορώδης δομή που πρέπει να επιτευχθεί ώστε το τελικό υλικό να έχει τις απαιτούμενες ιδιότητες, επιτυγχάνεται με την αποδόμηση της κυτταρίνης, λιγνίνης και ημικυτταρίνης που περιέχονται στο αρχικό υλικό (rice husk και sugarcane bagasse) και τον αρωματισμό του ανθρακικού σκελετού εξ αιτίας της παρουσίας του χλωριούχου ψευδαργύρου σε συνδυασμό βεβαίως και με τις σωστές συνθήκες (αναλογία υλικού / χημικού ενεργοποιητή, θερμοκρασία και χρόνος καύσης) [8].

Στα πρώτα στάδια της καύσης εξαλείφονται σχεδόν όλα τα στοιχεία που δεν περιέχουν άνθρακα.

Τα εναπομείναντα άτομα του άνθρακα χωρίζονται μεταξύ τους σε επιφάνειες αποτελούμενες από συμπυκνωμένα συστήματα αρωματικών δακτυλίων, η θέση των οποίων στον χώρο είναι ακανόνιστη με αποτέλεσμα την δημιουργία ρωγμών και ασυνεχειών στο υλικό, οι οποίες είναι δυνατόν να γεμίσουν από ανθρακικά υπολείμματα προερχόμενα από τον σχηματισμό και την απόθεση πίσσας.

Σε αυτήν την περίπτωση, το πορώδες του υλικού είναι χαμηλό αφού οι «ρωγμές» έχουν μπλοκαριστεί.

Σε αυτό το σημείο διαφαίνεται η χρησιμότητα του χημικού ενεργοποιητή και ο ορθολογικός συνδυασμός της φυσικής και χημικής ενεργοποίησης.

Οι χημικοί ενεργοποιητές προστιθέμενοι στο αρχικό υλικό πριν την καύση του, όπως το φωσφορικό οξύ και ο χλωριούχος ψευδάργυρος, εμποδίζουν τον σχηματισμό πίσσας με αποτέλεσμα το τελικό υλικό να δίνει ένα αρκετά ανεπτυγμένο πορώδες προσδίδοντας στον παραγόμενο ενεργό άνθρακα τις απαιτούμενες ιδιότητες.

Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των χημικών ενεργοποιητών είναι ότι δρουν ως αφυδατικοί καταλύτες οι οποίοι επηρεάζουν την αποσύνθεση του υλικού κατά την πυρόλυση και ελαττώνουν τον σχηματισμό πίσσας ενισχύοντας την παραγωγή άνθρακα. [9]

Τα προηγούμενα επαληθεύονται και από την Σχέση 2.2 με την οποία υπολογίζεται ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$ .

Σαν αποτέλεσμα δηλαδή της ενίσχυσης του οργανικού άνθρακα στο τελικό υλικό, η περιεκτικότητα του προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα ( $f_{oc}$ ), θα αυξάνεται και από την σχέση  $K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$ , είναι επακόλουθο να αυξάνεται και ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$ , κάτι που σημαίνει την αύξηση της τάσης προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό.[11]

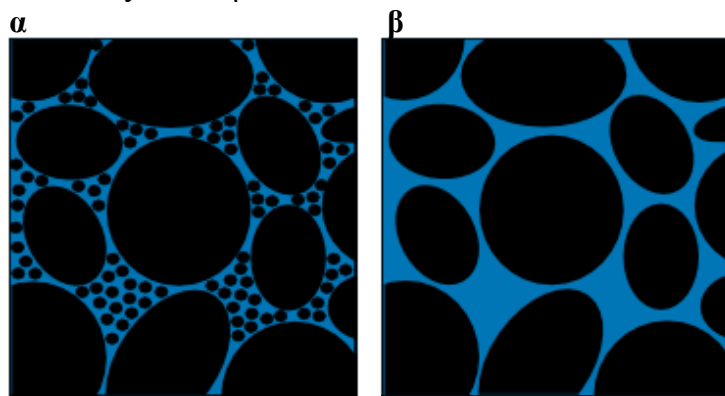
Κατά την διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης, νερό, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και διάφοροι υδρογονάνθρακες, παράγονται από άτομα υδρογόνου και οξυγόνου.[13]

Τα άτομα του υδρογόνου και του οξυγόνου ενώνονται με αυτά του άνθρακα οδηγώντας στην απομάκρυνσή του μέσω των παραγόμενων προϊόντων της χημικής ενεργοποίησης που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Η παραπάνω διαδικασία σημαίνει πως το τελικό υλικό θα έχει περιεκτικότητα μειωμένη σε άνθρακα αφού σημαντικό μέρος του θα έχει απομακρυνθεί. Η μάζα του εναπομείναντος κλάσματος λοιπόν, εξαρτάται από το ποσοστό του άνθρακα που απομακρύνεται αφού όσο μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα απομακρύνεται, τόσο μικρότερη θα είναι η περιεκτικότητα του τελικού υλικού σε άνθρακα μειώνοντας την ειδική επιφάνεια του άνθρακα καθώς και την όποια προσροφητική ικανότητα του.

Ο ρόλος του χημικού ενεργοποιητή επομένως, είναι να δρα ως καταλύτης, ο οποίος επιλεκτικά απομακρύνει άτομα υδρογόνου και οξυγόνου από το υλικό, τα οποία όμως πλέον υπό την παρουσία του διαφεύγουν υπό την μορφή νερού και μορίων υδρογόνου και όχι ως υδρογονάνθρακες, διοξείδια του άνθρακα ή μονοξείδια του άνθρακα, ιδιότητα που συντελεί στην παραμονή του άνθρακα στο τελικό υλικό και στο μεγαλύτερο ποσοστό του [13].

Η ιδιότητα του χλωριούχου ψευδαργύρου να εμποδίζει τον σχηματισμό πίσσας στους μικροπόρους, η οποία φράσσει το πορώδες και μειώνει την ειδική επιφάνεια, απεικονίζεται στην **Εικόνα 6**



**Εικόνα 6** (Πηγή : <http://en.wikipedia.org/wiki/Porosity>)

α) Ενεργοποίηση χωρίς χλωριούχο ψευδάργυρο

Διακρίνονται τα μικρά μόρια πίσσας, τα οποία διεισδύοντας στους πόρους του υλικού μειώνουν την ειδική επιφάνειά του

β) Ενεργοποίηση με χλωριούχο ψευδάργυρο

Οι πόροι είναι ανοιχτοί και η επιφάνεια προσρόφησης η μέγιστη δυνατή.



## 2.7 Χημικός ενεργοποιητής

Ο χημικός ενεργοποιητής που θα χρησιμοποιηθεί κατά την πειραματική διαδικασία είναι ο χλωριούχος ψευδάργυρος.

Η επιλογή έγινε με κριτήριο την μεγαλύτερη δυνατότητά του στην ενεργοποίηση του ενεργού άνθρακα, αφού οι τιμές ειδικής επιφανείας που λαμβάνονται από τα υλικά ενεργοποιημένα με ενεργό άνθρακα σύμφωνα με διάφορες ερευνητικές εργασίες [9] είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που λαμβάνονται από υλικά ενεργοποιημένα με άλλες ενώσεις όπως το φωσφορικό οξύ και το υδροξείδιο του καλίου.

Ένα μειονέκτημα της επιλογής αυτής είναι η περιεκτικότητα του ενεργοποιητή σε ψευδάργυρο, ο οποίος είναι ένα ελαφρά τοξικό μέταλλο και θα πρέπει να υφίσταται επεξεργασία κατά το τελικό στάδιο παραγωγής του ενεργού άνθρακα.

### Χλωριούχος ψευδάργυρος

Στέρεη, λευκή, κρυσταλλική, υψηλά διαλυτή στο νερό χημική ένωση. **(Εικόνα 7)**

Ο χλωριούχος ψευδάργυρος είναι ένωση *υδατοαπορροφητική*, που σημαίνει πως απορροφά σε μεγάλο βαθμό το νερό καθώς και την περιεχόμενη υγρασία στην ατμόσφαιρα, για αυτό και θα πρέπει να φυλάσσεται καλά προστατευμένος.

Σαν ένωση έχει χαμηλό σημείο τήξης (275 °C), ενώ τα διαλύματα χλωριούχου ψευδαργύρου παρουσιάζουν τιμές pH γύρω στο 4.

Έχει διαβρωτικές ιδιότητες χάρη στις οποίες μπορεί να προκαλέσει σημαντικές φθορές σε μηχανολογικό υλικό το οποίο δεν πληρεί τις απαιτούμενες προδιαγραφές (καλή ποιότητα χάλυβα κλπ).

Η ψύξη του χλωριούχου ψευδαργύρου όταν αυτός βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού υλικού, ιδιότητα η οποία θα παίζει σημαντικό ρόλο κατά την πειραματική διαδικασία και τον προσδιορισμό της ειδικής επιφανείας.

Όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 2.6, η ιδιότητα του χλωριούχου ψευδαργύρου που τον εφιστά πολύτιμο στην ενεργοποίηση του άνθρακα, είναι η ικανότητά του να απομακρύνει τα άτομα υδρογόνου και οξυγόνου, ως μόρια νερού και υδρογόνου εμποδίζοντάς τα να αντιδράσουν με άτομα άνθρακα, έχοντας σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραμονή του άνθρακα στο τελικό υλικό.

Ο χλωριούχος ψευδάργυρος βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία τεχνητών ινών, καθώς και σε συνθέσεις χημικών στοιχείων.[14]



**Εικόνα 7:**Χλωριούχος ψευδάργυρος

<b>Σύμβολο</b>	$\text{ZnCl}_2$
<b>M.B.</b>	136,29g/mole
<b>Κατάσταση</b>	Κρυσταλλικό Στερεό
<b>Πυκνότητα</b>	2,907g/cm <sup>3</sup>
<b>Μέγιστη διαλυτότητα στο νερό</b>	432 g/100 mL (25 °C)
<b>Σημείο τήξης</b>	275 °C
<b>Σημείο βρασμού</b>	756 °C
<b>Χαρακτηρισμός κατά EU</b>	Διαβρωτικό(C) Ερεθιστικό ( I )

**Πίνακας 2.2:**Ιδιότητες χλωριούχου  
ψευδαργύρου

## 2.8 Προσρόφηση

Όταν τα μόρια μιας ρευστής φάσης (υγρής ή αέριας δηλαδή), έρθουν σε επαφή με στερεές επιφάνειες, υφίστανται αλληλεπίδραση με αυτές που έχει σαν αποτέλεσμα την συγκράτηση (ενίοτε πολύ ισχυρή) μορίων ή ιόντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του στερεού. Το φαινόμενο αυτό λέγεται προσρόφηση .

Η προσρόφηση είναι συνήθως φαινόμενο εκλεκτικό, κάτι που σημαίνει πως οι στερεές επιφάνειες δείχνουν προτίμηση στην προσρόφηση κάποιων ουσιών (μοριακής, ατομικής ή ιοντικής φύσης) σε σχέση με κάποιες άλλες. Οφείλεται δε, σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού με τις δομικές μονάδες της στερεής επιφάνειας .

Το γεγονός αυτό, δίνει μια ιδιαίτερη δυναμική στο εν λόγω φαινόμενο για διάφορες εφαρμογές στον τομέα της μηχανικής των διεργασιών διαχωρισμού, στην ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης (π.χ. χρωματογραφία), και στην κατάλυση.

Όσον αφορά τις διάφορες διεργασίες διαχωρισμού, ένα παράδειγμα που βρίσκει εφαρμογή σε παρόμοιες καταστάσεις, είναι η εκλεκτική προσρόφηση κάποιων από τα συστατικά του μίγματος, με αποτέλεσμα να επέλθει διαχωρισμός του μίγματος (τεχνική φυσικού διαχωρισμού μέσω ρόφησης).

Ένα μίγμα αερίων με διαφορετική τάση ρόφησης των συστατικών του από ένα στερεό προσροφητή, αποτελεί την βάση της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας. Κατά την κατάλυση τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα μιας καταλυτικής αντίδρασης, ροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στην ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης και τελικά στην αύξηση του ρυθμού της.

Είναι ευνόητο, πως όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού υλικού (προσροφητή), τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ποσότητα της ροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί .

Διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση (physical adsorption) και χημική προσρόφηση (chemical adsorption), ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Στη φυσική προσρόφηση, τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals.

Στη χημική προσρόφηση, οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του στερεού έχουν σχέση με δυνάμεις χημικού δεσμού, υφίστανται δηλαδή συνεισφορά ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Το φαινόμενο της προσρόφησης (χημικής ή φυσικής), συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία) που ονομάζεται θερμότητα προσρόφησης.

Στην φυσική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή ( $< 10 \text{ kcal/mol}$ )\* και σχεδόν ίση με την θερμότητα υγροποίησης της προσροφούμενης ουσίας.

Ως αποτέλεσμα, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με τον σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού (πολυστοιβαδική ρόφηση).

Είναι επίσης σημαντικό να γραφεί πως οποιοδήποτε αέριο, είναι δυνατόν να ροφηθεί με φυσικό τρόπο πάνω σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια, αφού η φυσική ρόφηση είναι μία μη ειδική διεργασία.

Αντίθετα, κατά την χημική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης κυμαίνεται από 10 έως 100 kcal/mol, μπορεί να είναι δηλαδή αρκετά μεγαλύτερη από την θερμότητα που εκλύεται κατά την φυσική ρόφηση.

Η χημική προσρόφηση είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική, κάτι που σημαίνει πως μια ουσία της ρευστής φάσης (αέριας ή υγρής) μπορεί να προσροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Αυτός ο εκλεκτικός χαρακτήρας είναι που καθιστά την χημική ρόφηση ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο, με μία πληθώρα εφαρμογών στις τεχνικές διαχωρισμού, ανάλυσης και στην ετερογενή κατάλυση.

Ένα αποτέλεσμα του εξώθερμου χαρακτήρα της προσρόφησης, είναι το γεγονός του ότι η ποσότητα της ροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, φαινόμενο το οποίο ισχύει και κατ' αντιστροφή.

Η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά σε αυτή της υγροποίησης του ροφούμενου αερίου) ενώ η χημική ρόφηση γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται από 100 έως και 350°C.

Αξίζει να σημειωθεί πως ενώ η φυσική προσρόφηση χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας ενός στερεού προσροφητή, η χημική προσρόφηση χρησιμοποιείται για την μέτρηση μόνο της χημικής επιφάνειας, της επιφάνειας δηλαδή στην οποία το είδος που εξετάζεται έχει την προτίμηση να ροφάται χημικά[10].

Μερικά πορώδη υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας που χρησιμοποιούνται συχνά ως προσροφητές δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Στερεό (προσροφητής)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
Ενεργοί άνθρακες	500-2000	0,6-0,8	10-20
SiO <sub>2</sub> (silica gel)	200-600	0,4	15-100
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200-500	0,2-0,7	30-150
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150-200	0,4-0,5	~100

**Πίνακας 2.3 :**Στερεά είδη προσροφητών

Όταν μία προσροφούμενη ουσία μιας ρευστής φάσης έλθει σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, επέρχεται μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία βάση της οποίας μπορεί να ποσοτικοποιηθεί το φαινόμενο της ρόφησης, και η θερμοδυναμική ισορροπία να εκφραστεί μέσω των 'ισοθέρμων' καμπυλών.

Ισόθερμη ονομάζεται η καμπύλη η οποία υπό σταθερή θερμοκρασία συσχετίζει την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην ρευστή φάση, με την συγκέντρωσή της πάνω στην επιφάνεια του στερεού (προσροφημένη ουσία) σε κατάσταση ισορροπίας [10].

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης πιο σημαντικές από τις οποίες είναι :

- Η γραμμική ισόθερμη
- Η ισόθερμη Freundlich
- Η ισόθερμη Langmuir

### Γραμμική ισόθερμη

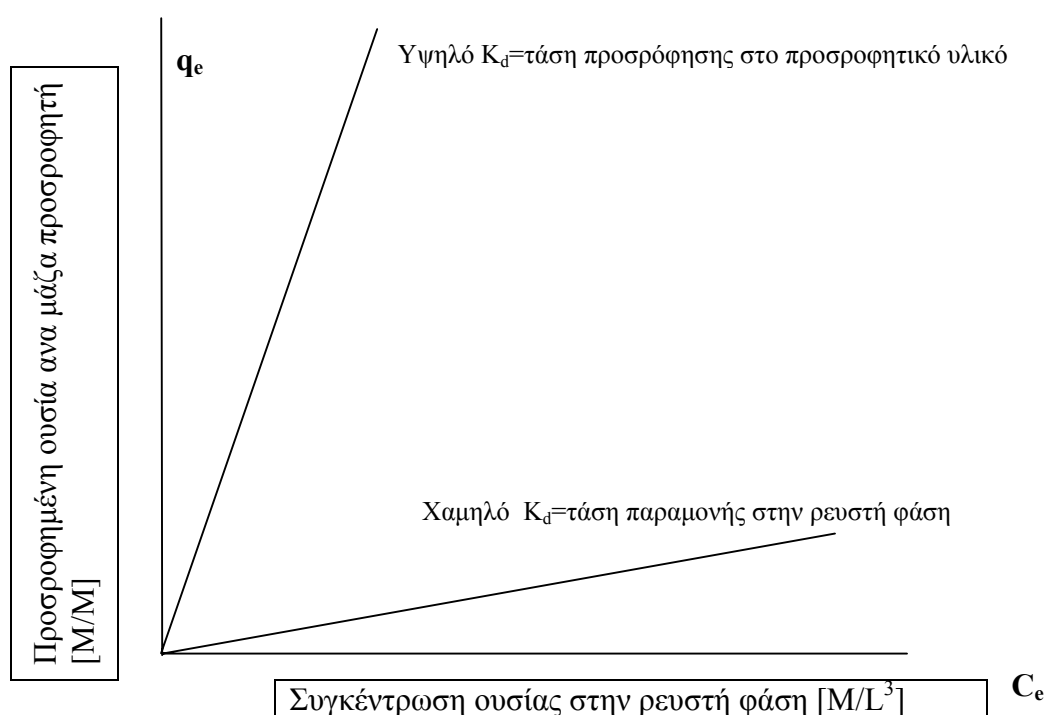
Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η ακόλουθη:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (\text{Σχέση 2.1})$$

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

$K_d$ =ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [M/L<sup>3</sup>]

$C_e$ =η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L<sup>3</sup>]



**Σχήμα 2.1:** Φυσική σημασία συντελεστή προσρόφησης

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$ , αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης.

Γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση, υποδηλώνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή  $K_d$ .

Αντίθετα μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης, αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή  $K_d$ , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στην ρευστή φάση (αέρια ή υγρή).

Ο συντελεστής  $K_d$ , μπορεί να υπολογιστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές, ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα  $K_{OC}$  [L<sup>3</sup>/M].

$$K_d = K_{OC} \cdot f_{OC} \quad (\text{Σχέση 2.2})$$

Όπου  $f_{OC}$ =η περιεκτικότητα προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα (%κ.β.)

$K_{OC}$ =ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L<sup>3</sup>/M] [11]

## Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος αφού είναι δυνατόν να ισχύει και σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας.[17]

Παρουσιάζει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Σχέση 2.3})$$

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

$K$ =ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich [(M/M)(M/L<sup>3</sup>)<sup>-1/n</sup>]

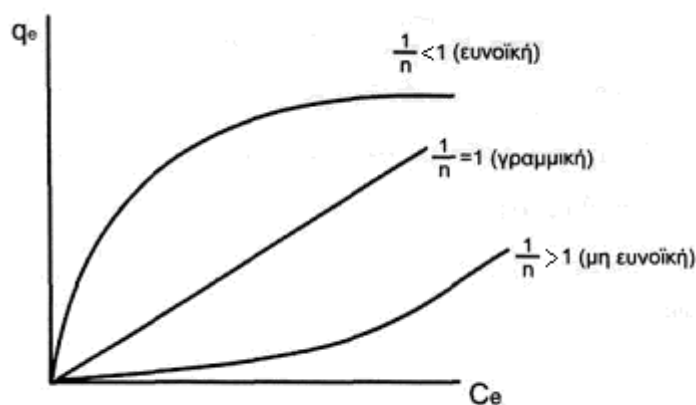
Σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.

$C_e$ =η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L<sup>3</sup>]

$1/n$ =η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης )

Με βάση την τιμή του  $1/n$  ,διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης :

- Αν  $1/n \rightarrow 0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν  $1/n=1$ , η ισόθερμη είναι γραμμική ( $K=K_d$ )
- Αν  $1/n < 1$ , η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν  $1/n > 1$ , η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

### **Σχήμα 2.2 :**Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης  $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$  , η οποία δίνει :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Σχέση 2.4})$$

Οι όροι  $K$  και  $1/n$  μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση. [11]

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικής περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών.[17]

### Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir είναι η πιο κοινή από όλες τις ισόθερμες που χρησιμοποιούν δύο παραμέτρους και έχει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Σχέση 2.5})$$

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

$C_e$  = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L<sup>3</sup>]

$Q$  = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [M/M]

$b$  = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [L<sup>3</sup>/M]

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \text{ η οποία δίνει :}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (\text{Σχέση 2.6})$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων  $b$  και  $Q$ , επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος  $1/Q$ , είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει ενώ ο όρος  $1/b \cdot Q$ , είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα  $yy'$ .

Στην ισόθερμη Langmuir, λαμβάνεται υπ όψιν ότι

-Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του [11].

-Στην κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφανείας).

-Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια

-Η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού θεωρείται ομογενής [17]

Ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού  $q_e$ , σύμφωνα με την εξίσωση van't Hoff :

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Σχέση 2.7})$$

Όπου  $T$  = Θερμοκρασία σε K

$\Delta H^\circ$  = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol.

$R$  = Παγκόσμια σταθερά αερίων.[17]

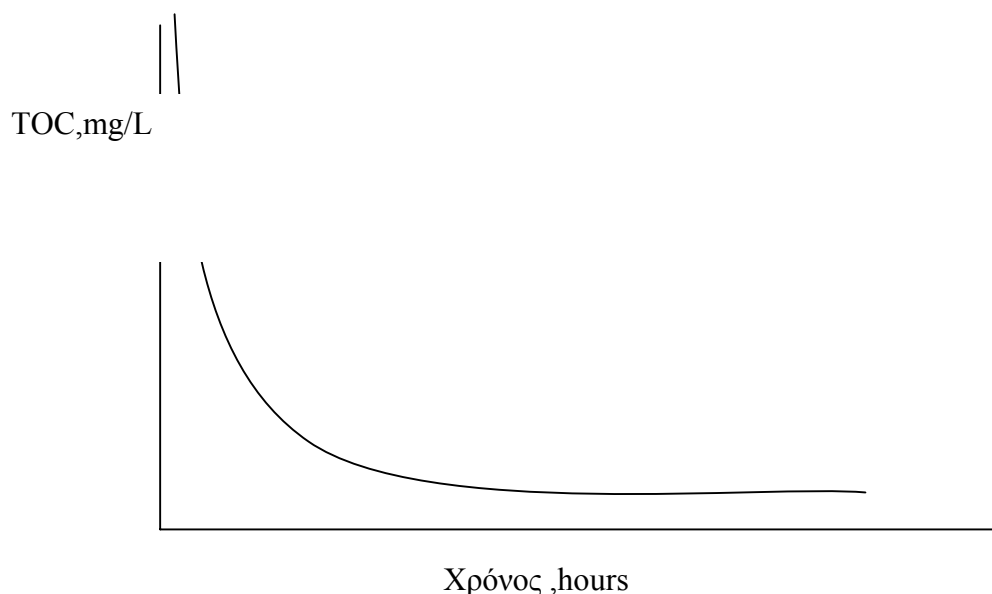
### Κινητική της προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνονται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα.

Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Η αργή κινητική, είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα .

Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του άνθρακα και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του άνθρακα, το μέγεθος των πόρων του άνθρακα, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται (Στην περίπτωση μας αρσενικό και χουμικό οξύ).

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει μία κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωρεί αργά.[17](Σχήμα 2.3)



**χήμα 2.3:** Κινητική της προσρόφησης από πόσιμο νερό σε σύστημα διαλείποντος έργου(batch)

Σ



## 2.9 Προσροφητέες ουσίες

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα μελετηθούν οι προσροφητικές ικανότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα, χρησιμοποιώντας διαλύματα χουμικού οξέος και αρσενικού ως προσροφήματα.

### *Αρσενικό*

Το Αρσενικό είναι ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο. Υπάρχει στη φύση και ελεύθερο και ενωμένο σε πολλά ορυκτά.

Συνήθως συνοδεύει τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου.

Η τοξικότητα του αρσενικού είναι γνωστή και από τις δύο οξειδωτικές του βαθμίδες. Το αρσενικό χρησιμοποιείται κυρίως για γεωργικά χημικά σε ποσοστό 80 %, στην παραγωγή υάλου και κεραμικών σε ποσοστό 10 % και σε ποσοστό 10 % για διάφορες χημικές ενώσεις.

Οι φυσικές πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον είναι οι ηφαιστειογενείς δράσεις και η σήψη της φυτικής ύλης.

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση του κάρβουνου και πετρελαίου, η χρήση γεωργικών φαρμάκων, η κατεργασία θειούχων ορυκτών κ.α.

Οι γεωργικές χημικές ενώσεις του αρσενικού είναι ανόργανες και οργανικές και απορροφούνται από το έδαφος ή μεταφέρονται στους ποταμούς, λίμνες και θάλασσες με τη βοήθεια της βροχής.

Η φύση της εφαρμογής του είναι αυτή καθεαυτή, η πηγή και η αιτία μόλυνσεων των υπογείων νερών και υδροφορέων.

Κατά το παρελθόν, έχουν καταγραφεί περιστατικά μαζικής επιδημίας που οφειλόταν σε μόλυνση των υπογείων νερών από αρσενικό όπως στο Μπαγκλαντές καθώς και σε κοντινές χώρες.

Διεισδύοντας στην τροφική αλυσίδα, το αρσενικό μεταβολίζεται σε μία λιγότερο τοξική αλλά εξίσου επικίνδυνη μορφή, μέσω της διαδικασίας της μεθυλίωσης.

Μεθυλίωση είναι η διαδικασία κατά την οποία γίνεται αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου ή διαφορετικού ατόμου, από ένα γκρουπ υδροφοβικών υδρογονανθράκων ( $\text{CH}_3$ ).

Η διαδικασία της μεθυλίωσης συναντάται στην μορφοποίηση των χαρακτηριστικών κάποιων βαρέων μετάλλων, στην παραγωγή πρωτεϊνών και στον μεταβολισμό του RNA.

Όπως και το Αρσενικό, έτσι και οι ενώσεις του είναι ισχυρά τοξικές.

Συσσωρεύεται κυρίως στο συκώτι, στα νεφρά και τους πνεύμονες, και η τοξική του συμπεριφορά μοιάζει με εκείνη των Hg, Cd, Pb, κατά την οποία εμποδίζεται η δράση των ενζύμων. Αναφέρεται επίσης ότι η εισπνοή ενώσεων του αρσενικού προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα.

Η θανατηφόρα δόση του αρσενικού κυμαίνεται από 1 – 20 mg/L.

Συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό μεγαλύτερη από 0,20 mg/L (ppm), προκαλεί χρόνιες παθήσεις στον άνθρωπο.

Το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο του αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι τα 10 ppb με βάση τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) και την ΕΟΚ.[14]

Όταν θερμανθεί με ραγδαίο ρυθμό, οξειδώνεται σε τριοξείδιο του αρσενικού. Οι ατμοί από αυτήν την αντίδραση, φέρουν μία χαρακτηριστική μυρωδιά που παραπέμπει σε αυτήν του σκόρδου. Μπορεί να συναντηθεί δε ,σε κίτρινη ή γκρι απόχρωση .

Ειδικά στο νερό, το αρσενικό απαντάται συνηθέστερα με την μορφή οξέος  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  .

Ως πολική ένωση δεν αναμένεται να προσροφάται σε μεγάλο βαθμό από τον παραγόμενο ενεργό άνθρακα, αφού ο τελευταίος είναι μη πολικός, ιδιότητα που πρέπει να συμπεριλάβουμε υπ όψιν κατά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

Ο προσδιορισμός του αρσενικού γίνεται με Φασματοφωτομετρία απορρόφησης και με Ατομική Απορρόφηση .

Κατά τη εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας, το Αρσενικό μετρήθηκε με φασματοφωτομετρία απορρόφησης.[16][14]

Συμβολισμός	As
Ατομικό βάρος	74,92 g/mole
Μορφή	Στερεό
Πυκνότητα	5,727 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	817 °C
Σημείο βρασμού	614 °C

**Πίνακας 2.4:**Ιδιότητες Αρσενικού

Συμβολισμός	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
Ατομικό βάρος	141,9 g/mole
Μορφή	Στερεό
Πυκνότητα	2 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	35,5 °C
Σημείο βρασμού	160 °C

**Πίνακας 2.5:**Ιδιότητες Αρσενικού οξέος

## Χουμικό οξύ

Ένα από τα σημαντικότερα συστατικά χουμικών ουσιών .

Οι χουμικές ουσίες ή χούμος, είναι οργανικά κλάσματα σκούρου καφέ χρώματος, τα οποία αποτελούν πρωτογενή πηγή παραγωγής καυσίμων από υδρογονάνθρακες σχηματισμένους από νεκρά φυτά και ζώα (*fossil fuels*).

Επίσης χουμικές ουσίες μπορούν να εντοπιστούν στην λάσπη, στο κάρβουνο καθώς και στο ωκεάνιο νερό.

Ο όρος χουμικές ουσίες χρησιμοποιείται ώστε να διαχωριστεί η φυσική εμφάνιση του υλικού (χούμος), από την χημική του, το χουμικό οξύ.

Οι χουμικές ουσίες παράγονται κατά την βιολογική αποδόμηση βιομορίων (λιπιδίων, πρωτεϊνών, υδρογοναθράκων, λιγνίνης και κυτταρίνης ), τα οποία διασκορπούνται στο περιβάλλον μετά τον θάνατο ζωντανών οργανισμών (φυτών και ζώων).

Μια σύγχρονη επιστημονική περιγραφή θεωρεί τα χουμικά υλικά σαν μια υπερμοριακή δομή αποτελούμενη από μικρά βιο-οργανικά μόρια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals.

Τέτοια βιοοργανικά μόρια, είναι τα αμινοξέα, οι πρωτεΐνες, τα λιπαρά οξέα, κ.α.

Η παρουσία χουμικού οξέος(το οποίο συναντάται σε μια πληθώρα μορφών) σε νερό το οποίο προορίζεται για πόση ή για βιομηχανική χρήση, μπορεί να έχει φανερό αντίκτυπο στην επεξεργασία του νερού και στην επιτυχία χημικών μεθόδων απολύμανσης.

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του χουμικού οξέος είναι η ικανότητά του να δρα ως διαλύτης σε υδροφοβικά υλικά. Η μεταφορά των πλουμίων ενισχύεται κατά την διαρροή τους στο έδαφος, παρουσία χουμικού οξέος,

Αξίζει να σημειωθεί δε, πως η δράση του χουμικού οξέος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το pH του εδάφους, τη θερμοκρασία και την εμφάνιση διαλυμένων αλάτων.

Μείωση του pH του εδάφους, συντελεί στην αύξηση της διαλυτότητας του χουμικού οξέος ενώ αύξηση στην θερμοκρασία και στην συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων επίσης ευνοεί την αύξηση της διαλυτότητας του χουμικού οξέος.

Η ακριβής μέτρηση χουμικών μορίων στο φυσικό περιβάλλον, είναι δύσκολο να επιτευχθεί αφού πολλά διαφορετικά χουμικά μόρια ανακατεμένα μεταξύ τους εμπεριέχονται σε αυτό.

Για αυτόν τον λόγο, οι συγκεντρώσεις χουμικών οξέων μπορούν να εκτιμηθούν μετρώντας την συγκέντρωση οργανικού κλάσματος (TOC\*).[14]

\*TOC:Total Organic Carbon ή Συνολικός Οργανικός Άνθρακας

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **3.1 Υλικά**

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα, είναι φλοιός ρυζιού (rice husk), καθώς και ένα παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου(sugarcane bagasse).

Και τα δύο υλικά, προέρχονται από την Ινδία και πιο συγκεκριμένα ο φλοιός ρυζιού από τους μύλους ρυζιού 'Janta' στην περιοχή Γκουρντασπούρ (Gurdaspur), ενώ το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου από τους μύλους ζάχαρης 'Ajnala Cooperative' στην περιοχή Άμριτσαρ (Amritsar).

#### **3.2 Πειραματικός εξοπλισμός**

Ο βασικός πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας απαρτίζεται από τις ακόλουθες συσκευές:

- Ειδικός κυλινδρόμυλος, στον οποίο κονιορτοποιείται το αρχικό υλικό στο προαπαιτούμενο μέγεθος.
- Μαγνητικός αναδευτήρας με δυνατότητα θέρμανσης, στον οποίο επιτελείται η δημιουργία της χημικής πάστας.
- Ο φούρνος στον οποίο λαμβάνει χώρα η καύση της χημικής πάστας  
(**Εικόνα 9**)
- Φούρνος για την μέτρηση της υγρασίας των διαφόρων δειγμάτων κατά την διάρκεια των πειραμάτων
- Συσκευή ατομικής απορρόφησης AAS 6 VARIO, στην οποία μετράται η συγκέντρωση του ψευδαργύρου κατά την εκτέλεση των leaching tests  
(**Εικόνα 13**)
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας, στο οποίο πραγματοποιείται η μέτρηση του αρσενικού καθώς και του χουμικού οξέος.  
(**Εικόνα 15**)

### 3.3 Πειραματική διαδικασία

#### 3.3.1 Φυσικές ιδιότητες πρώτων υλών

##### 3.3.1.1 Προσδιορισμός περιεχόμενης υγρασίας

Η περιεχόμενη υγρασία ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας του νερού που περιέχεται σε οποιοδήποτε στέρεο ή αέριο υλικό, προς το ολικό βάρος του υλικού εκφρασμένο επί τοις εκατό.

Για να υπολογιστεί η περιεχόμενη υγρασία των υλικών, rice husk και sugarcane bagasse, βασιστήκαμε στην μέθοδο ASTM D2216-98 [2].

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο, μια ορισμένη ποσότητα από το κάθε υλικό, αφού ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας, τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο ξήρανσης στην θερμοκρασία των 110°C για 6 περίπου ώρες, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ξήρανσή του.

Μετά και την ξήρανση το κάθε δείγμα φυλάχθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας με σκοπό την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του με αυτήν της ατμόσφαιρας.

Κατόπιν το κάθε δείγμα ξαναζυγίστηκε στον ζυγό ακριβείας και η απώλεια μάζας του, προς την ολική αρχική μάζα του υλικού, εκφράζει την περιεχόμενη υγρασία του κάθε υλικού επί τοις εκατό.

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{W-B}{W} \times 100$$

Όπου W=το αρχικό βάρος του δείγματος σε g  
B=το τελικό βάρος του δείγματος σε g

### 3.3.1.2 Προσδιορισμός περιεχόμενης τέφρας

Για να υπολογιστεί η περιεχόμενη τέφρα των υλικών, rice husk και sugarcane bagasse, βασιστήκαμε στην μέθοδο ASTM E830 [3].

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο, μια ορισμένη ποσότητα από το κάθε υλικό, αφού ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας, τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο, σε θερμοκρασία  $575 \pm 25$  °C για 1 ώρα.

Μετά την καύση το κάθε δείγμα μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, με σκοπό την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του χωνευτηρίου\* με αυτήν της ατμόσφαιρας.

Κατόπιν το κάθε δείγμα ξαναζυγίστηκε στον ζυγό ακριβείας, και η περιεχόμενη τέφρα του κάθε δείγματος ,δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Τέφρα \%} = \left[ \frac{F - G}{W - G} \right] \times 100$$

Όπου W=το αρχικό βάρος του δείγματος και το βάρος χωνευτηρίου σε g

G= βάρος χωνευτηρίου σε g

F=βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

\*χωνευτήριο=ειδικό πυρίμαχο σκεύος, ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες

### 3.3.1.3 Πτητικό κλάσμα στερεών

Το πτητικό κλάσμα στερεών αποτελεί τα στερεά επί ξηρού δείγματος, τα οποία αεριοποιούνται όταν αυτό εκτεθεί σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C και τελικά έχουμε απώλεια μάζας του δείγματος.

Αυτή η απώλεια μάζας, προς την συνολική αρχική μάζα εκφράζει το πτητικό κλάσμα στερεών.

Για να υπολογιστεί το πτητικό κλάσμα στερεών των υλικών, rice husk και sugarcane bagasse, βασιστήκαμε στην μέθοδο ASTM E897 [3].

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, 1 g καλά ξηραμένου δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένο χωνευτήριο, του οποίου το στόμιο διαθέτει καπάκι ώστε κατά την διάρκεια της εισαγωγής του χωνευτηρίου στον φούρνο, το χωνευτήριο να είναι κλειστό.

Εν συνεχεία το χωνευτήριο τοποθετείται σε ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία 950±50 °C για 7min, και ακολούθως αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας.

Το πτητικό κλάσμα στερεών δίνεται από την σχέση :

$$\text{Πτητικό κλάσμα στερεών επί ξηρού}\% = \left[ \frac{A - B}{A} \right]$$

Όπου A=το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

B=το τελικό βάρος του δείγματος σε g

#### **3.3.1.4 Χημική σύσταση τέφρας αρχικών υλικών**

Η εύρεση της χημικής σύστασης της τέφρας των rice husk και sugarcane bagasse, πραγματοποιήθηκε στο πολυτεχνείο της Σεβίλλης .

#### **3.3.1.5 Θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση (TGA)**

Για το κάθε είδος υλικού (indian rice husk και sugarcane bagasse) πραγματοποιήθηκε τεστ θερμο-βαρυτομετρικής ανάλυσης .

Κατά την διαδικασία της θερμο-βαρυτομετρικής ανάλυσης, προσδιορίζονται οι αλλαγές στο βάρος του εξεταζόμενου δείγματος σε σχέση με την αλλαγή της θερμοκρασίας.

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην εξαιρετικά ακριβή μέτρηση τριών παραμέτρων: του βάρους, της θερμοκρασίας, και της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Η θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση, χρησιμοποιείται ευρέως στην έρευνα, ώστε να προσδιορίζονται χαρακτηριστικά διάφορων υλικών (π.χ. πολυμερή), όπως ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών αποδόμησης, το επίπεδο των ανόργανων ή οργανικών στοιχείων σε ένα υλικό, το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας και διάφορα άλλα στοιχεία.[14]

Η θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση (TGA), πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο της Σεβίλλης.



### 3.3.2 Δημιουργία ενεργού άνθρακα

Ενεργοί άνθρακες μπορούν να παραχθούν είτε μέσω φυσικής ενεργοποίησης του αρχικού υλικού, είτε μέσω χημικής ενεργοποίησης του ή ακόμα και με συνδυασμό των δύο προηγούμενων μεθόδων.

Συγκριτικά πλεονεκτήματα της χημικής ενεργοποίησης έναντι της φυσικής ενεργοποίησης είναι ότι στην χημική ενεργοποίηση απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία ενεργοποίησης, μικρότερος χρόνος για την ενεργοποίηση και ότι το κλάσμα του τελικού υλικού προς το αρχικό είναι μεγαλύτερο [4].

Διάφορες αναλογίες ποσοτήτων αρχικού υλικού προς τις ποσότητες χημικών ενώσεων εξετάζονται για την εξαγωγή συμπερασμάτων, όπως επίσης και διάφορες χημικές ενώσεις, ποικίλοι χρόνοι ενεργοποίησης και διαφορετικές θερμοκρασίες ενεργοποίησης.

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας, είναι η εύρεση και εφαρμογή του βέλτιστου συνδυασμού των παραπάνω παραμέτρων.

Στην παρούσα εργασία, χώρα λαμβάνει ενεργοποίηση ενός σταδίου, των αρχικών υλικών rice husk και sugarcane bagasse με  $\text{ZnCl}_2$ .

Η διαδικασία που θα ακολουθείται, βασίζεται στην μέθοδο που εφαρμόστηκε και από τους Molina-Sabio M., και Rodriguez-Reinoso F [5,6].

Με την έννοια ‘ενεργοποίηση ενός σταδίου’ εννοούμε την αεριοποίηση της χημικής πάστας σε περιβάλλον διοξειδίου του άνθρακα, αφού προηγουμένως έχει προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου.

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας το τελικό υλικό με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (μέθοδος μέτρησης BET), θα υποστεί μία σειρά μετρήσεων και αναλύσεων ως προς την χημική σύσταση, το πορώδες, το pH, τον όγκο των μικροπόρων, την περιεχόμενη στάχτη καθώς και την δυνατότητα κατακράτησης του  $\text{ZnCl}_2$ .

### *Προεπεξεργασία*

Κατά το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, λαμβάνει χώρα η προετοιμασία των αρχικών υλικών, του φλοιού του ρυζιού και του παραπροϊόντος του ζαχαροκάλαμου.

Η πρωτογενής μορφή του φλοιού του ρυζιού καθώς και του παραπροϊόντος του ζαχαροκάλαμου, φαίνεται στην **εικόνα 1** και **εικόνα 2** αντίστοιχα.

Ο φλοιός του ρυζιού, υπέστη προσεκτική πλύση με νερό ώστε να απομακρυνθούν προσμείξεις διαφόρων υλικών και σκόνη, ενώ αντιθέτως το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου δεν πέρασε από πλύση ώστε να αποφευχθεί η απομάκρυνση της περιεχόμενης ανόργανης στάχτης του στην οποία εστιάζονται αρκετές προσροφητικές ιδιότητες.

Κατόπιν, το κάθε υλικό τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης, στην θερμοκρασία των 110°C για 6 περίπου ώρες, ώστε να επιτύχουμε την πλήρη ξήρανσή του.

Μετά και την ολοκλήρωση της ξήρανσης, το κάθε υλικό συλλέγεται σε πλαστικές σακούλες με σκοπό τη φύλαξη και μετέπειτα χρήση του.

Η τελική διεργασία που υφίσταται το κάθε υλικό στην πρωτογενή του μορφή είναι ο τεμαχισμός του.

Ο τεμαχισμός πραγματοποιείται σε ειδικό κυλινδρόμυλο, ο οποίος έχει την δυνατότητα μέσω ειδικού κόσκινου να εξάγει τους κόκκους του αρχικού υλικού στο μέγεθος που εμείς έχουμε επιλέξει, κονιορτοποιώντας το.

Το μέγεθος του κόκκου που επιλέχθηκε για το κάθε υλικό είναι 500  $\mu\text{m}$ , ήτοι 0,5 mm.

Η τελική μορφή του rice husk καθώς και του sugarcane bagasse, φαίνεται στην **Εικόνα 8**.

Έχουμε μετατρέψει πλέον τα υλικά, σε μορφή τέτοια η οποία να επιτρέπει την εξέταση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κάθε υλικού.



**Εικόνα 8:** Πρωτογενές υλικό μετά την άλεση

### *Χημική ενεργοποίηση υλικού*

Κατά το δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, λαμβάνει χώρα η χημική ενεργοποίηση του υλικού με χλωριούχο ψευδάργυρο ( $\text{ZnCl}_2$ ).

Τα δύο αρχικά υλικά (φλοιός του ρυζιού και παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου), έχουν αρχικά κονιορτοποιηθεί σε ειδικό μύλο αλέσεως, ώστε το μέγεθος των σωματιδίων τους να κυμαίνεται περίπου στα 500  $\mu\text{m}$ .

Σειρά έχει η δημιουργία της χημικής πάστας για το κάθε υλικό ξεχωριστά, από την οποία και θα προέλθει ο ενεργός μας άνθρακας.

Για την δημιουργία της πάστας με περιεχόμενο το **rice husk** (φλοιός ρυζιού), δουλεύουμε ως εξής :

-ζυγίζουμε 3gr από το αρχικό μας υλικό (rice husk)

-ζυγίζουμε 3gr από την χημική ουσία χλωριούχο ψευδάργυρο σε στέρεη μορφή ( $\text{ZnCl}_2$ )

Ο χλωριούχος ψευδάργυρος που χρησιμοποιείται για τα πειράματα είναι της εταιρείας *Fluca*.

Επιλέγουμε τον λόγο του στερεού υλικού (3gr rice husk και 3gr  $\text{ZnCl}_2$ ) προς το απιονισμένο νερό ίσο με 1/10.

Εισάγουμε τα παραπάνω σε κυλινδρική ογκομετρική φιάλη των 250ml, αναμιγνύοντας με 60 ml απιονισμένου νερού (αφού ο λόγος του στερεού υλικού προς το απιονισμένο νερό είναι ίσος με 1/10), και τοποθετούμε την ογκομετρική μας φιάλη πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα με δυνατότητα θέρμανσης.

Τοποθετούμε ειδικό μεταλλικό κύλινδρο επικαλυμμένο με ανθεκτικό πλαστικό περίβλημα μήκους περίπου 3 cm στην ογκομετρική φιάλη, για την ανάδευση του μίγματος.

Για την ανάδευση του μίγματός επιλέγουμε τις 200 στροφές ανά λεπτό (200rpm), σε θερμοκρασία 170°C.

Η ανάδευση επιτελείται για τόσο χρονικό διάστημα, όσο απαιτείται για την εξάτμιση και απορρόφηση (από το στέρεο υλικό) του κύριου όγκου του υγρού κλάσματος του μίγματος.

Μόλις δηλαδή η πάστα περιέλθει σε μία ημι-στερεή μορφή, σταματάμε την ανάδευση και είμαστε έτοιμοι για το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας.

Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη ανάδευση του μίγματος και την δημιουργία μιας καλής πάστας είναι περίπου 90 με 120 λεπτά.

Για την εύρεση της υγρασίας της πάστας που έχουμε δημιουργήσει, ζυγίζουμε μία ποσότητα περίπου 5 gr, από την παραγόμενη πάστα, και εισάγουμε την ποσότητα αυτή σε φούρνο ξήρανσης, στην θερμοκρασία των 110°C για 24 περίπου ώρες.

Η απώλεια βάρους που παρατηρείται, προς την αρχική ποσότητα της πάστας εκφράζει την περιεχόμενη υγρασία της πάστας επι τοις εκατό.

Η υγρασία της πάστας με περιεχόμενο το rice husk, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 68-73%.

Για την δημιουργία της πάστας με περιεχόμενο το **sugarcane bagasse** (παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου), τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ίδια με αυτά που επιτελούνται για την δημιουργία της πάστας με περιεχόμενο το rice husk με μια μικρή διαφοροποίηση. Το αρχικό μας υλικό θα είναι όχι 3gr sugarcane bagasse, αλλά 4gr. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του όγκου του απιονισμένου νερού που θα εισάγουμε στην ογκομετρική φιάλη των 250ml, ο οποίος τώρα θα είναι 70 ml, με βάση τον λόγο στερεού υλικού προς απιονισμένου νερού (1/10).

Αξίζει επίσης να σημειωθεί, πως η υγρασία της πάστας με περιεχόμενο το sugarcane bagasse, παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με την υγρασία της πάστας με περιεχόμενο το rice husk · κυμαίνεται δε μεταξύ των τιμών 78-85%.

### *Καύση της παραγόμενης πάστας*

Μετά την δημιουργία της πάστας, είμαστε έτοιμοι για το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, που είναι η καύση της σε συνθήκες πυρόλυσης (αναερόβιες συνθήκες)

Η καύση λαμβάνει χώρα στον φούρνο της **εικόνας 9**, ο οποίος μπορεί να αναπτύσσει θερμοκρασίες μέχρι και 800°C.

Μια συγκεκριμένη ποσότητα από την παραγόμενη πάστα, ίση με 9,4gr τοποθετείται προσεκτικά μέσα στον ειδικό αντιδραστήρα, κυλινδρικής μορφής, με διαστάσεις 4,8cm μήκος και 3cm εσωτερική διάμετρο.

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του φούρνου.

Αφού ο αντιδραστήρας συναρμολογηθεί από τα επιμέρους κομμάτια που τον απαρτίζουν (άνωθεν κύριο τμήμα, κάτωθεν κύριο τμήμα, στόμιο εξαγωγής καυσαερίων, βαλβίδα εισαγωγής αερίων), τοποθετείται στην βάση στήριξης του πάνω από τον φούρνο.

Στο ίδιο χρονικό διάστημα προετοιμάζουμε τον φούρνο ώστε να φτάσει στην απαιτούμενη θερμοκρασία η οποία είναι 730°C.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με ειδικό θερμοστοιχείο το οποίο συνδέεται με ηλεκτρονικό ψηφιακό πίνακα και μπορεί να μας δίνει τιμές ανά πάσα χρονική στιγμή. Είναι σημαντικό δε, το θερμοστοιχείο να βρίσκεται στο ίδιο ύψος με το ύψος στο οποίο τοποθετείται η πάστα μέσα στον κυλινδρικό αντιδραστήρα, ώστε η θερμοκρασία που αναγράφεται στο ψηφιακό πίνακα του θερμοστοιχείου να ανταποκρίνεται στην θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην πάστα μέσα στον αντιδραστήρα.

Με το που επιτευχθεί η σύνδεση του αντιδραστήρα στην βάση στήριξης του φούρνου, πραγματοποιούνται και οι παράπλευρες συνδέσεις του κυρίως αντιδραστήρα, με τις φιάλες αερίου αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα μέσω μεταλλικών σωληνών οι οποίες επικαλύπτονται με ειδικό αντιπυρικό πλέγμα και απολήγουν στην βαλβίδα εισαγωγής αερίων, η οποία βρίσκεται στο άνωθεν κύριο τμήμα του αντιδραστήρα.

Κατά τα πρώτα 2 λεπτά που ακολουθούν της σύνδεσης του αντιδραστήρα στην βάση στήριξης του, εισάγουμε αέριο άζωτο με ρυθμό 4lt/min.

Η παραπάνω διαδικασία επιτελείται με σκοπό την «παραγκώνιση» του αέρα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα, αφού το αέριο άζωτο ως ειδικώς

βαρύτερο, παραγκωνίζει την εναπομένουσα ποσότητα του αέρα μέσα στον αντιδραστήρα, η οποία διαφεύγει από το στόμιο εξαγωγής καυσαερίων.

Με την πάροδο των δύο λεπτών, διακόπτεται η παροχή αερίου αζώτου στον αντιδραστήρα και χώρα λαμβάνει η εισαγωγή διοξειδίου του άνθρακα με ρυθμό 5 lt/min, με σκοπό την αεριοποίηση της πάστας.

Μόλις ο φούρνος φτάσει στην απαιτούμενη θερμοκρασία, πραγματοποιείται η ανύψωσή του μέσω ειδικής τροχαλίας .

Ο αντιδραστήρας πλέον βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, διαμέσου του στομίου της κορυφής του, όπου και θα παραμείνει για 30 λεπτά .

Όταν ο απαιτούμενος χρόνος για την ενεργοποίηση της πάστας εξαντληθεί, ο φούρνος απενεργοποιείται, η παροχή του διοξειδίου του άνθρακα διακόπτεται και μέσω της ειδικής τροχαλίας ο φούρνος επιστρέφει στην αρχική του θέση, αφήνοντας τον πυρωμένο αντιδραστήρα εκτός του εσωτερικού του με σκοπό την γρηγορότερη ψύξη του αντιδραστήρα.

Κατά το χρονικό διάστημα της ψύξης του αντιδραστήρα, αέριο άζωτο εισάγεται μέχρι την στιγμή που ο αντιδραστήρας φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Το τελικό υλικό είναι πια έτοιμο, να υποστεί μία σειρά μετρήσεων και αναλύσεων ως προς την ειδική επιφάνεια (μέθοδος BET), το πορώδες, το pH, τον όγκο των μικροπόρων, την περιεχόμενη στάχτη καθώς και την δυνατότητα κατακράτησης του σε ψευδάργυρο (Zn).



**Εικόνα 9:** Ο φούρνος στον οποίο λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση της παραγόμενης πάστας



**Εικόνα 10:** Στην εικόνα φαίνεται η άνοψη του φούρνου, με τον κυλινδρικό αντιδραστήρα να διακρίνεται μετά την είσοδό του στον εσωχώρο του φούρνου

### 3.3.3 Δυνατότητα κατακράτησης Zn και ανάκτηση του(leaching tests)

Για κάθε ένα από τα δύο είδη ενεργού άνθρακα με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ακολουθείται η ακόλουθη διαδικασία, η οποία είναι γνωστή και ως "leaching test" με σκοπό την έκπλυση και ανάκτηση του ψευδαργύρου.

Δύο είδη εκπλύσεων πραγματοποιούνται και είναι η έκπλυση με απιονισμένο νερό και η έκπλυση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1N HCl

#### *Έκπλυση με απιονισμένο νερό*

Αρχικά 2g ενεργού άνθρακα και 20 ml απιονισμένου νερού, εισάγονται σε κωνική ογκομετρική φιάλη η οποία τοποθετείται σε μια τράπεζα ανακίνησης, στις 150 rpm για 24 ώρες.

Με την πάροδο των 24 ωρών, το δείγμα διηθείται μέσα από φίλτρο των 5μm.

Το τελικό δείγμα τοποθετείται σε αποστειρωμένους συλλέκτες δειγμάτων στους οποίους προστίθεται νιτρικό οξύ σε αναλογία 1-2% επι του συνολικού όγκου του δείγματος.

Η προσθήκη νιτρικού οξέος, γίνεται με σκοπό τη διατήρηση των δειγμάτων για την περαιτέρω ανάλυσή τους στη συνέχεια του πειράματος.

Τελικώς, το κάθε δείγμα φυλάσσεται στο ψυγείο σε θερμοκρασίες 1-4 °C.

Ο ενεργός άνθρακας μετά την πρώτη έκπλυση του, ξανασυλλέγεται από τα τοιχώματα του δοχείου διήθησης μέσω έκπλυσης με 20 ml απιονισμένου νερού.

Το νέο δείγμα μετά την έκπλυση του, τοποθετείται ομοίως όπως αναφέρεται παραπάνω, στην τράπεζα ανακίνησης στις 150 rpm για 24 ώρες.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για 5 εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα.

Κάθε δείγμα που αντιστοιχεί σε μία έκπλυση, αναλύεται στην συσκευή ατομικής απορρόφησης (AAS 6 VARIO)

#### *Έκπλυση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1N HCl*

Τα βήματα, ο τρόπος έκπλυσης και οι αναλογίες για την έκπλυση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος είναι τα ίδια με αυτά της διαδικασίας έκπλυσης με απιονισμένο νερό.

## Λειτουργία συσκευής

Η συγκεκριμένη συσκευή, παρουσιάζει εξαιρετική ευαισθησία σε μία πληθώρα εξωτερικών παραγόντων, όπως οι επαναλαμβανόμενες αυξομειώσεις στην τάση του ρεύματος η οποία τροφοδοτεί την συσκευή και σε αυξημένες συγκεντρώσεις της ουσίας που θέλουμε να μετρήσουμε.

Το παραπάνω στοιχείο πρέπει να ληφθεί υπ όψιν καθότι η παραμικρή διαφοροποίηση, σε δύο ή τρεις συνεχόμενες μετρήσεις ή η διαφοροποίηση από τα θεωρητικά αναμενόμενα αποτελέσματα, μπορεί να σημαίνει σφάλμα.

Τα προαναφερθέντα πιθανά προβλήματα, μπορούν να αντιμετωπιστούν με σύνδεση της συσκευής με κάποιον ισχυρό σταθεροποιητή τάσης σε περίπτωση που το ηλεκτρικό δίκτυο κρίνεται ανεπαρκές ή ασταθές και με αραίωση του δείγματος αντίστοιχα.

Για κάθε δείγμα που έχει συλλεχθεί, ευλόγως αναμένεται η συγκέντρωση του ψευδαργύρου να είναι διαφορετική.

Έτσι το δείγμα που προήλθε από την πρώτη έκπλυση του ενεργού άνθρακα, θα έχει και την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, το δεύτερο δείγμα την αμέσως μεγαλύτερη και ούτω καθ' εξής.

Οι μετρήσεις έγιναν με την χρήση φλόγας (μέθοδος ενδεδειγμένη για υψηλές συγκεντρώσεις στοιχείων) αφού οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου αναμένεται να είναι αρκετά υψηλές σε κάθε δείγμα που λαμβάνεται από την έκπλυση του τελικού υλικού.

## Διαδικασία

Αφού επιλεγθεί η λάμπα ψευδαργύρου, πραγματοποιείται η βαθμονόμηση της συσκευής ατομικής απορρόφησης.

Η βαθμονόμηση είναι η διαδικασία κατά την οποία τρία ή τέσσερα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις της μετρούμενης ουσίας, δίνουν αντίστοιχες τιμές απορρόφησης, από τις οποίες κατασκευάζεται η *ευθεία βαθμονόμησης*.

Η ευθεία βαθμονόμησης στην τρέχουσα διαδικασία δίνει την απορρόφηση του διαλύματος σε ψευδάργυρο, συναρτήσει της συγκέντρωσής του.

Κατασκευάζουμε διαλύματα ψευδαργύρου (της εταιρείας *Fluca*) σε διάφορες συγκεντρώσεις, το εύρος των οποίων επιλέγεται ώστε να περιέχει την αναμενόμενη συγκέντρωση του μετρούμενου δείγματος σε ψευδάργυρο.

Μετά από αλληπάλληλες μετρήσεις και αραιώσεις του δείγματος που προήλθε από την πρώτη έκπλυση του άνθρακα, προσδιορίστηκε η αναμενόμενη συγκέντρωσή του σε ψευδάργυρο, και κατασκευάστηκαν διαλύματα βαθμονόμησης των 100, 200 και 300 ppm ψευδαργύρου.

Ο τρόπος υπολογισμού της ευθείας βαθμονόμησης φαίνεται στον **Πίνακα 7.2** του παρατήματος.

Η ευθεία που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο, είναι της μορφής  $y=ax+b$ .  
Όπου  $y$  η μετρούμενη απορρόφηση και  $x$  η συγκέντρωση σε ψευδάργυρο.



### 3.4 Πειράματα προσρόφησης

#### 3.4.1 Προσρόφηση Αρσενικού

Η διαδικασία της ποσότητας του αρσενικού που προσροφάται από τον ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού, περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα.

- Δημιουργία διαλύματος με συγκέντρωση 10 ppm σε αρσενικό.
- Εισαγωγή 1800ml, του διαλύματος σε 9 κωνικές φιάλες των 250ml (200 ml σε κάθε κωνική φιάλη)
- Εισαγωγή 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.1, 1.4, 1.8, 2 και 2.2 gr ενεργού άνθρακα (rice husk-ειδικής επιφανείας 750 m<sup>2</sup>/g) σε κάθε κωνική φιάλη αντίστοιχα
- Τοποθέτηση των φιαλών σε τράπεζα ανακίνησης, με ρυθμό ανακίνησης τις 180rpm.
- Παραμονή των δειγμάτων για 3 ημέρες στην τράπεζα ανακίνησης, χρόνος επαρκής ώστε να επέλθει ισορροπία [19]

Με την πάροδο των τεσσάρων ημερών τα δείγματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης με φίλτρα 0,45 μm, ώστε να απομακρυνθεί ο ενεργός άνθρακας, και να λάβει χώρα η προετοιμασία του κάθε δείγματος για την μέθοδο της μέτρησης σε As (Μέθοδος Molybdene Blue)

#### Μέθοδος μέτρησης Αρσενικού (Molybdene Blue)

##### *Αντιδραστήρια*

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (140 ml / 1.000 ml)  
Amm. Molybdate (20 gr / 500 ml)  
Potas. Antim. Tartrate (0,2743 gr / 100 ml)  
Ascorbic acid ( 0,88 gr / 50 ml)

Από τα παραπάνω αντιδραστήρια θα παραχθεί ένα **Mixed Reagent** το οποίο θα αποτελείται από τα αντιδραστήρια στις ακόλουθες ποσότητες.

##### *Mixed Reagent*

**60 ml** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
**18 ml** Amm. Molybdate.  
**36 ml** Ascorbic acid  
**6 ml** tartrate

##### *Κατασκευή δείγματος προς μέτρηση*

**40 ml** sample (αραιωμένο δείγμα, με βαθμό αραιώσης 1/25)  
**4 ml** Mixed reagent.  
One drop (μία σταγόνα) iodate solution (saturated, κορεσμένο) (4,5 gr / 100 ml)  
**1 ml** HCl 1 N (20,75 ml / 250 ml)

Τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για τέσσερις ώρες από την στιγμή σχηματισμού τους μέχρι να αποκτηθεί ένα μπλε χρώμα σε κάθε δείγμα και ακολούθως μετρούνται στο Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας στα 885 nm.

Στο Φασματοφωτόμετρο γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης στα 885nm, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5 cm, η οποία παρουσιάζει καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση μικρών συγκεντρώσεων .

Τα αποτελέσματα των προσροφήσεων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7.6** του παραρτήματος .

Η απορρόφηση που λαμβάνεται από το φασματοφωτόμετρο για κάθε δείγμα, μετατρέπεται σε ισοδύναμη συγκέντρωση αρσενικού με την βοήθεια της ευθείας βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάζεται μετρώντας τις απορροφήσεις δειγμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις As, και χαράσσοντας την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων για την απορρόφηση συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Ο τρόπος υπολογισμού της ευθείας βαθμονόμησης, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 7.5** του παραρτήματος .

Η ευθεία που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο, είναι της μορφής  $y=ax+b$  .

Όπου y η μετρούμενη απορρόφηση και x η συγκέντρωση σε αρσενικό.

Εδώ αξίζει να σημειωθεί πως η ευθεία βαθμονόμησης υπολογίστηκε με αναγωγή στις κανονικές συγκεντρώσεις αρσενικού, αφού τα δείγματα προς μέτρηση είναι αραιωμένα με βαθμό αραιώσης 1/25.

Η αραιώση των δειγμάτων επιτελέστηκε γιατί το φασματοφωτόμετρο παρουσιάζει εξαιρετική ευαισθησία σε μεγάλες συγκεντρώσεις .

### 3.4.2 Προσρόφηση Χουμικού οξέος

Η διαδικασία της ποσότητας του χουμικού οξέος που προσροφάται από τον ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού, περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα.

- Δημιουργία διαλύματος με συγκέντρωση 20 ppm σε χουμικό οξύ
- Εισαγωγή 1800ml, του διαλύματος σε 8 κωνικές φιάλες των 250ml (200 ml σε κάθε κωνική φιάλη)
- Εισαγωγή 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.9, 1.2, και 1.4 gr ενεργού άνθρακα σε κάθε κωνική φιάλη αντίστοιχα
- Τοποθέτηση των φιαλών σε τράπεζα ανακίνησης, με ρυθμό ανακίνησης τις 180rpm.
- Παραμονή των δειγμάτων για 7 ημέρες στην τράπεζα ανακίνησης, χρόνος επαρκής ώστε να επέλθει ισορροπία [19]

Με την πάροδο των επτά ημερών, τα δείγματα διηθούνται ,σε συσκευή διήθησης με φίλτρα 0,45μm, ώστε να συλλεχθεί ο ενεργός άνθρακας ,και να λάβει χώρα η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων

Στο Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας, γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης στο υπεριώδες φάσμα στα 254 nm, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 1 cm.

Τα αποτελέσματα των προσροφήσεων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7.9** του παραρτήματος .

Η απορρόφηση που λαμβάνεται από το φασματοφωτόμετρο για κάθε δείγμα, μετατρέπεται σε ισοδύναμη συγκέντρωση χουμικού οξέος με την βοήθεια της ευθείας βαθμονόμησης η οποία κατασκευάζεται μετρώντας τις απορροφήσεις δειγμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις χουμικού και χαράσσοντας την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων για την απορρόφηση συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Ο τρόπος υπολογισμού της ευθείας βαθμονόμησης, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 7.8** του παραρτήματος .

Η ευθεία που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο, είναι της μορφής  $y=ax+b$ . Όπου y η μετρούμενη απορρόφηση και x η συγκέντρωση σε χουμικό οξύ

### 3.5 Αναλυτικές μέθοδοι

#### 3.5.1 Μέτρηση ειδικής επιφανείας ενεργού άνθρακα

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας γίνεται με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού.

Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια.

Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8 °C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο.

Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφανείας πρέπει να μετρηθεί το απαιτούμενο ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχει κάποια αμφιβολία ως προς το κατά πόσο οι τιμές που μετρούνται με την συγκεκριμένη μέθοδο, ανταποκρίνονται στο πραγματικό εμβαδό της επιφάνειας που μετράται, γεγονός με πολύ μικρή σημασία αφού η μέθοδος είναι τυποποιημένη και τα αποτελέσματά της είναι επαναλήψιμα.

Επιπροσθέτως, η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια για την χημειορρόφηση, καθ'ότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορρόφηση του αντιδρώντος.

Κατά την διασπορά δηλαδή του καταλύτη σε φορέα με μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι πιθανό ένα μικρό μόνο μέρος της επιφάνειας του φορέα να επικαλύπτεται από καταλυτικούς ενεργά σωματίδια.

Η περιοχή αυτή είναι δυνατό να έχει βάθος μερικών μόνο ατόμων.

Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό τα καταλυτικώς ενεργά σωματίδια να συναθροίζονται σε μία περιοχή της επιφάνειας του φορέα.

Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα η καταλυτική επιφάνεια να είναι μικρότερη από αυτήν που θα επιτυγχανόταν εάν τα άτομα του καταλυτικού υλικού, ήταν διασκορπισμένα και καλύτερα διαχωρισμένα.[18]

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας στην συγκεκριμένη εργασία, έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο εργαστήριο Εμπλουτισμού, του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στην εφαρμογή της μεθόδου στο συγκεκριμένο πείραμα, παραδόξως οι τιμές της ειδικής επιφανείας αρχικά παρουσιάζονταν αρκετά μειωμένες σε σχέση με το αναμενόμενο.

Το συγκεκριμένο φαινόμενο, οφείλεται στο ότι η μέθοδος BET απαιτεί την απαερίωση του δείγματος στους 300 °C, γεγονός το οποίο οδηγεί στην κρυσταλλοποίηση του  $\text{ZnCl}_2$  και τελικά στην μείωση της ειδικής επιφανείας του τελικού υλικού.

Αυτό το εμπόδιο ξεπεράστηκε με απλή πλύση του τελικού υλικού με διάλυμα οξέος, με την οποία απομακρύνθηκε το μεγαλύτερο μέρος του ψευδάργυρου υπό μορφή οξειδίου του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}_2$ ), ο οποίος παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό.

Την πλύση ακολούθησε η ξήρανση του υλικού και μετέπειτα η μέτρησή του με την μέθοδο BET.

Οι αναλύσεις που ακολουθούν, πραγματοποιήθηκαν μόνο για τους άνθρακες με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια κατά την μέθοδο BET.

### 3.5.2 Όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων

Ο ολικός όγκος των πόρων του εξεταζόμενου ενεργού άνθρακα  $V_{total}$ , καθώς και η μέση διάμετρος πόρων  $d_{AV}$ , υπολογίζονται με τη μέθοδο **BJH** (Barrett, Joyner, Halenda).

Η συγκεκριμένη μέθοδος υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο.

### 3.5.3 Όγκος μικροπόρων

Ο όγκος των μικροπόρων υπολογίζεται εφαρμόζοντας την μέθοδο **DR** (Dubinin-Radushkevich) η οποία είναι η καταλληλότερη για την μελέτη και ανάλυση μικροποροδών υλικών. Όπως και η μέθοδος **BJH**, υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο, με την διαφορά πως χρησιμοποιεί διαφορετικές εξισώσεις για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

### 3.5.4 Περιεχόμενη τέφρα ενεργού άνθρακα

Για να υπολογιστεί η τέφρα του κάθε ενεργού άνθρακα, βασιστήκαμε στην μέθοδο ASTM D2866-94 [21].

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο, μια ορισμένη ποσότητα από το κάθε υλικό αφού ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας, τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία 650 °C για αρκετές ώρες .

Κατόπιν το εναπομείνων κλάσμα(στάχτη) ζυγίστηκε στον ζυγό ακριβείας και η περιεχόμενη τέφρα του κάθε δείγματος, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Τέφρα \%} = \left[ \frac{F - G}{W - G} \right] \times 100$$

Όπου W=το αρχικό βάρος του δείγματος και το βάρος χωνευτηρίου σε g

G= βάρος χωνευτηρίου σε g

F=βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

### 3.5.5 pH ενεργού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του pH του ενεργού άνθρακα, προσδιορίστηκε ακολουθώντας την μέθοδο ASTM D 3838-80 [7].

Σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο, 10 gr ενεργού άνθρακα, εισάγονται σε γυάλινη κωνική φιάλη, μαζί με 100 ml απιονισμένου νερού .

Το μίγμα θερμαίνεται, μέχρις ότου φθάσει σε σημείο βρασμού, στο οποίο και παραμένει για ένα χρονικό διάστημα 15 λεπτών της ώρας.

Τελικώς το μίγμα διηθείται μέσα από φίλτρο των 5μm και το pH του δείγματος μετριέται σε θερμοκρασία 50 °C.

## **4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

### **4.1 Φυσικές ιδιότητες αρχικών υλικών**

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες των αρχικών υλικών (φλοιός ρυζιού και παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου), όπως αυτές υπολογίστηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Επι τοις εκατό (%)	Rice husk	Sugarcane bagasse
Υγρασία	4,2	6,1
Τέφρα	16,1	3,3
Πτητικά	62	65,9
Άνθρακας	17,7	24,7

**Πίνακας 4.1:**Φυσικές ιδιότητες indian rice husk και sugarcane bagasse

Εδώ πρέπει να σημειώσουμε πως υπάρχουν ποικίλλα είδη rice husk καθώς και sugarcane bagasse, με αποτέλεσμα την διαφοροποίηση των παραπάνω φυσικών ιδιοτήτων από ποικιλία σε ποικιλία σε μικρό βαθμό.

Ένωση	Rice husk (κ.β.%)	Sugarcane bagasse (κ.β.%)
SiO <sub>2</sub>	78-96,3	45-60
K <sub>2</sub> O	0,06-2,5	0-6,3
CaO	0,2-2,6	2,7-6
Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0-1,2	1-21
Na <sub>2</sub> O	0-1,75	0-1,1
MgO	0,1-2	0-2,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2,85	0-2,3
SO <sub>3</sub>	0-12	0-1,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-1,3	1,2-5,8
Cl	0-0,2	0-0,45
Υπόλοιπες ενώσεις	0-0,2	0-0,2
LOI (1100 °C)	0-9,1	0-37

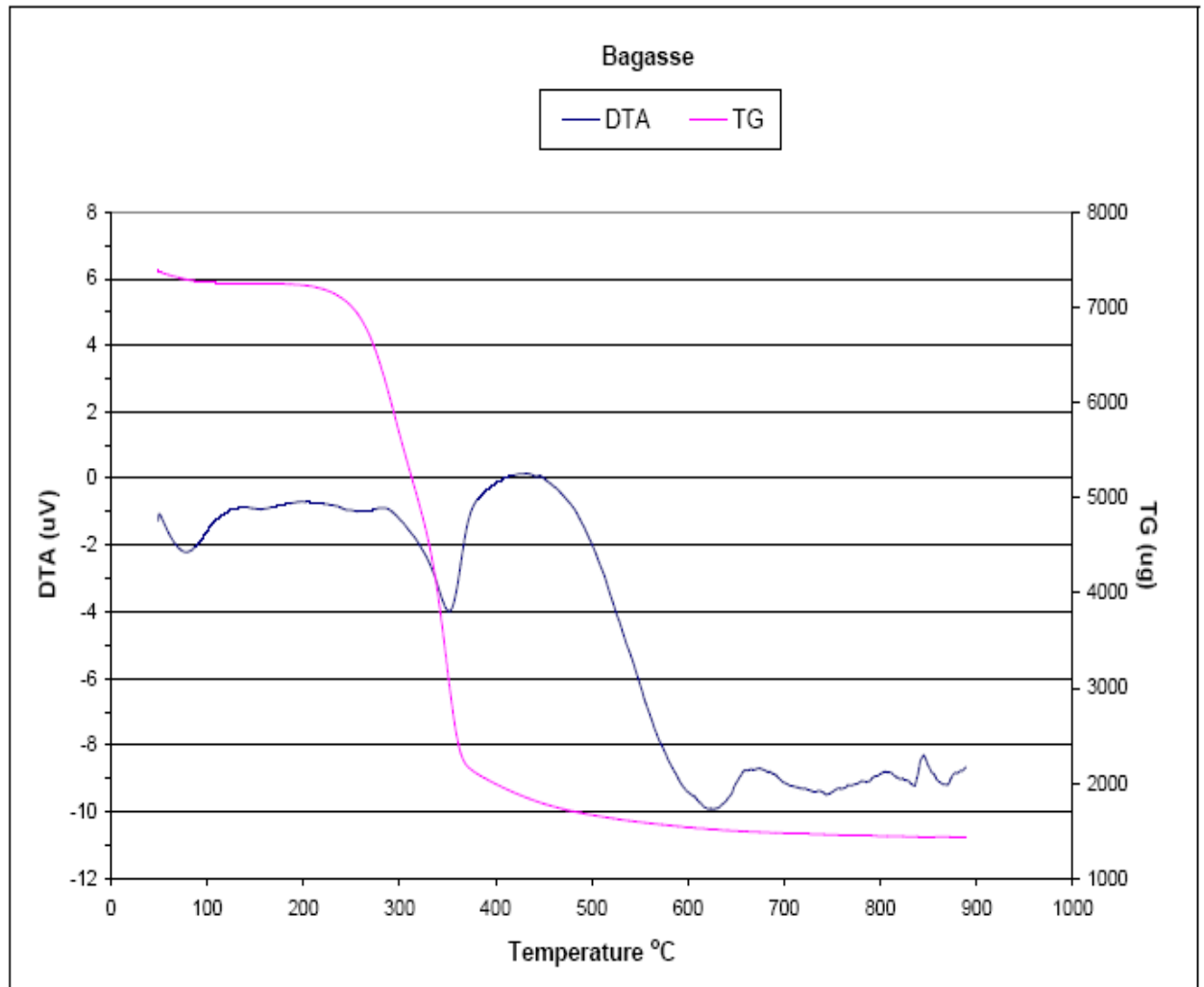
**Πίνακας 4.2:** Χημική σύσταση τέφρας αρχικών υλικών

\*Υπόλοιπες ενώσεις : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,MnO,NiO,ZnO,SrO,Br

\*Το εύρος τιμών που παρατηρείται στις ενώσεις των υλικών rice husk και sugarcane bagasse, οφείλεται όπως είδαμε και παραπάνω στην ύπαρξη διαφορετικών ποικιλιών rice husk και sugarcane bagasse, εκ των οποίων το καθένα έχει και διαφορετική ποσοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος (κ.β.) στις διάφορες χημικές ενώσεις του παραπάνω πίνακα.

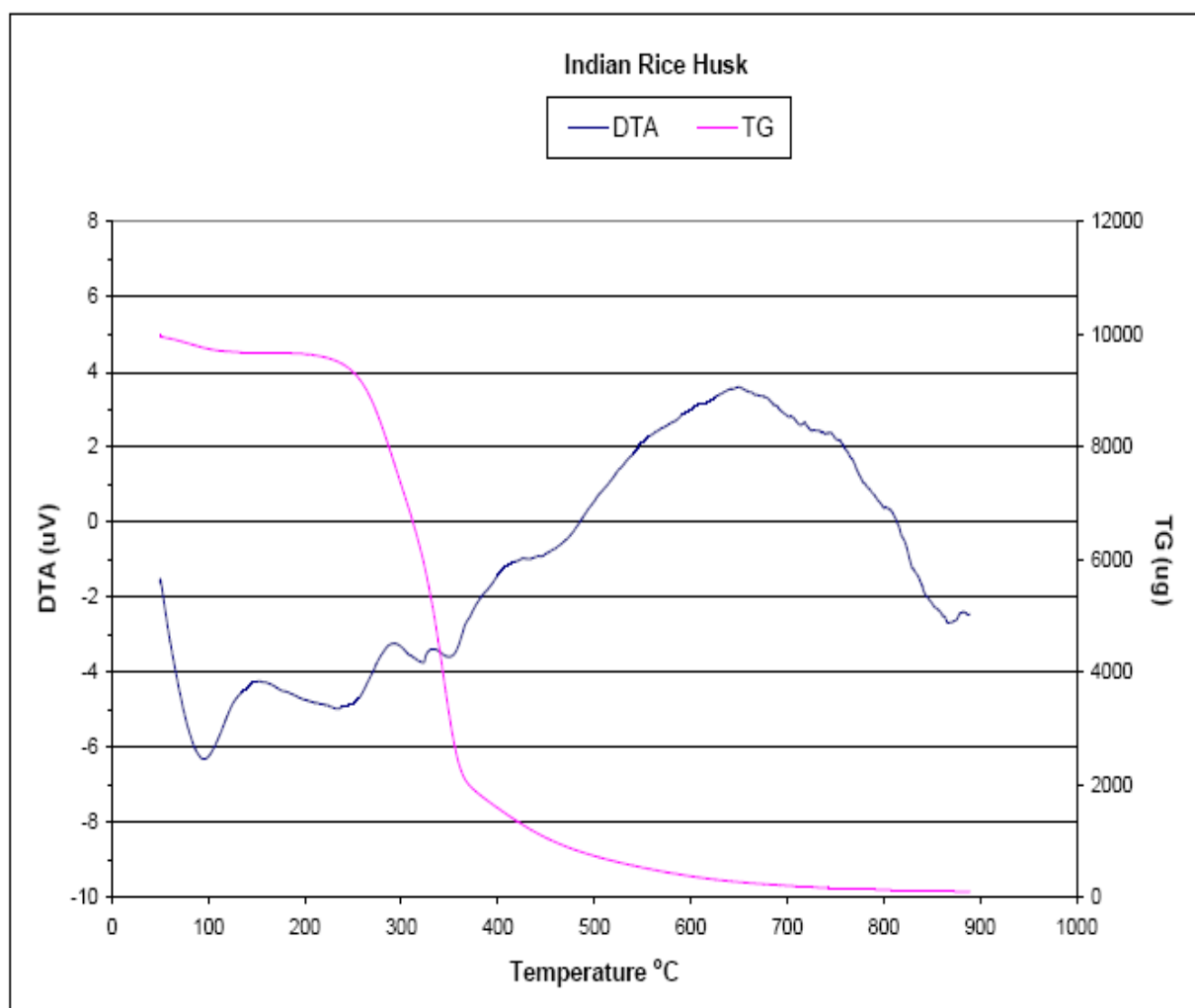
## 4.2 Θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Ακολουθούν τα διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης για τον φλοιό του ρυζιού (rice husk) καθώς και για το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου (sugarcane bagasse)



Γράφημα 4.1.: Θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση sugarcane bagasse





**Γράφημα 4.2:** Θερμο- βαρυτομετρική ανάλυση rice husk

Από τα **Γραφήματα 4.1 και 4.2** παρατηρείται πως η κύρια απώλεια βάρους και στα δύο υλικά, σημειώνεται μεταξύ των θερμοκρασιών 250°C και 370° C.

Πιο συγκεκριμένα, για το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου(**sugarcane bagasse**), η σταδιακή απώλεια βάρους αναλύεται στα επιμέρους διαστήματα θερμοκρασιών που επεξηγούνται παρακάτω.

Μέχρι και την θερμοκρασία των 200°C, σημειώνεται μία απώλεια βάρους της τάξης του 6,5 % του αρχικού βάρους του δείγματος, η οποία οφείλεται στην εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας του δείγματος.

Η κύρια απώλεια βάρους συμβαίνει μεταξύ των θερμοκρασιών 200°C και 370° C, η οποία όπως φαίνεται και από το **Γράφημα 4.1**, επιτελείται σε μικρό σχετικά θερμοκρασιακό εύρος, γεγονός που οφείλεται στην θερμική αποδόμηση της κυτταρίνης (*cellulose thermal degradation*).

Η απώλεια βάρους που σημειώνεται, εξ αιτίας της θερμικής αποδόμησης της κυτταρίνης, είναι το 70% περίπου του αρχικού βάρους του δείγματος .

Στο προτελευταίο στάδιο της θερμο- βαρυτομετρικής ανάλυσης για το θερμοκρασιακό διάστημα από 370°C έως 650°C, η απώλεια βάρους που σημειώνεται ανέρχεται περίπου στο 9% του αρχικού βάρους του δείγματος και οφείλεται σε επιπρόσθετες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ενώ στο τελευταίο στάδιο της θερμο- βαρυτομετρικής ανάλυσης, από τους 650°C δηλαδή μέχρι και τους 900°C, το ποσοστό μάζας που χάνεται ανέρχεται περίπου στο 2% του αρχικού βάρους του δείγματος.

Όσον αφορά την θερμο- βαρυτομετρική ανάλυση του φλοιού του ρυζιού (**rice husk**), από το **Γράφημα 4.2**, τα επιμέρους στάδια της θερμικής ανάλυσης ακολουθούν.

Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την θέρμανση του υλικού μέχρι και τους 240°C. Η απώλεια μάζας που παρατηρείται σε αυτό το διάστημα είναι ίση με το 7% της αρχικής μάζας του υλικού, και οφείλεται στην εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας.

Εν συνεχεία, η απώλεια βάρους που σημειώνεται για το θερμοκρασιακό διάστημα από 240°C έως 370°C ανέρχεται στο 45% του αρχικού βάρους του δείγματος, εξ αιτίας της αποδόμησης της κυτταρίνης.

Εδώ παρατηρείται πως το ποσοστό της κυτταρίνης που αποδομείται στο rice husk είναι κατά 25 % μικρότερο από αυτό που αποδομείται στο sugarcane bagasse.

Στο προτελευταίο στάδιο της θερμο-βαρυτομετρικής ανάλυσης για το θερμοκρασιακό διάστημα από 370°C έως 560°C, η απώλεια βάρους που σημειώνεται ανέρχεται περίπου στο 10% του αρχικού βάρους του δείγματος, ενώ στο τελικό στάδιο για το θερμοκρασιακό διάστημα από 560°C έως 800°C, η απώλεια βάρους είναι ίση με το 2% της αρχικής μάζας του υλικού.

Σύμφωνα με τα γραφήματα 4.1 και 4.2, το εναπομένον κλάσμα του παραπροϊόντος του ζαχαροκάλαμου, είναι περισσότερο από αυτό για το rice husk.

Επίσης σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση των διαφόρων συστατικών του υλικού, καθώς και στον σχηματισμό αερίων και υγρών προϊόντων, λαμβάνει ο ρυθμός θέρμανσης του εκάστοτε υλικού αφού για βραδύτερους ρυθμούς θέρμανσης το εναπομένον κλάσμα μεγιστοποιείται.

Σύμφωνα με σχετικές έρευνες [12], τα τρία κύρια δομικά συστατικά των αρχικών υλικών (ημικυτταρίνη, λιγνίνη, κυτταρίνη) αποδομούνται θερμοχημικά στο θερμοκρασιακό εύρος από 150°C έως 500°C.

### 4.3 Παραγόμενοι τύποι ενεργού άνθρακα

Σκοπός του πειράματός είναι η εύρεση και εφαρμογή του βέλτιστου ποσοτικού και ποιοτικού συνδυασμού των παρακάτω παραμέτρων με απώτερο στόχο την δημιουργία ενεργού άνθρακα με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας, είναι το είδος καθώς και η αναλογία του χημικού ενεργοποιητή προς το αρχικό υλικό, η θερμοκρασία ενεργοποίησης και ο χρόνος ενεργοποίησης



**Εικόνα 11:** Τελική μορφή ενεργού άνθρακα (χωρίς κονιορτοποίηση)

#### 4.4 Επίδραση παραμέτρων στην ειδική επιφάνεια

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ειδική επιφάνεια ενεργού άνθρακα παραγόμενου από παραπροϊόν ζαχαροκάλαμου (**sugarcane bagasse**), για κάθε συνδυασμό παραμέτρων που δοκιμάστηκε .

Χημικός ενεργοποιητής	% Αναλογία ενεργοποιητή	Θερμοκρασία ενεργοποίησης (°C)	Χρόνος ενεργοποίησης (min)	Ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
ZnCl <sub>2</sub>	0	700	30	6
ZnCl <sub>2</sub>	25	700	30	417
ZnCl <sub>2</sub>	50	700	30	631
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>75</b>	<b>700</b>	<b>30</b>	<b>674</b>
ZnCl <sub>2</sub>	100	700	30	573
ZnCl <sub>2</sub>	0	700	60	139
ZnCl <sub>2</sub>	25	700	60	234
ZnCl <sub>2</sub>	50	700	60	41
ZnCl <sub>2</sub>	75	700	60	92
ZnCl <sub>2</sub>	100	700	60	107
ZnCl <sub>2</sub>	75	800	30	586
ZnCl <sub>2</sub>	75	400	30	1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	600	30	24
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	600	30	13
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	700	30	173
NaOH	0-100	700	30	<10

**Πίνακας 4.3:** Ειδική επιφάνεια, συναρτήσει παραγόντων ενεργοποίησης για ενεργό άνθρακα παραγόμενο από παραπροϊόν ζαχαροκάλαμου (**sugarcane bagasse**)

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ειδική επιφάνεια ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού (**rice husk**), για κάθε συνδυασμό παραμέτρων που δοκιμάστηκε .

Χημικός ενεργοποιητής	% Αναλογία ενεργοποιητή	Θερμοκρασία ενεργοποίησης (°C)	Χρόνος ενεργοποίησης (min)	Ειδική επιφάνεια S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
ZnCl <sub>2</sub>	0	700	30	144
ZnCl <sub>2</sub>	25	700	30	74
ZnCl <sub>2</sub>	50	700	30	178
ZnCl <sub>2</sub>	75	700	30	492
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>100</b>	<b>700</b>	<b>30</b>	<b>750</b>
ZnCl <sub>2</sub>	0	700	60	46
ZnCl <sub>2</sub>	25	700	60	12
ZnCl <sub>2</sub>	50	700	60	106
ZnCl <sub>2</sub>	75	700	60	147
ZnCl <sub>2</sub>	100	700	60	133
ZnCl <sub>2</sub>	50	600	30	16
ZnCl <sub>2</sub>	100	600	30	617
ZnCl <sub>2</sub>	100	400	30	577
ZnCl <sub>2</sub>	100	800	30	8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	600	30	9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	600	30	91
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	700	30	56
NaOH	0-100	700	30	<10

**Πίνακας 4.4:** Ειδική επιφάνεια, συναρτήσει παραγόντων ενεργοποίησης για ενεργό άνθρακα παραγόμενο από φλοιό ρυζιού (**rice husk**)

#### 4.5 Φυσικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα

Εδώ παρουσιάζεται ο συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων, όπως αυτά προέκυψαν για το κάθε είδος παραγόμενου άνθρακα και για την βέλτιστη ειδική επιφάνεια του κάθε είδους.

	Άνθρακας Rice husk	Άνθρακας Sugarcane bagasse
Ειδική επιφάνεια $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	750	675
Μέση διάμετρος πόρων $d_{AV}$ (nm)	2,04	2,03
Όγκος πόρων (cc/g.)	0,38	0,34
Όγκος μικροπόρων (cc/g)	0,39	0,35
Τέφρα (%)	3,5	2,5
pH (%)	5,3	5,9

**Πίνακας 4.5 :**Φυσικές ιδιότητες ενεργού άνθρακα

Από τα παραπάνω μπορούμε να πούμε πως ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας και από τα δύο υλικά (rice husk και sugarcane bagasse), εντάσσεται έστω και οριακά στην περιοχή των μικροπορώδων ανθράκων με μέση διάμετρο πόρων περίπου ίση με 2nm

Η τιμή του pH, είναι απόλυτα δικαιολογημένη και για τους δύο ενεργούς άνθρακες, αφού και ο φλοιός του ρυζιού και το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, περιείχαν ελάχιστο ασβέστιο, το οποίο ως αργιλικό υλικό ανεβάζει την τιμή του pH.

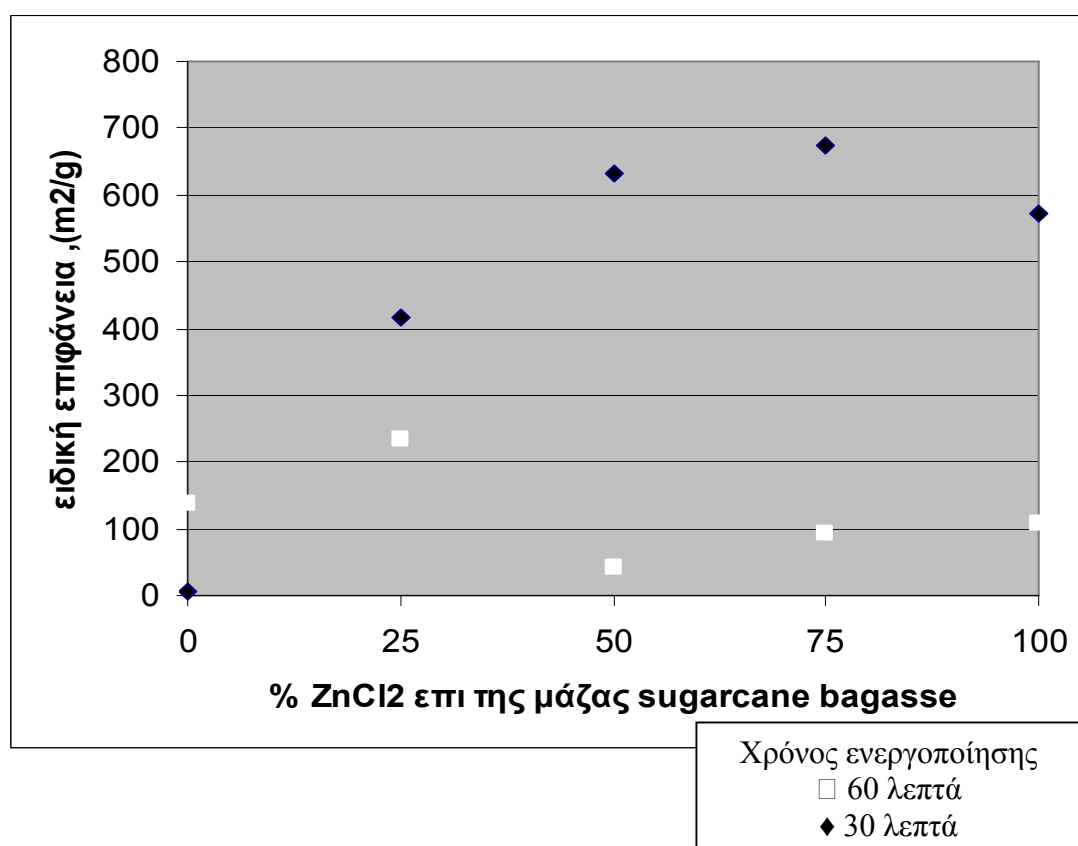
### Παρατηρήσεις

Από τους **Πίνακες 4.3** και **4.4**, παρατηρείται πως η βέλτιστη επιφάνεια ενεργού άνθρακα από sugarcane bagasse επιτυγχάνεται όταν ο χημικός ενεργοποιητής, ο οποίος είναι χλωριούχος ψευδάργυρος  $\text{ZnCl}_2$ , είναι το 75% του αρχικού υλικού κατά βάρος, ενώ για τον ενεργό άνθρακα από φλοιό του ρυζιού (rice husk), η βέλτιστη επιφάνεια επιτυγχάνεται όταν ο χημικός ενεργοποιητής, είναι ίδιος σε βάρος με το αρχικό υλικό.

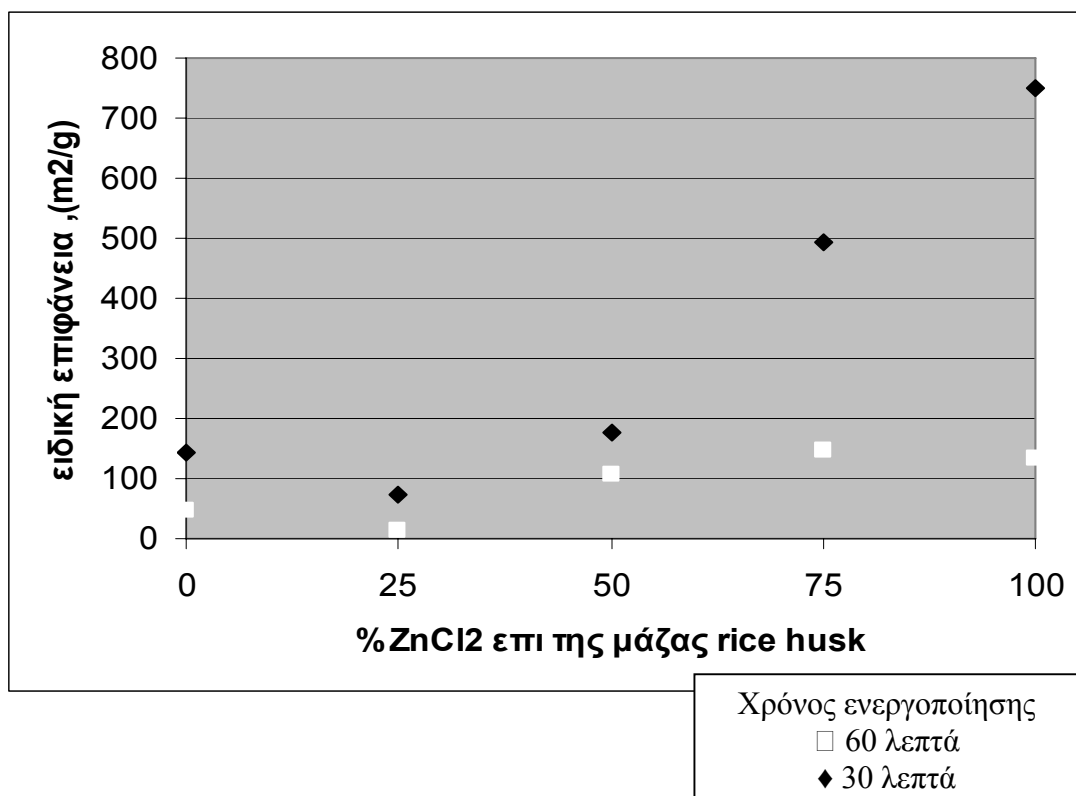
Οι συνθήκες δε, στις οποίες επιτυγχάνεται αυτή η βέλτιστη ενεργή επιφάνεια ενεργού άνθρακα, η οποία είναι  $670 \text{ m}^2/\text{g}$  για το sugarcane bagasse και  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  για το rice husk, είναι οι ίδιες και για τα δύο υλικά.

Ο χρόνος ενεργοποίησης παγιώνεται στα 30 min και η θερμοκρασία ενεργοποίησης στους  $730^\circ\text{C}$  (αξίζει να σημειωθεί πως η θερμοκρασία λόγω απωλειών της κατασκευής του πειραματικού αντιδραστήρα, αυξομειώνεται σε ένα εύρος  $\pm 25^\circ\text{C}$ ).

Ακολουθούν γραφήματα, στα οποία διακρίνεται ο συσχετισμός των βασικών παραμέτρων  $S_{\text{BET}}$ ,  $\%\text{ZnCl}_2$ ,  $t$  (min),  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ), με βάση τους **Πίνακες 4.3** και **4.4**



**Γράφημα 4.3:** Ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), συναρτήσει βασικών παραμέτρων για το sugarcane bagasse στους  $700^\circ\text{C}$



**Γράφημα 4.4:** Ειδική επιφάνεια (m<sup>2</sup>/g), συναρτήσει βασικών παραμέτρων για το rice husk στους 700 °C

Από τα **Γραφήματα 4.3** και **4.4** διαπιστώνουμε πως η βέλτιστη επιφάνεια επιτυγχάνεται για χρόνο ενεργοποίησης ίσο με 30 λεπτά και για τα δύο υλικά, στα οποία η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρείται ως προς τις παραμέτρους δημιουργίας του άνθρακα, είναι το ότι η μέγιστη ενεργή επιφάνεια για το rice husk επιτυγχάνεται σε αναλογία αρχικού υλικού προς χημικό ενεργοποιητή ίση με 1:1 (100%), ενώ για το sugarcane bagasse η μέγιστη ενεργή επιφάνεια επιτυγχάνεται σε αναλογία χημικού ενεργοποιητή προς αρχικό υλικό ίση με 3:4 (75%).



### *Επίδραση της αναλογίας $ZnCl_2$ /αρχικό υλικό στην ειδική επιφάνεια*

Μία κοινή παρατήρηση από τα **γραφήματα 4.3** και **4.4** όσον αφορά την αναλογία του χημικού ενεργοποιητή προς το αρχικό υλικό, είναι ότι όσο αυξάνεται τόσο θα αυξάνεται και η ειδική επιφάνεια στο εκάστοτε υλικό.

Κάτι τέτοιο συμβαίνει εξ αιτίας των ιδιοτήτων του χημικού ενεργοποιητή  $ZnCl_2$ , ο οποίος δρώντας ως αφυδατικός καταλύτης εμποδίζει τον σχηματισμό πίσσας, με αποτέλεσμα το τελικό υλικό να δίνει ένα αρκετά ανεπτυγμένο μικροπορώδες με μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Η παραπάνω παρατήρηση, συμφωνεί και με άλλες έρευνες [6,8,13] σύμφωνα με τις οποίες η αναλογία  $ZnCl_2$ /αρχικό υλικό σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών (0,5-1), έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός εξαιρετικά μικροπορώδους υλικού .

Μια περαιτέρω αύξηση της αναλογίας  $ZnCl_2$ /αρχικό υλικό όμως, είναι δυνατό να οδηγήσει στην διέυρυνση των μικροπόρων, αναγάγοντας το υλικό σε μεσοπορώδες, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ειδικής επιφάνειας.

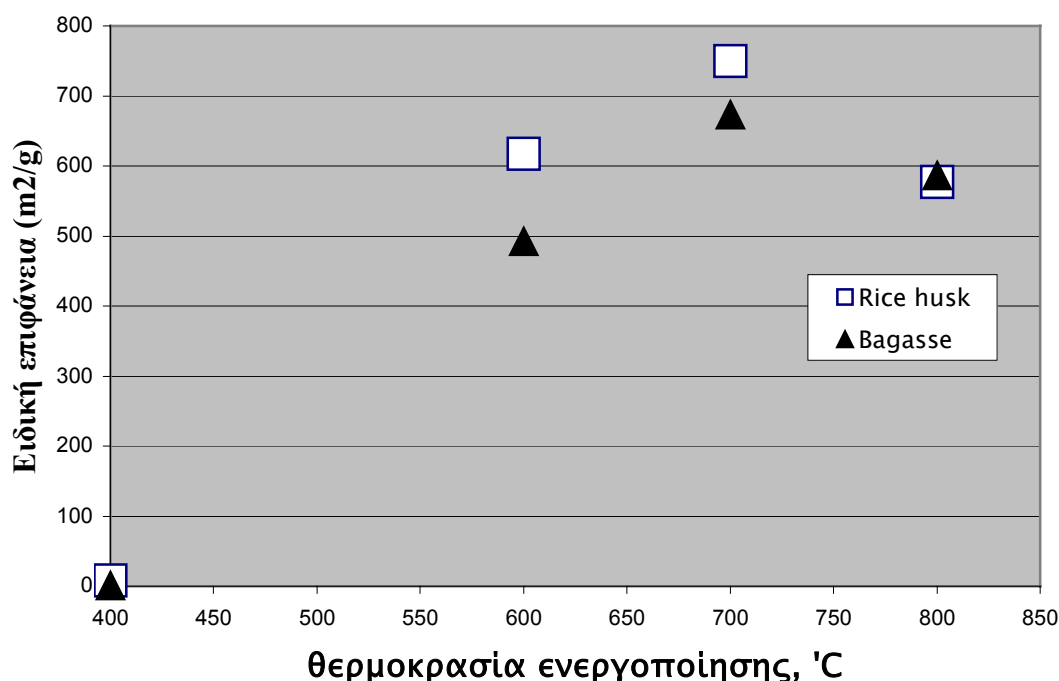
Σε κάθε περίπτωση λοιπόν υπάρχει μία βέλτιστη αναλογία χημικού ενεργοποιητή προς αρχικό υλικό για την οποία η ειδική επιφάνεια που αντιστοιχεί είναι η μέγιστη.

Στην συγκεκριμένη έρευνα, η μέγιστη ειδική επιφάνεια για τον ενεργό άνθρακα από φλοιό του ρυζιού (rice husk) επιτυγχάνεται σε αναλογία αρχικού υλικού προς χημικό ενεργοποιητή ίση με 1:1 (100%), ενώ για το sugarcane bagasse η μέγιστη ειδική επιφάνεια επιτυγχάνεται σε αναλογία χημικού ενεργοποιητή προς αρχικό υλικό ίση με 3:4 (75%).

### *Επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης στην ειδική επιφάνεια*

Όπως φαίνεται από τα **γραφήματα 4.3** και **4.4**, η αύξηση του χρόνου ενεργοποίησης από 30 σε 60 λεπτά έχει ως αποτέλεσμα την πολύ σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας του άνθρακα .Η μείωση αυτή δε, εμφανίζεται εντονότερη όσο αυξάνεται η αναλογία του χημικού ενεργοποιητή προς το αρχικό υλικό, γεγονός το οποίο συνηγορεί στην άποψη του ότι η δράση του χλωριούχου ψευδαργύρου στην απομάκρυνση της στάχτης, λαμβάνει χώρα όταν η αναλογία χημικού ενεργοποιητή προς το αρχικό υλικό παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 0.5, και πως η αύξηση του χρόνου ενεργοποίησης, για μεγάλες αναλογίες χημικού ενεργοποιητή προς το αρχικό υλικό, συνηγορεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας.

Αντίθετα για μικρές αναλογίες χημικού ενεργοποιητή προς το αρχικό υλικό, η ειδική επιφάνεια παρουσιάζει όμοιες τιμές και για τους δύο χρόνους ενεργοποίησης.



**Γράφημα 4.5** :Ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για το rice husk και το sugarcane bagasse

Όπως φαίνεται και από το **Γράφημα 4.5** η αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποίησης, οδηγεί στην αύξηση της ειδικής επιφανείας του ενεργού άνθρακα και για τα δύο υλικά.

Το γεγονός οφείλεται στην γένεση μικροπόρων και μεσοπόρων .[9]

Οι άνθρακες με την υψηλότερη ειδική επιφάνεια, προήλθαν με καύση στους 700-750°C.

Αντιθέτως, για θερμοκρασίες άνω των 750 °C παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφανείας, η οποία οφείλεται αφενός μεν στο ότι η ποσότητα τέφρας που παράγεται είναι πολύ μεγάλη για να απομακρυνθεί από τον χημικό ενεργοποιητή, και αφετέρου στο ότι σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες καταρρέει η μοριακή δομή του υλικού, με τον σχηματισμό κυρίως μεσοπόρων, με αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφανείας.[9]

Όπως καταλήξαμε λοιπόν και για την επίδραση της αναλογίας του χλωριούχου ψευδαργύρου στην διαμόρφωση της ειδικής επιφανείας του ενεργού άνθρακα έτσι μπορούμε να καταλήξουμε και για την θερμοκρασία .

Ότι δηλαδή σε κάθε περίπτωση υπάρχει μία θερμοκρασία πυρόλυσης η οποία παρουσιάζεται ως η βέλτιστη και για την οποία η ειδική επιφάνεια που προκύπτει είναι η μέγιστη.

#### 4.6 Έκπλυση Ψευδαργύρου

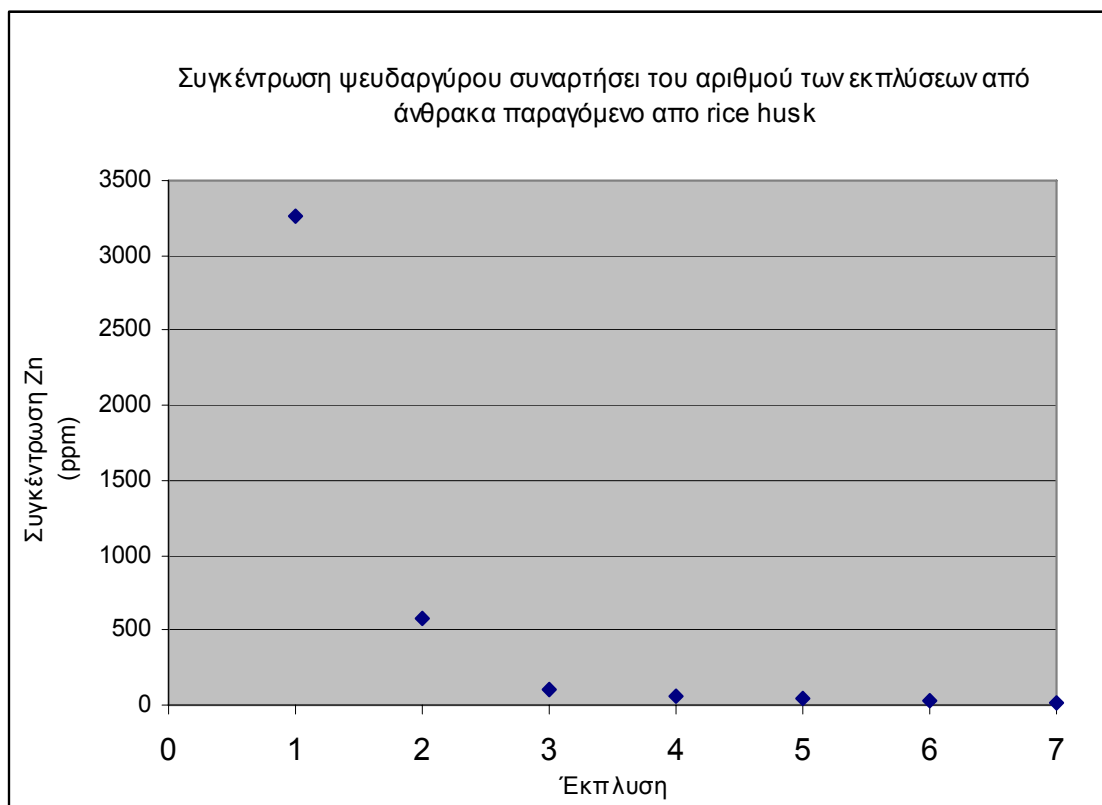
Έκπλυση με απιονισμένο νερό

Για τα δείγματα προερχόμενα από την έκπλυση του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού (**rice husk**), υπολογίστηκαν οι ακόλουθες τιμές συγκέντρωσης ψευδαργύρου.

	Συγκέντρωση ψευδαργύρου (ppm)
Πρώτη έκπλυση	3261
Δεύτερη έκπλυση	580
Τρίτη έκπλυση	105
Τέταρτη έκπλυση	64
Πέμπτη έκπλυση	35
Έκτη έκπλυση	32
Έβδομη έκπλυση	22

**Πίνακας 4.6:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(rice husk) με απιονισμένο νερό

Τα παραπάνω αποτελέσματα εισάγονται στο γράφημα που ακολουθεί.



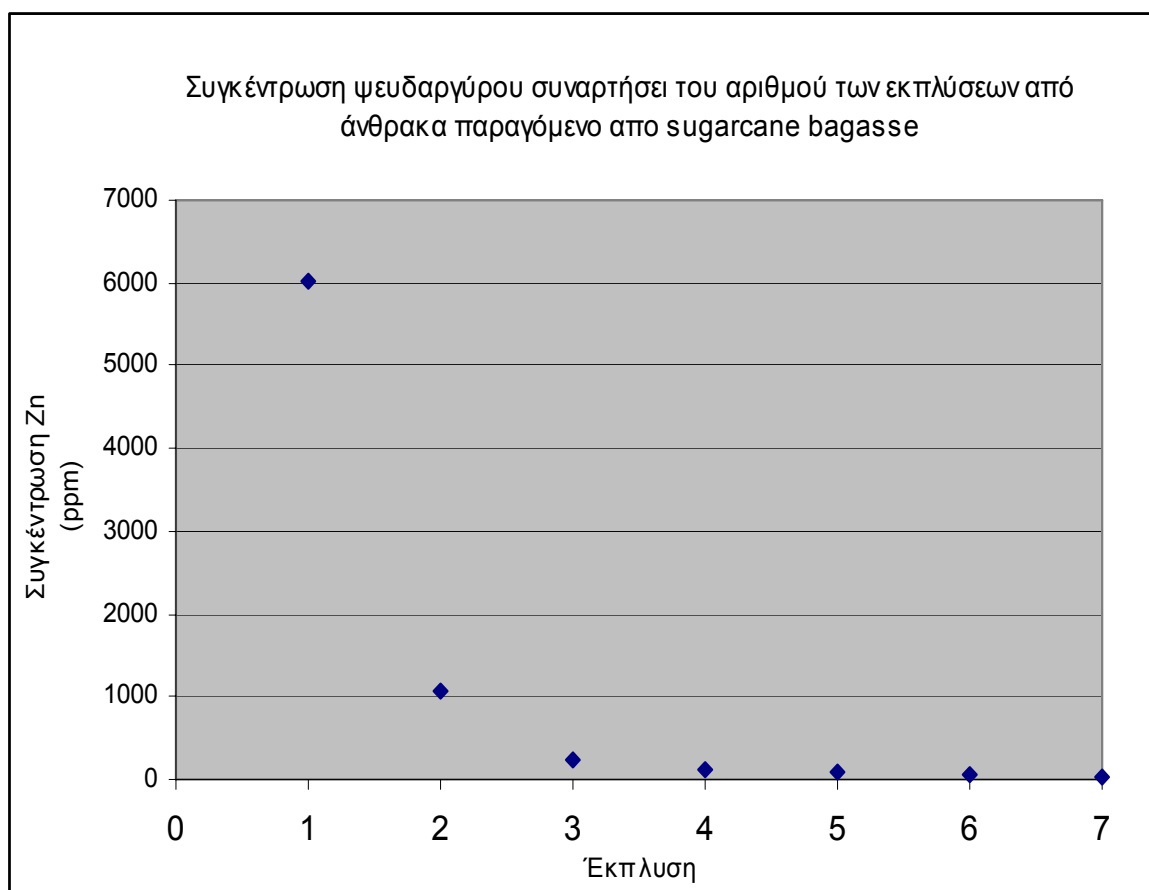
**Γράφημα 4.6:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(rice husk) με απιονισμένο νερό

Για τα δείγματα προερχόμενα από την έκπλυση του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από **sugarcane bagasse**, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες τιμές συγκέντρωσης ψευδαργύρου με τον ίδιο τρόπο.

	Συγκέντρωση ψευδαργύρου (ppm)
Πρώτη έκπλυση	6016
Δεύτερη έκπλυση	1075
Τρίτη έκπλυση	225
Τέταρτη έκπλυση	112
Πέμπτη έκπλυση	80
Έκτη έκπλυση	60
Έβδομη έκπλυση	35

**Πίνακας 4.7:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(sugarcane bagasse) με απιονισμένο νερό

Τα παραπάνω αποτελέσματα εισάγονται στο γράφημα που ακολουθεί.



**Γράφημα 4.7:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(sugarcane bagasse) με απιονισμένο νερό

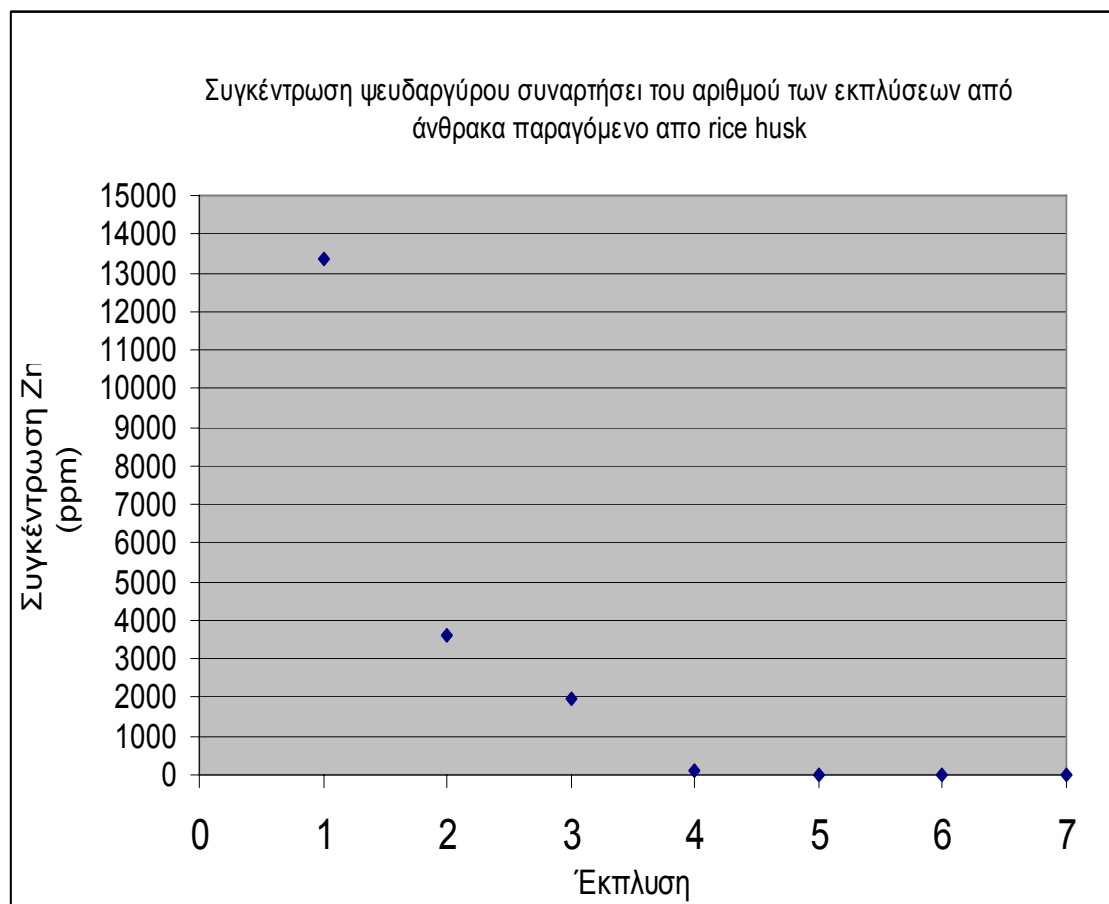
### Έκπλυση με διάλυμα 0,1N HCl

Για τα δείγματα προερχόμενα από την έκπλυση του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού (**rice husk**), υπολογίστηκαν οι ακόλουθες τιμές συγκέντρωσης ψευδαργύρου.

	Συγκέντρωση ψευδαργύρου (ppm)
Πρώτη έκπλυση	13358
Δεύτερη έκπλυση	3606
Τρίτη έκπλυση	1989
Τέταρτη έκπλυση	95
Πέμπτη έκπλυση	9
Έκτη έκπλυση	7
Έβδομη έκπλυση	6

**Πίνακας 4.8:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(rice husk) με διάλυμα 0,1N HCl

Τα παραπάνω αποτελέσματα εισάγονται στο γράφημα που ακολουθεί.



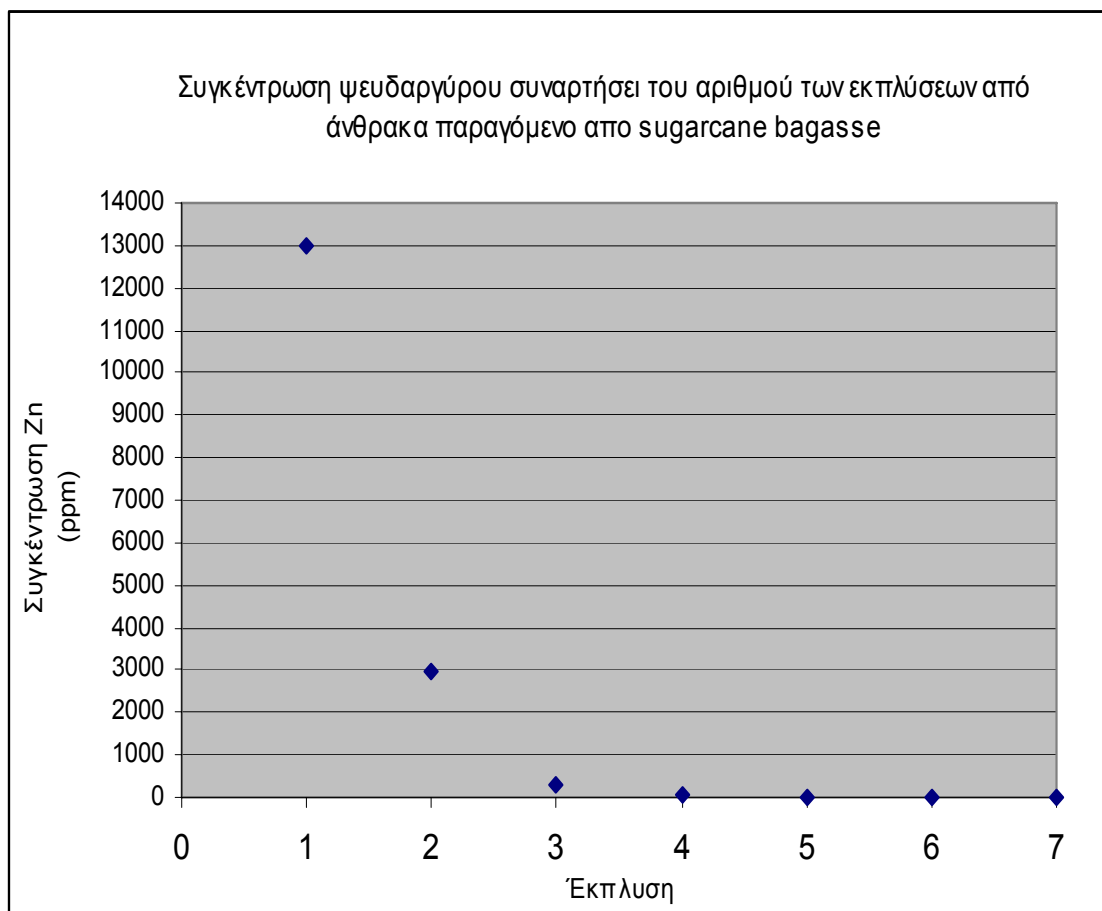
**Γράφημα 4.8:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(rice husk) με απιονισμένο νερό

Για τα δείγματα προερχόμενα από την έκπλυση του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από **sugarcane bagasse**, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες τιμές συγκέντρωσης ψευδαργύρου με τον ίδιο τρόπο.

	Συγκέντρωση ψευδαργύρου (ppm)
Πρώτη έκπλυση	12978
Δεύτερη έκπλυση	2966
Τρίτη έκπλυση	284
Τέταρτη έκπλυση	33
Πέμπτη έκπλυση	7
Έκτη έκπλυση	5
Έβδομη έκπλυση	4

**Πίνακας 4.9:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(sugarcane bagasse) με διάλυμα 0,1N HCl

Τα παραπάνω αποτελέσματα εισάγονται στο γράφημα που ακολουθεί.



**Γράφημα 4.9:** Συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου ανά έκπλυση(sugarcane bagasse) με απιονισμένο νερό

### Ισοζύγιο μάζας ψευδαργύρου για έκπλυση με απιονισμένο νερό

Εάν θέλουμε να ποσοτικοποιήσουμε τα μεγέθη του ψευδαργύρου κατά την ροή της διαδικασίας, βασιζόμενοι στα **γραφήματα 4.6 και 4.7** παρατηρούμε τα εξής:

-Από τα πειράματα έκπλυσης που έγιναν για τον ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού (rice husk), αθροιστικά και από τις επτά εκπλύσεις η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που εκπλύθηκε προσεγγίζει περίπου τα 4000ppm ήτοι 4gr /lt.

Αρχικά, για την κατασκευή της χημικής πάστας η αναλογία ήταν 3000mg ZnCl<sub>2</sub> / 60ml νερού(60 gr νερού).

Η μάζα της χημικής πάστας πριν την ανάδευση είναι ίση με 66 gr(3gr rice husk+3gr ZnCl<sub>2</sub>+60ml νερού ήτοι 60 gr ).

Με την ανάδευση της πάστας μετά από πάροδο 2 ωρών περίπου, σημαντική ποσότητα νερού έχει εξατμιστεί αφού το δείγμα βρίσκεται υπο θερμοκρασία 170°C.

Η μάζα της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι περίπου 15 gr .

Πειραματικά, μετά από παραμονή της πάστας στους 110 °C για 24 ώρες, υπολογίστηκε η περιεχόμενη υγρασία της πάστας η οποία είναι 70%, κάτι που σημαίνει πως περίπου τα 10 από τα 15 gr της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι νερό.

Αυτό σημαίνει πως έχουν εξατμισθεί περίπου 50 gr νερού κατά την ανάδευση.

Η ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου στην χημική πάστα είναι 3gr.

Η ποσότητα ψευδαργύρου που αντιστοιχεί στα 3 gr ZnCl<sub>2</sub> υπολογίζεται στοιχειομετρικά.

Το ισοζύγιο μάζας για τον ψευδάργυρο, στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού (rice husk), ακολουθεί υπό μορφή πίνακα .

Μάζα ZnCl <sub>2</sub> στην πάστα	
3 gr	
Μάζα Zn στην πάστα	Ποσότητα παραγόμενης πάστας
1,42 gr	15 gr
Μάζα Zn στην πάστα ενεργοποίησης	Ποσότητα πάστας που ενεργοποιείται
0,89 gr	9,4 gr
Συγκέντρωση εκπλυόμενου Zn	
4 gr/lt	
Μάζα εκπλυόμενου Zn	
0,08 gr	
Ποσοστό εκπλυόμενου Zn	
9 %	

**Πίνακας 4.10:** Ισοζύγιο μάζας ψευδαργύρου για ενεργό άνθρακα παραγόμενο από φλοιό ρυζιού

Η μάζα του ψευδαργύρου στην χημική πάστα πριν την διαδικασία της ενεργοποίησης είναι 0,89 gr .

Η έκπλυσή του τελικού ενεργού άνθρακα απομακρύνει περίπου 0,08 gr Zn, κάτι που σημαίνει πως περίπου 0,81 gr Zn είτε παραμένουν στον ενεργό άνθρακα, είτε μέρος τους έχει απομακρυνθεί με πτητικά στερεά.

Απομακρύνεται δηλαδή το 9 % του συνολικού περιεχόμενου ψευδαργύρου.

-Με τον ίδιο τρόπο, από τα πειράματα έκπλυσης που έγιναν για τον ενεργό άνθρακα από sugarcane bagasse, αθροιστικά και από τις επτά εκπλύσεις η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που εκπλύθηκε προσεγγίζει περίπου τα 7500ppm ήτοι 7,5gr /lt.

Αρχικά, για την κατασκευή της χημικής πάστας η αναλογία ήταν 3000mg  $ZnCl_2$  / 70ml νερού(70 gr νερού).

Η μάζα της χημικής πάστας πριν την ανάδευση είναι ίση με 77 gr(4gr sugarcane bagasse+3gr  $ZnCl_2$ +70ml νερού ήτοι 70 gr ).

Με την ανάδευση της πάστας μετά από πάροδο 2 ωρών περίπου, σημαντική ποσότητα νερού έχει εξατμιστεί, αφού το δείγμα βρίσκεται υπο θερμοκρασία 170°C.

Η μάζα της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι περίπου 15 gr .

Πειραματικά, μετά από παραμονή της πάστας στους 110 °C για 24 ώρες, υπολογίστηκε η περιεχόμενη υγρασία της πάστας η οποία είναι 80%, κάτι που σημαίνει πως περίπου τα 12 από τα 15 gr της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι νερό.

Αυτό σημαίνει πως έχουν εξατμισθεί περίπου 58 gr νερού κατά την ανάδευση.

Η ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου στην χημική πάστα είναι 3gr.

Η ποσότητα ψευδαργύρου που αντιστοιχεί στα 3 gr  $ZnCl_2$  υπολογίζεται στοιχειομετρικά.

Το ισοζύγιο μάζας για τον ψευδάργυρο, στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα από sugarcane bagasse, ακολουθεί υπό μορφή πίνακα .

Μάζα $ZnCl_2$ στην πάστα	
3 gr	
Μάζα Zn στην πάστα	Ποσότητα παραγόμενης πάστας
1,42 gr	15 gr
Μάζα Zn στην πάστα ενεργοποίησης	Ποσότητα πάστας που ενεργοποιείται
0,89 gr	9,4 gr
Συγκέντρωση εκπλυόμενου Zn	
7,5 gr/lt	
Μάζα εκπλυόμενου Zn	
0,15 gr	
Ποσοστό εκπλυόμενου Zn	
16,8 %	

**Πίνακας 4.11:** Ισοζύγιο μάζας ψευδαργύρου για ενεργό άνθρακα παραγόμενο από παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου

Η μάζα του ψευδαργύρου στην χημική πάστα πριν την διαδικασία της ενεργοποίησης είναι 0,89 gr .

Η έκπλυσή του τελικού ενεργού άνθρακα απομακρύνει περίπου 0,15 gr Zn, κάτι που σημαίνει πως περίπου 0,74 gr Zn είτε παραμένουν στον ενεργό άνθρακα, είτε μέρος τους έχει απομακρυνθεί με πτητικά στερεά.

Απομακρύνεται δηλαδή το 16,8 % του συνολικού περιεχόμενου ψευδαργύρου

Από τις συγκεντρώσεις των εκπλυμάτων σε ppm Ψευδαργύρου, οι οποίες είναι πολύ μεγάλες, διαπιστώνεται το πρόβλημα της διαχείρισης και επεξεργασίας του ψευδαργύρου το οποίο είχε επισημανθεί από την αρχή.



### Ισοζύγιο μάζας ψευδαργύρου για έκπλυση με διάλυμα 0,1N HCl

Εάν θέλουμε να ποσοτικοποιήσουμε τα μεγέθη του ψευδαργύρου κατά την ροή της διαδικασίας, βασιζόμενοι στα **γραφήματα 4.8 και 4.9** παρατηρούμε τα εξής:

-Από τα πειράματα έκπλυσης που έγιναν για τον ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού (rice husk), αθροιστικά και από τις επτά εκπλύσεις η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που εκπλύθηκε προσεγγίζει περίπου τα 19000 ppm ήτοι 19 gr /lt.

Αρχικά, για την κατασκευή της χημικής πάστας η αναλογία ήταν 3000mg ZnCl<sub>2</sub> / 60ml νερού(60 gr νερού).

Η μάζα της χημικής πάστας πριν την ανάδευση είναι ίση με 66 gr(3gr rice husk+3gr ZnCl<sub>2</sub>+60ml νερού ήτοι 60 gr ).

Με την ανάδευση της πάστας μετά από πάροδο 2 ωρών περίπου, σημαντική ποσότητα νερού έχει εξατμιστεί αφού το δείγμα βρίσκεται υπο θερμοκρασία 170°C.

Η μάζα της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι περίπου 15 gr .

Πειραματικά, μετά από παραμονή της πάστας στους 110 °C για 24 ώρες, υπολογίστηκε η περιεχόμενη υγρασία της πάστας η οποία είναι 70%, κάτι που σημαίνει πως περίπου τα 10 από τα 15 gr της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι νερό.

Αυτό σημαίνει πως έχουν εξατμισθεί περίπου 50 gr νερού κατά την ανάδευση.

Η ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου στην χημική πάστα είναι 3gr.

Η ποσότητα ψευδαργύρου που αντιστοιχεί στα 3 gr ZnCl<sub>2</sub> υπολογίζεται στοιχειομετρικά.

Το ισοζύγιο μάζας για τον ψευδάργυρο, στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού (rice husk), ακολουθεί υπό μορφή πίνακα .

Μάζα ZnCl <sub>2</sub> στην πάστα	
3 gr	
Μάζα Zn στην πάστα	Ποσότητα παραγόμενης πάστας
1,42 gr	15 gr
Μάζα Zn στην πάστα ενεργοποίησης	Ποσότητα πάστας που ενεργοποιείται
0,89 gr	9,4 gr
Συγκέντρωση εκπλυόμενου Zn	
19 gr/lt	
Μάζα εκπλυόμενου Zn	
0,38 gr	
Ποσοστό εκπλυόμενου Zn	
42,6 %	

**Πίνακας 4.12:** Ισοζύγιο μάζας ψευδαργύρου για ενεργό άνθρακα παραγόμενο από φλοιό ρυζιού

Η μάζα του ψευδαργύρου στην χημική πάστα πριν την διαδικασία της ενεργοποίησης είναι 0,89 gr .

Η έκπλυσή του τελικού ενεργού άνθρακα απομακρύνει περίπου 0,38 gr Zn, κάτι που σημαίνει πως περίπου 0,51 gr Zn είτε παραμένουν στον ενεργό άνθρακα, είτε μέρος τους έχει απομακρυνθεί με πτητικά στερεά.

Απομακρύνεται δηλαδή το 42,6 % του συνολικού περιεχόμενου ψευδαργύρου

-Με τον ίδιο τρόπο, από τα πειράματα έκπλυσης που έγιναν για τον ενεργό άνθρακα από sugarcane bagasse, αθροιστικά και από τις επτά εκπλύσεις η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που εκπλύθηκε προσεγγίζει περίπου τα 16300ppm ήτοι 16,3 gr /lt.

Αρχικά, για την κατασκευή της χημικής πάστας η αναλογία ήταν 3000mg  $ZnCl_2$  / 70ml νερού(70 gr νερού).

Η μάζα της χημικής πάστας πριν την ανάδευση είναι ίση με 77 gr(4gr sugarcane bagasse+3gr  $ZnCl_2$ +70ml νερού ήτοι 70 gr ).

Με την ανάδευση της πάστας μετά από πάροδο 2 ωρών περίπου, σημαντική ποσότητα νερού έχει εξατμιστεί, αφού το δείγμα βρίσκεται υπο θερμοκρασία 170°C.

Η μάζα της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι περίπου 15 gr .

Πειραματικά, μετά από παραμονή της πάστας στους 110 °C για 24 ώρες, υπολογίστηκε η περιεχόμενη υγρασία της πάστας η οποία είναι 80%, κάτι που σημαίνει πως περίπου τα 12 από τα 15 gr της χημικής πάστας μετά την ανάδευση είναι νερό.

Αυτό σημαίνει πως έχουν εξατμισθεί περίπου 58 gr νερού κατά την ανάδευση.

Η ποσότητα χλωριούχου ψευδαργύρου στην χημική πάστα είναι 3gr.

Η ποσότητα ψευδαργύρου που αντιστοιχεί στα 3 gr  $ZnCl_2$  υπολογίζεται στοιχειομετρικά.

Το ισοζύγιο μάζας για τον ψευδάργυρο, στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα από sugarcane bagasse, ακολουθεί υπό μορφή πίνακα .

Μάζα $ZnCl_2$ στην πάστα	
3 gr	
Μάζα Zn στην πάστα	Ποσότητα παραγόμενης πάστας
1,42 gr	15 gr
Μάζα Zn στην πάστα ενεργοποίησης	Ποσότητα πάστας που ενεργοποιείται
0,89 gr	9,4 gr
Συγκέντρωση εκπλυόμενου Zn	
16,3 gr/lt	
Μάζα εκπλυόμενου Zn	
0,326 gr	
Ποσοστό εκπλυόμενου Zn	
36,6 %	

**Πίνακας 4.13:** Ισοζύγιο μάζας ψευδαργύρου για ενεργό άνθρακα παραγόμενο από παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου

Η μάζα του ψευδαργύρου στην χημική πάστα πριν την διαδικασία της ενεργοποίησης είναι 0,89 gr .

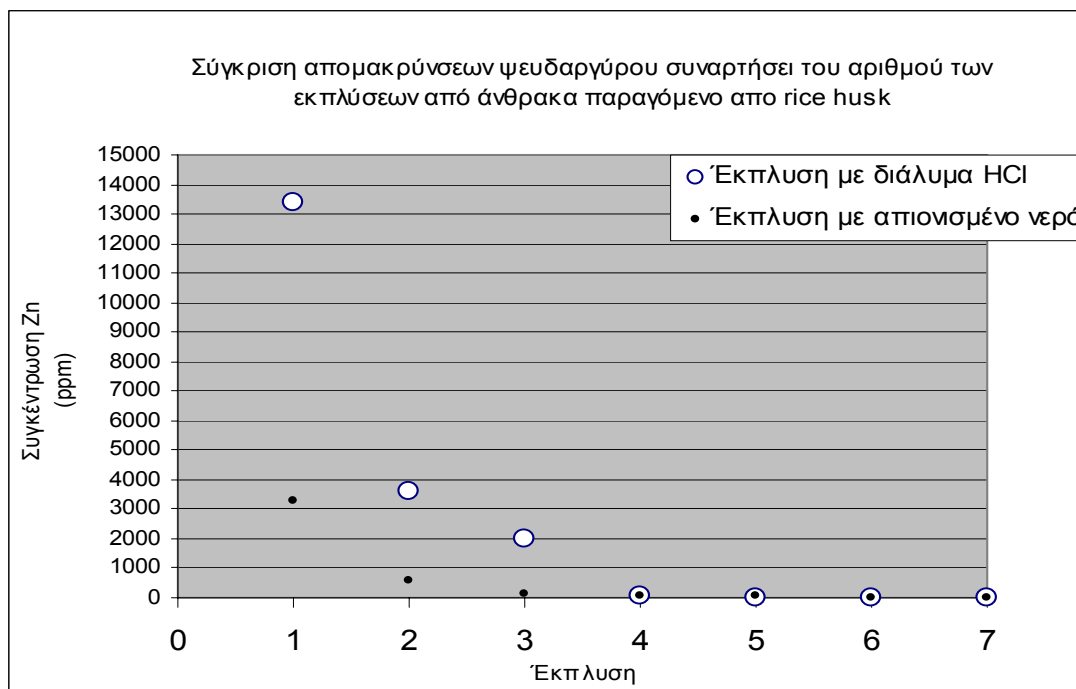
Η έκπλυσή του τελικού ενεργού άνθρακα απομακρύνει περίπου 0,326 gr Zn, κάτι που σημαίνει πως περίπου 0,566 gr Zn είτε παραμένουν στον ενεργό άνθρακα, είτε μέρος τους έχει απομακρυνθεί με πτητικά στερεά.

Απομακρύνεται δηλαδή το 36,6 % του συνολικού περιεχόμενου ψευδαργύρου

Οι συγκεντρώσεις των εκπλυμάτων σε ppm Ψευδαργύρου, για την έκπλυση με διάλυμα HCl, είναι ακόμα μεγαλύτερες από αυτές για τις οποίες χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, φαινόμενο το οποίο ήταν αναμενόμενο αφού ο ψευδάργυρος σαν μέταλλο παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα σε οξέα.

### Συγκριτική απομάκρυνση ψευδαργύρου με απιονισμένο νερό και με διάλυμα HCl

Για την έκπλυση του ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού (rice husk), με απιονισμένο νερό και με διάλυμα HCl, ακολουθεί το παρακάτω συγκριτικό γράφημα



**Γράφημα 4.10:** Σύγκριση απομακρύνσεων ψευδαργύρου για τα δύο είδη έκπλυσης

Για την έκπλυση του ενεργού άνθρακα από το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου(sugarcane bagasse), με απιονισμένο νερό και με διάλυμα HCl, ακολουθεί το παρακάτω συγκριτικό γράφημα



**Γράφημα 4.11:** Σύγκριση απομακρύνσεων ψευδαργύρου για τα δύο είδη έκπλυσης

## 4.7 Ισόθερμες προσρόφησης

### Προσρόφηση σε αρσενικό

#### Υπολογισμός φόρτισης

Κάθε δείγμα, περιέχει συγκεντρώσεις 10 ppm As ,ήτοι 10 mg/l.

Εφόσον ο συνολικός όγκος του διαλύματος είναι 200ml, η μάζα του Αρσενικού που θα περιέχεται σε κάθε δείγμα θα είναι ίση με :

$$M_{As}=C_{As} \cdot V=10 \text{ mg/l} \cdot 200\text{ml}=10 \text{ mg/l} \cdot 200 \cdot 10^{-3} \text{ lt}=2 \text{ mg}$$

Η φόρτιση λοιπόν σε κάθε περίπτωση, θα ισούται με την μάζα του αρσενικού που προσροφήθηκε, προς την μάζα του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση.

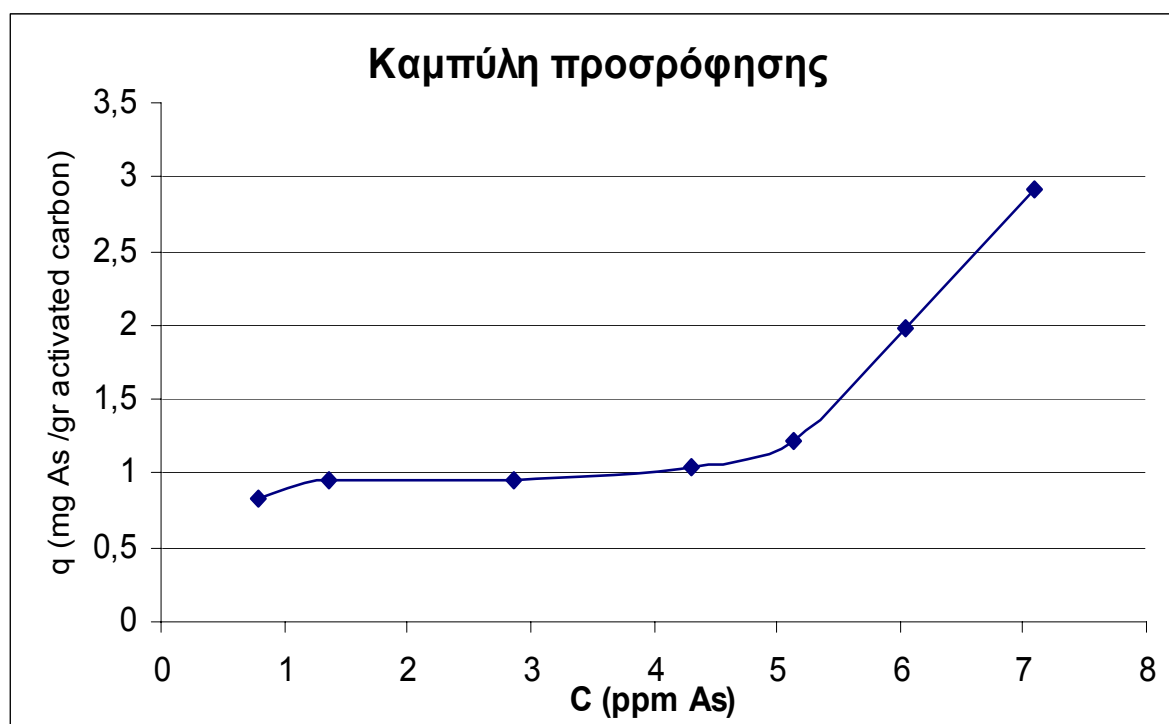
Δίνεται δε από την σχέση

$$q=\frac{\text{mg προσροφημένου As}}{\text{μάζα άνθρακα gr}}$$

Ο πίνακας υπολογισμού των φορτίσεων, των συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε ppm As, καθώς και των προσροφημένων ποσοτήτων As σε κάθε περίπτωση, δίνεται από τον **Πίνακα 7.8** του παραρτήματος.

#### Ισόθερμες προσρόφησης

Το γράφημα της φόρτισης συναρτήσει της συγκέντρωσης του As στο διάλυμα κάθε δείγματος δίνεται στο Παράρτημα.(**Πίνακας 7.9**)



**Γράφημα 4.12:** Προσρόφηση As σε ενεργό άνθρακα

Η καμπύλη προσρόφησης όπως φαίνεται και από το **Γράφημα 4.12** είναι μη ευνοϊκή, γεγονός που επαληθεύει το θεωρητικό σκέλος σύμφωνα με το οποίο το αρσενικό ως πολικό στοιχείο, δεν αναμενόταν να προσροφάται ικανοποιητικά από τον μη πολικό άνθρακα.

Αν και δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ενεργό άνθρακα παραγόμενο από sugarcane bagasse, μπορούμε να υποστηρίξουμε με βεβαιότητα πως τα αποτελέσματα προσρόφησης και σε αυτήν την περίπτωση θα είναι παρόμοια αφού η χημική σύσταση και η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από sugarcane bagasse, διαφέρουν ελάχιστα από αυτά του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από rice husk.

Συμπεραίνουμε λοιπόν πως αν και η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, είναι σχετικά υψηλή, η προσροφητικότητα του σε αρσενικό, το οποίο είναι μία ανόργανη ουσία, είναι χαμηλή.

Αυτό οφείλεται στην χημική σύσταση και στην μη πολικότητα του άνθρακα, η οποία δεν ευνοεί την ύπαρξη συμβατών χημικών κέντρων στην επιφάνεια του υλικού, με το αρσενικό, έτσι ώστε να ευνοηθεί η διαδικασία της προσρόφησης.

Το παραπάνω συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με παλαιότερες [20] [21] εργασίες, σύμφωνα με τις οποίες ενεργοί άνθρακες με μικρό περιεχόμενο ποσοστό τέφρας παρουσίασαν ελάχιστη προσροφητικότητα σε αρσενικό, σε σχέση με προσροφητικά υλικά τα οποία περιείχαν υψηλό ποσοστό σε τέφρα.

Μάλιστα η προσροφητικότητα σε αρσενικό των υλικών τα οποία παρουσίαζαν υψηλά ποσοστά τέφρας, έφτανε σε αυτήν την περίπτωση μέχρι και 5 φορές την προσροφητικότητα ανθράκων με χαμηλά ποσοστά τέφρας.

Μπορεί λοιπόν η παραπάνω διαπίστωση σε πρώτο χρόνο να προκαλεί εντύπωση ειδικά εάν αναλογιστεί κανείς πως άνθρακες με υψηλά περιεχόμενα ποσοστά τέφρας δεν παρουσιάζουν υψηλές τιμές ειδικής επιφανείας, ενώ άνθρακες με χαμηλά ποσοστά τέφρας παρουσιάζουν υψηλές τιμές ειδικής επιφανείας.

Αποδεικνύεται όμως από τα αποτελέσματα, πως η μεγάλη ειδική επιφάνεια δεν αποτελεί πάντα εγγύηση της προσροφητικής ικανότητας ενός υλικού.

Αντίθετα η σχέση μεταξύ προσροφητή και προσροφήματος καθορίζει και τον βαθμό προσρόφησης.

Η προσροφητική ικανότητα σε αρσενικό όμως, φαίνεται να επηρεάζεται και από έναν δεύτερο παράγοντα ο οποίος είναι η παρουσία οξειδίων του ασβεστίου στον προσροφητή. Είναι ευρέως γνωστό πως το οξείδιο του ασβεστίου(lime) αντιδρώντας με το αρσενικό δύναται να το απομακρύνει σε πολύ μεγάλο βαθμό.

Ως παράδειγμα, προβάλλεται η πολύ καλή προσροφητική ικανότητα σε αρσενικό της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.[20]

Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, περιέχει περίπου 50% οξείδια του ασβεστίου κατά βάρος, την στιγμή που ο ενεργός άνθρακας παραγόμενος από rice husk, δεν μπορεί να περιέχει περισσότερο από 2,6%(**Πίνακας 4.2**)

Διαφαίνεται λοιπόν, πως η μικρή περιεκτικότητα του άνθρακα σε οξείδιο του ασβεστίου, δρα αρνητικά στην προσροφητική του ικανότητα σε αρσενικό.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση δε, και από σχετικές έρευνες, παρατηρείται πως το αρσενικό έχει την τάση να προσροφάται έντονα, σε υλικά με υψηλό περιεχόμενο ποσοστό σε τέφρα, και οξείδια του ασβεστίου, χαρακτηριστικά τα οποία δεν συναντώνται στον ενεργό άνθρακα από rice husk καθώς και στον ενεργό άνθρακα από sugarcane bagasse.

## Προσρόφηση σε Χουμικό

### Υπολογισμός φόρτισης

Κάθε δείγμα, περιέχει συγκεντρώσεις 20 ppm χουμικό οξύ, ήτοι 20 mg/l.

Εφόσον ο συνολικός όγκος του διαλύματος είναι 200ml, η μάζα του χουμικού οξέος που θα περιέχεται σε κάθε δείγμα θα είναι ίση με :

$$M=C*V=20 \text{ mg/l} * 200\text{ml}=20 \text{ mg/l} * 200 * 10^{-3} \text{ lt}=4 \text{ mg}$$

Η φόρτιση λοιπόν σε κάθε περίπτωση, θα ισούται με την μάζα τους χουμικού που προσροφήθηκε, προς την μάζα του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση.

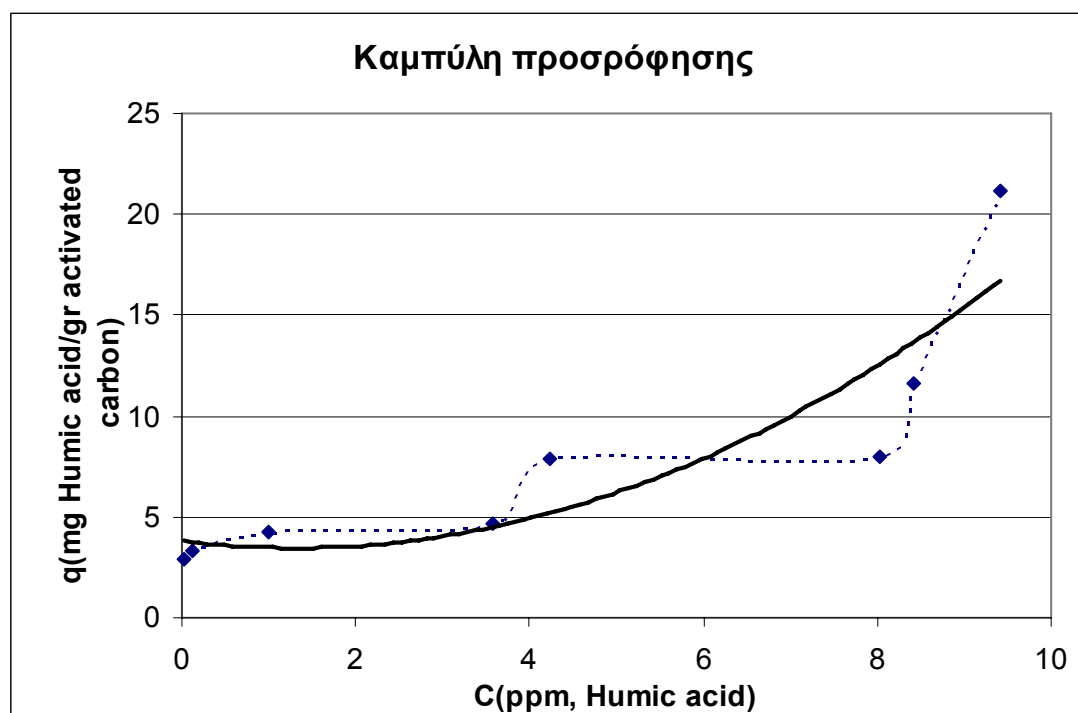
Δίνεται δε από την σχέση

$$q = \frac{\text{mg προσροφημένου χουμικού}}{\text{μάζα άνθρακα gr}}$$

Ο πίνακας υπολογισμού των φορτίσεων, των συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε ppm χουμικού, καθώς και των προσροφημένων ποσοτήτων χουμικού σε κάθε περίπτωση, δίνεται από τον **Πίνακα 7.11** του παραρτήματος.

### Ισόθερμες προσρόφησης Χουμικού οξέος

Το διάγραμμα της φόρτισης συναρτήσει της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος στο διάλυμα κάθε δείγματος δίνεται παρακάτω. (**Πίνακας 7.12**)



**Γράφημα 4.13:** Προσρόφηση χουμικού οξέος σε ενεργό άνθρακα

Η καμπύλη προσρόφησης όπως φαίνεται και από το **Γράφημα 4.13** είναι μη ευνοϊκή. Όπως και το αρσενικό λοιπόν, έτσι και το χουμικό οξύ ως πολική ένωση δεν προσροφάται ευνοϊκά στον ενεργό άνθρακα από rice husk.

Παρόμοια με το αρσενικό, έτσι και για το χουμικό οξύ παρατηρήθηκε σε παλαιότερες [20] εργασίες πως προσροφάται ελάχιστα από ενεργούς άνθρακες με μικρό περιεχόμενο ποσοστό τέφρας.

Αξιίζει πάντως να σημειωθεί, πως με εισαγωγή 0,1 gr ενεργού άνθρακα, σε 200ml δείγματος με συγκέντρωση 20ppm σε χουμικό οξύ, η απομάκρυνση του χουμικού οξέος που παρατηρήθηκε, ήταν περίπου 50% επί της αρχικής συγκέντρωσης του χουμικού οξέος στο διάλυμα. **(Πίνακας 7.9)**

## **5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τον υπολογισμό των φυσικών ιδιοτήτων του ενεργού άνθρακα παραγόμενου από φλοιό ρυζιού και από το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, είναι αρκετά ικανοποιητικά ως προς την μέγιστη ειδική επιφάνεια αλλά και το μικροπορώδες.

Για τον ενεργό άνθρακα παραγόμενο από φλοιό ρυζιού, η μέγιστη ειδική επιφάνεια που επιτεύχθηκε ήταν η τιμή των  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  και οι συνθήκες παραγωγής του ενεργού άνθρακα για αυτήν την ειδική επιφάνεια ήταν για αναλογία

αρχικού υλικού προς χημικό ενεργοποιητή ίση με 1, θερμοκρασία  $730^\circ\text{C}$  και χρόνο ενεργοποίησης 30 min.

Ομοίως και για τον ενεργό άνθρακα παραγόμενο από το παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, η μέγιστη ειδική επιφάνεια που επιτεύχθηκε ήταν η τιμή των

$675 \text{ m}^2/\text{g}$  και οι συνθήκες παραγωγής του ενεργού άνθρακα για αυτήν την ειδική επιφάνεια ήταν για αναλογία αρχικού υλικού προς χημικό ενεργοποιητή ίση με  $4/3$ , θερμοκρασία  $730^\circ\text{C}$  και χρόνο ενεργοποίησης 30 min.

Και οι δύο ενεργοί άνθρακες είχαν εξαιρετικά ανεπτυγμένο μικροπορώδες, με μέσο μέγεθος πόρων ίσο με 2 nm.

Ο ενεργός άνθρακας παραγόμενος από φλοιό ρυζιού, δοκιμάστηκε σε τεστ προσρόφησης σε αρσενικό και χουμικό οξύ, στα οποία διαπιστώθηκε πως η προσροφητική του ικανότητα δεν ήταν ικανοποιητική, αποτέλεσμα που συνάδει με παλαιότερες έρευνες, αλλά και με βασικές θεωρητικές αρχές όσον αφορά την χημική σύσταση και το είδος του προσροφητή, ο οποίος παρουσίαζε πολύ μικρά ποσοστά σε περιεχόμενη τέφρα και οξείδια του ασβεστίου, στοιχεία τα οποία θα συντελούσαν στην ευνοϊκή προσρόφηση των συγκεκριμένων ουσιών.

Ως πολικά στοιχεία δηλαδή, το αρσενικό καθώς και το χουμικό οξύ, ήταν αναμενόμενο να μην προσροφούνται ευνοϊκά στον ενεργό άνθρακα, ο οποίος είναι μη πολικός.

Όσον αφορά στην δυνατότητα κατακράτησης του ψευδαργύρου από τα leaching tests(πειράματα έκπλυσης), αποδείχθηκε πως το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας του ψευδαργύρου στην περίπτωση της έκπλυσης του ενεργού άνθρακα με απιονισμένο νερό, παραμένει στον ενεργό άνθρακα.

Για τον ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού, το ποσοστό απομάκρυνσης του περιεχόμενου ψευδαργύρου που παρατηρήθηκε είναι 9% και για τον ενεργό άνθρακα από παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, το ποσοστό απομάκρυνσης του περιεχόμενου ψευδαργύρου που παρατηρήθηκε είναι 16,8%.

Στην περίπτωση της έκπλυσης με διάλυμα 0,1N HCl, τα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου ήταν αρκετά υψηλότερα, ως ήταν αναμενόμενο.

Για τον ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού, το ποσοστό απομάκρυνσης του περιεχόμενου ψευδαργύρου που παρατηρήθηκε είναι 42,6% και για τον ενεργό άνθρακα από παραπροϊόν του ζαχαροκάλαμου, το ποσοστό απομάκρυνσης του περιεχόμενου ψευδαργύρου που παρατηρήθηκε είναι 36,6%.

Αν και οι εκπλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για κάθε είδος ενεργού άνθρακα, δεν κατάφεραν να απομακρύνουν περισσότερη από την μισή συνολική περιεχόμενη ποσότητα σε ψευδάργυρο, οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στις εκπλύσεις είναι αρκετά υψηλές (4 έως  $19 \text{ gr/l}$ ). Τίθεται δηλαδή θέμα επεξεργασίας των εκπλύσεων του ενεργού άνθρακα, με σκοπό την απομάκρυνση του ψευδαργύρου.



### *Προτάσεις για Μελλοντική έρευνα*

Μελλοντικά, μπορούν να εξεταστούν οι προσροφητικές ικανότητες του ενεργού άνθρακα σε μη πολικές ενώσεις, όπως οι φαινόλες στις οποίες αναμένεται θεωρητικά να υπάρχει προσροφητικότητα από μέρους του άνθρακα, όπως και σε αστικά λύματα ή απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων, καθώς και σε χρωματικές ουσίες .

Επίσης θα ήταν ενδιαφέρουσα η επαναχρησιμοποίηση του εκπλυόμενου ψευδαργύρου για την δημιουργία νέας χημικής πάστας και το κατά πόσο αυτή μπορεί να είναι αποδοτική στην χημική ενεργοποίηση του υλικού.

Γνωρίζοντας δηλαδή τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου μετά από κάθε έκπλυση, θα είμαστε ικανοί με μία αύξηση στην συγκέντρωσή του στο διάλυμα (αφού το μεγαλύτερο μέρος του, κατακρατείται στον ενεργό άνθρακα, ανεξάρτητα από το πόσες πλύσεις εκτελούνται), να παράγουμε νέα χημική πάστα με το εκπλυόμενο διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου και το αρχικό υλικό.

Επιπροσθέτως μπορεί να εξεταστεί η σύσταση των απαερίων από τον φούρνο στον οποίο λαμβάνει χώρα η πυρολυτική καύση της χημικής πάστας, με σκοπό να διαπιστωθεί αν και κατά πόσο περιέχονται βλαβερές ενώσεις για το περιβάλλον.

Ολοκληρώνοντας, η μελέτη της δυνατότητας αναγέννησης του παραγόμενου ενεργού άνθρακα μπορεί να εξεταστεί σε μελλοντικά πειράματα, όπως και η σύγκριση των προσροφητικών ικανοτήτων του με ενεργούς άνθρακες του εμπορίου.

## **6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

### **6.1 Διεθνής βιβλιογραφία**

2. ASTM Standards (2005), ASTM D2216-98 Standard Test Method for Laboratory, Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass, USA.
4. Zou Y. and Han B-X., “Energy and Fuels”, 15, 1383-1386, 2001
5. Molina-Sabio M. and Rodriguez-Reinoso F., “Colloids and Surfaces” A:Physicochem. Eng. Aspects, 241, 15-25, 2004
6. Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F. and Selles M.J.,”Carbon”, 33 (8), 1105-1113, 1995
7. Ingamells C.O., Analytica Chimica Acta, 52(2), 323-334, 1970
8. Nasrin R. Khalili, Campbell M. , Sandi G., Golas J. , “Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge”, 38,1905-1915, 2000
9. F.Caturla, M.Molina-Sabio, F.Rodriguez Reinoso, “Preparation of activated carbon by chemical activation with  $ZnCl_2$ ”, Carbon Vol. 29. No. 7, pp. 999-1007, 1991
- 12.Antal M.J., “Advances in Solar Energy”, 11(1), 61-111, 1983
13. Qian Q., Machida M., Tatsumoto H., “Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation”, December 2005
19. E.Diamadopoulos, Samaras P., and Sakellaropoulos G.P., “The effect of activated carbon properties on the absorptipion of toxic substances”, Vol. 25 No.1, 153-160, Aristotle University of Thessaloniki, 1992
21. Marsh H. , “Introduction to Carbon Science”,Butterworths publ.

## 6.2 Ελληνική βιβλιογραφία

3. Γιδαράκος Ε., “Εργαστηριακές ασκήσεις στο μάθημα «Διαχείριση και Επεξεργασία Αστικών Απορριμμάτων», Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005
10. Γεντεκάκης Ι. “Φυσικές Διεργασίες”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1999
11. Γιδαράκος Ε., “Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους”, Εκδόσεις Ζυγός
15. Pecsok R., Shields L., Cairns T., McWilliam I., “Σύγχρονες Μεθόδους στην Χημική Ανάλυση”, Δεύτερη έκδοση, 1980
16. Οικονομόπουλος Α., “Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών”, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2001
17. Διαμαντόπουλος Ε., “Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων”, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
18. Smith J.M. , “Μηχανική Χημικών Διεργασιών”, Εκδόσεις Τζιόλα, 3<sup>η</sup> έκδοση
20. Ανδρεάδης Ι. , “Απομάκρυνση Αρσενικού από βιομηχανικά νερά με χρήση ιπτάμενης τέφρας”, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2006

## 6.3 Διαδίκτυο

1. [http://europa.eu.int/comm/research/conferences/2003/sadc/pro\\_arruda\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/research/conferences/2003/sadc/pro_arruda_en.html)
14. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

## **7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

### **7.1 Ψευδάργυρος**

Ο ψευδάργυρος με ατομικό βάρος 65,409g/mol, είναι ένα λευκό μέταλλο με γαλάζια απόχρωση, το οποίο ανήκει στην 12<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Σε παγκόσμια παραγωγή καταλαμβάνει την 4<sup>η</sup> θέση μετά τον σίδηρο, το αλουμίνιο και τον χαλκό.

Ερχόμενο σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα οξειδώνεται ,και όταν καεί παρουσία αέρα, απελευθερώνει ατμούς οξειδίου του ψευδαργύρου σε μία πρασινωπή φλόγα.

Βρίσκει εφαρμογή στον γαλβανισμό του χάλυβα με σκοπό την προστασία από την σκουριά και την διάβρωση,στην κατασκευή κερμάτων, καθώς και στην αυτοβιομηχανία.

Ενώσεις του, χρησιμοποιούνται σε πολλές άλλες ακόμα εφαρμογές.

Είναι δε βασικό στοιχείο της ζωής ,καθώς αποτελεί δομικό συστατικό πολλών πρωτεϊνών και καταλύτη αρκετών λειτουργιών στο ανθρώπινο σώμα.

Η έλλειψή του στον άνθρωπο, οδηγεί σε απώλεια μαλιών, αδυναμία σε μυϊκούς ιστούς, βλάβες στο δέρμα, απώλειες στην όραση ,την γεύση ,την όσφρηση και την μνήμη .

Παρά την ευεργετική του δράση σε καθορισμένες δόσεις, ο ψευδάργυρος γίνεται επικίνδυνος και επιβλαβής όταν απορροφάται σε μεγάλες δόσεις.

Ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου, έχουν ιδιαίτερα τοξική επίδραση σε φυτά, ασπόνδυλα ζώα και ψάρια.[14]

<b>Σύμβολο</b>	Zn
<b>M.B.</b>	64,5 g/mole
<b>Κατάσταση</b>	Στερεό
<b>Πυκνότητα</b>	7,14g/cm <sup>3</sup>
<b>Σημείο τήξης</b>	419.53 °C
<b>Σημείο βρασμού</b>	907 °C

**Πίνακας 7.1:** Ιδιότητες ψευδαργύρου

## 7.2 Αρχές Ατομικής Απορρόφησης

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας η οποία έχει ιδιότητες σωματιδίου και κύματος .

Μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη με διάφορους τρόπους .

Εάν η αλληλεπίδραση έχει σαν αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας από την δέσμη της ακτινοβολίας ,ονομάζεται απορρόφηση.

Για κάθε στοιχείο ,υπάρχουν συγκεκριμένες ενεργειακές μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών οι οποίες λαμβάνουν χώρα μόνο αν υπάρχουν φωτόνια της ίδιας ακριβώς ενέργειας ,αλλιώς η απορρόφηση δεν είναι δυνατή.

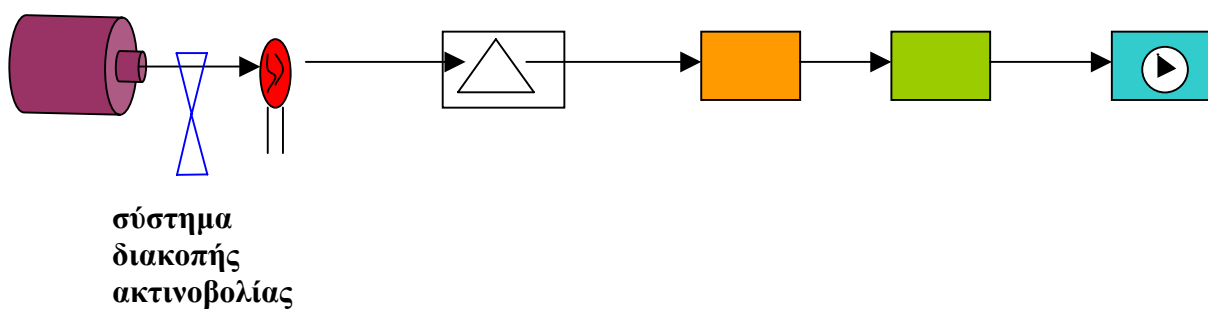
Δηλαδή για το κάθε στοιχείο υπάρχει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας στο οποίο υπάρχει απορρόφηση .

Στην ατομική απορρόφηση λοιπόν έχουμε απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Οι χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας είναι ίδιες με το στοιχείο προς ανίχνευση ή/και μέτρηση (Λεπτομέρειες δίνονται στην λειτουργία των λυχνιών Κοίλης Καθόδου).

Η φλόγα χρησιμοποιείται για τον «καθαρισμό» του δείγματος και την δημιουργία οπτικής επαφής μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας και των στοιχείων προς μέτρηση.

**Λυχνία μέτρησης      Καυστήρας   Μονοχρωμάτορας   Ανιχνευτής   Ενισχυτής   Όργανο**



## Ατομισμός και ιονισμός

- Στάδιο 1. Το στοιχείο προς ανίχνευση (στην περίπτωση μας ψευδάργυρος, Zn) μεταφέρεται στη φλόγα από τα αέρια καύσης που μπορεί να είναι μίγματα  $O_2/H_2$ ,  $O_2/C_2H_2$ , αέρα/ $C_2H_2$ , Νιτρώδες οξείδιο/ $C_2H_2$ , οξείδιο του νατρίου/ $C_2H_2$ . Το διάλυμα βρίσκεται υπό μορφή νεφελώματος του οποίου το 95% των σταγονιδίων είναι πολύ μεγάλα για να είναι χρήσιμα γιατί ο διαλύτης δεν μπορεί να εξατμισθεί αρκετά γρήγορα. (υπερκορεσμός)
- Στάδιο 2. Ο διαλύτης απομακρύνεται και το στοιχείο διασκορπίζεται στα αέρια καύσης. Από την θερμότητα της καύσης και τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων παράγονται άτομα, ιόντα και ελεύθερες ρίζες.
- Στάδιο 3. Παράγονται ουδέτερα άτομα των μεταλλικών στοιχείων. Λόγω του ότι τα ουδέτερα άτομα χρειάζονται το ελάχιστο ποσό ενέργειας για να διεγερθούν σε επίπεδο υψηλότερης ενέργειας, κάθε παρεμβολή μειώνει την ευαισθησία της μέτρησης. Τέτοιες παρεμβολές προέρχονται από ενώσεις που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της καύσης ή και από άλλα στοιχεία ή ενώσεις που υπάρχουν μέσα στο καθεαυτού δείγμα. Αναμενόμενες αποδόσεις είναι ~ 10-20%)
- Στάδια 4,5. Η Απορροφημένη ακτινοβολία ανάγει το ουδέτερο άτομο ( $Zn^0$ ) σε κατάσταση ενεργειακής διέγερσης ( $Zn^*$ ) και εάν μετρηθεί αυτή η ακτινοβολία έχουμε ατομική απορρόφηση.

## Φλόγες

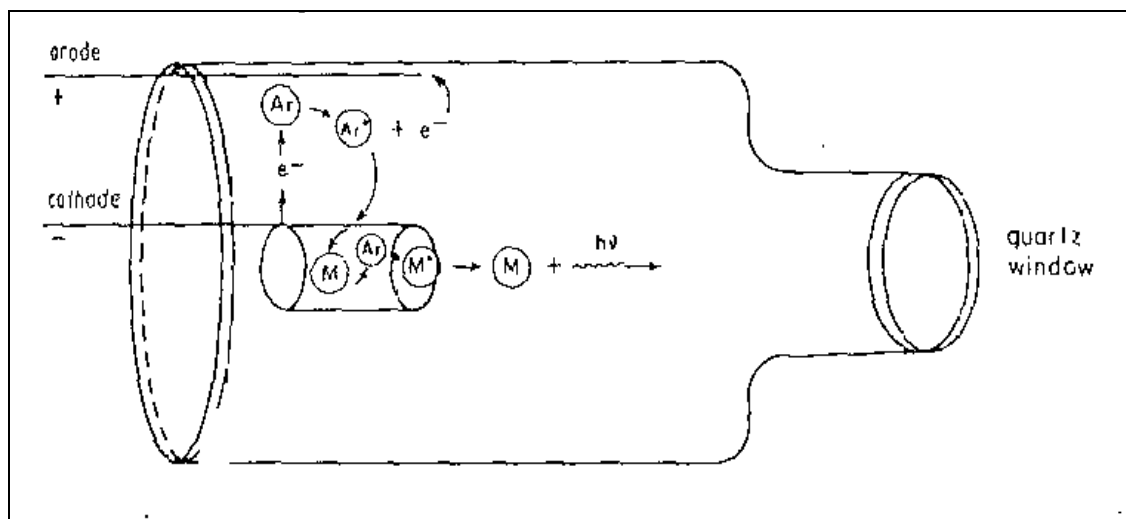
Η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού εξαρτώνται από την απαιτούμενη θερμοκρασία φλόγας για την ατομοποίηση του δείγματος. Χρειάζεται προσοχή έτσι ώστε η εκπομπή του υποστρώματος να μην παρεμβάλει στην ανάλυση (Στην ΑΑ η παρεμβολή αυτή αποφεύγεται με την χρήση διακοπτόμενης δέσμης ακτινοβολίας).

Οι μετρήσεις απορρόφησης σε φλόγα γίνονται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από  $3000^\circ C$ , όπου τα περισσότερα άτομα είναι στην θεμελιώδη κατάσταση.

Το σύστημα διακοπής διακόπτει την πηγή της ακτινοβολίας με σταθερή συχνότητα έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δέχεται διαδοχικά το σήμα του υποστρώματος της φλόγας μόνο του και το σήμα του υποστρώματος της φλόγας συν την ακτινοβολία της πηγής η οποία έχει μερικώς απορροφηθεί από το δείγμα.

Επίσης η επιλογή των μιγμάτων καύσης πρέπει να γίνεται προσεκτικά έτσι ώστε τα μίγματα να μην παράγουν φλόγες μεγάλης θερμοκρασίας που να ιονίζουν το δείγμα ή μικρής θερμοκρασίας που να μην ατομίζουν τα μεταλλικά στοιχεία.

Για την φλωγοφωτομετρία του ψευδαργύρου προτείνεται και χρησιμοποιείται η φλόγα του ακετυλενίου-αέρα (με καύσιμο το ακετυλένιο και οξειδωτικό τον αέρα).



**Εικόνα 12:Λειτουργία Λυχνίας Κοίλης καθόδου**

Αποτελείται από μία κάθοδο φτιαγμένη από το μέταλλο προς ανίχνευση και ο τρόπος λειτουργίας της είναι ο παρακάτω:

1. Με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος ηλεκτρόνια από την κάθοδο (-) επιταχύνονται προς την άνοδο(+).
2. Κατά την διαδρομή τους συγκρούονται και ιονίζουν τα άτομα του ευγενούς αερίου, με το οποίο είναι γεμάτη η λυχνία, τα οποία με την σειρά τους επιταχύνονται προς την κάθοδο.
3. Η ενέργεια αυτών των ιονισμένων σωματιδίων του ευγενούς αερίου είναι αρκετή για να αποσπάσει μερικά άτομα του μετάλλου από την επιφάνεια της καθόδου.
4. Τα άτομα αυτά του μετάλλου διεγείρονται ενεργειακά από τις συγκρούσεις τους με τα άτομα του ευγενούς αερίου και εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστική με αυτή του μετάλλου προς ανίχνευση.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την ατομική απορρόφηση του ψευδαργύρου,είναι η AAS 6 VARIO (**Εικόνα 13**)



**Εικόνα 13:**Συσκευή AAS 6 VARIO



**Εικόνα 14:**Μέτρηση δείγματος κατά την διαδικασία



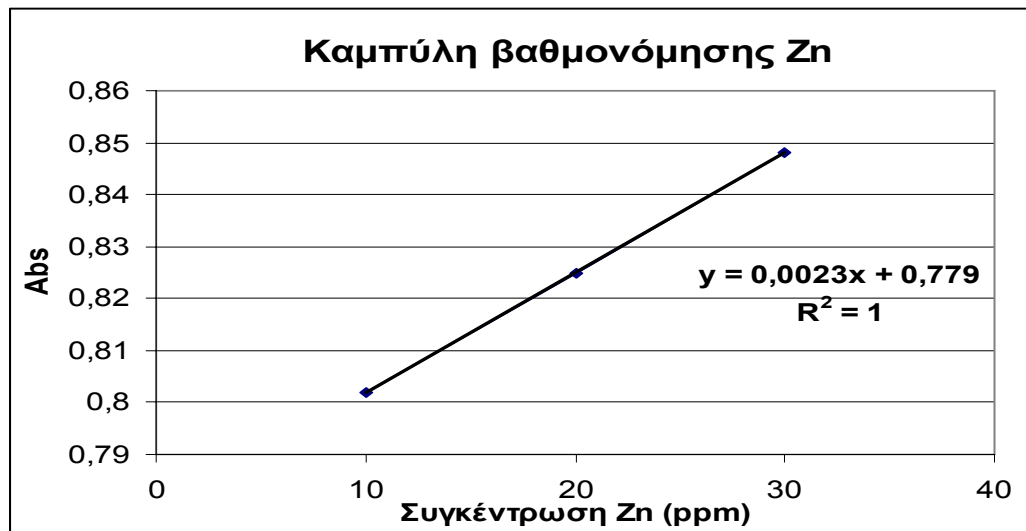


**Εικόνα 15:**Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας

### 7.3 Πειράματα έκπλυσης Zn (Leaching test)

Abs	Zn (ppm)
0,802	10
0,825	20
0,848	30

**Πίνακας 7.2:** Κατασκευή ευθείας βαθμονόμησης



**Γράφημα 7.1:** Καμπύλη βαθμονόμησης Zn

### Sugarcane bagasse

Επειδή οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα δείγματα έκπλυσης ,ήταν πολύ υψηλές ,αναγκαστήκαμε να αραιώσουμε τα δείγματα έως και 128 φορές ,προκειμένου να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του κάθε δείγματος έκπλυσης .

Αριθμός έκπλυσης	Βαθμός αραιώσης	Abs	Μετρούμενη συγκέντρωση Zn (ppm)	Πραγματική συγκέντρωση Zn (ppm)
1 <sup>η</sup>	128	0,8874	47	6016
2 <sup>η</sup>	32	0,8566	33,61	1075,48
3 <sup>η</sup>	16	0,7726	14,04	224,62
4 <sup>η</sup>	4	0,844	28,13	112,52
5 <sup>η</sup>	2	0,8716	40,13	80,26
6 <sup>η</sup>	2	0,8479	29,82	59,65
7 <sup>η</sup>	2	0,8201	17,74	35,48

**Πίνακας 7.3:**Κατασκευή διαγράμματος εκπλύσεων Zn

Από την πρώτη και την Πέμπτη στήλη του **Πίνακα 7.3** κατασκευάζεται το **Γράφημα 4.7** του εκπλύομένου Zn ,συναρτήσει του αριθμού των εκπλύσεων **Rice husk**

Όμοια με τις προηγούμενες εκπλύσεις, τα δείγματα προερχόμενα από την πλύση του rice husk υπέστησαν επίσης αραιώσεις εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων σε Zn.

Αριθμός έκπλυσης	Βαθμός αραιώσης	Abs	Μετρούμενη συγκέντρωση Zn (ppm)	Πραγματική συγκέντρωση Zn (ppm)
1 <sup>η</sup>	128	0,8379	25,48	3261,22
2 <sup>η</sup>	32	0,821	18,13	580,17
3 <sup>η</sup>	8	0,899	52,04	104,09
4 <sup>η</sup>	2	0,8527	31,91	63,82
5 <sup>η</sup>	2	0,8196	17,52	35,04
6 <sup>η</sup>	2	0,7887	4,08	31,57*
7 <sup>η</sup>	2	0,7446	-15,08	22*

**Πίνακας 7.4:** Κατασκευή διαγράμματος εκπλύσεων Zn

\*Οι συγκεντρώσεις των δύο τελευταίων εκπλύσεων υπολογίστηκαν με διαφορετική ευθεία βαθμονόμησης ,η οποία προσομοίαζε καλύτερα στις μικρές συγκεντρώσεις Zn. ( $y=0,0094x+0,6403$ )

Από την πρώτη και την Πέμπτη στήλη **Πίνακα 7.4** κατασκευάζεται το **Γράφημα 4.6** του εκπλύομένου Zn ,συναρτήσει του αριθμού των εκπλύσεων

Έκπλυση με διάλυμα 0,1N HCl

### Sugarcane bagasse

Επειδή οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα δείγματα έκπλυσης, ήταν πολύ υψηλές, αναγκαστήκαμε να αραιώσουμε τα δείγματα έως και 256 φορές, προκειμένου να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του κάθε δείγματος έκπλυσης .

Αριθμός έκπλυσης	Βαθμός αραιώσης	Abs	Μετρούμενη συγκέντρωση Zn (ppm)	Πραγματική συγκέντρωση Zn (ppm)
1 <sup>η</sup>	256	0,895	50,69	12978,26
2 <sup>η</sup>	64	0,886	46,35	2966,26
3 <sup>η</sup>	16	0,82	17,78	284,52
4 <sup>η</sup>	4	0,798	8,30	33,21
5 <sup>η</sup>	2	0,787	3,73	7,46
6 <sup>η</sup>	2	0,784	2,41	4,83
7 <sup>η</sup>	2	0,783	1,84	3,68

**Πίνακας 7.5:**Κατασκευή διαγράμματος εκπλύσεων Zn

Από την πρώτη και την Πέμπτη στήλη του **Πίνακα 7.5** κατασκευάζεται το **Γράφημα 4.9** του εκπλύομένου Zn ,συναρτήσε του αριθμού των εκπλύσεων

### Rice husk

Όμοια με τις προηγούμενες εκπλύσεις, τα δείγματα προερχόμενα από την πλύση του rice husk υπέστησαν επίσης αραιώσεις εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων σε Zn.

Αριθμός έκπλυσης	Βαθμός αραιώσης	Abs	Μετρούμενη συγκέντρωση Zn (ppm)	Πραγματική συγκέντρωση Zn (ppm)
1 <sup>η</sup>	256	0,899	52,18	13358,7
2 <sup>η</sup>	64	0,908	56,348	3606,3
3 <sup>η</sup>	64	0,850	31,0869	1989,56
4 <sup>η</sup>	2	0,888	47,39	94,78
5 <sup>η</sup>	2	0,789	4,405	8,81
6 <sup>η</sup>	2	0,7876	3,735	7,47
7 <sup>η</sup>	2	0,786	3,255	6,51

**Πίνακας 7.6:** Κατασκευή διαγράμματος εκπλύσεων Zn

Από την πρώτη και την Πέμπτη στήλη του **Πίνακα 7.6** κατασκευάζεται το **Γράφημα 4.8** του εκπλύομένου Zn ,συναρτήσε του αριθμού των εκπλύσεων

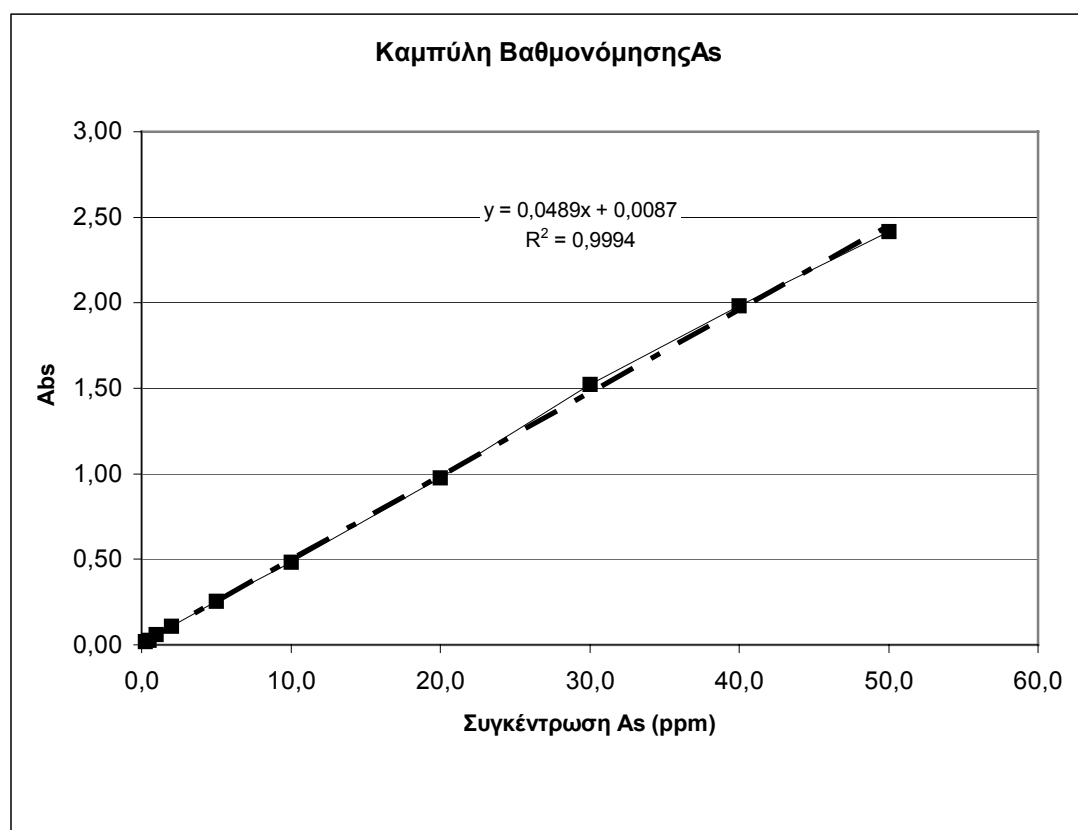
#### 7.4 Μέτρηση Αρσενικού

Κατασκευή ευθείας βαθμονόμησης

As (ppm)	Abs
10,00	0,482
5,00	0,253
2,00	0,109
1,00	0,059
0,50	0,028
0,25	0,018

**Πίνακας 7.7:** Κατασκευή ευθείας βαθμονόμησης

$$y=0,0489x+0,0087 \text{ με } R^2=0,9994$$



**Γράφημα 7.2** Καμπύλη βαθμονόμησης As

Τα αποτελέσματα κατά την διαδικασία της μέτρησης της απορρόφησης κάθε δείγματος δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Ενεργός άνθρακας ,gr	Abs (y)	As(ppm) (x)
0,2	0,355	7,08
0,4	0,304	6,03
0,6	0,332*	6,61*
0,8	0,26	5,13
1,1	0,219	4,3
1,5	0,149	2,8
1,8	0,075	1,35
2	-	-
2,2	0,047	0,78

### Πίνακας 7.8

Το τρίτο σημείο δεν θα ληφθεί υπ όψιν στην κατασκευή ισοθέρμων αφού η τιμή της απορρόφησης , δεν είναι σύμφωνη με αυτήν που περιμέναμε.

Η συγκεκριμένη τιμή ,οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

Ομοίως και στην όγδοη κατά σειρά μέτρηση, το δείγμα λόγω πειραματικού σφάλματος ,ήταν μη μετρήσιμο.

Ο υπολογισμός της ισόθερμης προσρόφησης ,φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

Μαζα As στην υγρή φάση ,mg (C ppm/5)	προσροφημένο As mg	q	lnC	lnq	1/C	1/q
1,41	0,58	2,9182	1,957528	1,07097	0,141207	0,342677
1,20	0,79	1,980573	1,798214	0,68339	0,165594	0,504904
1,32	0,67	1,129516	1,888803	0,12179	0,151253	0,885335
1,02	0,97	1,215235	1,63687	0,19494	0,194588	0,822886
0,86	1,14	1,036252	1,458758	0,03561	0,232525	0,965016
0,57	1,42	0,950784	1,054006	-0,0505	0,348539	1,051764
0,27	1,73	0,960464	0,304413	-0,0403	0,737557	1,041164
-	-	-	-	-	-	-
0,15	1,84	0,837888	-0,24433	-0,1769	1,276762	1,193477

### Πίνακας 7.9

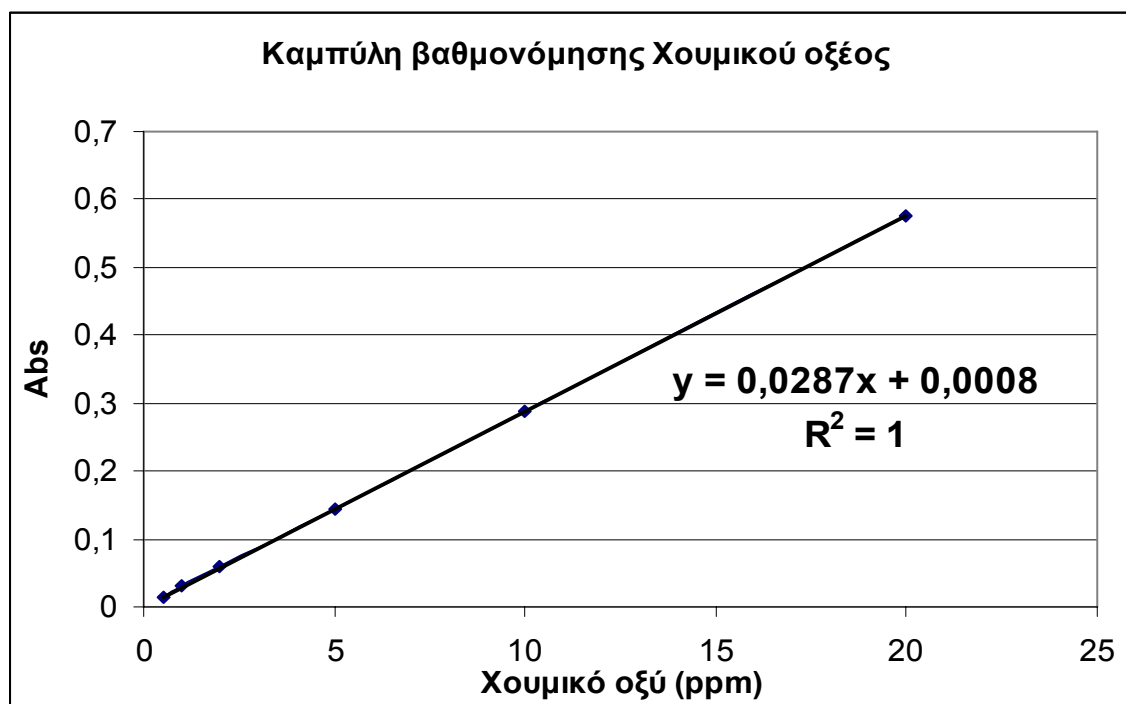
### 7.5 Μέτρηση χουμικού οξέος

Κατασκευή ευθείας βαθμονόμησης

Abs	Humic Acid (ppm)
0,014	0,5
0,031	1
0,058	2
0,144	5
0,288	10
0,575	20

**Πίνακας 7.10:** Κατασκευή ευθείας βαθμονόμησης

$$y=0,0287x+0,0008 \text{ με συντελεστή } R^2 = 1$$



**Γράφημα 7.3:** Καμπύλη Βαθμονόμησης Χουμικού οξέος

Τα αποτελέσματα κατά την διαδικασία της μέτρησης της απορρόφησης κάθε δείγματος δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Ενεργός άνθρακας ,gr	Abs (y)	Humic Acid (ppm) (x)
0,1	0,271	9,425087108
0,2	0,242	8,414634146
0,3	0,231	8,031358885
0,4	0,122	4,233449477
0,7	0,103	3,571428571
0,9	0,029	0,993031359
1,2	0,004	0,12195122
1,4	0,001	0,017421603

**Πίνακας 7.11**

Ο υπολογισμός της ισόθερμης προσρόφησης φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

Μαζα Humic Acid στην υγρή φάση ,mg (Cppm/5)	προσροφημένο Humic Acid,mg	q	lnC	lnq	1/C	1/q
1,88	2,11	21,14983	2,243375	3,05163	0,1061	0,047282
1,68	2,31	11,58537	2,129972	2,44974	0,118841	0,086316
1,60	2,39	7,979094	2,083354	2,07682	0,124512	0,125328
0,84	3,15	7,883275	1,443017	2,06474	0,236214	0,126851
0,71	3,28	4,693878	1,272966	1,54626	0,28	0,213043
0,19	3,80	4,223771	-0,00699	1,44073	1,007018	0,236755
0,02	3,97	3,313008	-2,10413	1,19786	8,2	0,30184
0,003	3,99	2,854654	-4,05004	1,04895	57,4	0,350305

**Πίνακας 7.12**



