



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Προσρόφηση σπανίων γαιών σε ενεργά υλικά

Διπλωματική Εργασία

ΜΑΡΙΑ ΤΣΙΝΤΖΟΥ

Εξεταστική επιτροπή:

1. Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)
2. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής
3. Άννα Κρητικάκη, Διδάκτωρ

Χανιά
Σεπτέμβριος, 2017

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλα εκείνα τα άτομα που συνέβαλαν, είτε άμεσα είτε έμμεσα, στην διεκπεραίωση και ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κωνσταντίνο Κορνίτσα, επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και πρωτότυπο θέμα, την συμπαράσταση, την υποστήριξη, την αμέριστη υπομονή καθώς και την άψογη συνεργασία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Επίκ. Καθηγητή κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και την Δρ. κα. Κρητικάκη Άννα για το χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση και αξιολόγηση της εργασίας, καθώς και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Δήμητρα Ζαχαράκη για την συνεχή υποστήριξη και την αμέριστη βοήθεια που παρείχε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθους καρδιάς τους φίλους μου Ιωάννη Μουκαζή και Γεωργία Σουβατζή για την υποστήριξη και βοήθεια που παρείχαν σε κάθε βήμα της διπλωματικής εργασίας, καθώς και την οικογένειά μου και όλους τους φίλους που ήταν δίπλα μου όλα τα χρόνια φοίτησης και μου παρείχαν συνεχή στήριξη.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Χανιά. Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η εξέταση και αξιολόγηση της προσροφητικής συμπεριφοράς βιοεξανθρακώματος που προέκυψε από αργή πυρόλυση πριονιδιού ξύλου πεύκου στους 350°C (Sd350), καθώς και ενεργού άνθρακα (AC) σε δύο σπάνιες γαίες, το Νεοδύμιο (Nd) και το Σκάνδιο (Sc). Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας και τα αποτελέσματα σχολιάστηκαν και αξιολογήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις των σπανίων γαιών στα διαλύματα μετρήθηκαν με συσκευή ICP-MS. Με βάση τα αποτελέσματα προσρόφησης στην ισορροπία, μελετήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich, ενώ για τα κινητικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα προσρόφησης ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren. Σε κάθε περίπτωση αξιολογήθηκε ο τύπος του μοντέλου που ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα.

Abstract

The present study took place at the Department of Mineral Resources Engineering of Technical University of Crete, in Chania. The aim of this study was the investigation of the adsorption potential of biochar produced after slow pyrolysis of pine wood sawdust at 350°C (Sd350) as well as of activated carbon (AC) on two rare earth elements (Neodymium and Scandium). Kinetic and equilibrium experiments were carried out. Based on equilibrium adsorption data, the Freundlich and Langmuir isotherm models were used to describe the process, while the kinetics of Sc and Nd adsorption on Sd350 and AC was studied using the pseudo-first and pseudo-second order Lagergren kinetic models.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	2
Abstract	3
Αρκτικόλεξο	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	8
2.1 Σπάνιες Γαίες.....	8
2.2 Βιοεξανθράκωμα.....	12
2.3 Προσρόφηση	13
2.3.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης	13
2.3.2 Ισορροπία Προσρόφησης.....	15
2.3.3 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	20
3.1 Υλικά	20
3.2 Μεθοδολογία Πειραμάτων	22
3.3 Εισαγωγικές έννοιες για το FTIR και το XRD	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	31
4.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθράκωματος Sd350	31
4.2 Προσρόφηση Sc και Nd	35
4.2.1 pH_{PZC}	35
4.2.2 Επίδραση του χρόνου επαφής και της δοσολογίας του Sd350 και του AC στην προσρόφηση Nd και Sc σε διάφορες τιμές pH	36
4.2.3 Επίδραση του χρόνου επαφής και της δοσολογίας του Sd350 και του AC για την προσρόφηση Nd και Sc σε pH 3.	41
4.2.4. Μορφολογία ενεργών υλικών μετά την προσρόφηση	44
4.3 Αποτελέσματα κινητικής μελέτης	46
4.3.1. Κινητική μελέτη	46
4.3.2. Μοντέλα ισόθερμων	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα.....	49
5.1 Μελλοντικές προτάσεις.....	49
Βιβλιογραφία	51

Αρκτικόλεξο

AC: Activated Carbon - Ενεργός άνθρακας

Nd: Νεοδύμιο

Sc: Σκάνδιο

Sd: Πριονίδι ξύλου πεύκου

Sd350: Βιοεξανθράκωμα από πριονίδι ξύλου πεύκου που έχει υποστεί πυρόλυση στους 350°C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος γίνεται ολοένα και μεγαλύτερη. Ωστόσο, με το πέρας των χρόνων η τεχνολογία εξελίσσεται ραγδαία, δημιουργώντας μεγαλύτερες απαιτήσεις και ανάγκες. Η ανάπτυξη αυτή έχει ως αποτέλεσμα την χρήση όλο και περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα για την κατασκευή και αναβάθμιση διαφόρων τεχνολογικών συστημάτων. Οι σπάνιες γαίες είναι στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην τεχνολογία και σε πολλά σημεία στην καθημερινότητά μας. Προβληματισμό όμως δημιουργούν διότι εμφανίζονται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες σε διάφορα ορυκτά ανά τον κόσμο. Τα περισσότερα αποθέματά τους βρίσκονται σε χώρες όπως Κίνα, Αυστραλία, Ινδία, Βραζιλία, Σρι Λάνκα, Ηνωμένες Πολιτείες, και τις Σκανδιναβικές. Αυτό έχει ως αντίκτυπο την δημιουργία κοινωνικοπολιτικών συμφερόντων, με συνέπεια την αυξημένη ζήτηση από χώρες που έχουν έλλειψη και την περιορισμένη προσφορά από χώρες που τις κατέχουν.

Η μέθοδος της προσρόφησης είναι αποδεδειγμένα μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Στόχος αυτής της μεθόδου είναι η απομάκρυνση διαφόρων επιβλαβών ουσιών από το έδαφος, όπως για παράδειγμα των μετάλλων και οργανικών ρύπων. Η εφαρμογή όμως αυτής της μεθόδου συχνά περιορίζεται λόγω του υψηλού κόστους των εμπορικών προσροφητών (π.χ. ενεργός άνθρακας). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την συνεχή αναζήτηση πιο οικονομικών και αποδοτικών προσροφητικών υλικών.

Ωστόσο, έντονο προβληματισμό παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια η σωστή διαχείριση κυρίως των στερεών αγροβιομηχανικών αποβλήτων. Η ταυτόχρονα μεγάλη παραγωγή και κατανάλωση προϊόντων από αγροτικές βιομηχανίες έχει ως αποτέλεσμα την μαζική παραγωγή αποβλήτων. Αυτό ήταν το έναυσμα για την αναζήτηση τρόπων αξιοποίησης και επαναχρησιμοποίησης των αποβλήτων, είτε στην αρχική τους μορφή, είτε με την παραγωγή νέων υλικών. Η μετατροπή των στερεών αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε υλικά με καλή προσροφητική ικανότητα βοηθά στην αποτροπή της διάθεσής τους στο περιβάλλον, καθώς και στην

ορθότερη διαχείρισή τους. Παράλληλα, με την αξιοποίησή τους δημιουργούνται κατάλληλα υλικά τα οποία συμβάλλουν την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, λόγω της καλής προσροφητικής τους ικανότητας (Πελλέρα, 2010).

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η μελέτη της προσρόφησης σπανίων γαιών, όπως το νεοδύμιο (Nd) και το σκάνδιο (Sc), σε βιοεξανθράκωμα από πριονίδι ξύλου πεύκου (Sd350). Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ο ενεργός άνθρακας (AC), διότι είναι αποδεδειγμένο ότι λειτουργεί ως προσροφητής διαφόρων μετάλλων.

Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας και τα αποτελέσματα σχολιάστηκαν και αξιολογήθηκαν. Με βάση τα αποτελέσματα προσρόφησης στην ισορροπία, μελετήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich, ενώ για τα κινητικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα προσρόφησης ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Σπάνιες Γαίες

Οι σπάνιες γαίες αποτελούνται από δεκαπέντε χημικά στοιχεία τα οποία κατατάσσονται στα μέταλλα και ανήκουν στην ομάδα των λανθανίδων. Στην ομάδα αυτή των σπανίων γαιών κατατάσσονται επίσης και τα στοιχεία ύτριο και σκάνδιο. Αποτελούν μία ιδιαίτερα σημαντική ομάδα μετάλλων με ξεχωριστές και αξιοσημείωτες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται είτε ως κράματα στην μεταλλουργία είτε ως μεμονωμένα μέταλλα υψηλής καθαρότητας. Το κόστος των μεμονωμένων σπανίων γαιών είναι αρκετά υψηλό λόγω της δυσκολίας που παρουσιάζεται στον προσδιορισμό και τον διαχωρισμό τους με συμβατικές αναλυτικές μεθόδους, καθώς και στην δυσκολία ανάκτησης, διαχωρισμού και παραλαβής τους σε καθαρή μορφή (Λυμπεροπούλου, 1996).

Τα τελευταία χρόνια τα μέταλλα αυτά αποτελούν σημαντικό κομμάτι συζητήσεων και ενδιαφέροντος λόγω της αυξανόμενης ζήτησής τους. Η ευρύτερη χρήση τους στον χώρο της τεχνολογίας και των εφαρμογών της, καθώς και στο κομμάτι των ερευνητικών δραστηριοτήτων τα καθιστά υλικά υψίστης οικονομικής αξίας και σημασίας (Σταθογιάννη, 2010).

Η παγκόσμια ζήτηση των σπανίων γαιών αυξάνεται με ρυθμό 3,7-8,6% ετησίως (Tan et al., 2015), λόγω των πολυάριθμων τεχνολογικών εφαρμογών τους. Πιο συγκεκριμένα, είναι διαδεδομένη η χρήση τους σε μόνιμους μαγνήτες υψηλής αντοχής, σε κεραμικούς καταλύτες για τη διύλιση πετρελαίου, σε κράματα μετάλλων και σε ηλεκτρονικές οθόνες. Τα μόνα ορυκτά που έχουν εξαχθεί σε εμπορική κλίμακα είναι μπασνεζίτης (bastnäsite), μοναζίτης (monazite) και ξενότιμο (xenotime). Αυτά τα ορυκτά μπορούν να εμπλουτιστούν χρησιμοποιώντας τεχνικές διαχωρισμού όπως βαρύτητας, μαγνητικές, ηλεκτροστατικές και επίπλευσης (Jordens et al., 2012). Σε ορυκτά που περιέχουν σπάνιες γαίες, όπως ο μοναζίτης, παρατηρείται η εμφάνιση ραδιενεργών στοιχείων (Th) τα οποία δυσχεραίνουν την εκμετάλλευσή τους λόγω πολλών περιβαλλοντικών προβλημάτων, με αποτέλεσμα να στρέφεται το ενδιαφέρον σε πρώτες ύλες πτωχότερες σε περιεκτικότητα σπανίων γαιών αλλά μη ραδιενεργές. Τέτοιου τύπου

πιθανές πρώτες ύλες είναι οι απατίτες, τα προϊόντα εκμετάλλευσης γαληνίτη, κασσίτερου, βολφραμίου, ζirkονίου και τιτανίου, καθώς και οι βωξίτες χαμηλής περιεκτικότητας σε αργίλιο, και το παραπροϊόν της επεξεργασίας των βωξιτών με τη μέθοδο Bayer για παραγωγή αλουμίνας, δηλαδή η ερυθρά ιλύς (Λυμπεροπούλου, 1996).

Παράλληλα, η αυξημένη ζήτηση για τα διάφορα προϊόντα που εμπεριέχουν σπάνιες γαίες, έχει οδηγήσει σε συρρίκνωση της προσφοράς από την Κίνα μέσω ποσοστώσεων εξαγωγής. Μέχρι σήμερα, η Κίνα παράγει το 97% των σπανίων γαιών του πλανήτη. Σήμερα, πολλά νέα κοιτάσματα σπανίων γαιών εντοπίζονται και είναι σε θέση να βοηθήσουν στην κάλυψη του κενού της ζήτησης που δημιουργούν οι Κινεζικές ποσοστώσεις εξαγωγών. Ωστόσο η γνώση για την επεξεργασία των νέων ορυκτών που εμπεριέχουν σπάνιες γαίες είναι περιορισμένη (Jordens et al., 2012). Πιο συγκεκριμένα το Nd συναντάται σε μεταλλεύματα όπως ο μπαστνεζίτης και ο μοναζίτης και δεν εμφανίζεται αναμειγμένο με άλλες λανθανίδες ή σε μεταλλική μορφή. Το νεοδύμιο συναντάται σε κοιτάσματα με την ίδια συχνότητα όπως ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο και εξορύσσονται κυρίως στην Κίνα, ενώ άλλες περιοχές εξόρυξης βρίσκονται στην Αυστραλία, τη Σρι Λάνκα, την Ινδία, τη Βραζιλία και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή του οξειδίου του Nd ανέρχεται σε 7.000 τόνους και τα συνολικά αποθέματα υπολογίζονται σε περίπου 8.000.000 τόνους.

Οι χρήσεις του Nd ποικίλουν διότι χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην τεχνολογία. Το Nd χρησιμοποιείται σε λέιζερ εκπομπής υπερύθρου φωτός, σε μαγνήτες νεοδυμίου για σκληρούς δίσκους υπολογιστών, ακουστικά, επαγγελματικά μεγάφωνα και μικρόφωνα για τα οποία απαιτείται ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Οι μαγνήτες νεοδυμίου είναι ισχυρότεροι, ελαφρύτεροι και φθηνότεροι από τους μαγνήτες σμαρίου και κοβαλτίου, αλλά υστερούν καθώς τείνουν να σκουριάζουν και να χάνουν την μαγνήτισή τους.

Ακόμη το Nd περιέχεται σε οικιακό εξοπλισμό όπως είναι οι λαμπτήρες εξοικονόμησης ενέργειας, λαμπτήρες φθορισμού, γυαλιά και έγχρωμες τηλεοράσεις. Χρησιμοποιείται επίσης σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα για τη δημιουργία κραμάτων. Για παράδειγμα, η ανάμειξη Nd με βόριο και σίδηρο

σχηματίζει κράματα που δημιουργούν εξαιρετικούς μόνιμους μαγνήτες. Επιπλέον, το Nd χρησιμοποιείται για την βαθμονόμηση φασματομέτρων και για τον χρωματισμό των βερνικιών και των σμάλτων.

Το Nd είναι το δεύτερο πιο σπάνιο στοιχείο των σπανίων γαιών μετά το δημήτριο (Ce) και η ποσότητά του στο ανθρώπινο σώμα είναι πολύ μικρή. Η σκόνη και τα άλατα Nd είναι ερεθιστικά για τα μάτια. Τα διαλυτά άλατα είναι ελαφρώς τοξικά όταν χωνευτούν, σε αντίθεση με τα αδιάλυτα άλατα που είναι μη τοξικά. Το στοιχείο είναι επικίνδυνο σε περιβάλλοντα εργασίας και μπορεί να αποτελέσει απειλή για το ήπαρ. Η μακροχρόνια έκθεση επηρεάζει το σώμα, επειδή αέρια και θραύσματα μπορεί να εισπνευσθούν μέσω του αέρα. Το νεοδύμιο συσσωρεύεται σε εδάφη και στο εδαφικό νερό, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης στα σωματίδια του εδάφους, στα ζώα και στους ανθρώπους. Το στοιχείο προκαλεί βλάβη στις κυτταρικές μεμβράνες των υδρόβιων ζώων, επηρεάζοντας τα αναπαραγωγικά όργανα και τις λειτουργίες του νευρικού συστήματος (*Elements Data Base, 2015*).

Ένα ακόμη στοιχείο που ανήκει στην κατηγορία των σπανίων γαιών είναι το Sc που εμφανίζεται σε πολύ μικρές ποσότητες στην φύση. Εμφανίζεται σε διάφορα ορυκτά, όπως ο γαδολινίτης, ο λιθουανίτης, ο θορτβεϊτίτης (thortveitite) και άλλα. Ένας τύπος φωσφορικού ορυκτού είναι ο γαδολινίτης που λαμβάνεται από μοναζίτη. Πρωταρχική πηγή Sc αποτελεί το ορυκτό θορτβεϊτίτης, ο οποίος εμφανίζεται σε γρανιτικούς πηγματίτες, καθώς και τα διάφορα υποπροϊόντα κατεργασίας του. Επιπλέον, ίχνη εμφανίζονται σε πάνω από οκτακόσια ορυκτά. Όσον αφορά την ετήσια παραγωγή του, αυτή ανέρχεται στους 10 με 15 τόνους, ενώ δεν έχει εκτιμηθεί η δυνητική διαθεσιμότητά του (*US Geological Survey & Orienteering, 2015*).

Αποθέματα Sc βρίσκονται σε διάφορες χώρες, συμπεριλαμβανομένης της Νότιας Αφρικής, της Μαδαγασκάρης, της Ινδίας, και στην ευρύτερη περιοχή της Σκανδιναβίας. Ωστόσο, υπάρχουν τρεις περιοχές εξόρυξης στη Ρωσία, την Κίνα και την Ουκρανία, όπου το σκάνδιο είναι υποπροϊόν της εξόρυξης σιδήρου και ουρανίου.

Σε οικιακό εξοπλισμό, το Sc συναντάται σε έγχρωμες τηλεοράσεις, σε λαμπτήρες φθορισμού, σε λαμπτήρες εξοικονόμησης ενέργειας και σε γυαλιά. Παρ' όλα αυτά, η χρήση του Sc εξακολουθεί να αυξάνεται με μεγάλους ρυθμούς εξαιτίας της καταλληλότητάς του για την παραγωγή καταλυτών, καθώς και σε κράματα αλουμινίου-σκανδίου. Ο συγκεκριμένος τύπος κράματος εμφανίζει κύρια εφαρμογή στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία και τον αθλητικό εξοπλισμό.

Ωστόσο, το Sc απελευθερώνεται στο περιβάλλον και συσσωρεύεται, συμβάλλοντας στην περιβαλλοντική ρύπανση. Έρευνες αποδεικνύουν ότι το μέταλλο βλάπτει τις κυτταρικές μεμβράνες των υδρόβιων ειδών που οδηγούν σε αναπαραγωγική αποτυχία, δημιουργώντας παράλληλα και άλλα προβλήματα. Το ίδιο το στοιχείο δεν είναι τοξικό, αλλά ορισμένες ενώσεις του μπορεί να έχουν καρκινογόνες ιδιότητες. Η μακρά έκθεση σε εργασιακό περιβάλλον εκδηλώνεται με εισπνοή και μπορεί να είναι επιβλαβής, προκαλώντας βλάβη στο ήπαρ και αναπνευστικές παθήσεις όπως πνευμονική εμβολή. Το χλωριούχο σκάνδιο (III) έχει βρεθεί ότι είναι τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με άλλες ενώσεις που παρουσιάζονται ως μέτρια τοξικές (*Elements Data Base, 2015*).

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν οι σπάνιες γαίες είναι αρκετά χρήσιμες και απαραίτητες σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας του ανθρώπου καθώς και της τεχνολογικής εξέλιξης. Η βιορόφηση αντιπροσωπεύει μια βιοτεχνολογική καινοτομία καθώς και μια οικονομικά αποδοτική μέθοδο για την ανάκτηση των μετάλλων σπανίων γαιών από υδατικά διαλύματα. Για αυτό τον λόγο έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές προσρόφησης σε μια ποικιλία βιοϋλικών όπως τα φύκια, οι μύκητες, τα βακτήρια, η ρητίνη, ο ενεργός άνθρακας κ.λπ και έχει αναφερθεί ότι χρησιμεύουν ως πιθανά προσροφητικά για την ανάκτησή τους (Das et al., 2013). Ακόμη έχει πραγματοποιηθεί διεξοδική και συστηματική έρευνα στην θερμοδυναμική της προσρόφησης σπανίων γαιών σε καολίνη, πιο συγκεκριμένα του Λανθάνιου (La), του Νεοδυμίου (Nd) και του Υτρίου (Y) (*Yanfei et al., 2016*).

2.2 Βιοεξανθράκωμα

Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα πορώδες στερεό υλικό πλούσιο σε άνθρακα, το οποίο παράγεται έπειτα από τη πυρόλυση της εκάστοτε βιομάζας σε μέτρια θερμοκρασία, σε περιορισμένη ή χωρίς οξυγόνο ατμόσφαιρα. Οι θερμοχημικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του περιλαμβάνουν αργή ή γρήγορη πυρόλυση, συμβατική ή γρήγορη απανθράκωση και αεριοποίηση. Η αργή πυρόλυση η οποία περιλαμβάνει θερμική κατεργασία της βιομάζας με αργή θέρμανση σε χαμηλές έως μέτριες θερμοκρασίες (350 – 650 °C) σε ατμόσφαιρα χαμηλή σε οξυγόνο, έχει το πλεονέκτημα της κατά το ήμισυ σχεδόν συγκράτησης του άνθρακα ως πρώτη ύλη σε σταθερή μορφή βιοεξανθρακώματος (*Kookana et al., 2011*). Άλλα προϊόντα που μπορούν να προκύψουν από την πυρόλυση βιομάζας είναι το αέριο σύνθεσης (syngas) ή αέριο πυρόλυσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή καυσίμου, καθώς και το βιο-έλαιο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων (*Laird et al., 2009; Manyà, 2009*).

Η διεργασία της πυρόλυσης έχει την ιδιότητα να μετατρέπει την βιομάζα σε πτητικές ενώσεις, δημιουργώντας διάκενα και ρωγμές στο αρχικό υλικό. Συνεπώς η αύξηση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος καθορίζεται από την θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο παραμονής (*Inyang et al., 2015*).

Όταν επέλθει αύξηση της θερμοκρασίας η οποία ξεπερνάει τους 500 °C, η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος γίνεται λιγότερο πολική και περισσότερο αρωματική, διότι εξαφανίζονται οι ενεργές ομάδες υδρογόνου και οξυγόνου. Αυτό είναι κάτι που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, κυρίως για ομάδες οργανικών ουσιών (*Ahmad et al., 2014*).

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό τόσο από την σύσταση των πρώτων υλών, όσο και από την διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή του. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του βιοεξανθρακώματος είναι η πορώδης δομή του, η οποία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη χρήση του ως βελτιωτικό του εδάφους,

αυξάνοντας την ειδική επιφάνειά του και την κατακράτηση του εδαφικού νερού. Επιπλέον, το βιοεξανθράκωμα είναι ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό υλικό για τη δέσμευση του άνθρακα, τον μετριασμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη, την παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και τη χρήση του ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από λύματα, εδάφη και επικίνδυνα απόβλητα (McHenry, 2009; Ding *et al.*, 2014; Jia *et al.*, 2014).

Το βιοεξανθράκωμα επιδεικνύει αυξημένη χημική και βιολογική σταθερότητα, λόγω της σημαντικής προσροφητικής του ικανότητας. Όταν εφαρμόζεται σε εδάφη, μπορεί να βελτιώσει την γονιμότητά τους, λειτουργώντας ως λίπασμα βραδείας απελευθέρωσης, αναστέλλοντας την κινητικότητα οργανικών και ανόργανων ρύπων σε βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες, αποτρέποντας έτσι την ρύπανση των υπόγειων υδάτων (Kinney *et al.*, 2012; Dias *et al.*, 2010; Cabrera *et al.*, 2014).

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να παραχθεί σε οποιαδήποτε χώρα ανά τον κόσμο χρησιμοποιώντας διαφόρων ειδών πρώτες ύλες. Για την παραγωγή βιοεξανθράκωματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραπροϊόντα από ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. καλαμπόκι, δημητριακά, συσσωματώματα ξύλου), απόβλητα ελαιουργείου, γεωργικά απόβλητα (π.χ. κοπριά, άχυρο σίτου, φλοιός ρυζιού, απόβλητα ξύλου, κελύφη από φιστίκια και φουντούκια), καθώς και άλλα απόβλητα συμπεριλαμβανομένης και της λυματολάσπης. (Das *et al.*, 2008; Sohi *et al.*, 2009; Moussavi *et al.*, 2012; Agrafioti *et al.*, 2014).

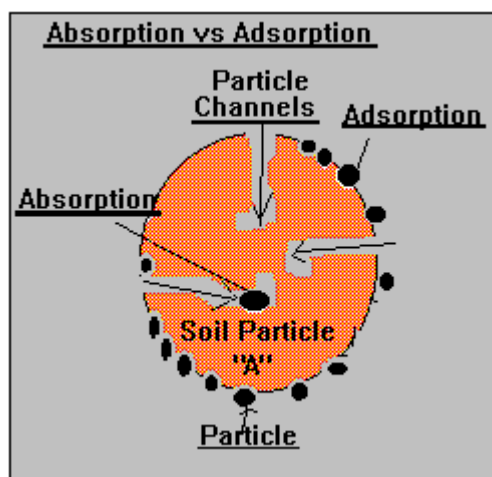
2.3 Προσρόφηση

2.3.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

Η μετακίνηση ενός ιόντος (ή μορίου) από ένα διάλυμα και η προσκόλλησή του στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου ονομάζεται ρόφηση. Η δημιουργία δεσμών μεταξύ μιας ουσίας και των διαθέσιμων θέσεων ρόφησης στην επιφάνεια του στερεού, αποτελούν την βασική αρχή λειτουργίας αυτής της διεργασίας. Η ρόφηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, της ουσίας που

εμπεριέχει (ρύπος) και του στερεού και περιγράφεται από τις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και γραμμική με βάση τα εκάστοτε πειραματικά κινητικά δεδομένα. Οι ισόθερμες καμπύλες αφορούν την κατάσταση ισορροπίας.

Κατά την διαδικασία της προσρόφησης ο εκάστοτε ρύπος έλκεται από την επιφάνεια του στερεού σωματιδίου και προσκολλάται σε αυτή σε αντίθεση με την απορρόφηση, που χαρακτηρίζεται από την πρόσληψη του ρύπου και την ενσωμάτωση του στη φυσική δομή του στερεού όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση προσρόφησης και απορρόφησης

Οι αντιδράσεις ρόφησης συχνά πραγματοποιούνται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, όταν όμως ο ρύπος εισέρχεται μέσω των διάκενων που υπάρχουν εντός του στερεού σωματιδίου, η αντίδραση είναι σχετικά αργή.

Συνήθως, ως προσροφητικά μέσα σε βιομηχανικές εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανα (π.χ. ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας κ.α.) ή και οργανικά υλικά (π.χ. ενεργή ή νεκρή βιομάζα, φυτικά υλικά κ.α.). Ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα προσροφητικά υλικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μορφή σκόνης (PAC, powdered activated carbon) ή κόκκων (GAC, granulated activated carbon).

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν τη ρόφηση είναι η διαλυτότητα, η πολυπλοκότητα του εκάστοτε ρύπου καθώς και τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού και του pH του ρύπου.

Η διαλυτότητα είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει το πόσο ευδιάλυτος ή δυσδιάλυτος είναι ένας ρύπος σε ένα υδατικό διάλυμα σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ωστόσο, η πολικότητα είναι ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητα ενός ρύπου. Για παράδειγμα, οι πολικές ενώσεις διαλυτοποιούνται πιο εύκολα στο νερό και κατά συνέπεια προσροφώνται σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με τις μη πολικές από στερεά σωματίδια. Επίσης, η δομή και τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη διεργασία της ρόφησης. Όταν το σωματίδιο εμπεριέχει είτε αργιλικά είτε οργανικά συστατικά, τότε η ύπαρξη μικρού μεγέθους κόκκων, μεγάλης ειδικής επιφάνειας και μεγάλου επιφανειακού φορτίου είναι αναμενόμενο ότι θα συντελέσει στην ρόφηση περισσότερων ρύπων. Τέλος, το pH του υδατικού διαλύματος θα συντελέσει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της ρόφησης, διότι θα επηρεαστεί άμεσα η διαλυτότητα του ρύπου.

2.3.2 Ισορροπία Προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι μαθηματικές απεικονίσεις, οι οποίες εκφράζουν την προσροφημένη ουσία ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα. Αλλιώς, οι ισόθερμες προσρόφησης προσδιορίζουν την κατανομή της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας μεταξύ της υδατικής και της στερεάς φάσης του διαλύματος. Αποδίδουν πληροφορίες όσον αφορά την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητά του, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας με βάση τις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος (Benaïssa et al., 2007; Διαμαντόπουλος, 2004).

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της ποσότητας του ρύπου που μπορεί να απομακρυνθεί από τα υγρά απόβλητα. Κατά την διάρκεια του

πειράματος της ρόφησης, συνήθως δεν αναμένεται να απομακρυνθεί εξ' ολοκλήρου ο ρύπος. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής εξέλιξης, όταν στην επιφάνεια του ενεργού υλικού ροφηθεί μία συγκεκριμένη ποσότητα ρύπου, επέρχεται κατάσταση ισορροπίας. Από αυτή την χρονική στιγμή και έπειτα, μεγαλύτερη διάρκεια της διεργασίας, δεν προκαλεί περισσότερη ρόφηση. Στο σημείο ισορροπίας προσροφάται και απομακρύνεται από την επιφάνεια του ενεργού υλικού ο ίδιος αριθμός μορίων του ρύπου.

Η θεωρητική ισόθερμη Langmuir (Langmuir, 1918) περιγράφει την ρόφηση σε μοναδιαία στιβάδα ομοιογενούς επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου (ενεργού υλικού) χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ισορροπίας ενός ρύπου σε ένα διάλυμα, επιτυγχάνεται με πειραματικές δοκιμές, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζονται η αρχική αλλά και η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου στο διάλυμα. Η εξίσωση που προκύπτει βοηθά στον προσδιορισμό της απαιτούμενης συγκέντρωσης του ενεργού υλικού, ώστε η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου να είναι η επιθυμητή και σύμφωνη με τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης των υγρών αποβλήτων (Κομνίτσας, 2009).

Η ισόθερμη Langmuir μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (1)$$

όπου:

q_e : η προσροφημένη ποσότητα του υλικού ανά μονάδα βάρους ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας και σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (mg g^{-1}).

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}).

q_{\max} : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού υλικού ή αλλιώς η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα μίας ουσίας (mg g^{-1}).

b : σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ενός προσροφητή (L mg^{-1}).

Κατά συνέπεια οι μονάδες του παράγοντα $\frac{C_e}{q_e}$ είναι g L^{-1} .

Από το διάγραμμα $\frac{C_e}{q_e}$ ως προς C_e προσδιορίζονται και οι τιμές b και q_{\max}

από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y και την κλίση της.

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich εξετάζει την ρόφηση ενός ιόντος και τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή των θέσεων ρόφησης. Ωστόσο υψίστης σημασίας είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφηθέντων ιόντων, σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα (Κομνίτσας, 2009). Η συγκεκριμένη εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί ευρύτερα σε ετερογενή συστήματα, καθώς επίσης σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων (Mohan et al., 2007; Pérez-Marín et al., 2007).

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

όπου

q_e : η προσροφημένη ποσότητα της ουσίας ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg g^{-1}).

C_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (mg L^{-1})

K_F : συντελεστής ικανότητας ρόφησης του ενεργού υλικού (προσροφητική ικανότητα) (L g^{-1}).

$\frac{1}{n}$: η αδιάστατη παράμετρος της έντασης της ρόφησης που μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την ετερογένεια του ενεργού υλικού.

Γραμμική Ισόθερμη

Η γραμμική ισόθερμη προσδιορίζονται από την σχέση

$$K_p = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

όπου:

q_e : η προσροφημένη ποσότητα του ρύπου ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg g^{-1})

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου στο διάλυμα (mg L^{-1})

K_p : ποσοτική σταθερά που χαρακτηρίζει τη συγγένεια του ενεργού υλικού με τον συγκεκριμένο ρύπο (L g^{-1})

2.3.3 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης

Για την εξέταση του ρυθμού προσρόφησης χρησιμοποιούνται κινητικά μοντέλα, όπως είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης και το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren.

Το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren περιγράφεται από την γραμμική εξίσωση (3).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4)$$

όπου

q_t και q_e (mg g^{-1}): είναι η πρόσληψη ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού στην χρονική στιγμή t και

k_1 (h^{-1}): είναι ο σταθερός ρυθμός για το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης.

Το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren περιγράφεται από την γραμμική εξίσωση (4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

όπου

q_t και q_e (mg g^{-1}): είναι η πρόσληψη μετάλλου ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού στη χρονική στιγμή t και

k_2 (h^{-1}): είναι ο σταθερός ρυθμός για το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης.

Μέσω της γραμμικής εξίσωσης $\log(q_e - q_t)$ έναντι t υπολογίζονται οι τιμές k_1 και q_e για το μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξης, ενώ μέσω της γραφικής παράστασης του $\frac{T}{q_t}$ έναντι t υπολογίζονται οι τιμές k_2 και q_e για το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (Komnitsas et al., 2015).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Υλικά

Οι σπάνιες γαίες απαρτίζονται από 17 στοιχεία δύο εκ των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των παρακάτω πειραμάτων. Τα εν λόγω στοιχεία ήταν το νεοδύμιο (Nd) και το σκάνδιο (Sc), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν υπό την μορφή ένυδρων θειικών ενώσεων (ένυδρο θειικό σκάνδιο, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar και οκταένυδρο θειικό νεοδύμιο, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Τα αντιδραστήρια των σπανίων γαίων: οκταένυδρο θειικό νεοδύμιο (αριστερά) και ένυδρο θειικό σκάνδιο (δεξιά).

Το βιοεξανθράκωμα (Sd350) παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πριονίδι από ξύλο πεύκου (Sd) προερχόμενο από ξυλουργείο που βρίσκεται στο Ακρωτήριο Χανίων, Κρήτη, Ελλάδα. Στην Εικόνα 3.2 φαίνεται το πριονίδι ξύλου πεύκου καθώς και το παραγόμενο εξανθράκωμα στους 350 °C. Πριν από τη χρήση του, το ακατέργαστο υλικό ξηράνθηκε σε φούρνο MEDLINE για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Κατόπιν, ακολούθησε αργή πυρόλυση, η οποία διεξήχθη σε τροποποιημένο εργαστηριακό κλίβανο N-8L SELECTA στους 350 °C για 60 λεπτά. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε πορσελάνινα χωνευτήρια και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 °C min⁻¹. Η αδρανής ατμόσφαιρα στον

κλίβανο διασφαλίστηκε με διοχέτευση αέριου αζώτου με ρυθμό 100 mL min^{-1} για 60 λεπτά.

Το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα λειοτριβήθηκε χρησιμοποιώντας μύλο FRITSCH και με τη χρήση ενός αναλυτή μεγέθους σωματιδίων Mastersizer S (Malvern Instruments) διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος των κόκκων ήταν $<100 \mu\text{m}$. Για το χαρακτηρισμό των υλικών Sd και Sd350 πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των κυριότερων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, καθώς και αναλύσεις FTIR, XRD και SEM.



Εικόνα 3.2: Πριονίδι από ξύλο πεύκου (αριστερά) και βιοεξανθράκωμα παραγόμενο στους 350°C (δεξιά)

Επίσης, για την διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση του AC σε ιγδίο αχάτη, ώστε η κοκκομετρία του να πλησιάζει αυτή του Sd350 ($<90\mu\text{m}$). Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί έναν αναγνωρισμένο εμπορικό προσροφητή και στις συγκεκριμένες πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς και σύγκρισης με το Sd350.

Τέλος, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα επιπλέον εξής αντιδραστήρια για τη ρύθμιση του pH, το NaOH με συγκέντρωση από 0,00625M έως 1M και το H_2SO_4 από 0,1M έως 1M, ανάλογα με τις απαιτήσεις του διαλύματος:

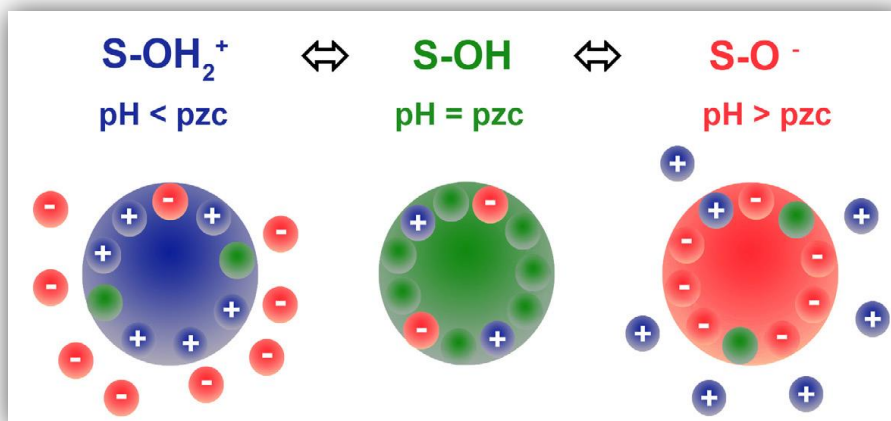
- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) 98%, Sigma Aldrich
- Θεικό οξύ (H_2SO_4) 95-97%, Sigma Aldrich

3.2 Μεθοδολογία Πειραμάτων

Για την αξιολόγηση της ικανότητας των Sd350 και AC ως προς την προσρόφηση σπανίων γαιών (Nd και Sc) πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραματικών δοκιμών.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του pH μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) των ενεργών υλικών. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον παραπάνω προσδιορισμό προέβλεπε τα εξής στάδια. Αρχικά, δημιουργήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 0,005 M $CaCl_2$, ακολούθησε ο βρασμός του διαλύματος ώστε να απομακρυνθεί το διαλυμένο CO_2 και το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, σε κωνικές φιάλες με καπάκι τοποθετήθηκαν 20 mL διαλύματος $CaCl_2$ και το pH ρυθμίστηκε σε τιμές από 1 έως 7 με τη χρήση διαλυμάτων HCl και NaOH συγκέντρωσης 0,5 M. Κατόπιν, σε κάθε φιάλη προστέθηκαν 0,06 g ενεργού υλικού (Sd350 και AC) και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 24 ώρες, σε μηχανικό αναδευτήρα στις 350 rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετρήθηκε η τελική τιμή του pH (pH_{final}) σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάστηκε διάγραμμα της τελικής έναντι της αρχικής τιμής pH ($pH_{final} - pH_{initial}$). Το σημείο όπου η αρχική τιμή pH ταυτίζεται με την τελική ($pH_{initial} = pH_{final}$) ονομάζεται pH μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) (Yang et al., 2004).

Το φορτίο της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος καθώς και του ενεργού άνθρακα καθορίζεται από το pH του διαλύματος. Το pH_{PZC} ορίζεται ως η τιμή του pH που αποκτά το διάλυμα στο σημείο μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge-PZC). Σε pH υψηλότερα από την τιμή αυτή, η επιφάνεια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού είναι φορτισμένη αρνητικά, ενώ σε pH χαμηλότερα η επιφάνεια φορτίζεται θετικά (Yang et al., 2004). Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στην Εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Επιφανειακό φορτίο μιας ουσίας και ορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο βαθμό ρόφησης των σπανίων γαιών. Για τη διεξαγωγή της πρώτης πειραματικής σειράς, που αφορούσε κινητικά πειράματα προσρόφησης σε βιοεξανθράκωμα και ενεργό άνθρακα, 1Sd350 και 1AC, αντίστοιχα, παρασκευάστηκαν διαλύματα 1 mgL^{-1} Nd, με διαλυτοποίηση της απαιτούμενης ποσότητας $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στις τιμές 1, 3, 5, 7, 9 και 11 με χρήση NaOH ή H_2SO_4 συγκέντρωσης από 0,00625M έως 1M και 0,1M έως 1M αντίστοιχα. Η ποσότητα προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη πειραματική σειρά ήταν 1 gL^{-1} .

Για την δεύτερη σειρά πειραμάτων (2Sd350, 2AC), παρασκευάστηκαν διαλύματα 20 mgL^{-1} Nd, με διαλυτοποίηση απαιτούμενης ποσότητας $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα, σε απιονισμένο νερό. Η ποσότητα του προσροφητικού υλικού ήταν 5 gL^{-1} . Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε σε 1, 3 και 5 με χρήση διαλυμάτων NaOH ή H_2SO_4 ίδιας συγκέντρωσης με την προγενέστερη.

Τέλος, για την πραγματοποίηση της τρίτης πειραματικής σειράς (3Sd350, 3AC), που αφορούσε πειράματα ισορροπίας, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα με συγκέντρωση μετάλλου 20 mg L^{-1} . Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση της απαιτούμενης ποσότητας $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x8\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα, σε απιονισμένο νερό. Σε αυτή την περίπτωση το pH των διαλυμάτων

ρυθμίστηκε στην τιμή 3, με την χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων NaOH και H₂SO₄ ίδιας συγκέντρωσης με την προαναφερθείσα, και μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού, 1, 2, 5 και 10 g L⁻¹.

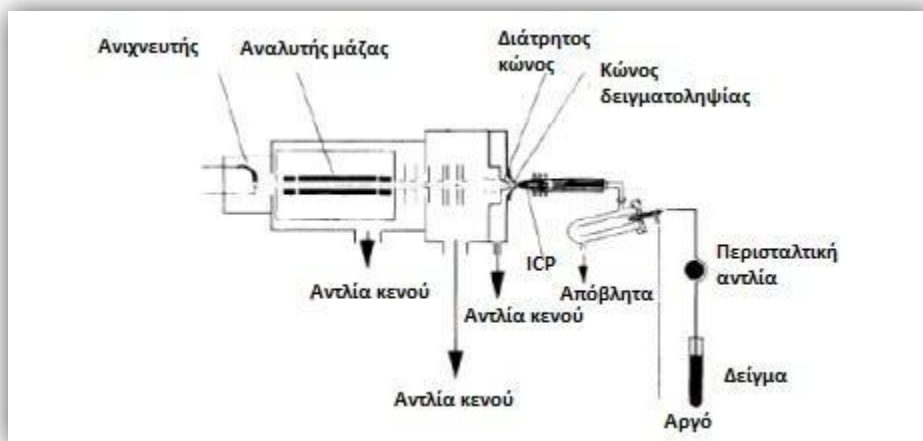
Η διεξαγωγή των παραπάνω δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε γυάλινες κωνικές φιάλες χωρητικότητας 500 mL, στις οποίες χρησιμοποιούνταν 200 mL διαλύματος και η κατά αναλογία ποσότητα προσροφητικού υλικού για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (~20°C) με ανάδευση στις 350 rpm, χρησιμοποιώντας μηχανικό αναδευτήρα (Εικόνα 3.4). Ο πίνακας 3.1 που ακολουθεί συνοψίζει τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Οι παραπάνω εργαστηριακές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Πίνακας 3.1: Σύνοψη πειραματικών συνθηκών.

Σειρά	Συγκέντρωση Ενεργού Υλικού (gL ⁻¹)	Ενεργό Υλικό	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mgL ⁻¹)	Εξεταζόμενα μέταλλα	Εξεταζόμενο pH	Χρόνοι Δειγματοληψίας (min)
1Sd350	1	Sd350	1	Nd	1,3,5,7,9,11	0, 15, 120, 360, 1440
1AC	1	AC	1	Nd	1,3,5,7,9,11	0, 15, 120, 360, 1440
2Sd350	5	Sd350	20	Nd, Sc	1,3,5	0, 15, 120, 360, 1440
2AC	5	AC	20	Nd, Sc	1,3,5	0, 15, 120, 360, 1440
3Sd350	1, 2, 5, 10	Sd350	20	Nd, Sc	3	0, 15, 120, 360, 1440
3AC	1, 2, 5, 10	AC	20	Nd, Sc	3	0, 15, 120, 360, 1440

Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (0, 15, 120, 360 και 1440 min) 10 mL υγρών δειγμάτων παραλαμβάνονταν και διηθούνταν μέσω φίλτρων Whatman (0.45 μm) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Nd ή Sc στο διάλυμα. Ο παραπάνω προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή Agilent Technologies 7500cx με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος (Εικόνα 3.5). Η φασματοφωτομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η σύζευξη δύο

πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να προσδιοριστούν σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα με όρια ανίχνευσης $0,01-1 \frac{ng}{mL}$ (Ebdon et al., 1998).

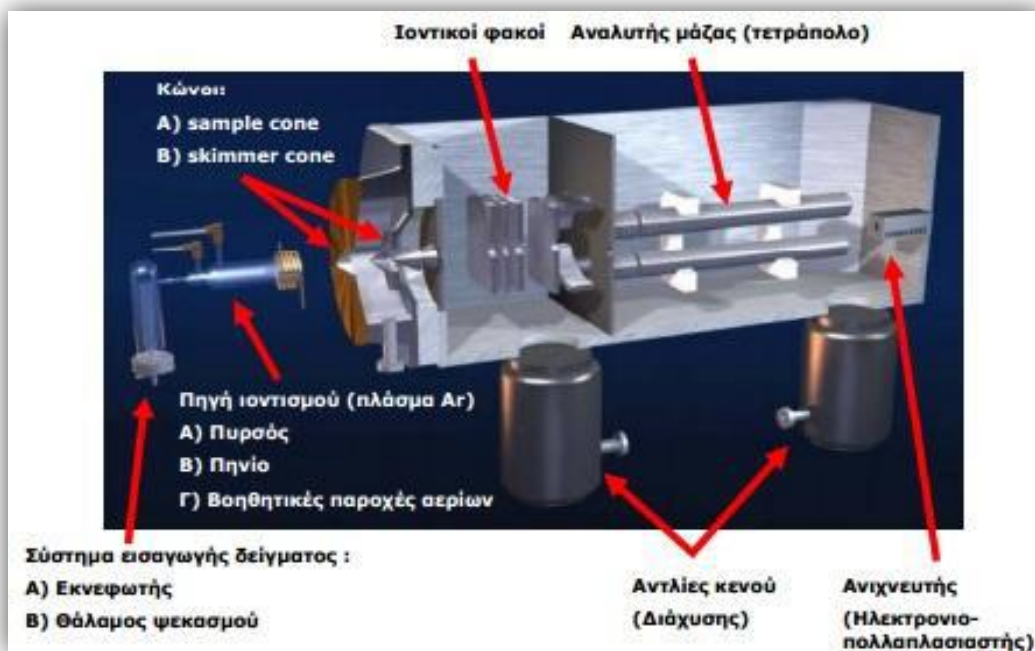


Εικόνα 3.4: Μέρη οργάνου ICP-MS, (Ebdon et al., 1998)

Η ανάλυση βασίζεται σε καμπύλη βαθμονόμησης. Τα κριτήρια αποδοχής της καμπύλης είναι τα ακόλουθα:

1. $R^2 \geq 0,999$ $rpb \leq 0,3$
2. Οι έλεγχοι θα πρέπει να είναι εντός της καθορισμένης κλίμακας
3. Οι έλεγχοι γίνονται κάθε 20 δείγματα και στο τέλος, αν το στοιχείο βρίσκεται εκτός του εύρους ο έλεγχος πρέπει να επαναληφθεί
4. Το RSD πρέπει να είναι μικρότερο του 10%

Σε περίπτωση που κάποιο από τα παραπάνω κριτήρια δεν πληρείται, σημαίνει ότι τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά και η διαδικασία πρέπει να επαναληφθεί.

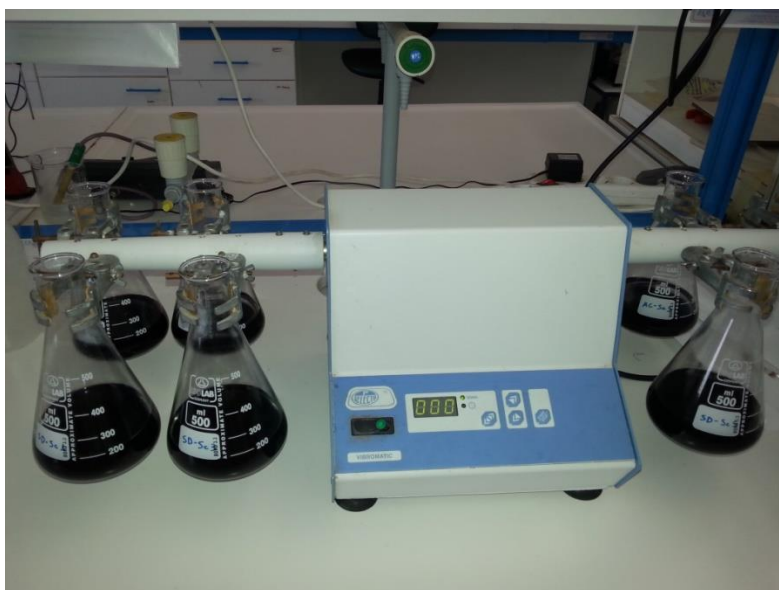


Εικόνα 3.5: Αρχή λειτουργίας ICP-MS,
(http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_01_ICP_ICPMS.pdf)

Για κάθε στοιχείο που πρόκειται να ανιχνευθεί με την μέθοδο ICP-MS δίνεται το κατώτερο όριο ανίχνευσης, ή DL (Detection Limit), δηλαδή η χαμηλότερη ποσότητα που θα ήταν δυνατό να ανιχνευτεί καθώς και τα όρια ποσοτικοποίησης που είναι ενδεικτικά της ποσότητας των εξεταζόμενων στοιχείων που βρίσκονται στα δείγματα. Για τα στοιχεία νεοδύμιο (Nd) και σκάνδιο (Sc) τα όρια ανίχνευσης ήταν $1,35 \cdot 10^{-5}$ ppm και $1,68 \cdot 10^{-3}$ ppm αντίστοιχα.

Ο μηχανικός αναδευτήρας που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 3.6.

Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα Precision pH/ ORP Meter 920 (Εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.6: Μηχανικός Αναδευτήρας.

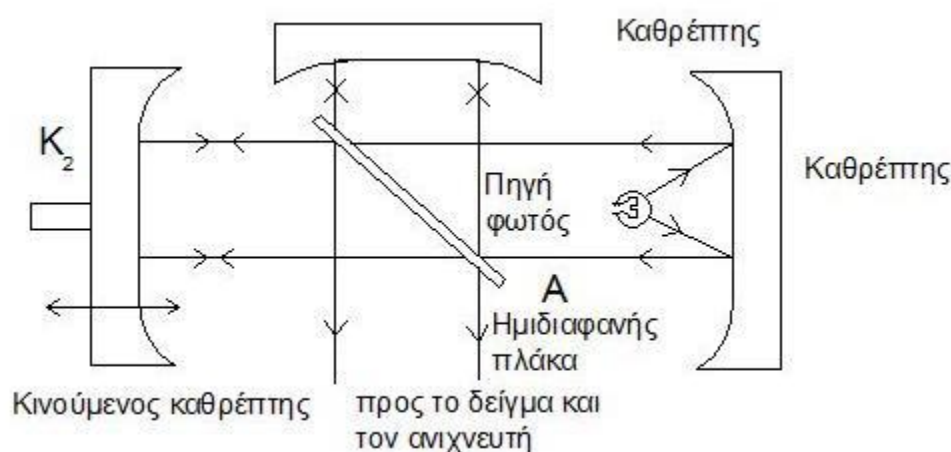


Εικόνα 3.7: Precision pH/ ORP Meter 920

3.3 Εισαγωγικές έννοιες για το FTIR και το XRD

Για τον χαρακτηρισμό των ενεργών υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου FTIR. Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου FTIR χρησιμοποιούν τον μετασχηματισμό Fourier για την δημιουργία φάσματος. Η υπέρυθρη ακτινοβολία αναλύεται μέσω ενός σαρωτικού συμβολόμετρου Michelson. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος.

Στη μέθοδο της φασματοσκοπίας FTIR γίνεται καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις. Η διάταξη του μηχανισμού του συμβολόμετρου στο φασματοφωτόμετρο FTIR παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.8 που ακολουθεί (Νοδάρης, 2014).



Εικόνα 3.8: Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου στο φασματοφωτόμετρο FTIR.

Αποτελεί μία τεχνική μέτρησης για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να γίνεται καταγραφή του ποσού της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, η δέσμη IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα τροποποιηθεί μέσω του συμβολόμετρου. Το συμβολογράφημα αποτελεί το τελικό μετρούμενο σήμα, από τη στιγμή που περάσει η δέσμη μέσα από το δείγμα (Καραχάλιος, 2012).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του οργάνου είναι η ταχεία σάρωση και καταγραφή που επιτυγχάνει. Ενώ στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα υπερύθρου μετράται η φασματική απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος, στο FTIR σαρώνεται ταυτόχρονα όλη φασματική περιοχή.

Ο τύπος του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Perkin Elmer FTIR-Spectrometer SPECTRUM 1000. Η αξιολόγηση του ενεργού υλικού με την μέθοδο αυτή, έγινε με σκοπό τον προσδιορισμό των χημικών δεσμών που το απαρτίζουν.

Ωστόσο, για τον χαρακτηρισμό του Sd350 πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων-X (XRD) χρησιμοποιώντας ένα Bruker AXS (D8 τύπος Advance) περιθλασίμετρο με σωλήνα Cu, εύρος σάρωσης από 4° έως 70° 2θ , βήμα $0,02^\circ$ και μέτρηση του χρόνου 0,2 s/βήμα (Εικόνα 3.9). Η ποιοτική ανάλυση αξιολογήθηκε με τη χρήση της DIFFRAC plus EVA v. 2006 λογισμικό, με σκοπό την επιβεβαίωση της προσρόφησης των μετάλλων του Nd και Sc αντίστοιχα.



Εικόνα 3.9: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης

Με την μέθοδο του περιθλασίμετρου των ακτίνων-X είναι εφικτό να μετρηθούν απευθείας τόσο οι γωνίες, όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των

ακτίνων-Χ που προσπίπτουν στην επιφάνεια ενός παρασκευάσματος κρυσταλλικής κόνεως. Οι μονάδες που απαρτίζουν το περιθλασίμετρο των ακτίνων-Χ είναι οι εξής: η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου εκτελείται η καθοδήγηση ολόκληρου του συστήματος και γίνεται αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος (Κωστάκης, 2005). Το προς μελέτη υλικό τοποθετείται στο δειγματοφορέα του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε μία θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

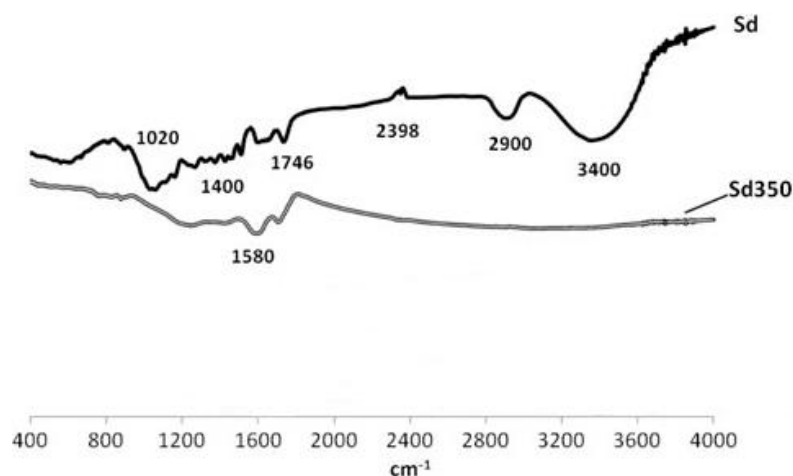
4.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακώματος Sd350

Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των Sd και Sd350 (Komnitsas et al. 2016).

Πίνακας 4.1: Χαρακτηρισμός πριονιδιού από ξύλο πεύκου (Sd) και βιοεξανθρακώματος (Sd350).

	Sd	Sd350
Απόδοση εξανθρακώματος, %	-	30.6
pH	5.7	3.8
Ηλεκτρική αγωγιμότητα, mS/cm	0.38	0.20
Πτητικές ουσίες, %	89.6	42.9
Εξανθράκωμα, %	10.4	57.13
Ειδική επιφάνεια, m ² /g	-	2.6
% C	46.7	63.2
% H	5.81	2.09
% N	0.51	0.32
% O	46.98	34.39

Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται το φάσμα FTIR για Sd και Sd350.



Σχήμα 4.1: Φάσματα FTIR Sd και βιοεξανθρακώματος Sd350.

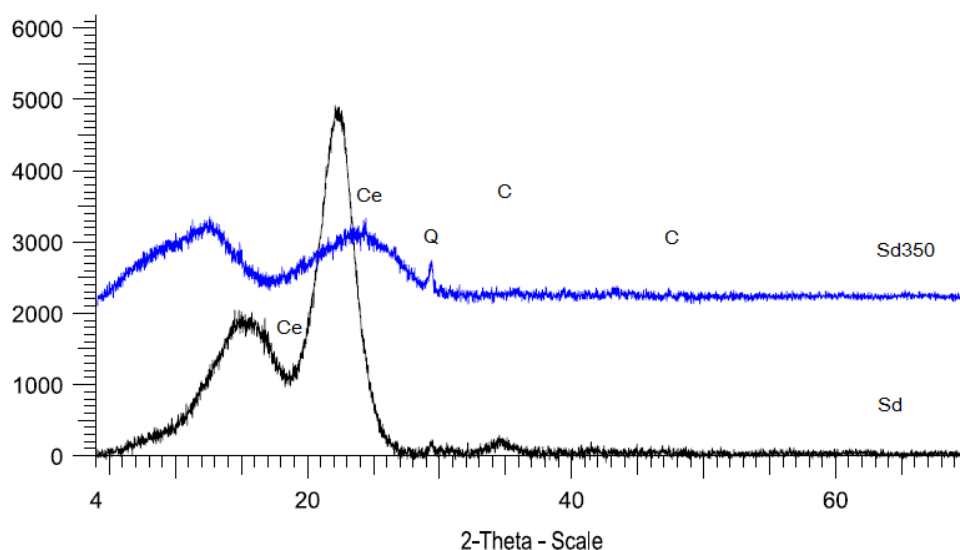
Η ανάλυση φάσματος του Sd είναι χαρακτηριστική οξυγονούχων ομάδων των υδρογονανθράκων. Συγκρίνοντας το Sd350 με την αρχική πρώτη ύλη Sd,

φαίνεται ότι οι κύριες κορυφές να εξαφανίζονται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης. Η εκτενής καμπύλη που φαίνεται στην αρχική πρώτη ύλη Sd περίπου στα 3430 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερων και ενδομοριακών δεσμών υδροξυλίου (-OH). Στο βιοεξανθράκωμα που έχει δημιουργηθεί με πυρόλυση στους $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι κορυφές αυτές έχουν εξαφανιστεί, κάτι που υποδεικνύει την απουσία υδροξυλίων και την αύξηση της υδροφοβικότητας των βιοεξανθρακωμάτων. Η κορυφή στα 2950 cm^{-1} που παρατηρείται στο Sd, εμφανίζεται εξαιτίας της αλειφατικής δόνησης C-H. Η μικρή κορυφή στα 2398 cm^{-1} δημιουργείται εξαιτίας της παρουσίας ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Η δυναμική αυτών των δεσμών μειώνεται σημαντικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας της αποσύνθεσης των ανθρακικών στοιχείων. Οι κορυφές περίπου στα 1600 cm^{-1} συνδέονται με την παρουσία αρωματικών δεσμών C=O όπως το καρβοξύλιο (-COOH) ή C=C ή δεσμό αρωματικών δακτυλίων και υποδεικνύουν την παρουσία λιγνίνης μετά την αποσύνθεση. Αυτές οι κορυφές είναι επίσης ισχυρές στις αναλύσεις των βιοεξανθρακωμάτων. Η αναλογία αυτών των κορυφών φαίνεται να αντανakλά ανάλογα με τον βαθμό εξανθράκωσης της κυτταρίνης. Χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζονται στα $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ στην αρχική πρώτη ύλη του Sd, οι οποίες συνδέονται με την δακτυλική μορφή C6. Οι ισχυρές κορυφές που βρίσκονται στα 1020 cm^{-1} στην καμπύλη του Sd, είναι χαρακτηριστικές των δεσμών C-C-O ή C-O-C ή εξαιτίας των ασύμμετρων δονήσεων τάσης του δεσμού αλκοόλης C-O ή του αρωματικού δεσμού O-H. Αυτές οι κορυφές παύουν να υφίστανται στο βιοεξανθράκωμα Sd350, κάτι που υποδεικνύει την αποσύνθεση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι κυματοαριθμοί που αναφέρθηκαν νωρίτερα καθώς και τα είδη των δεσμών που αντιστοιχούν σε αυτούς.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας FTIR για Sd και Sd350.

Κυματαριθμός, cm^{-1}	Είδος δεσμού	Αναφορά
3.400	Δονήσεις τάσης της υδροξυλομάδας (-OH)	(Yaman, 2004; Liu et al., 2013)
2.950	Δονήσεις παραμόρφωσης της αλειφατικής ομάδας (C-H)	(Ghani et al., 2013; Angin et al., 2014)
2.398	Ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα	(Socrates et al., 2001)
1.746	Δονήσεις της καρβονυλομάδας ή παρουσία καρβοξυλικών δεσμών	(Sharma et al., 2004; Cao et al., 2010)
1.580	Δονήσεις τάσης καρβονυλίου αρωματικού δακτυλίου (C=O) (όπως -COOH) ή δόνηση τάσης της αρωματικής ταινίας στη λιγνίνη	(Pastorova et al., 1994; Chen et al., 2011; Gray et al., 2014; Mimmo et al., 2014)
1.500–1.400	Δόνηση τάσης αρωματικής ταινίας C6	(Antal et al., 2003; Çağlar et al., 2000; Cao et al., 2014)
1.020	Αλειφατικοί αιθέρες, αλκοόλες C-O ή αρωματική κορυφή τάσης, δονήσεις παραμόρφωσης O-H, β-γλυκοσιδικός δεσμός σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη	(Antal et al., 2003; Mimmo et al., 2014)

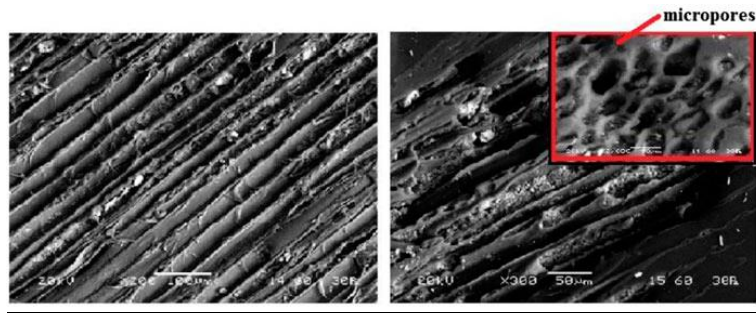
Το ακτινοδιάγραμμα XRD των πριονιδιών από ξύλο πεύκου (Sd) και των βιοεξανθρακωμάτων Sd350, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Στην πρώτη ύλη (Sd), ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές άμορφες κορυφές κυτταρίνης, που είναι από τα σημαντικά δομικά στοιχεία του κυτταρικού τοιχώματος των πράσινων φυτών. Ωστόσο μετά την πυρόλυση αυτές οι κορυφές είναι αρκετά χαμηλότερες (Komnitsas et al., 2016). Επίσης, στο δείγμα Sd350 εξίσου εμφανής είναι η παρουσία χαλαζία και ασβεστίτη.



Σχήμα 4.2: Ακτινοδιαγράμματα XRD για πριονίδι ξύλου πεύκου και βιοεξανθράκωμα που παράγεται από πυρόλυση του πριονιδιού στους 350 °C (Sd350) (Ce: κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$)_n, C: ασβεστίτης $CaCO_3$, Q: χαλαζίας SiO_2).

Στο Σχήμα 4.3 που προέκυψε από SEM, φαίνεται ότι η ινώδης δομή του βιοεξανθρακώματος από πριονίδι ξύλου πεύκου (Sd) μεταβάλλεται ελαφρώς όταν λαμβάνει χώρα η πυρόλυση στους 350°C (Sd350). Παρατηρείται ότι κατά την διαδικασία της πυρόλυσης αυξάνεται και η διάμετρος των πόρων από 9-16 μm ως αποτέλεσμα της συνεχούς απελευθέρωσης άλλων πτητικών ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους.

Αναφέρεται από τους Gray et al. (2014) ότι, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της πυρόλυσης τόσο αυξάνεται και το πορώδες. Αυτό συμβαίνει λόγω της μετατροπής των αλειφατικών ανθρακικών (C) δομών σε αρωματικές ανθρακικές (C) δομές. Ο σχηματισμός νέων και καλά δομημένων πόρων μπορεί να συμβάλει στη χρήση βιοεξανθρακωμάτων ως εδαφοβελτιωτικό, δεδομένου ότι μπορεί να προσφέρει υπόβαθρο για συμβιωτικούς μικροοργανισμούς (Komnitsas et al., 2016).

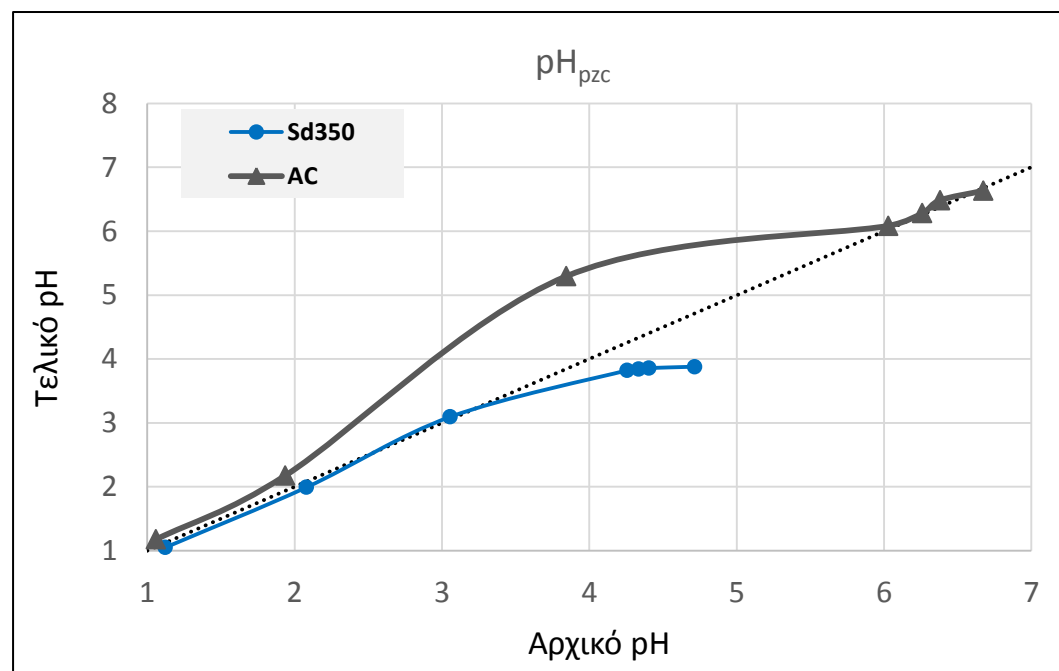


Σχήμα 4.3: Εικόνες από SEM-BSI των δομών για Sd (x200) και Sd350 (x300 και x2.000) (από τα αριστερά προς τα δεξιά).

4.2 Προσρόφηση Sc και Nd

4.2.1 pH_{PZC}

Στο Σχήμα 4.4, φαίνεται το pH_{PZC} για το βιοεξανθράκωμα Sd350 και τον AC



Σχήμα 4.4: pH_{PZC} για βιοεξανθράκωμα Sd350 και AC

Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης μετάλλου σε ενεργά υλικά επιτυγχάνεται ανάλογα με το pH_{PZC} του εκάστοτε προσροφητικού υλικού. Κάθε προσροφητικό μέσο σε μία συγκεκριμένη τιμή pH εμφανίζει καλύτερη προσροφητική ικανότητα μετάλλων σε σχέση με τις υπόλοιπες τιμές pH. Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης του pH_{PZC} . Το

Sd350 φαίνεται να αποκτά σημείο μηδενικού φορτίου σε pH 3 σε αντίθεση με τον AC που το αποκτά σε pH 6. Στην περίπτωση αυτή, επειδή το κύριο προς εξέταση υλικό προσρόφησης είναι το Sd350, πραγματοποιήθηκαν κάποιες πειραματικές σειρές και στη τιμή pH_{PZC} που αντιστοιχεί σε αυτό το υλικό. Αυτό έγινε με σκοπό να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή προσρόφηση του μετάλλου στο ενεργό υλικό και κατ' επέκταση να προσδιοριστεί η προσροφητική του ικανότητα σε μέταλλα των σπανίων γαιών.

4.2.2 Επίδραση του χρόνου επαφής και της δοσολογίας του Sd350 και του AC στην προσρόφηση Nd και Sc σε διάφορες τιμές pH

Η δυναμική προσρόφηση του Nd και του Sc σε Sd350 και AC προσδιορίστηκε ως συνάρτηση του χρόνου επαφής. Διεξήχθησαν εναρκτήριες σειρές πειραμάτων (1Sd350, 1AC, 2Sd350 και 2AC) με συγκέντρωση προσροφητή 1 και 5 $g L^{-1}$ και αρχική συγκέντρωση διαλύματος 1 και 20 $mg L^{-1}$ μετάλλου αντίστοιχα, σε διάφορες τιμές pH. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 20^{\circ}C$) και οι χρόνοι δειγματοληψίας ήταν 0 και 15 λεπτά, 2, 6 και 24 ώρες. Η ποσοστιαία προσρόφηση των σπανίων γαιών για την εκάστοτε προσροφητική συγκέντρωση υπολογίστηκε από την εξίσωση (6):

$$(\%) \text{Προσρόφηση} = \left(\frac{C_o - C_i}{C_o} \right) \times 100 \quad (6)$$

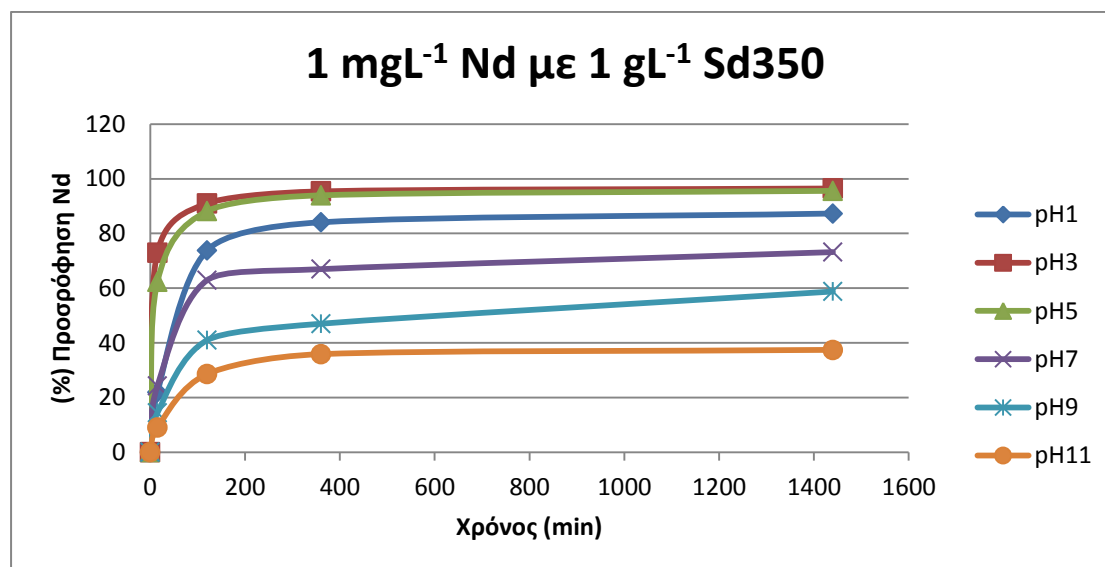
όπου

C_o : η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε μετάλλου στο διάλυμα τη χρονική στιγμή $t=0$ και

C_i : η τελική συγκέντρωση του εκάστοτε μετάλλου στο διάλυμα τη χρονική στιγμή t .

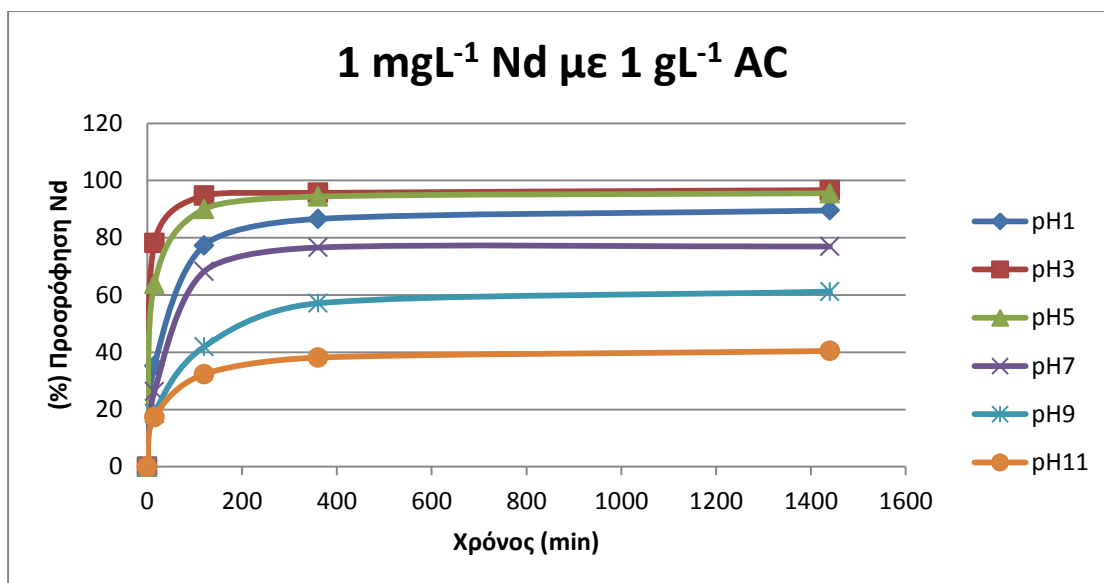
Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του ποσοστού προσρόφησης του Nd σε Sd350. Παρατηρείται ότι η διακύμανση στις τιμές του pH προκαλεί διαφορετικά ποσοστά προσρόφησης στην κάθε περίπτωση. Πιο συγκεκριμένα, σε pH ίσα ή μεγαλύτερα του 7 η προσρόφηση του Nd δεν θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική και μάλιστα μειώνεται με την αύξηση του pH. Αντιθέτως, σε pH μικρότερα ή ίσα του 5 η προσρόφηση ξεπερνά το 80% ενώ ιδιαίτερα σε pH 3 και 5

ξεπερνά το 95%. Στις περισσότερες δε περιπτώσεις η προσρόφηση ολοκληρώνεται μετά πάροδο 24 ωρών.



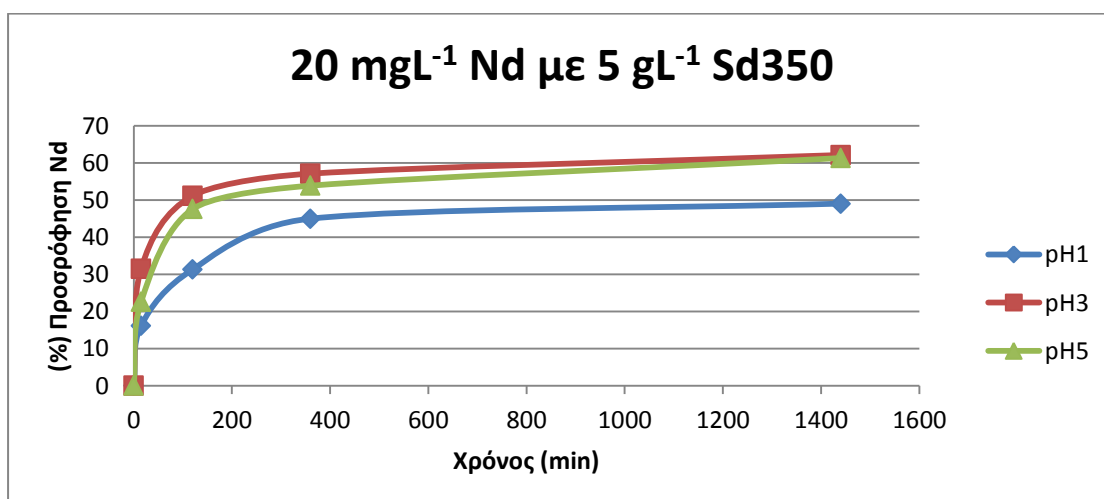
Σχήμα 4.5: (%) Προσρόφηση Nd σε 1 gL^{-1} Sd350 σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 με συγκέντρωση διαλύματος 1 mgL^{-1} Nd.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που διεξήχθησαν διατηρώντας σταθερές τις πειραματικές παραμέτρους, χρησιμοποιώντας αυτή την φορά ως προσροφητικό υλικό τον AC. Είναι φανερό ότι, τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά του Sd350. Σε ορισμένα σημεία (pH 7, 9 και 11), παρατηρείται ότι ο AC έχει ελαφρώς καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σύγκριση με το Sd350, παρ' όλα αυτά το ποσοστό της προσρόφησης δεν θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητικό για το συγκεκριμένο υλικό. Είναι πιθανό σε pH μεγαλύτερα του 5, να παρουσιάζονται φαινόμενα καταβύθισης του Nd (Σαριγιάννης, 2015). Η επιβεβαίωση της παρατήρησης αυτή απαιτεί όμως περαιτέρω πειράματα.



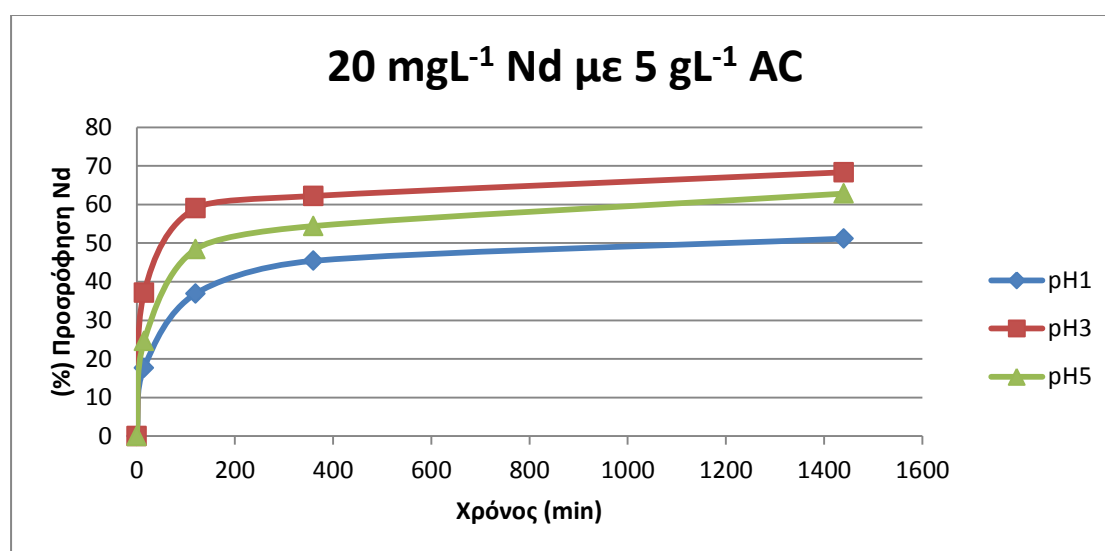
Σχήμα 4.6: (%) Προσρόφηση Nd σε 1 gL⁻¹ AC σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 με συγκέντρωση διαλύματος 1 mgL⁻¹ Nd.

Στη συνέχεια, στην σειρά 2Sd350, αυξήθηκε η συγκέντρωση του Nd στο διάλυμα στα 20 mgL⁻¹ και η ποσότητα του ενεργού υλικού στα 5 gL⁻¹ και μελετήθηκε η προσρόφηση του σε pH 1, 3 και 5. Και σε αυτή την περίπτωση γίνεται αντιληπτό ότι το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του Nd λαμβάνει χώρα σε pH 3 (62,1%). Ακολουθούν οι προσροφήσεις σε pH 5 και 1 με ποσοστά 61,3% και 49,0%, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι η διαφορά στην προσρόφηση μεταξύ pH 3 και pH 5 είναι εξαιρετικά μικρή.



Σχήμα 4.7: (%) Προσρόφηση Nd σε 5 gL⁻¹ Sd350 σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 1, 3, 5 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Nd.

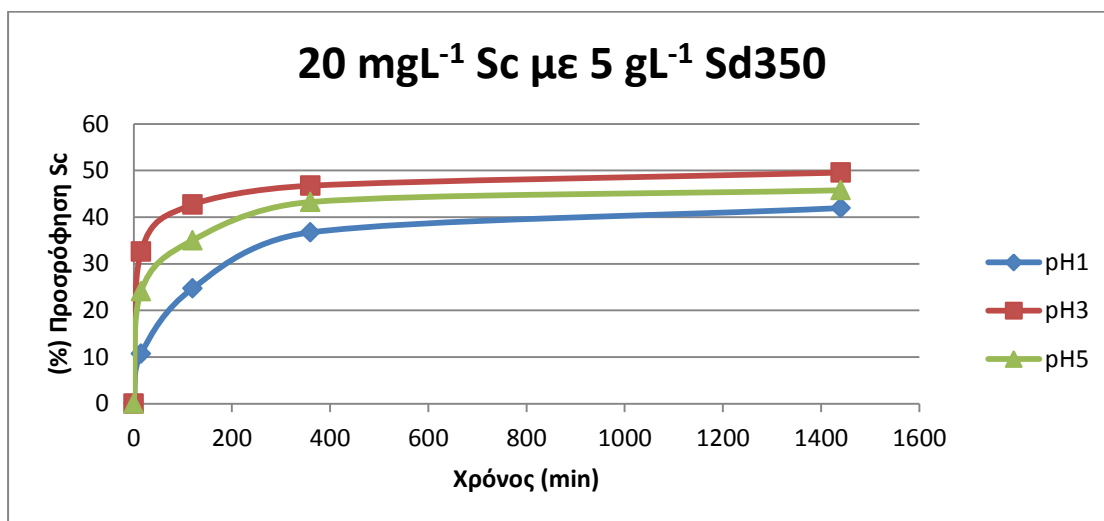
Πειράματα με υλικό αναφοράς τον ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση (Σχήμα 4.8). Παρατηρείται ότι οι καμπύλες προσρόφησης του AC παρουσιάζονται πιο ξεκάθαρα σε σχέση με αυτές του Sd350. Το pH 3, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τιμές pH, φαίνεται για μία ακόμη φορά για το Nd, να οδηγεί σε καλύτερα ποσοστά προσρόφησης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Επίσης, το ποσοστό προσρόφησης σε pH 3 είναι μεγαλύτερο από αυτό του Sd350, με ποσοστό 68,35%.



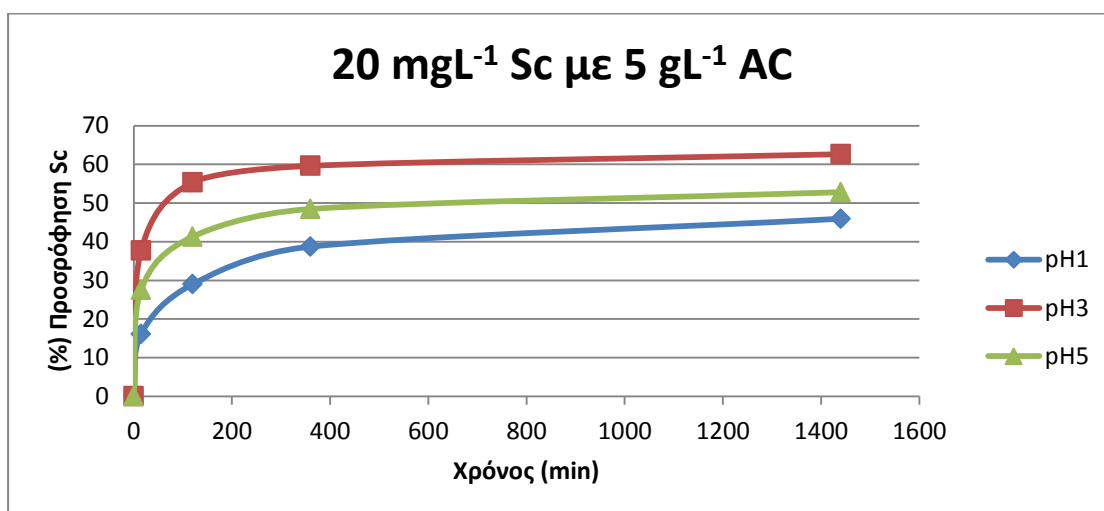
Σχήμα 4.8: (%) Προσρόφηση Nd σε 5 gL⁻¹ AC σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 1, 3, 5 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Nd.

Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται η ποσοστιαία προσρόφηση Sc σε συνάρτηση με τον χρόνο για το Sd350. Παρόμοια ποσοστά προσρόφησης με το Nd προκύπτουν και για το Sc. Είναι επίσης εμφανές ότι στο pH 3 η προσρόφηση του μετάλλου είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα pH 1 και 5.

Αντιστοίχως, στο Σχήμα 4.10, ενώ υπάρχει μία εμφανής ομοιότητα με το Σχήμα 4.8, είναι σαφές ότι οι καμπύλες που αντιπροσωπεύουν τα τρία διαφορετικά pH των διαλυμάτων με AC, είναι πιο ξεκάθαρες και ευδιάκριτες από αυτές του Σχήματος 4.8. Η προσροφητική συμπεριφορά του AC σε pH 3 διαφοροποιείται ποσοστιαία από τις άλλες δύο καμπύλες, φθάνοντας στις 24 ώρες ποσοστό προσρόφησης 62,64%.



Σχήμα 4.9: (%) Προσρόφηση Sc σε 5 gL⁻¹ Sd350 σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 1, 3, 5 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Sc.



Σχήμα 4.10: (%) Προσρόφηση Sc σε 5 gL⁻¹ AC σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 1, 3, 5 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Sc.

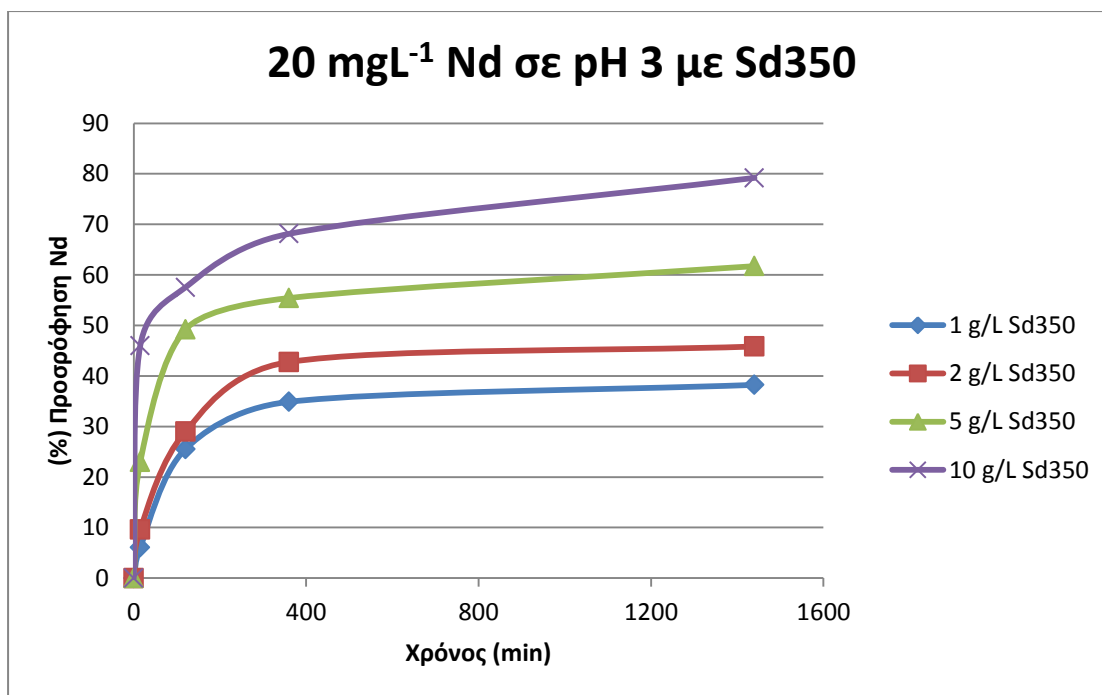
Σε όλες τις πειραματικές δοκιμές που διεξήχθησαν μέχρι τώρα, οι τιμές του ποσοστού προσρόφησης για Nd και Sc αντίστοιχα, συγκρίνοντας τα διαγράμματα του Sd350 και του AC δείχνουν ότι οι αποκλίσεις μεταξύ των δεν είναι μεγάλες. Παρατηρείται ότι ο AC έχει καλύτερα ποσοστά προσρόφησης από το Sd350. Αυτό συμβαίνει επειδή ο ενεργός άνθρακας αποτελεί έναν ευρέως διαδεδομένο

εμπορικό προσροφητή σε αντίθεση με όλα τα είδη των βιοεξανθρακωμάτων. Η απόδοση της προσρόφησης ενός βιοεξανθρακώματος εξαρτάται όχι μόνο από την φύση της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε, αλλά και από τη θερμοκρασία που έγινε η πυρόλυση.

4.2.3 Επίδραση του χρόνου επαφής και της δοσολογίας του Sd350 και του AC για την προσρόφηση Nd και Sc σε pH 3.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές με τις οποίες προσδιορίστηκε η προσρόφηση σπάνιων γαιών (Nd και Sc) σε Sd350 και AC σε pH 3, ως συνάρτηση του χρόνου επαφής, ενώ η συγκέντρωση του προσροφητή ήταν 1, 2, 5, και 10 gL⁻¹. Η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου στο διάλυμα ήταν 20 mgL⁻¹. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (~20°C) και η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε διάφορους χρόνους όπως 0 και 15 λεπτά, 2, 6 και 24 ώρες.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της προσρόφησης του Nd σε pH 3 για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού Sd350. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητικού υλικού φαίνεται να αποδίδει καλύτερα με ποσοστό προσρόφησης μετάλλου 79,20%. Λίγο χαμηλότερα από την πρώτη βρίσκεται η καμπύλη που αντιστοιχεί στα 5 gL⁻¹ με ποσοστό προσρόφησης μετάλλου 61,73%, επιβεβαιώνοντας ότι τα αποτελέσματα που μας δίνει είναι πολύ κοντά με αυτά που είχαμε λάβει από προγενέστερα πειράματα. Είναι εμφανές και λογικό ότι οι καμπύλες για 2 gL⁻¹ και 1 gL⁻¹ βρίσκονται χαμηλότερα από τις άλλες δύο έχοντας ως αποτέλεσμα, ποσοστά προσρόφησης μικρότερα από 50%.

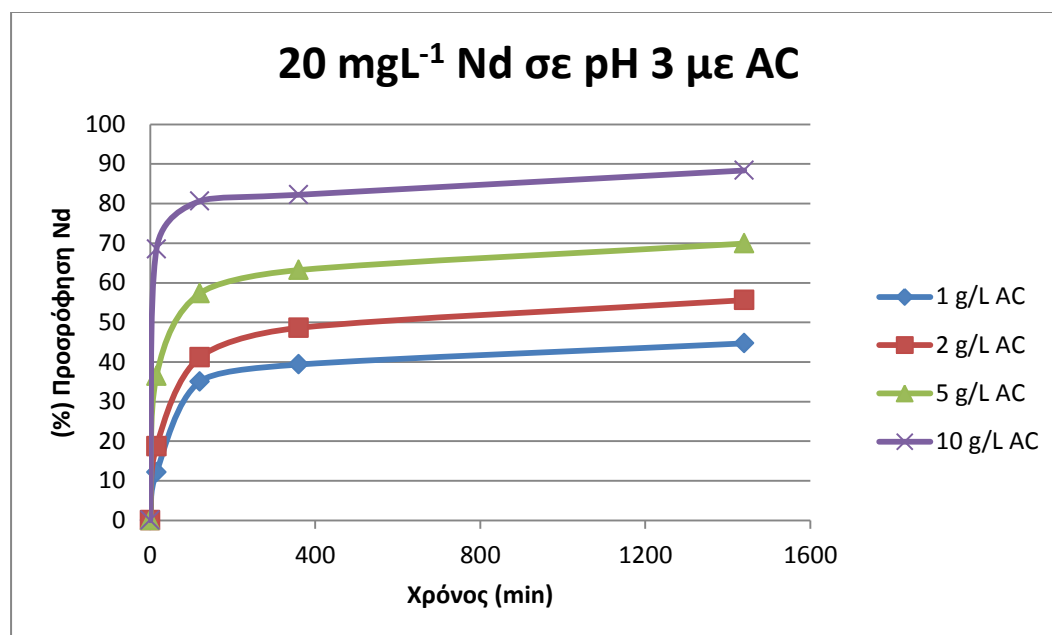


Σχήμα 4.11: (%) Προσρόφηση Nd σε 1, 2, 5, 10 gL⁻¹ Sd350 σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 3 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Nd.

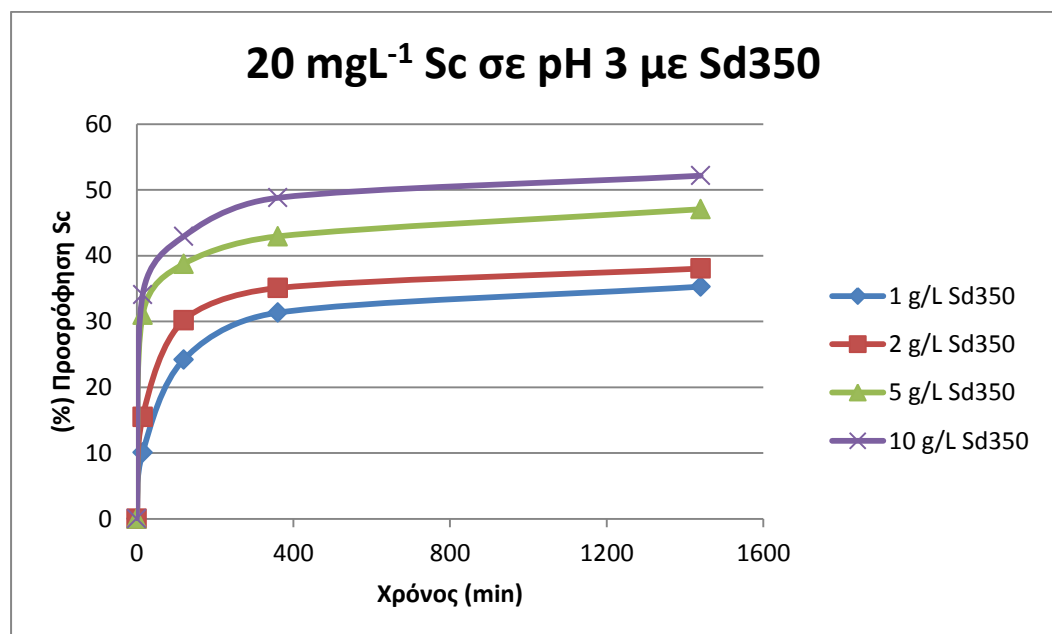
Στο Σχήμα 4.12 παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσρόφησης Nd σε pH 3 για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις AC. Όπως προκύπτει, ο AC επιτυγχάνει καλύτερα ποσοστά προσρόφησης μετάλλου συγκριτικά με το Sd350. Για μία ακόμη φορά η μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητικού μέσου, 10 gL⁻¹, επιτυγχάνει καλύτερη προσρόφηση, φτάνοντας σε ποσοστό 88,36%. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι μόνο η συγκέντρωση 1 gL⁻¹ του προσροφητικού υλικού προσροφά λιγότερο από 50% του Nd, και πιο συγκεκριμένα 44,70%.

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζεται η προσρόφηση του Sc σε pH 3. Παρατηρείται ότι το Sc παρουσιάζει μικρότερα ποσοστά προσρόφησης σε σύγκριση με το Nd. Σε αυτή την περίπτωση, η μεγαλύτερη συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού, επιτυγχάνει ποσοστό προσρόφησης 52,16%. Είναι εμφανές και στην περίπτωση αυτή, πως μειώνοντας την συγκέντρωση του Sd350 μειώνεται και η προσρόφηση του μετάλλου. Για παράδειγμα, για συγκέντρωση ενεργού υλικού 5 gL⁻¹, το ποσοστό προσρόφησης Sc ανέρχεται στο 47,06%. Επίσης, σε αυτή την περίπτωση όπως και στα προηγούμενα πειράματα, είναι ξεκάθαρο ότι μετά από 6 ώρες παρατηρείται

μία σχετική σταθεροποίηση της προσρόφησης του μετάλλου πράγμα που σημαίνει ότι το πείραμα βαίνει προς την ισορροπία του.

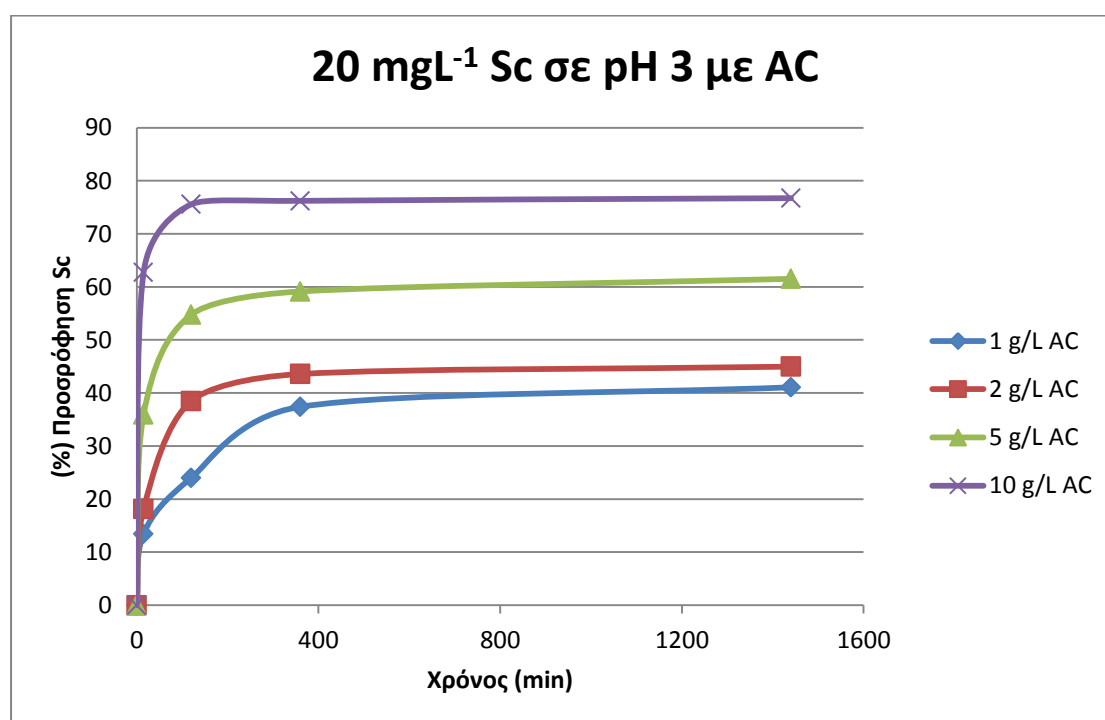


Σχήμα 4.12: (%) Προσρόφηση Nd σε 1, 2, 5, 10 gL⁻¹ AC σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 3 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Nd.



Σχήμα 4.13: (%) Προσρόφηση Sc σε 1, 2, 5, 10 gL⁻¹ Sd350 σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 3 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL⁻¹ Sc.

Στο Σχήμα 4.14 απεικονίζεται το ποσοστό προσρόφησης Sc σε συνάρτηση με τον χρόνο όταν ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται ο AC. Οι καμπύλες προσρόφησης δείχνουν ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται πολύ πιο σύντομα, μετά από 6 ώρες, σε σχέση με το Sd350. Η συγκέντρωση 10 gL^{-1} AC παρουσιάζει σαφώς καλύτερα ποσοστά προσρόφησης που φθάνουν το 76,7%, ενώ η συγκέντρωση 5 gL^{-1} AC προσφορά μόλις το 61.5%. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού επιτυγχάνουν ποσοστά προσρόφησης μικρότερα από 50%, γεγονός που επιβεβαιώνεται και σε προηγούμενα πειράματα σε ίδιες συνθήκες.

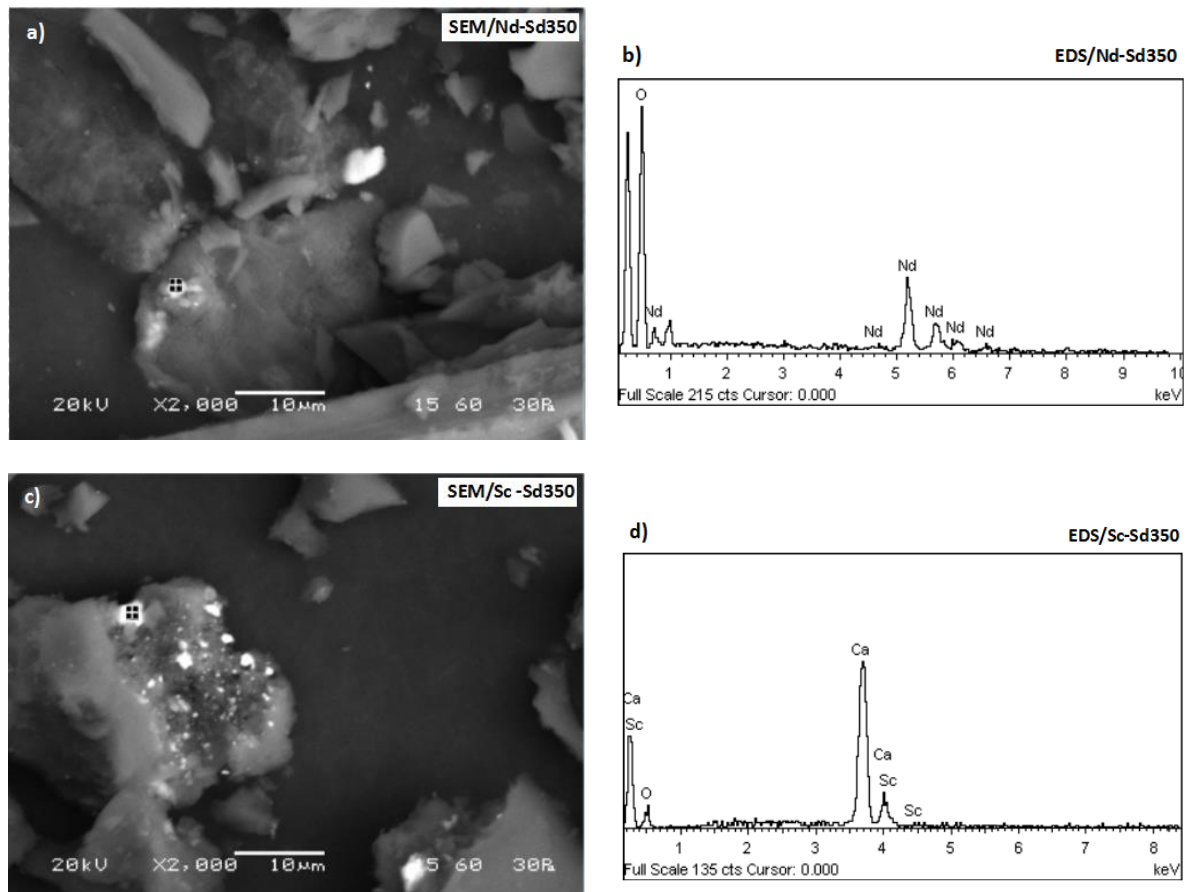


Σχήμα 4.14: (%) Προσρόφηση Sc σε 1, 2, 5, 10 gL^{-1} AC σε συνάρτηση με τον χρόνο σε pH 3 με συγκέντρωση διαλύματος 20 mgL^{-1} Sc.

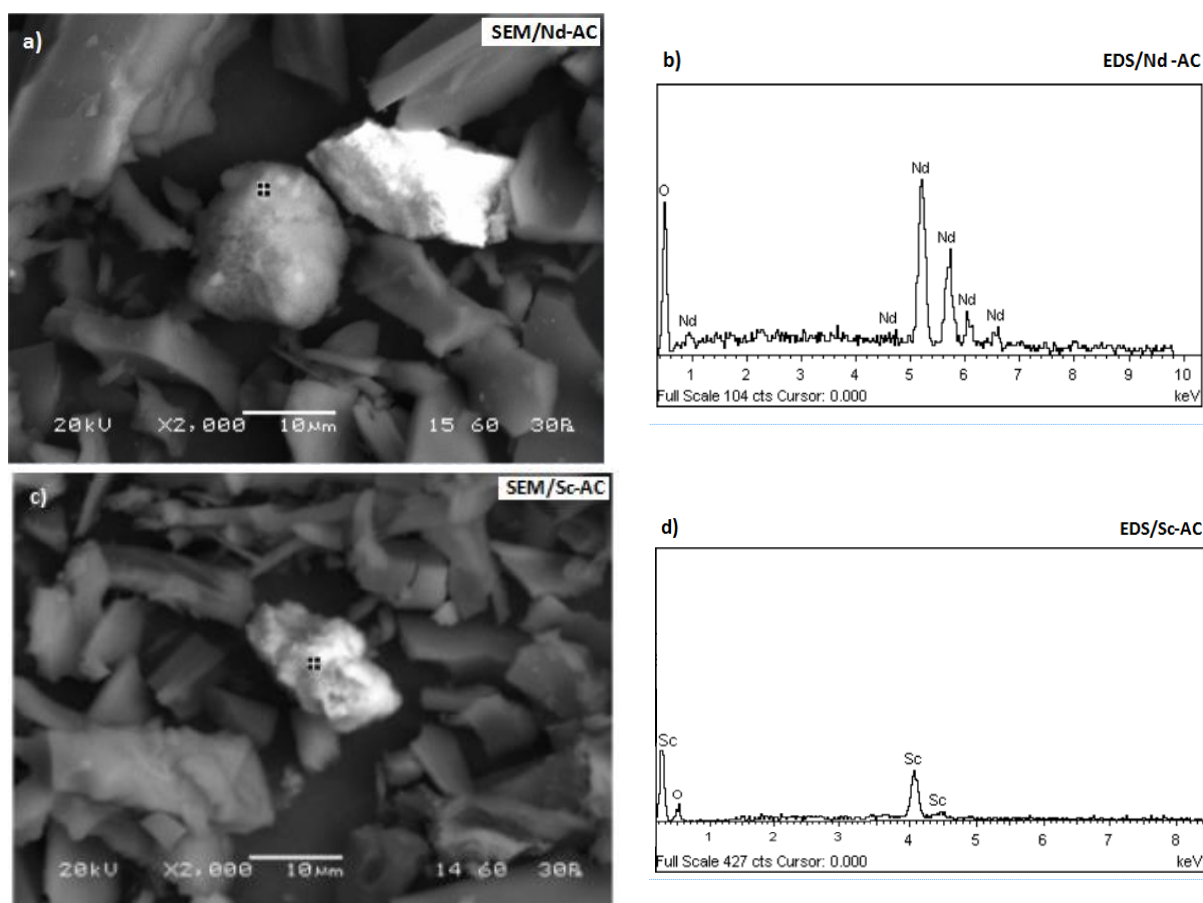
4.2.4. Μορφολογία ενεργών υλικών μετά την προσρόφηση

Στα Σχήματα 4.15 και 4.16 παρουσιάζονται εικόνες SEM και αντίστοιχα φάσματα EDS και για τα δύο ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση των δύο σπανίων γαιών.

Από τα σχήματα αυτά (και από άλλες σχετικές αναλύσεις SEM) προκύπτει ότι η προσρόφηση των σπανίων γαιών λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια και στους πόρους (διαφόρων διαστάσεων) των ενεργών υλικών. Επίσης, συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση του Nd είναι πιο εκτεταμένη σε σχέση με το Sc όπως συμπεραίνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 4.15: Εικόνα SEM (2000×) και το αντίστοιχο φάσμα EDS του Sd350 biochar μετά από την προσρόφηση Nd (a,b) and Sc (c,d), αντίστοιχα



Σχήμα 4.16: Εικόνα SEM (2000x) και το αντίστοιχο φάσμα EDS του AC μετά από την προσρόφηση Nd (a,b) and Sc (c,d), αντίστοιχα

4.3 Αποτελέσματα κινητικής μελέτης

4.3.1. Κινητική μελέτη

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι παράμετροι ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης των κινητικών μοντέλων του Lagergren. Και για τα δύο μέταλλα, Nd και Sc, καθώς και για τα προσροφητικά υλικά (Sd350 και AC) που χρησιμοποιήθηκαν, το μοντέλο που έδωσε την καλύτερη προσαρμογή και παρείχε την καλύτερη συσχέτιση των δεδομένων ήταν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ($R^2 \geq 0.999$). Με βάση το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος με τον αριθμό των ενεργών θέσεων που υπάρχουν στην προσροφητική επιφάνεια. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσρόφηση και στα δύο συστήματα καθορίζεται από την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και τη

διάχυση διαμέσου των πόρων, ο προσδιορισμός του τύπου της διάχυσης που είναι το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας απαιτεί περισσότερα πειράματα (Komnitsas et al., 2015).

Πίνακας 4.3: Παράμετροι ψευδο-πρώτης και την ψευδο-δεύτερης τάξης των κινητικών μοντέλων Lagergren για την προσρόφηση Nd και Sc σε Sd350 και AC.

	Nd						Sc					
	Παράμετροι ψευδο-πρώτης τάξης			Παράμετροι ψευδο-δεύτερης τάξης			Παράμετροι ψευδο-πρώτης τάξης			Παράμετροι ψευδο-δεύτερης τάξης		
	k_1	q_e	R^2	q_e	K_2	R^2	k_1	q_e	R^2	q_e	K_2	R^2
Sd350	0.187	0.688	0.991	1.611	0.875	0.999	0.287	0.361	0.989	1.059	2.723	1.000
AC	0.179	0.331	0.719	1.772	2.258	1.000	0.519	0.166	0.774	1.539	13.799	1.000

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η προσρόφηση Nd και Sc στο Sd350 και στον AC. Το pH του διαλύματος διατηρήθηκε σταθερό στο 3 και η ισορροπία επήλθε μετά από 24 h.

Πίνακας 4.4: % προσρόφηση Nd και Sc σε Sd350 και AC.

	Προσρόφηση Nd		Προσρόφηση Sc	
	mg.g ⁻¹	%	mg.g ⁻¹	%
Sd350*	2.48	61.73	1.85	47.06
Sd350**	1.63	79.20	1.53	52.16
AC*	2.92	69.90	2.43	61.51
AC**	1.83	88.36	1.53	76.72

* 20 mgL⁻¹ Nd ή Sc με 5 gL⁻¹ Sd350 ή AC, **20 mgL⁻¹ Nd ή Sc με 10 gL⁻¹ Sd350 ή AC

Από τον πίνακα προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

- Το Nd φαίνεται να προσροφάται καλύτερα σε σχέση με το Sc.
- Ο AC εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και για τις δύο σπάνιες γαίες, σε σύγκριση με το Sd350, με μέγιστο ποσοστό προσρόφησης 88,36% και 76,72% για Nd και Sc αντίστοιχα.
- Παρατηρείται ότι καθώς διπλασιάζονται η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού, μειώνεται σχεδόν κατά το ήμισυ η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε σε mg g⁻¹. Αυτό συμβαίνει επειδή αυξάνονται οι θέσεις

προσρόφησης, ενώ η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα παραμένει σταθερή.

- Το Nd παρουσίασε μεγαλύτερη τάση προσρόφησης σε σχέση με το Sc πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής του ακτίνας (0.995 Å for Nd and 0.75 Å for Sc) (Komnitsas et al., 2016; Lin et al., 2010).

4.3.2. Μοντέλα ισόθερμων

Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι των μοντέλων ισόθερμων Freundlich και Langmuir για την προσρόφηση Nd και Sc σε Sd350 και AC.

Πίνακας 4.5: Παράμετροι μοντέλων Freundlich και Langmuir για ρόφηση Nd και Sc σε Sd350 και AC.

	Nd						Sc					
	Freundlich			Langmuir			Freundlich			Langmuir		
	logK _F	1/n	R ²	b	q _{max}	R ²	logK _F	1/n	R ²	b	q _{max}	R ²
SD	-0.789	1.470	0.889	-0.042	-6.439	0.566	-6.468	6.618	0.968	-0.075	-0.440	0.950
AC	-0.192	0.985	0.865	-0.011	-53.191	0.024	-0.992	1.689	0.880	-0.050	-4.658	0.699

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι το μοντέλο του Freundlich ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις προσροφητικών υλικών (Sd350 και AC) και σπανίων γαιών. Στην περίπτωση του Nd ο συντελεστής συσχέτισης R² για το μοντέλο του Freundlich δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα (R²>0.865) σε σχέση με το μοντέλο του Langmuir που αποδίδει τιμές R²<0.566. Αντίστοιχα, για το Sc οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης R² για το μοντέλο του Freundlich είναι μεγαλύτερες του 0.880, σε αντίθεση με το μοντέλο του Langmuir που είναι συγκριτικά χαμηλότερες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα

Το βιοεξανθράκωμα από πριονίδι ξύλου που έχει προκύψει από αργή πυρόλυση στους 350°C φαίνεται ότι έχει ικανοποιητική προσροφητική συμπεριφορά ως προς τις σπάνιες γαίες Nd και Sc. Ο ενεργός άνθρακας, βέβαια, δίνει καλύτερα αποτελέσματα, για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε και ως υλικό σύγκρισης κατά τις δοκιμές προσρόφησης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι, η πιο αντιπροσωπευτική συγκέντρωση μετάλλου και ενεργού υλικού στο διάλυμα είναι 20 mgL⁻¹ και 10 gL⁻¹ αντίστοιχα.

Επιπλέον, το ιδανικό pH για την εκτέλεση της προσροφητικής διαδικασίας είναι το pH 3, όπως προκύπτει από τις τιμές του pH_{pZC} των ενεργών υλικών. Σημειώνεται δε ότι σε υψηλότερα pH μπορεί να προκληθεί καταβύθιση των σπανίων γαιών, αλλά αυτό είναι θέμα που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Και για τα δύο μέταλλα, Nd και Sc, καθώς και για τα προσροφητικά υλικά (Sd350 και AC) που χρησιμοποιήθηκαν, το μοντέλο που έδωσε την καλύτερη προσαρμογή και παρείχε την καλύτερη συσχέτιση των δεδομένων ήταν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren ($R^2 \geq 0.999$). Με βάση το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος με τον αριθμό των ενεργών θέσεων που υπάρχουν στην προσροφητική επιφάνεια. Το Nd παρουσίασε μεγαλύτερη τάση προσρόφησης σε σχέση με το Sc πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής του ακτίνας (0.995 Å for Nd and 0.75 Å for Sc).

Το μοντέλο ισόθερμων του Freundlich ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις προσροφητικών υλικών (Sd350 και AC) και σπανίων γαιών.

5.1 Μελλοντικές προτάσεις

Στα πλαίσια μίας μελλοντικής και εκτενέστερης διερεύνησης θα μπορούσαν να μελετηθούν τα εξής:

- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας και άλλων βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται από διάφορα είδη αποβλήτων, όπως τα κελύφη από πεκάν, φιστίκια Αιγίνης, απόβλητα ελαιουργείων, απόβλητα αγροβιομηχανίας, ως προς την προσρόφηση Nd και Sc όπως και άλλων σπανίων γαιών.
- Εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών σε διαφορετικές τιμές pH, με την προϋπόθεση ότι έχει προηγηθεί τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων.
- Εκτέλεση πειραμάτων εκρόφησης των σπανίων γαιών από τα προσροφητικά υλικά.

Βιβλιογραφία

Α. Ελληνική Βιβλιογραφία

Διαμαντόπουλος Ε., (2004). Χημικές Διεργασίες στην επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Καραχάλιος Ι., (2012). Εξευγενισμός ντίζελ καταλυτικής πυρόλυσης (LCO) με εκχύλιση. Διπλωματική Εργασία, σελ. 31, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κομνίτσας Κ.,(2009) Διεργασίες ρόφησης ρυπαντών ΟΣΣ#4-ΔΙΑ60, Συμπληρωματικές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κωστάκης Γ., (2005). Γενική Ορυκτολογία, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, σελ. 282, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Λυμπεροπούλου Θ., (1996). Προσδιορισμός και ανάκτηση σπάνιων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ, Διδακτορική Εργασία, σελ. 9, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Νοδάρας Ε., (2014). Χημειομετρική πρόβλεψη περιεκτικότητας αρωματικών συστατικών σε μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα από δεδομένα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, Διπλωματική Εργασία, σελ.46, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Πελλέρα Φ., (2010). Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων.

Σαριγιάννης Δ., (2015). Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, σελ 26, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Σταθογιάννη Φ., (2010). Κατανομή σπάνιων γαιών σε μεταμορφωμένα πετρώματα της Κεντρικής Κρήτης, Διπλωματική Εργασία, σελ. viii, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

B. Διεθνής Βιβλιογραφία

Agrafioti, E., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.

Angin, D., & Şensöz, S. (2014). Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of biochar of rapeseed (*Brassica napus* L.). *International Journal of Phytoremediation*, 16 (7-8), 684-693.

Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (8), 1619-1640.

Benaissa, H., & Elouchdi, M. A. (2007). Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46 (7), 614-622.

Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K. U. R. T., Hermosín, M. C., Cornejo, J., & Koskinen, W. C. (2014). Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 470, 438-443.

Çağlar, A., & Demirbaş, A. (2000). Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis. *Energy Conversion and management*, 41 (16), 1749-1756.

Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101 (14), 5222-5228.

Cao, X., Zhong, L., Peng, X., Sun, S., Li, S., Liu, S., & Sun, R. (2014). Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and

overall distribution of their biochars and volatiles. *Bioresource Technology*, 155, 21-27.

Chen, B., Chen, Z., & Lv, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102 (2), 716-723.

Das, K. C., Garcia-Perez, M., Bibens, B., & Melear, N. (2008). Slow pyrolysis of poultry litter and pine woody biomass: Impact of chars and bio-oils on microbial growth. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43 (7), 714-724.

Das, N., & Das, D. (2013). Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview. *Journal of Rare Earths*, 31 (10), 933-943.

Dias, B. O., Silva, C. A., Higashikawa, F. S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. A. (2010). Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification. *Bioresource Technology*, 101 (4), 1239-1246.

Ding, W., Dong, X., Ime, I. M., Gao, B., & Ma, L. Q. (2014). Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. *Chemosphere*, 105, 68-74.

Ebdon, L., & Evans, E. H. (1998). *An introduction to analytical atomic spectrometry*. John Wiley & Sons.

Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Ala'α, H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, 18-24.

Gray, M., Johnson, M. G., Dragila, M. I., & Kleber, M. (2014). Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, 61, 196-205.

Houben, D., Sonnet, P., & Cornelis, J. T. (2014). Biochar from *Miscanthus*: a potential silicon fertilizer. *Plant and Soil*, 374 (1-2), 871-882.

Inyang, M., & Dickenson, E. (2015). The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: a review. Chemosphere, 134, 232-240.

Jia, F., & Gan, J. (2014). Comparing black carbon types in sequestering polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments. Environmental Pollution, 184, 131-137.

Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. Minerals Engineering, 41, 97-114.

Kinney, T. J., Masiello, C. A., A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., & Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. Biomass and Bioenergy, 41, 34-43.

Komnitsas, K., Zaharaki, D., Bartzas, G., Kaliakatsou, G., & Kritikaki, A. (2016). Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption. Desalination and Water Treatment, vol. 57, n.7, 3237-3246.

Komnitsas, K., Zaharaki, D., Pyliotis, I., Vamvuka, D., & Bartzas, G. (2015). Assessment of pistachio shell biochar quality and its potential for adsorption of heavy metals. Waste and Biomass Valorization, 6 (5), 805-816.

Kookana, R. S., Sarmah, A. K., Van Zwieten, L., Krull, E., & Singh, B. (2011). 3 biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. Advances in Agronomy, 112 (112), 103-143.

Laird, D. A., Brown, R. C., Amonette, J. E., & Lehmann, J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 3 (5), 547-562.

Lin, L.-C., Thirumavalavan, M., Wang, Y.-T., Lee, J.-F. (2010). Effect of Preparation Conditions on the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by

Mesoporous Silica Materials Prepared Using Organic Template (HDTMAB). Journal of Chemical and Engineering Data, 55, 3667–3673.

Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. Fuel, 103, 943-949.

Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. Environmental Science & Technology, 46 (15), 7939-7954.

McHenry, M. P. (2009). Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. Agriculture, Ecosystems & Environment, 129 (1), 1-7.

*Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C. A., & Tonon, G. (2014). Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus× giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. Biomass and Bioenergy, 62, 149-157.*

Mohan, D., Pittman, C. U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., ... & Gong, H. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. Journal of Colloid and Interface Science, 310 (1), 57-73.

Moussavi, G., & Khosravi, R. (2012). Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. Bioresource Technology, 119, 66-71.

Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P. W., & Boon, J. J. (1994). Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. Carbohydrate Research, 262 (1), 27-47.

Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. Journal of Hazardous Materials, 139 (1), 122-131.

Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83 (11), 1469-1482.

Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*, 5 (09), 17-31.

Tan, Q., Li, J., & Zeng, X. (2015). Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (7), 749-776.

US Geological Survey. (2015). *Mineral Commodity Summaries*. Government Printing Office

Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45 (5), 651-671.

Yanfei, X. I. A. O., HUANG, L., Zhiqi, L. O. N. G., Zongyu, F. E. N. G., & Liangshi, W. A. N. G. (2016). Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance. *Journal of Rare Earths*, 34 (5), 543-548.

Γ. Διαδίκτυο

Elements Data Base, Periodic Table, Nodymium, 2015
(<http://www.elementsdatabase.com/Neodymium-Nd-60-element/>)

Elements Data Base, Periodic Table, Scandium, 2015
(<http://www.elementsdatabase.com/Scandium-Sc-21-element/>)