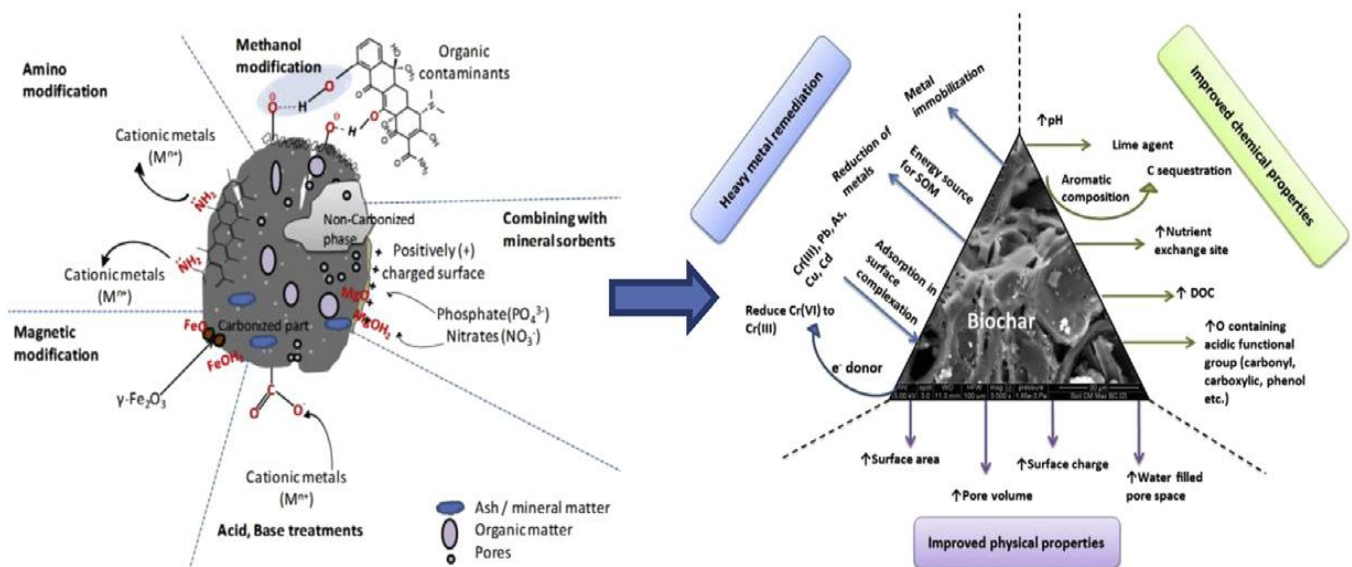




## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Προσρόφηση  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  σε τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και λυματολάσπη”



TOTI EBITA

### Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Επ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που δέχτηκε αρχικά να διεκπεραιώσω τη διπλωματική μου εργασία σε αυτόν και το εργαστήριο του. Τον ευχαριστώ πολύ επίσης για το πρωτοποριακό και πολύ ενδιαφέρον θέμα που μου ανέθεσε, για τις γνώσεις και συμβουλές που μου έδωσε και για όλα όσα προσέλαβα γνωστικά, πνευματικά και ηθικά μέσα από αυτό το ταξίδι.

Ακόμη ευχαριστώ θερμά τους συμμετέχοντες καθηγητές της εξεταστικής μου επιτροπής, τον Επίκουρο καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και τον Επίκουρο καθηγητή κ. Αλέξανδρο Στεφανάκη, για τον χρόνο και την προσοχή που διέθεσαν στην αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πάρα πολύ τον κ. Παναγιώτη Ρεγκούζα για όλη τη μεγάλη συνεισφορά του τόσο στο κομμάτι της διπλωματικής μου, όσο και στο πολύ ευχάριστο κλίμα που δημιουργούσε μέσα στο εργαστήριο. Θέλω να ευχαριστήσω ακόμη τη φίλη και συμφοιτήτριά μου κα. Όλγα Βοσνάκη που ήμασταν μαζί από την αρχή ως το τέλος αυτής της καινούριας και για τις δυο μας εμπειρίας, όπου με υπομονή, επιμονή και φυσικά αλληλοβοήθεια και αλληλοστήριξη καταφέραμε να διεκπεραιώσουμε τις διπλωματικές μας.

Το τελευταίο και πιο μεγάλο ευχαριστώ το άφησα για την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, κα. Ελισάβετ Κουκουράκη που χωρίς αυτή δεν θα είχε πραγματοποιηθεί τίποτα. Την ευχαριστώ και την εκτιμώ για όλη της τη στάση. Ήταν δίπλα μου σε κάθε πρόβλημα που προέκυπτε προσπαθώντας πιο πολύ από τον καθένα για να το λύσει. Χάρη σε αυτή είχα την ευκαιρία να βρίσκομαι στο κατά τη γνώμη μου καλύτερο εργαστήριο του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μπορεί κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου να προέκυψαν διάφορες δυσκολίες, αλλά πραγματικά πέρασα υπέροχα και έμαθα πολλά πράγματα σε όλα τα επίπεδα.

Κυρία Βέτα, Παναγιώτη και Όλγα θα θυμάμαι πάντα αυτή την υπέροχη εμπειρία, σας ευχαριστώ από καρδιάς!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής διατριβής μελετήθηκε αρχικά η παραγωγή απλών και τροποποιημένων με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακωμάτων, αλλά και ο χαρακτηρισμός τους, ούτως ώστε να διερευνηθεί η ικανότητά τους ως προσροφητικά υλικά. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη βιομάζας. Η μία χρησιμοποιούμενη βιομάζα ήταν οι φλοιοί ρυζιού (RH) και η δεύτερη η λυματολάσπη (SS). Για την τροποποίηση χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα δύο συγκεντρώσεων 0.1% και 1%, ενώ η πυρόλυση έλαβε χώρα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, 400°C και 600°C. Παράχθηκαν λοιπόν συνολικά 12 βιοεξανθρακώματα, 4 συμβατικά και 8 προηγμένα. Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, δηλαδή ως προς την απόδοση, την τέφρα, τα πτητικά στερεά, το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη στοιχειακή ανάλυση. Ακόμη έγινε προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου, της κατιονανταλλακτικής ικανότητας, της φαινόμενης πυκνότητας, των ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στα στερεά υλικά. Έγιναν επίσης, αναλύσεις όπως η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα και η μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα καλύτερα βιοεξανθρακώματα ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες ήταν τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού των 600°C, με καλύτερο το RH\_CNT1\_600. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι κύριες παράμετροι που επιδρούσαν στα βιοεξανθρακώματα ήταν το είδος της βιομάζας και η θερμοκρασία πυρόλυσης, ενώ παράλληλα η τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα παρουσίασε κάποιες σημαντικές αλλαγές στην ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος και αύξησε τις λειτουργικές θέσεις επιφανείας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής προσρόφησης τριών βαρέων μετάλλων, τα οποία ταυτόχρονα είχαν διαλυθεί σε νερό, χρησιμοποιώντας τα απλά και τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν. Συγκεκριμένα, τα πειράματα έδειχναν κατά πόσο τα εν λόγω βιοεξανθρακώματα είναι ικανά να απομακρύνουν το  $\text{Ni}^{2+}$ , το  $\text{As}^{5+}$  και τον  $\text{Pb}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρόνους επαφής 5, 30 και 60 λεπτά. Με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων αποδείχθηκε πως όλα τα βιοεξανθρακώματα απομάκρυναν σε κάποιο βαθμό και τα τρία μέταλλα. Συγκεκριμένα στον  $\text{Pb}^{2+}$  σημειώθηκαν οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις, >95% από τα πρώτα 5 λεπτά, στο  $\text{Ni}^{2+}$  παρατηρήθηκαν επίσης πολύ καλές απομακρύνσεις ενώ το  $\text{As}^{5+}$  είναι το μέταλλο που σημείωσε τις χαμηλότερες. Από τα αποτελέσματα φάνηκε πως το αρσενικό δεν είχε τόσο καλές απομακρύνσεις όσο τα άλλα δύο μέταλλα. Όσον αφορά στο νικέλιο, η απομάκρυνση από τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού στα 60 λεπτά και για τις δύο θερμοκρασίες κυμάνθηκε από 82-98%, ενώ από αυτά της λυματολάσπης από 64-97%, με καλύτερο το RH\_CNT0.1\_600. Για το αρσενικό η απομάκρυνση κυμάνθηκε από 30-66% για τους φλοιούς ρυζιού και για τα αντίστοιχα της λυματολάσπης από 15-49%, με καλύτερο το RH\_CNT0.1\_600. Για τον μόλυβδο οι απομακρύνσεις των φλοιών ρυζιού των δύο θερμοκρασιών στα 60 λεπτά είναι 92-98% και για τη λυματολάσπη 94-99%, με καλύτερο ως προς τις συνολικές απομακρύνσεις το RH\_CNT0.1\_600.

Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα έκπλυσης, ούτως ώστε να διαπιστωθεί η ενδεχόμενη έκπλυση των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα βιοεξανθρακώματα στο υδατικό διάλυμα, αλλά τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε όλα τα δείγματα το διέψευσαν.

Τέλος, έγινε προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων της προσρόφησης σε δύο κινητικά μοντέλα, ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης, ούτως ώστε να εντοπιστεί το μοντέλο που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης που ακολούθησαν τα βιοεξανθρακώματα για το κάθε μέταλλο. Και τα τρία μέταλλα ακολούθησαν το κινητικό μοντέλο ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης, παρόλο που στην περίπτωση του μολύβδου και τα δύο μοντέλα περιέγραφαν με μεγάλη ακρίβεια την κινητική προσρόφησης.

του. Εφαρμόστηκε μη γραμμική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των παραμέτρων των μοντέλων.

## **ABSTRACT**

In the context of this thesis, the production of simple and carbon nanotubes modified biochars was initially studied, including their characterization, in order to investigate their capability as absorbent materials. Two different types of biomass were used: Rice husks (RH) and Sewage sludge (SS). Two concentrations of 0.1% and 1% carbon nanotubes were used for the modification of biochars, while the pyrolysis took place at two different temperatures, 400°C and 600°C. A total of 12 biochars were produced, 4 conventional and 8 advanced. The produced biochars were characterized in terms of their physicochemical properties, such as yield, ash, volatile solids, pH, electrical conductivity, elemental analysis. The point of zero charge, the cation exchange capacity, the bulk density, the total concentrations of metals in the solid materials were also determined. Further analysis, such as surface area measurement (BET), total organic carbon measurement and scanning electron microscopy imaging, was also performed. From the specific analyses it was concluded that the best biochars in terms of their physicochemical properties were the modified biochars derived from rice husks of 600°C, with the best being RH\_CNT1\_600. The results showed that the main parameters affecting biochars were the type of biomass and the pyrolysis temperature, while the modification with carbon nanotubes showed some significant changes in the specific surface area of the biochar and increased the functional surface positions.

Kinetic adsorption experiments of three heavy metals were then performed, which were simultaneously dissolved in water, using the simple and modified biochars produced. In particular, the experiments showed whether these biocarbons are capable of removing  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from an aqueous solution with contact times of 5, 30 and 60 minutes. Based on the results of the kinetic experiments, it was shown that all biochars removed to a significant extent all three metals. Specifically for  $\text{Pb}^{2+}$  the largest removals recorded were in excess of 95% in the first 5 minutes, for  $\text{Ni}^{2+}$  the removal levels were also very high, while  $\text{As}^{5+}$  was the metal that recorded the lowest removal rates. As for nickel, the removal from the biochars of rice husks in 60 minutes for both temperatures ranged from 82-98%, while from those of sewage sludge from 64-97%, with the most efficient biochar being the RH\_CNT0.1\_600. For arsenic the removal ranged from 30-66% for rice husks and for those of sewage sludge from 15-49%, with RH\_CNT0.1\_600 being the best. For lead the removals of rice husks at 60 minutes were 92-98% and for sewage sludge 94-99%, with RH\_CNT0.1\_600 being the best in terms of total removals.

Also, leaching experiments were performed to determine the possible leaching of the heavy metals contained in the biochars in the aqueous solution, but the results of the measurements in all samples refuted it.

Finally, the experimental adsorption results were simulated with two kinetic models, pseudo-1st and pseudo-2nd class, in order to identify the model that best resembles the experimental kinetic results of biochars for each metal. All three metals followed the pseudo-2nd class kinetic model, although in the case of lead both models described its kinetic adsorption with great accuracy. Non-linear regression was applied to the experimental data to calculate the model parameters.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	5
Κεφάλαιο 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
Κεφάλαιο 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	10
2.1. Βιομάζα.....	10
2.1.1. Γενικά για τη βιομάζα.....	10
2.1.2. Φλοιοί Ρυζιού από Ρυζόμυλο.....	11
2.1.3. Λυματολάσπη ή Ιλύς από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων.....	11
2.2. Διεργασία Πυρόλυσης.....	12
2.2.1. Βασικές Αρχές.....	12
2.2.2. Μηχανισμός πυρόλυσης.....	12
2.2.3 Είδη πυρόλυσης.....	14
2.2.3.1. Αργή ή Συμβατική Πυρόλυση (Slow Pyrolysis).....	14
2.2.3.2. Ενδιάμεση Πυρόλυση (Intermediate Pyrolysis).....	14
2.2.3.3. Γρήγορη ή ταχεία πυρόλυση (Fast Pyrolysis).....	14

2.2.3.4. Ακαριαία Πυρόλυση (Flash Pyrolysis).....	
15	
2.2.3.5. Πυρόλυση Κενού (Vacuum Pyrolysis).....	15
2.2.3.6. Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis).....	15
2.2.4. Προϊόντα πυρόλυσης.....	15
2.2.4.1. Υγρά Προϊόντα- Βιοέλαιο (Bio-oil).....	
16	
2.2.4.2. Αέρια Προϊόντα – Βιοαέριο Σύνθεσης (Bio-Syngas).....	
16	
2.2.4.3. Στερεά Προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα (Biochar).....	
16	
2.2.5. Λειτουργικές παράμετροι πυρόλυσης.....	
17	
2.2.5.1. Είδος Βιομάζας.....	
17	
2.2.5.2. Θερμοκρασία Λειτουργίας.....	18
2.2.5.3. Ρυθμός Αύξησης της Θερμοκρασίας.....	
20	
2.2.5.4. Χρόνος Παραμονής.....	
20	
2.2.5.5. Ρυθμός Παροχής Αερίου.....	
20	
2.3. Βιοεξανθράκωμα (Biochar).....	
21	
2.3.1. Γενικά για το βιοεξανθράκωμα.....	
21	
2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος.....	
23	
2.3.3. Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος.....	
25	
2.3.3.1. Αγρονομική εφαρμογή για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό.....	
25	
2.3.3.2. Εφαρμογή ως προσροφητή για αποκατάσταση ρυπασμένων νερών και εδαφών.....	
26	
2.4. Τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα.....	
29	

2.4.1. Γενικά για τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα.....	29
2.4.2. Μέθοδοι τροποποίησης βιοεξανθρακωμάτων.....	29
2.4.3. Τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs).....	31
2.5. Προσρόφηση-Adsorption.....	34
2.5.1. Γενικά για την προσρόφηση.....	34
2.5.2. Κατηγορίες προσρόφησης.....	35
2.5.3. Παράγοντες επιρροής της προσρόφησης.....	35
2.5.4.Κινητική προσρόφησης.....	35
2.5.4.1. Κινητικό μοντέλο ψευδο-1 <sup>ης</sup> τάξης.....	36
2.5.4.2. Κινητικό μοντέλο ψευδο-2 <sup>ης</sup> τάξης.....	37
2.6. Βαρέα μέταλλα.....	39
2.6.1. Γενικά για τα βαρέα μέταλλα.....	39
2.6.2. Νικέλιο (Ni).....	40
2.6.3. Μόλυβδος (Pb).....	41
2.6.4. Αρσενικό (As).....	43
Κεφάλαιο 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	44
3.1. Συνοπτική περιγραφή.....	44
3.2. Δείγματα και υλικά.....	44
3.3. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.....	45
3.3.1. Προετοιμασία δειγμάτων βιομάζας.....	45
3.3.2 Τροποποίηση βιομαζών.....	45

3.3.3. Πυρόλυση δειγμάτων.....	45
3.4. Εκτέλεση Πειραμάτων Κινητικής Προσρόφησης.....	47
3.4.1. Πειράματα Κινητικής Προσρόφησης με διαλύματα $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{As}^{5+}$ και $\text{Pb}^{2+}$ .....	47
3.4.2. Πειράματα έκπλυσης.....	48
3.5. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	48
3.5.1.Χαρακτηρισμός Απλών και Τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων.....	48
3.5.1.1. Υπολογισμός απόδοσης πυρόλυσης (Yield).....	48
3.5.1.2. Προσδιορισμός pH και Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας.....	49
3.5.1.3. Υπολογισμός Τέφρας (Ash).....	49
3.5.1.4. Υπολογισμός Πτητικών Στερεών (Volatile Solids).....	50
3.5.1.5. Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ).....	50
3.5.1.6. Προσδιορισμός Ολικών Συγκεντρώσεων Μετάλλων στα στερεά υλικά.....	51
3.5.1.7. Προσδιορισμός Φαινόμενης Πυκνότητας (Bulk Density).....	51
3.5.1.8. Προσδιορισμός Κατιοντοανταλλακτικής Ικανότητας (Cation Exchange Capacity, CEC).....	51
3.5.1.9. Στοιχειακή Ανάλυση.....	52
3.5.1.10. Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (Brunauer Emmet Teller, BET).....	52
3.5.1.11. Μέθοδος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	52
3.5.1.12 Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC).....	53
3.5.2. Προσδιορισμός $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{As}^{5+}$ και $\text{Pb}^{2+}$ στα δείγματα προσρόφησης.....	53



<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....</b>	
54	
<b>4.1. Χαρακτηρισμός απλών και προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων.....</b>	
54	
<b>4.1.1. Φυσικοχημικές αναλύσεις απλών και προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων.....</b>	
54	
<b>4.2. Κινητική Προσρόφησης.....</b>	
61	
<b>4.2.1. Αποτελέσματα και σχολιασμός κινητικών πειραμάτων προσρόφησης.....</b>	
61	
<b>4.2.2. Αποτελέσματα πειραμάτων έκπλυσης.....</b>	
70	
<b>4.3. Προσομοίωση Κινητικών Μοντέλων.....</b>	70
<b>Κεφάλαιο 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	
74	
<b>5.1. Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....</b>	
75	
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	
76	
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.....</b>	80
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.....</b>	83
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III.....</b>	
86	
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV.....</b>	
87	

## Κεφάλαιο 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, η προσπάθεια για προστασία αλλά και για αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος τείνει να είναι αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητάς μας, καθώς οι ανθρώπινες δραστηριότητες το επιβαρύνουν όλο και περισσότερο. Από την έναρξη της Βιομηχανικής Επανάστασης στα μέσα του 18<sup>ου</sup> αιώνα έως και σήμερα, ολοένα και περισσότερες δραστηριότητες που σχετίζονται με τη βιομηχανία, τη μεταλλουργία, τις εξορύξεις, τα απόβλητα αυτών των δραστηριοτήτων, αλλά και τη χρήση χημικών, εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων στις καλλιέργειες έχουν οδηγήσει στη ρύπανση υδάτων και εδαφών. Σημαντική είναι η επιβάρυνση των υδάτων και των εδαφών με ανόργανους και οργανικούς ρύπους, οι οποίοι συνήθως συναντώνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L-μg/L.

Εξαιρετικά σημαντικοί και επικίνδυνοι ανόργανοι ρύποι είναι τα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα έχουν είτε φυσική-γεωλογική προέλευση είτε ανθρώπινη, όπως η βιομηχανία, η μεταλλουργία, τα εντομοκτόνα, τα καυσάεργα των μηχανοκίνητων οχημάτων, τα στραγγίσματα ΧΥΤΑ και η λυματολάσπη. Ως φαίνεται, η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στα φυσικά νερά είναι τα βιομηχανικά απόβλητα.

Η αδυναμία απομάκρυνσης από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε αυτά, έθεσε την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών τρόπων απορρύπανσης υδάτων και εδαφών. Η ανάπτυξη και εφαρμογή σχετικά νέων υλικών απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από ύδατα και εδάφη αφορά σε διάφορα προσροφητικά υλικά, με αρκετά προσοδοφόρο το βιοεξανθράκωμα.

Το βιοεξανθράκωμα, είναι ένα προσροφητικό υλικό, πλούσιο σε άνθρακα, που προκύπτει από τη θερμική επεξεργασία βιομάζας. Ως βιομάζα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιασδήποτε μορφής βιομάζα. Η εκάστοτε βιομάζα υπόκειται σε πυρόλυση υπό ελεγχόμενες συνθήκες και παράγεται το βιοεξανθράκωμα που εμφανίζει ενισχυμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, πορώδη δομή, βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια, αυξημένες λειτουργικές θέσεις επιφανείας, ενισχυμένη στοιχειακή σύνθεση, καθώς και την ικανότητα να δεσμεύει ανόργανους και οργανικούς ρύπους στην επιφάνειά του.

Υπαρκτή είναι η ανάγκη για την ενίσχυση-τροποποίηση αυτών των προσροφητικών υλικών και συνεπώς ενίσχυση των ιδιοτήτων του. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους όπως, με την προσθήκη οξέων, βάσεων, αμινών, με εμπλουτισμό με μεταλλικά άλατα ή οξείδια, με προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως νανοσωλήνες άνθρακα ή γραφένιο, με ενεργοποίηση με ατμό, καθώς και με μαγνητική τροποποίηση. Έτσι θα παραχθεί ένα προηγμένο βιοεξανθράκωμα που θα παρουσιάζει υψηλότερες ειδικές επιφάνειες, θερμική σταθερότητα, αύξηση των λειτουργικών ομάδων της επιφανείας και του μεγέθους πόρων, συντελεστές που οδηγούν σε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

Η συγκεκριμένη διπλωματική διατριβή επικεντρώνεται στην παραγωγή και στον χαρακτηρισμό απλών και τροποποιημένων με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακωμάτων, από δύο διαφορετικές βιομάζες, φλοιού ρυζιού και λυματολάσπη, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης, 400°C και 600°C. Έπειτα, τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση τριών βαρέων μετάλλων,  $Ni^{2+}$ ,  $As^{5+}$  και  $Pb^{2+}$ , από υδατικά διαλύματα. Η χρήση αυτών των δύο βιομαζών, αποσκοπεί στη δέσμευση των συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων και στη μη περαιτέρω ρύπανση του περιβάλλοντος από την εναπόθεσή τους σε αυτό. Τα πειραματικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν και θεωρητικά, προσομοιώνοντάς τα σε δύο κινητικά μοντέλα προσρόφησης.

## **Κεφάλαιο 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ**

### **2.1. Βιομάζα**

#### **2.1.1. Γενικά για τη βιομάζα**

Με τον όρο βιομάζα μπορεί να προσδιοριστεί οποιοδήποτε βιοαποδομήσιμο προϊόν, βιολογικής προέλευσης, προερχόμενο από τη γεωργία, την κτηνοτροφία, την αλιεία ή κάποια άλλη ανθρώπινη δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να είναι βιοαποδομήσιμο κλάσμα:

- αγροτικών αποβλήτων, δηλαδή υπολείμματα καλλιεργειών και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων, όπως φύλλα, καρποί, χόρτα, ξύλα
- ζωικών αποβλήτων, δηλαδή απόβλητα από κτηνοτροφικές μονάδες
- δασικών αποβλήτων, δηλαδή απόβλητα υλοτομικών μονάδων, καυσόξυλα
- βιομηχανικών αποβλήτων
- δημοτικών αποβλήτων, όπως αστικά και οικιακά απόβλητα

Έπειτα η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί με θερμοχημικές μεθόδους όπως η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση, η υδρογόνωση και η πυρόλυση [Gloyal et al., 2008] ώστε να αποδοθούν κάποια κύρια προϊόντα. Ένα από τα τρία κύρια προϊόντα της πυρόλυσης είναι το βιοεξανθράκωμα που αποτέλεσε και αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής. Η πυρόλυση αποτελεί μία διεργασία αρκετά φιλική προς το περιβάλλον. Κάποια από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη βιομάζας σε διεργασίες πυρόλυσης παγκοσμίως είναι τα λιγνοκυτταρινούχα αγροτικά παραπροϊόντα, οι κοπριές ζώων, τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), η λυματολάσπη βιολογικών καθαρισμών, αλλά και κάποιες κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων [Βάμβουκα 2009; Tripathi et al., 2016]. Η επιλογή του κατάλληλου τύπου βιομάζας εξαρτάται σημαντικά από το επιθυμητό προϊόν που πρόκειται να παραχθεί, καθώς η σύσταση της αρχικής βιομάζας είναι καθοριστική για τα χημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, έχει γίνει αναφορά σε διάφορα είδη βιομάζας που έχουν υποστεί πυρόλυση, με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Κάποια από αυτά, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 2.1.:** Διάφορα είδη βιομάζας που έχουν υποστεί πυρόλυση, με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.

Είδος Βιομάζας	Μελέτη
<b>Αγροτικά Απόβλητα</b>	
Φλοιοί Ρυζιού	Cope et al., 2014; Liu et al., 2012
Ίνες Βαμβακιού	Zhang and Gao, 2013; Xiong et al., 2013
Ξύλο Πεύκου	Wang et al., 2015
Μπαμπού	Yao et al., 2014; Li et al., 2014
Άχυρο Σίτου	Li et al., 2014
Θαλάσσια Φύκη	Jung et al., 2015
<b>Ζωικά Απόβλητα</b>	
Κοπριά από αγελάδες	Cao and Harris, 2010; Xu and Chen, 2013
Κοπριά από πουλερικά	Song and Guo, 2012
Κοπριά από χοίρους	Zhang et al., 2013
<b>Υπολείμματα Επεξεργασίας Ξύλου</b>	
Πριονίδια πεύκου	Guan et al., 2014
Ροκανίδια	Yu et al., 2009; Veksha et al., 2014
<b>Αστικά απόβλητα</b>	
Αστικά Στερεά Απόβλητα	Jin et al., 2014
Λυματολάσπη	Kong et al., 2014; Lu et al., 2013

### **2.1.2. Φλοιοί Ρυζιού από Ρυζόμυλο**

Μία από τις δύο βιομάζες που επιλέχθηκαν ήταν οι φλοιοί ρυζιού, από ρυζόμυλο στην περιοχή Βορείου Ελλάδος, καθώς είναι μία από τις βιομάζες που βρίσκονται σε άφθονες ποσότητες παγκοσμίως. Είναι μία λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, πλούσια σε άνθρακα και φτωχή σε ανόργανο φορτίο. Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από φλοιούς ρυζιού έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές.

### **2.1.3. Λυματολάσπη ή Ιλύς από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων**

Η δεύτερη βιομάζα που επιλέχθηκε ήταν αφυδατωμένη και σταθεροποιημένη λυματολάσπη από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλεια. Ο κύριος λόγος επιλογής της συγκεκριμένης βιομάζας ήταν η εξεύρεση εναλλακτικών και βιώσιμων μεθόδων αξιοποίησης αυτού του αποβλήτου. Η λυματολάσπη μπορεί να είναι ιδιαίτερα ευεργετική για τις ιδιότητες του εδάφους και την ανάπτυξη των καλλιεργειών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε φώσφορο, άζωτο και διάφορα άλλα θρεπτικά συστατικά. Ωστόσο, η λυματολάσπη ενδέχεται, ορισμένες φορές, να έχει ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις στο έδαφος, καθώς αναμένεται να περιέχει Cr, Pb, Cu, Ni και άλλα βαρέα μέταλλα με μέσες συγκεντρώσεις της τάξης των 0.1-0.3% κ.β. (Lester et al., 1983). Η λυματολάσπη είναι περιβαλλοντικό απόβλητο και συνεπώς είναι πλούσια σε ανόργανο φορτίο. Πολλοί ερευνητές μελέτησαν στο παρελθόν και αυτό το είδος βιομάζας.

## **2.2. Διεργασία Πυρόλυσης**

### **2.2.1. Βασικές Αρχές**

Ως πυρόλυση βιομάζας θεωρείται η θερμική επεξεργασία της, σε υψηλές θερμοκρασίες (300-1200°C), υπό συνθήκες παντελούς έλλειψης οξυγόνου ή ατμοσφαιρικού αέρα, κάτι που είναι πρακτικά αδύνατο σε ρεαλιστικές συνθήκες, καθώς σε ένα βαθμό συμβαίνει οξείδωση της βιομάζας. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, συνήθως, γίνεται χρήση κάποιου άλλου φέροντος αερίου, όπως το άζωτο-N<sub>2</sub>-99.9%. Με αυτόν τον τρόπο, μεγάλο μέρος του άνθρακα παραμένει στο στερεό υλικό και δεν απελευθερώνεται ως CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, όπως θα συνέβαινε σε μία διαδικασία καύσης. Ένα ακόμη βασικό πλεονέκτημα της πυρόλυσης είναι ότι αποτελεί τη λιγότερο ρυπογόνο και την πιο φιλική ως προς το περιβάλλον θερμοχημική διεργασία μετατροπής σε σχέση με τις υπόλοιπες, λόγω των μικρότερων εκπομπών σε NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> και βαρέα μέταλλα [Li et al., 1999].

Η πυρόλυση, ως θερμοχημική μέθοδος, έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τις βιοχημικές μεθόδους, καθώς έχει μεγαλύτερη παραγωγικότητα, κάνει πλήρη χρήση της αρχικής βιομάζας, εφαρμόζεται για μια ευρεία γκάμα βιομαζών, είναι ανεξάρτητη των κλιματικών συνθηκών και παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας [Bolan et al., 2013].

Κατά την πυρόλυση, αποσυντίθενται τα οργανικά συστατικά της βιομάζας με ταυτόχρονη παραγωγή αερίου, υγρού και στερεού κλάσματος. Το αέριο κλάσμα ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas), το υγρό ονομάζεται βιοέλαιο (bio-oil) και το στερεό εξανθράκωμα (char). Από αυτά είναι δυνατό να παραχθούν διάφορα χρήσιμα προϊόντα, όπως υγρά και στερεά καύσιμα (βιοκαύσιμα), χημικά προϊόντα, όπως διαλύτες και πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας, καθώς και το στερεό εξανθράκωμα, το οποίο βρίσκει πολλαπλές εφαρμογές, τόσο στον αγροτικό, όσο και στον περιβαλλοντικό τομέα [Boateng et al., 2015].

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται και επηρεάζεται η διαδικασία της πυρόλυσης, όπως το είδος της βιομάζας, η περιεχόμενη σε αυτή υγρασία, η περιεκτικότητα σε άνθρακα και το μέγεθος πόρων της. Την επηρεάζουν ακόμη λειτουργικές παράμετροι, όπως είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο χρόνος παραμονής, περιβαλλοντικές παράμετροι, όπως ο τύπος και ο ρυθμός παροχής του φέροντος αερίου, ο τύπος του πυρολυτικού αντιδραστήρα, η προεπεξεργασία της βιομάζας, η παρουσία καταλύτη και τέλος το είδος της πυρόλυσης [Ρεγκούζας, 2017].

### **2.2.2. Μηχανισμός πυρόλυσης**

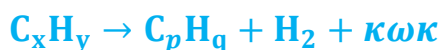
Η πυρόλυση είναι μία ισχυρά ενδόθερμη διεργασία όπου για την πραγματοποίησή της απαιτείται μία εξωτερική πηγή ενέργειας, ενώ κατά τη διάρκειά της λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των οργανικών ενώσεων της βιομάζας.

Οι αρχικές αντιδράσεις της πυρόλυσης περιλαμβάνουν κυρίως διασπάσεις, κατά τις οποίες χαμηλής πτητικότητας οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε άλλα περισσότερο πτητικά συστατικά:



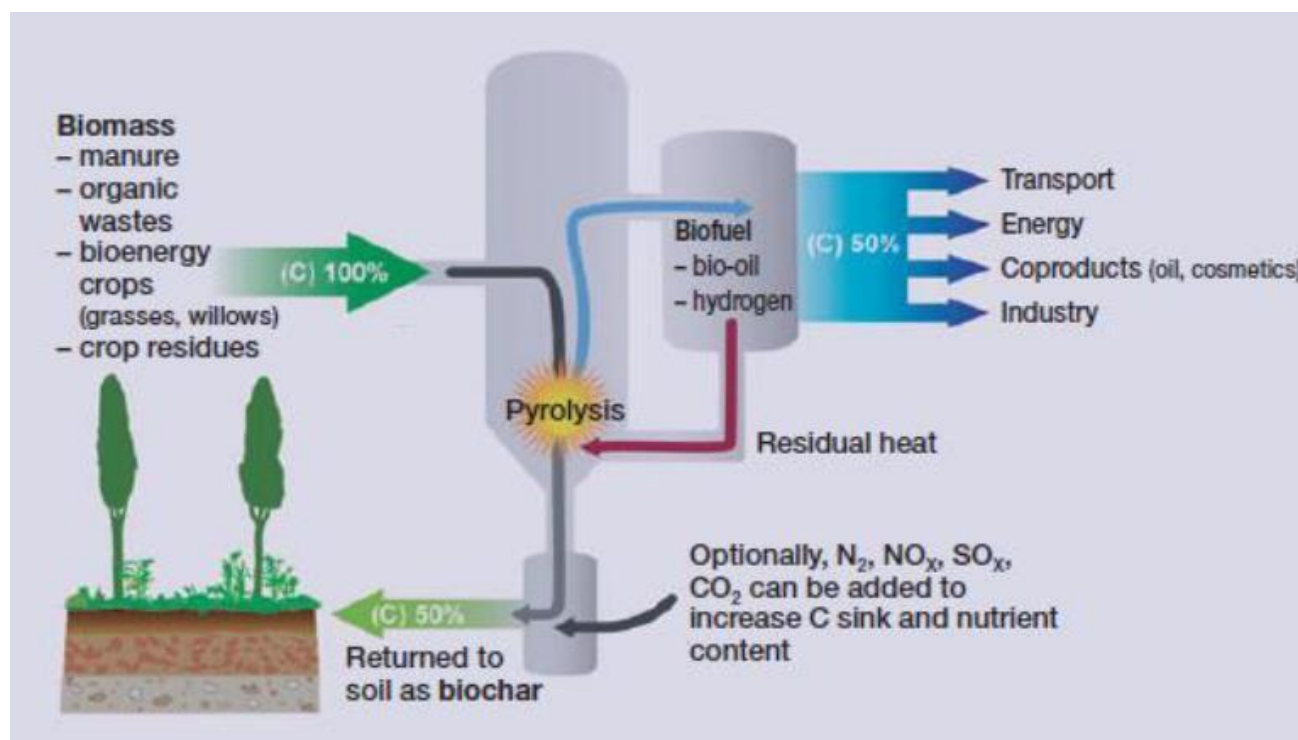
## Εξ. (2.1.)

επίσης, στις αρχικές αντιδράσεις πυρόλυσης περιλαμβάνονται συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες προκαλούν την μετατροπή της χαμηλής πτητικότητας οργανικών ενώσεων σε ένα ανθρακούχο υπόλειμμα (char ή κωκ):



## Εξ. (2.2.)

Τα πτητικά συστατικά που δημιουργούνται από τις παραπάνω αντιδράσεις συμμετέχουν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις και μπορούν να μετατραπούν σε ελαφρύτερα προϊόντα, αέρια ή κάρβουνο [Γιδαράκος, 2005]. Ακόμη, ανάλογα με την σύσταση του προς επεξεργασία υλικού, μπορεί να προκύψουν επικίνδυνα προϊόντα, όπως τα οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ ), το υδρόθειο ( $H_2S$ ), το υδροχλώριο ( $HCl$ ), το υδροκυάνιο ( $HCN$ ), τα οποία χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης, ειδικά όταν πρόκειται για παραγωγή μεγάλης κλίμακας [Γιδαράκος, 2013; Βάμβουκα, 2009]. Είναι ιδιαίτερα εύκολο να παραχθεί και ακόμα ένα επικίνδυνο αέριο, το μονοξείδιο του άνθρακα, με την ύπαρξη μόλις μίας μικρής ποσότητας οξυγόνου.



**Σχήμα 2.1.:** Σχηματική αναπαράσταση της βασικής αρχής πυρόλυσης βιομάζας [International Biochar Initiative, IBI].

### 2.2.3 Είδη πυρόλυσης

Γίνεται διάκριση τεσσάρων ειδών πυρόλυσης, ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, το χρόνο παραμονής του στερεού προϊόντος στην μονάδα πυρόλυσης, την πίεση αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων. Οι τέσσερις κατηγορίες είναι οι εξής:

- Αργή ή συμβατική πυρόλυση (Slow pyrolysis)
- Ενδιάμεση πυρόλυση (Intermediate pyrolysis)
- Γρήγορη ή ταχεία πυρόλυση (Fast pyrolysis)
- Ακαριαία πυρόλυση (Flash pyrolysis)
- Πυρόλυση κενού (Vacuum pyrolysis)
- Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis)

**Πίνακας 2.2.:** Λειτουργικές παράμετροι και εύρη αυτών για τα διάφορα είδη πυρόλυσης [Tripathi et al., 2016].

Διεργασία	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)	Χρόνος Παραμονής (s)	Πίεση (MPa)	Μέγεθος Σωματιδίων (mm)
Αργή	550-950	0.1-1.0	300-550	0.1	5-50
Ενδιάμεση	55-650	1.0-10	300-1000	0.1	1-5
Γρήγορη	850-1250	10-200	0.5-10	0.1	<1
Ακαριαία	900-1200	>1000	<1	0.1	<0.5
Κενού	300-600	0.1-1.0	0.001-1.0	0.01-0.02	-
Υδροπυρόλυση	350-600	10-300	>15	5-20	-

#### 2.2.3.1. Αργή ή Συμβατική Πυρόλυση (Slow Pyrolysis)

Χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής (300-550s) του στερεού προϊόντος στην μονάδα πυρόλυσης και σίγουρα πολύ μεγαλύτερους από τους χρόνους παραμονής των υπόλοιπων ειδών πυρόλυσης. Έτσι, αποτελεί τη βέλτιστη πυρόλυση για την παραγωγή του στερεού κλάσματος της πυρόλυσης, του βιοεξανθρακώματος. Επίσης, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι αργός (0.1-1.0°C/s), ενώ η θερμοκρασία μέσα στην οποία διεξάγεται η πυρόλυση κυμαίνεται μεταξύ 550°C έως 950°C.

#### 2.2.3.2. Ενδιάμεση Πυρόλυση (Intermediate Pyrolysis)

Όπως η αργή πυρόλυση, έτσι και η ενδιάμεση, χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής (300-1000s) και φαίνεται να ευνοεί την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 55-650°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 1.0-10°C/s, σε πίεση 0.1MPa. Προωθείται η παραγωγή ξηρού βιοεξανθρακώματος σε περιεκτικότητα 15-25%, μη συμπυκνώσιμου αερίου σε περιεκτικότητα 20-30% και πίσσας υψηλού μοριακού βάρους σε περιεκτικότητα 40-60%.

#### 2.2.3.3. Γρήγορη ή ταχεία πυρόλυση (Fast Pyrolysis)

Λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (850-1250°C), με γρήγορους ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας 10-200°C/s, με πίεση 0.1MPa και μεσαίους έως μικρούς χρόνους παραμονής στον αντιδραστήρα (0.5-10s). Η συγκεκριμένη πυρόλυση αποδίδει υψηλά ποσοστά βιοελαίου, έως 75%.

#### **2.2.3.4. Ακαριαία Πυρόλυση (Flash Pyrolysis)**

Η ακαριαία πυρόλυση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μία βελτιωμένη εκδοχή της γρήγορης πυρόλυσης, αφού μιλάμε για συνθήκες ίδιας πίεσης (0.1MPa) και θερμοκρασίας (900-1200°C), αλλά για πολύ μικρότερους χρόνους παραμονής(<1s) και πολύ γρήγορη αύξηση του ρυθμού της θερμοκρασίας (>1000°C/s). Έτσι, μεγιστοποιείται η παραγωγή του βιοελαίου. Το βασικό μειονέκτημά της είναι το μεγάλο κόστος λειτουργίας, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για παραγωγές μικρής κλίμακας.

#### **2.2.3.5. Πυρόλυση Κενού (Vacuum Pyrolysis)**

Η συγκεκριμένη πυρόλυση πραγματοποιείται υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (0.01-0.02MPa), ενώ αφαιρούνται παράλληλα τα απαέρια που παράγονται, κάνοντας εφαρμογή κενού στον αντιδραστήρα. Παράγεται αυξημένη ποσότητα, και με καλύτερη ποιότητα, βιοελαίου. Ταυτόχρονα, παρόλο που δεν προωθείται η αύξηση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, βελτιώνονται τα φυσικά χαρακτηριστικά του και κυρίως το πορώδες του, καθώς δημιουργούνται επιπλέον μικρο-πορώδεις (micro-porous) και μακρο-πορώδεις (makro-porous) δομές [Tripathi et al., 2016].

#### **2.2.3.6. Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis)**

Χαρακτηρίζεται από θερμοκρασίες λειτουργίας 350-600°C, με σχετικά μεγάλο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας (10-300°C/s) και χρόνο παραμονής μεγαλύτερο από 15s. Σε αυτό το είδος πυρόλυσης, γίνεται προσθήκη υδρογόνου ή κάποιου άλλου στοιχείου που έχει ως βάση το υδρογόνο, σε συνθήκες πίεσης μεγαλύτερης της ατμοσφαιρικής (5-20MPa). Έτσι, αυξάνεται η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος.

#### **2.2.4. Προϊόντα πυρόλυσης**

Όπως φαίνεται και στον [Πίνακα 2.3.](#), τα προϊόντα της πυρόλυσης διακρίνονται σε αέρια, υγρά και στερεά, ενώ οι αποδόσεις τους εξαρτώνται σημαντικά από διάφορες παραμέτρους, όπως το είδος της βιομάζας, τις συνθήκες πυρόλυσης, τον χρόνο παραμονής, καθώς και τον ρυθμό παροχής αερίου.

Ανάλογα με τις απαιτήσεις του επιθυμητού προϊόντος, αυτές οι παράμετροι, μπορούν να τροποποιηθούν. Για παράδειγμα, για υψηλή απόδοση σε βιοεξανθράκωμα απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλός ρυθμός θέρμανσης. Αντιθέτως, για υψηλή απόδοση αερίου σύνθεσης, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλοι χρόνοι παραμονής [Yaman, 2004].

**Πίνακας 2.3.:** Απόδοση προϊόντων τριών διεργασιών πυρόλυσης.

Διεργασία	Προϊόντα		
	Βιοέλαιο (Bio-oil)	Αέριο Σύνθεσης (Syngas)	Βιοεξανθράκωμα (Biochar)
Γρήγορη	75%	13%	12%
Ενδιάμεση	50%	30%	20%
Αργή	30%	35%	35%



#### **2.2.4.1. Υγρά Προϊόντα- Βιοέλαιο (Bio-oil)**

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από ένα σύνθετο μίγμα νερού, σε περιεκτικότητα 15-35% και οργανικών χημικών ενώσεων, σε περιεκτικότητα 55-75%, όπως οι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες. Σημαντικό ποσοστό της σύνθεσής του αποτελεί επίσης η πίσσα. Το περιεχόμενο οξυγόνου στο παραγόμενο έλαιο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το περιεχόμενο οξυγόνο στην αρχική βιομάζα, η θερμοκρασία, καθώς και ο χρόνος παραμονής της πυρόλυσης [Βάμβουκα, 2009]. Όσο τα ποσοστά του οξυγόνου και του νερού στο παραγόμενο βιοέλαιο μειώνονται, τόσο αυξάνει η θερμογόνος του δύναμη. Αποτελεί μία φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, αφού προκαλεί χαμηλές εκπομπές αέριων ρύπων, όπως  $\text{NO}_x$  και  $\text{SO}_x$ , κατά την καύση του. Βέβαια, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης, της διαβρωτικότητας, του χαμηλού pH, του υψηλού ιξώδους και του υψηλού ποσοστού υγρασίας που χαρακτηρίζουν το βιοέλαιο, απαιτείται η αναβάθμισή/ φινίρισμά του, προκειμένου να σταθεροποιηθεί και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή σε λέβητες, με στόχο την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας [Tripathi et al., 2016].

#### **2.2.4.2. Αέρια Προϊόντα – Βιοαέριο Σύνθεσης (Bio-Syngas)**

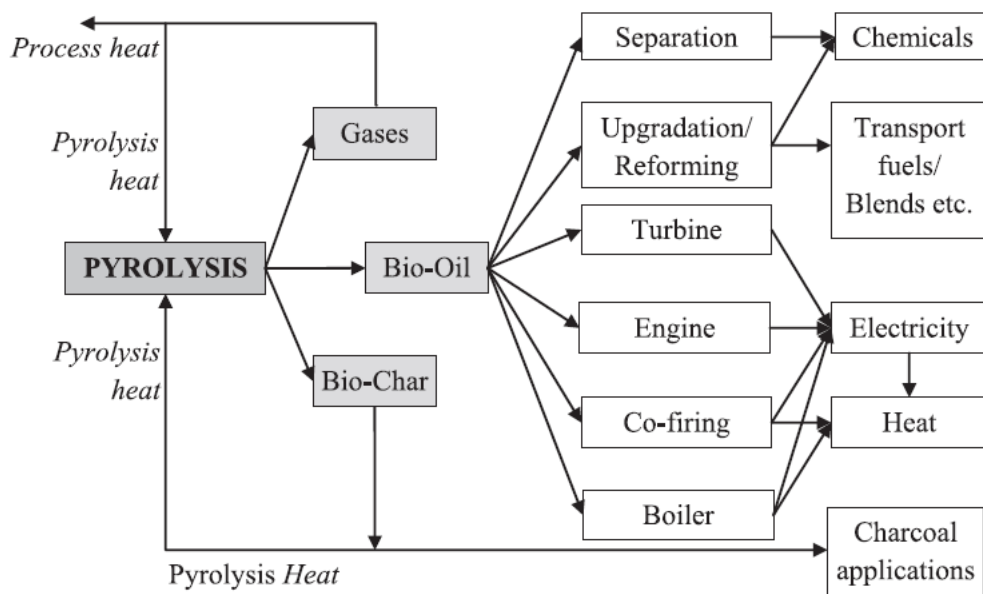
Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από ελαφριά πτητικά συστατικά, με μικρό μοριακό βάρος, όπως το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), το αιθάνιο ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), το αιθυλένιο ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδρατμούς [Βάμβουκα, 2009]. Η σύνθεσή του το καθιστά κατάλληλο για απευθείας χρήση σε στροβίλους ή μηχανές εσωτερικής καύσης ως αέρια καύσιμη ύλη και σε συστήματα μεγάλης δυναμικής, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για τη θέρμανση του αντιδραστήρα πυρόλυσης [Kan et al., 2016].

#### **2.2.4.3. Στερεά Προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα (Biochar)**

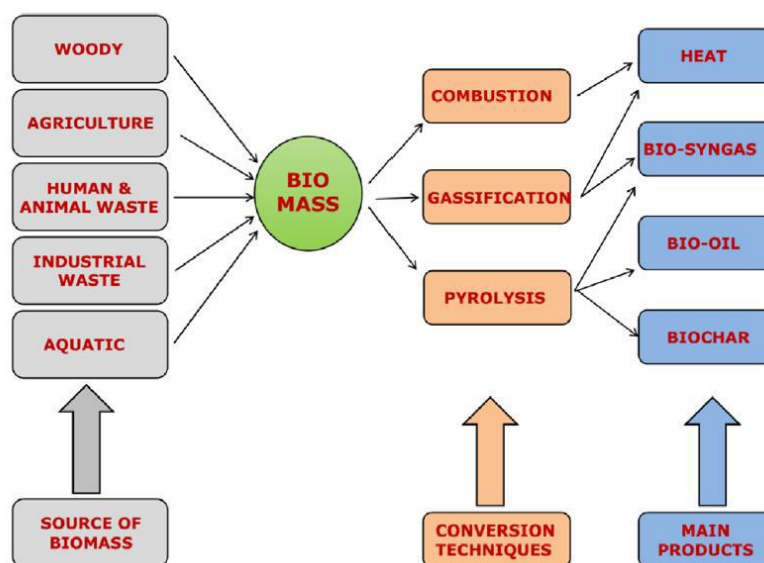
Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης αποτελείται από δύο μέρη, το ανόργανο, όπου μετά από καύση μετατρέπεται σε τέφρα, και το οργανικό, που περιλαμβάνει το ανθρακούχο υπόλειμμα που παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές παραμέτρους από την αρχική βιομάζα. Πιο συγκεκριμένα, το βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει βελτιωμένη ειδική επιφάνεια, μικροπορώδες και ανόργανο περιεχόμενο σε μορφή τέφρας, χαρακτηριστικά που το καθιστούν κατάλληλο για αγρονομικές χρήσεις, ως εδαφοβελτιωτικό, αλλά κατάλληλο και για περιβαλλοντικές εφαρμογές, ως προσροφητικό υλικό [Ahmad et al., 2014]. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές συνθήκες που εφαρμόζονται κατά την πυρόλυση [Βάμβουκα, 2009]. Λόγω των σχετικά καλών τιμών ανώτερης θερμογόνου δύναμης, έχει αναφερθεί η χρήση του σε ορισμένες περιπτώσεις ως στερεή καύσιμη ύλη ή και σε συνδυασμό με κάποιο άλλο στερεό καύσιμο, όπως ο λιγνίτης ή το κάρβουνο, πραγματοποιώντας συν-καύση [Kan et al., 2016].

Σύμφωνα με τον οργανισμό International Biochar Initiative (IBI), τα βιοεξανθράκωμα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κλάσεις, ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε άνθρακα [Mohan et al., 2014]:

- Κλάση 1:  $\text{C} > 60\%$
- Κλάση 2:  $30\% < \text{C} < 60\%$
- Κλάση 3:  $10\% < \text{C} < 30\%$



**Σχήμα 2.2.:** Εφαρμογές των προϊόντων πυρόλυσης [Dhyani & Bhaskar, 2017].



**Σχήμα 2.3.:** Διαφορετικοί τρόποι μετατροπής (Conversion techniques) διάφορων βιομαζών και τα προϊόντα τους [Tripathi et al., 2016].

## 2.2.5. Λειτουργικές παράμετροι πυρόλυσης

### 2.2.5.1. Είδος Βιομάζας

Σημαντικό ρόλο στην τελική φυσικοχημική σύνθεση των προϊόντων που προκύπτουν από την πυρολυτική διεργασία, διαδραματίζει το είδος της χρησιμοποιούμενης βιομάζας ως πρώτη ύλη. Τα χαρακτηριστικά της κάθε βιομάζας, και ιδιαίτερα η στοιχειακή της σύνθεση, η αρχική της υγρασία και το μέγεθος των πόρων της, επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα και τη σύσταση των τελικών παραγώγων της πυρόλυσης [Kan et al.,

2016]. Έτσι, πολύ σημαντική είναι η προεπεξεργασία της βιομάζας, σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα πριν τη διαδικασία της πυρόλυσης. Η προεπεξεργασία μπορεί να είναι φυσικής, χημικής ή θερμικής φύσης, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει γίνει αναφορά στην προσθήκη εναλλακτικών υλικών στην αρχική βιομάζα, όπως γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), καταλύτες και άλλα υλικά, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες της υπό μελέτη βιομάζας και των πυρολυτικών της παραγώγων [Tan et al., 2016].

**Πίνακας 2.4.:** Στοιχειακή σύνθεση διαφορετικών τύπων βιομάζας [Tripathi et al., 2016].

Biomass group	Biomass name	Basis	C	O	H	N	S
Woody biomass	Olive tree wood	Dry	48.2	44.2	5.3	0.7	0.03
	Citrus tree wood	Dry	47.0	43.2	6.0	1.0	0.08
	Birch white	—	57.0	33.8	6.7	0.3	0.0
	Elm bark	—	46.9	39.1	5.3	0.6	0.0
	Oak wood	Dry	59.5	41.3	5.7	0.2	—
	Spruce wood	Dry	51.9	40.9	6.1	0.3	—
	Wood chips	Dry	48.1	45.7	5.9	0.08	—
	Canyon live oak	Dry	47.8	45.7	5.8	0.07	0.01
	Pine chips	Wet	47.0	45.7	6.5	0.5	0.22
	Saw dust	—	32.1	28.2	3.9	0.3	0.01
Agricultural biomass	Switch grass	—	39.7	31.2	5.0	0.7	0.16
	Arundo grass	—	45.7	42.6	6.1	—	0.27
	Red canary grass	—	44.9	39.6	5.7	—	0.2
	Lucerne	—	46.7	35.6	5.9	—	0.25
	Corn cob	Dry	49.0	44.5	5.4	0.5	0.20
	Rice straw	Dry	49.4	42.1	6.9	1.4	0.26
	Wheat straw	Dry	47.0	41.4	10.8	0.6	0.24
	Coconut shell	Dry	51.2	43.1	5.6	—	0.10
	Walnut shell	Dry	53.6	35.5	6.6	1.5	—
	Cotton husk	Dry	44.6	39.4	5.5	0.2	0.14
	Sunflower husk	Dry	52.9	35.9	6.6	1.4	0.15
	Mustard husk	Dry	46.1	44.7	9.2	0.4	0.20
	Empty fruit bunch	Dry	48.8	36.3	7.3	—	0.68
	Sorghum	—	34.0	60.2	4.5	0.8	0.02
	Sugarcane bagasse	Dry and ash free	48.7	44.1	6.7	0.5	0.08
	Coffee husk	—	46.8	47.1	4.9	0.6	0.60
Animal and human waste biomass	Tea waste	Dry	48.0	44.0	5.5	0.5	0.06
	Meat bone meal	—	57.3	20.8	8.0	12.2	1.69
	Chicken litter	—	60.5	25.3	6.8	6.2	1.20
	Poultry manure and feather	—	38.7	31.0	5.7	9.6	0.70
	Food waste	—	56.7	23.6	8.8	4.0	0.19
Industrial waste biomass	Municipal solid waste	—	36.4	10.1	5.0	1.4	0.83
	Sewage sludge	Dry	52.0	32.1	6.3	6.3	3.10
	Poultry sludge	—	48.2	27.0	7.6	8.0	0.40
	Paper waste	—	31.0	34.0	4.7	0.4	0.03
Aquatic biomass	Spirulina	—	42.9	39.2	8.5	8.9	0.49
	Nannochloropsis oceanica	—	50.0	34.5	7.5	7.5	0.47
	S. platensis	—	45.1	36.4	7.1	10.6	0.74
	Chlorella vulgaris	—	52.6	32.2	7.1	8.2	0.50

#### 2.2.5.2. Θερμοκρασία Λειτουργίας

Ίσως το βασικότερο ρόλο για την τελική ποσοστιαία διαμόρφωση των κλασμάτων και την τελική φυσικοχημική σύνθεση, τη χημική δομή και τη σταθερότητα των προϊόντων της πυρόλυσης διαδραματίζει η θερμοκρασία λειτουργίας του πυρολυτικού αντιδραστήρα. Ακόμη συμβάλει σημαντικά στην απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, καθώς η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την ικανότητά του να δεσμεύει τον άνθρακα [Chen et al., 2016]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μειώνεται η απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, αλλά αυξάνεται το περιεχόμενό του σε άνθρακα, αυξάνεται το pH, μειώνονται οι ενεργές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνειά του, επηρεάζεται το περιεχόμενό του σε

αρωματικές ενώσεις και ανόργανα συστατικά, βελτιώνεται η ειδική του επιφάνεια και αυξάνεται η χαμηλή θερμογόνος του δύναμη [Hossain et al., 2011; Kan et al., 2016]. Συνεπώς, για βέλτιστη παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ενδείκνυνται χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, έως και 400°C [Tripathi et al., 2016; Boateng et al., 2015], αλλά συγκεκριμένα για βέλτιστες τιμές pH, ειδικής επιφάνειας, απόδοσης και ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων η καλύτερη θερμοκρασία είναι μεταξύ 450-550°C [Lehmann, 2007].

Από τη βιβλιογραφία έχουν διεξαχθεί διάφορα συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, ορισμένα από τα οποία παρατίθενται παρακάτω:

- Αύξηση θερμοκρασίας, μείωση απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα:

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση λυματολάσπης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε διάφορες θερμοκρασίες, από τους Hossain et al., 2011, όπου βρέθηκε ότι ενώ η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα ήταν 72,3% κ.β. της αρχικής βιομάζας στους 300 °C, μειώθηκε σε ποσοστό 52,4% στους 700 °C.

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση πευκοβελόνων σε διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης, από τους Chen et al., 2008, όπου βρέθηκε ότι η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μειωνόταν κατά 77,4%, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξανόταν από 100 °C στους 700 °C.

- Αύξηση θερμοκρασίας, αύξηση περιεχόμενου C και μείωση H και O:

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση άχυρου ρυζιού από τους Demibras et al., 2006, όπου στους 700 °C, ο περιεχόμενος C ξεπέρασε το ποσοστό του 90%, ενώ H και O μειώθηκαν λόγω του σπασίματος των ασθενέστερων δεσμών της δομής του βιοεξανθρακώματος.

- Αύξηση θερμοκρασίας, επηρεασμός των αρωματικών ενώσεων:

Από τα προηγούμενα συνεπάγεται μείωση των λόγων H/C και O/C, πράγμα που οφείλεται στην απομάκρυνση των επιφανειακών πολικών λειτουργικών ομάδων και στο μεγαλύτερο βαθμό ανθρακοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο αρωματικών δομών. Έτσι τα βιοεξανθρακώματα υψηλών θερμοκρασιών αναμένεται να είναι λιγότερο πολικά, περισσότερο αρωματικά και πιο υδροφοβικά [Cantrell et al., 2012; Wu et al., 2012].

- Αύξηση θερμοκρασίας, αύξηση του pH:

Αυτή η αύξηση σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων [Mimmo et al., 2014; Wu et al., 2012].

- Αύξηση θερμοκρασίας, μείωση κατιοανταλλακτικής ικανότητας:

Η κατιοανταλλακτική ικανότητα, δηλαδή η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να προσροφά θρεπτικά συστατικά όπως  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$ , είναι συνυφασμένη με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του, όπως οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές ομάδες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης πιθανόν να μειωθεί η λειτουργικότητα της επιφάνειας και συνεπώς και η κατιοανταλλακτική του ικανότητα [Kim et al., 2010; Mendez et al., 2013; Song et al., 2012].

- Αύξηση θερμοκρασίας, αύξηση ειδικής επιφάνειας:

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση κελυφών φιστικιού, από τους Ahmad et al., 2012a, πρώτα σε θερμοκρασία 300°C, με τιμή ειδικής επιφάνειας ίσης με 3.1m<sup>2</sup>/g και έπειτα σε θερμοκρασία 700°C, με αύξηση της τιμής της ειδικής επιφάνειας στα 448.2m<sup>2</sup>/g.

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση πευκοβελόνων από τους Chen et al., 2008, πρώτα σε θερμοκρασία 100°C, με τιμή ειδικής επιφάνειας ίσης με 0.7m<sup>2</sup>/g και έπειτα σε θερμοκρασία 400°C, με αύξηση της τιμής της ειδικής επιφάνειας στα 112.4m<sup>2</sup>/g.

#### **2.2.5.3. Ρυθμός Αύξησης της Θερμοκρασίας**

Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, καθορίζει ουσιαστικά το είδος πυρόλυσης που πραγματοποιείται και επηρεάζει άμεσα την τελική φύση και τη δομή των προϊόντων της [Kan et al., 2016]. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία με χαμηλό ρυθμό, αυξάνεται η απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, καθώς προωθούνται οι πρωτεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης και ελαχιστοποιούνται οι δευτερεύουσες. Ανάλογα αυξάνοντας τη θερμοκρασία με γρήγορο ρυθμό, μειώνεται η απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος. Ακόμη ο ρυθμός πιθανόν να επηρεάζει και κάποια από τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, όπως η ειδική επιφάνεια που μειώνεται όσο μεγαλώνει ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας.

#### **2.2.5.4. Χρόνος Παραμονής**

Με τον χρόνο παραμονής της βιομάζας στον πυρολυτικό αντιδραστήρα επηρεάζεται κυρίως η ποιότητα του βιοεξανθρακώματος και τα βασικά του χαρακτηριστικά, όπως η πορώδης δομή και η ειδική του επιφάνεια και όχι τόσο η απόδοση παραγωγής του [Brassard et al., 2016]. Επίσης επέρχεται αύξηση του pH με την αύξηση του χρόνου παραμονής.

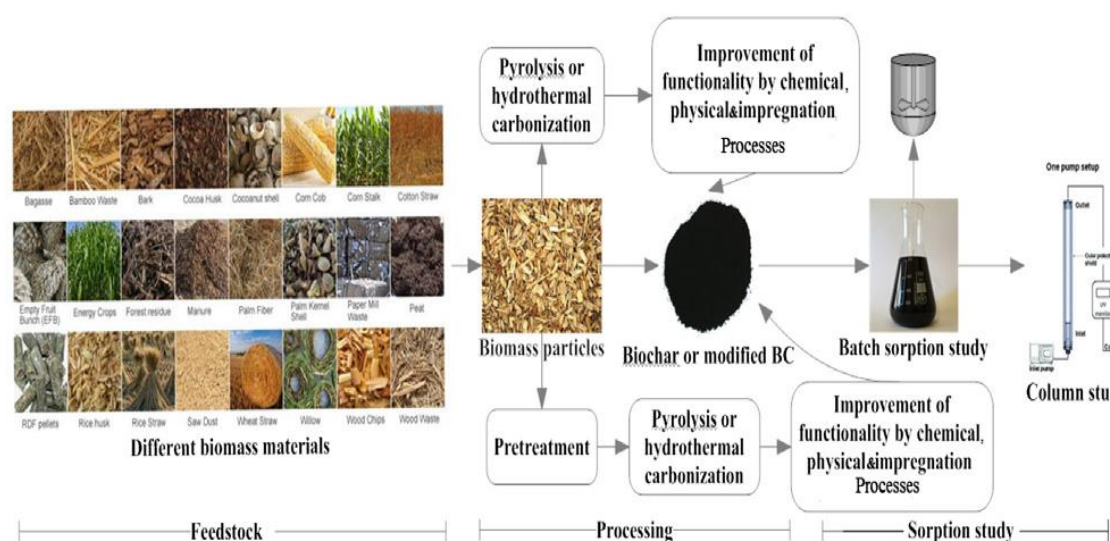
#### **2.2.5.5. Ρυθμός Παροχής Αερίου**

Ο ρυθμός παροχής αερίου εξαρτάται από το είδος του αερίου. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αέρια πυρολυτικών αντιδραστήρων είναι το αργό (Ar), το άζωτο (N<sub>2</sub>) και οι υδρατμοί. Ακόμα και με χαμηλή παροχή αερίου, η απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος μπορεί να είναι ικανοποιητικά καλή.

## 2.3. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

### 2.3.1. Γενικά για το βιοεξανθράκωμα

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα στερεό υλικό το οποίο προκύπτει από τη θερμική διεργασία της βιομάζας και συγκεκριμένα την πυρόλυσή της, με την παρουσία λίγου ή και καθόλου οξυγόνου [Lehmann and Joseph, 2012]. Έχει αναγνωριστεί ως ένα υλικό με πολλαπλές χρήσεις και οφέλη τόσο για τη γεωργία όσο και για το περιβάλλον.



**Εικόνα 2.1.:** Διάφορα είδη βιομάζας, παραγωγή βιοεξανθράκωματος και προσρόφηση.

Λόγω του ότι το βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα να παραμένει στο έδαφος σταθερό, χωρίς να αποσυντίθεται για εκατοντάδες χρόνια, αλλά και την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους, έχει τη δυνατότητα να:

- συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής [Woolf et al., 2010]
- βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους και τις ιδιότητές του [Steiner et al., 2008]
- αποκαταστήσει-απορρυπάνει ρυπασμένα εδάφη [Beesley et al., 2011; Cabrera et al., 2014]

Βέβαια, κάποια στιγμή θα οξειδωθεί σε  $\text{CO}_2$ , χωρίς να είναι ακόμα γνωστός ο χρόνος ημιζωής του, καθώς αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, που αποσυντίθενται εύκολα. Η αντοχή του στην αποσύνθεση εξαρτάται από κάποιους παράγοντες. Όπως η βιομάζα από την οποία έχει προέλθει, οι συνθήκες πυρόλυσης, το είδος του εδάφους στο οποίο εφαρμόζεται και οι κλιματολογικές συνθήκες [Lehmann et al., 2006].

Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα στερεό, πορώδες υλικό, πλούσιο σε άνθρακα, που συντίθεται από την ανθρακοποίηση της βιομάζας σε περιορισμένου οξυγόνου περιβάλλον και έχει αναγνωριστεί ως ένα υλικό με πολλαπλές λειτουργίες για την ενέργεια και τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Συμμετέχει σε ποικιλία εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων [Rajapaksha et al., 2016]:

- δέσμευση του άνθρακα [Kuzakov et al., 2009; Woolf et al., 2010]



- μείωση των αερίων του θερμοκηπίου [Singh et al., 2010]
- αποκατάσταση εδάφους
- ακινητοποίηση ρύπων [Ahmad et al., 2014; Mohan et al., 2014b]
- αύξηση της γονιμότητας του εδάφους [Chan et al., 2008]

Παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από το είδος της χρησιμοποιούμενης βιομάζας, αλλά και τις συνθήκες πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο ρυθμός παροχής αερίου. Ένα βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε υψηλές θερμοκρασίες (600-700°C), εμφανίζει λιγότερη πολικότητα και μεγαλύτερη αρωματικότητα με καλά οργανωμένα στρώματα άνθρακα, αλλά έχει λιγότερες ενεργές ομάδες H και O, λόγω της αφυδάτωσης και αποξυγονοποίησης της βιομάζας [Ahmad et al., 2014; Uchimiya et al., 2011] και πιθανώς μικρότερες κατιονταλλακτικές ικανότητες [Novak et al., 2009]. Από την άλλη, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης (300-400°C) έχει περισσότερα διαφοροποιημένα οργανικά χαρακτηριστικά, συμπεριλαμβανομένων των αλειφατικών ομάδων και των κυτταρινούχων δομών και περισσότερες λειτουργικές ομάδες [Glaser et al., 2002; Novak et al., 2009].

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητές του είναι η ενισχυμένη πορώδης δομή του. Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης ένα μέρος της βιομάζας μετατρέπεται σε πτητικές ενώσεις, δημιουργώντας έτσι διάκενα και ρωγμές στο αρχικό υλικό. Έτσι αυξάνεται το πορώδες και η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, με τον βαθμό της αύξησης να εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής [Inyang et al., 2015].

Όσον αφορά στην ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να δεσμεύει το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ένα μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα αερία που δεσμεύονται για παραγωγή βιοενέργειας, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στο βιοεξανθράκωμα και αποθηκεύεται στο έδαφος. Έτσι, η μισή περίπου ποσότητα που εμπεριέχεται στη βιομάζα μπορεί να δεσμευτεί για “πάντα” στο έδαφος [Agrafioti et al., 2014]. Έρευνες έχουν δείξει ότι απορροφά και άλλα σημαντικά θερμοκηπικά αέρια, τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και το μεθάνιο [Spokas and Reicosky, 2009; Augustenborg et al., 2012].

Σχετικά με την συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών από το βιοεξανθράκωμα, παρατηρείται αύξηση της γονιμότητας του εδάφους, της απόδοσης των καλλιεργειών, αλλά και μείωση των αναγκών σε λιπάσματα. Αυτά συμβαίνουν λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου επιφανείας και της μεγαλύτερης πυκνότητας που έχει το βιοεξανθράκωμα σε σχέση με την οργανική ύλη του εδάφους [Liang et al., 2006].

Κάποια ακόμα χαρακτηριστικά τα οποία ενδεχομένως να μεταβάλει η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι:

- η αύξηση της ικανότητας συγκράτησης νερού
- το pH του εδάφους
- το χρώμα του εδάφους
- η δομή του εδάφους

Λόγω της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας και της ικανότητάς του ανταλλαγής κατιόντων το βιοεξανθράκωμα καθίσταται ικανό να προσροφά οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους και έτσι να βρίσκει εφαρμογές σε προβλήματα αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών [Beesey and Marmioli, 2011].

Στον [Πίνακα 2.5](#), φαίνονται κάποια παραδείγματα προσρόφησης διαφόρων βαρέων μετάλλων σε βιοεξανθρακώματα διαφόρων βιομαζών και συνθηκών πυρόλυσης.

**Πίνακας 2.5.:** Χαρακτηριστικά προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε βιοξανθρακώματα.

Feedstock	Pyrolytic temperature (°C)	Residence time	Heavy metal	Adsorption temperature (°C)	Adsorption pH	$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Isotherm	Kinetic model	References
Canola straw	400	3.75 h	Cu(II)	25 ± 1	5.0	0.59 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Tong et al. (2011)
Cattle manure	100	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.2424 ± 15.0 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Cattle manure	400	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.2963 ± 6.2 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Cattle manure	700	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.2432 ± 4.0 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Corn straw	600	2 h	Cu(II)	22 ± 2	5	12.52	Langmuir	PSO <sup>b</sup>	Chen et al. (2011)
Corn straw	600	2 h	Zn(II)	22 ± 2	5	11.0	Langmuir	PSO	Chen et al. (2011)
Hardwood	450	<5 s	Cu(II)	22 ± 2	5	6.79	Langmuir	PSO	Chen et al. (2011)
Hardwood	450	<5 s	Zn(II)	22 ± 2	5	4.54	Langmuir	PSO	Chen et al. (2011)
Miscanthus sacchariflorus	300	1 h	Cd(II)	25	7	11.40 ± 0.47	Langmuir	PSO	Kim et al. (2013)
Miscanthus sacchariflorus	400	1 h	Cd(II)	25	7	11.99 ± 1.02	Freundlich	PSO	Kim et al. (2013)
Miscanthus sacchariflorus	500	1 h	Cd(II)	25	7	13.24 ± 2.44	Freundlich	PSO	Kim et al. (2013)
Miscanthus sacchariflorus	600	1 h	Cd(II)	25	7	12.96 ± 4.27	Freundlich	PSO	Kim et al. (2013)
Peanut straw	400	3.75 h	Cu(II)	25 ± 1	5.0	1.40 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Tong et al. (2011)
Pine needles	200	16 h	U(VI)	25	–	62.7	Langmuir	PSO	Zhang et al. (2013d)
Pinewood	300	20 min	Pb(II)	25	–	3.89	Langmuir	PSO	Liu and Zhang (2009)
Rice husk	300	20 min	Pb(II)	25	–	1.84	Langmuir	PSO	Liu and Zhang (2009)
Rice straw	100	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.1309 ± 16.0 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Rice straw	400	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.3976 ± 11.0 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Rice straw	700	6 h	Al	25 ± 1	4.3	0.3537 ± 8.2 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Qian and Chen (2013)
Sludge	550	2 h	Pb(II)	25	–	–	Freundlich	PSO	Lu et al. (2012)
Sludge	400	2 h	Pb(II)	25 ± 2	5.0	–	Langmuir	PSO	Zhang et al. (2013c)
Sludge	400	2 h	Cr(VI)	25 ± 2	5.0	–	Freundlich	PSO	Zhang et al. (2013c)
Soybean straw	400	3.75 h	Cu(II)	25 ± 1	5.0	0.83 <sup>a</sup>	Langmuir	–	Tong et al. (2011)
Spartina alterniflora	400	2 h	Cu(II)	25	6.0	48.49 ± 0.64	Langmuir	PSO	Li et al. (2013a)
Sugar beet tailing	300	~2 h	Cr(VI)	22 ± 0.5	2.0	123	Langmuir	PSO	Dong et al. (2011)
Switchgrass	300	30 min	U(VI)	25	3.9 ± 0.2	2.12	Langmuir	–	Kumar et al. (2011)

<sup>a</sup> mmol g<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Pseudo-second-order.

### 2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοξανθρακώματος

Η επιλογή της βιομάζας που θα χρησιμοποιηθεί για την μετέπειτα παραγωγή και χρήση του βιοξανθρακώματος διαδραματίζει ίσως τον σημαντικότερο ρόλο, καθώς από αυτή εξαρτώνται τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά, η ποσότητα στην οποία θα παραχθεί, συνεπώς και η απόδοσή του, οι φυσικοχημικές του ιδιότητες, αλλά και η επικείμενη χρήση του.

Κάποιες βιομάζες οδηγούν σε βιοξανθρακώματα κατάλληλα για χρήση ως λιπάσματα για την ανάπτυξη καλλιεργειών, ενώ άλλες σε βιοξανθρακώματα κατάλληλα για απορρόπηση υδάτων και εδαφών. Το κάθε βιοξανθράκωμα είναι κατάλληλο για συγκεκριμένη χρήση, η οποία εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοξανθρακώματος.

Όπως είναι φυσικό υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τελική φυσικοχημική σύσταση του βιοξανθρακώματος, όπως η σύσταση της βιομάζας, η θερμοκρασία λειτουργίας του πυρολυτικού αντιδραστήρα, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο ρυθμός παροχής αερίου και ο χρόνος παραμονής στον πυρολυτικό αντιδραστήρα.

Όσον αφορά στη σύσταση της βιομάζας, είναι υπεύθυνη για την σταθερότητα και την ποσότητα του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα μία λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η κυτταρίνη και η λιγνίνη διασπώνται θερμικά σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 240-350°C και 280-500°C, αντίστοιχα [Demrbas, 2004; Sjostrom, 1993]. Έτσι η αναλογία αυτών των δύο θα καθορίσει το βαθμό κατά τον οποίο η δομή της βιομάζας διατηρείται σε μία δεδομένη θερμοκρασία πυρόλυσης [Αγραφιώτη, 2014]. Για παράδειγμα, η πυρόλυση βιομαζών που έχουν ως βάση το ξύλο παράγει τραχύ και



ανθεκτικό βιοεξανθράκωμα με περιεχόμενο άνθρακα που μπορεί να φτάνει και το 80%, καθώς η άκαμπτη φύση της λιγνίνης διατηρείται και στο τελικό στερεό προϊόν [Winsley, 2007]. Συνεπώς, βιομάζες που περιέχουν υψηλό ποσοστό λιγνίνης, οδηγούν σε υψηλές αποδόσεις βιοεξανθρακωμάτων.

Άλλοι παράγοντες με βασικό ρόλο στη σύσταση της βιομάζας και ακολούθως στη σύσταση του βιοεξανθρακώματος αποτελούν η περιεχόμενη τέφρα, η υγρασία, τα πτητικά συστατικά, ο σταθερός άνθρακας της βιομάζας, αλλά και η περιεκτικότητά της σε άνθρακα(C), οξυγόνο (O), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S).

Όπως έχει μελετηθεί, βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα οδηγούν σε μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Ακόμη, η παρουσία ανόργανων συστατικών προστατεύει έναντι της απώλειας πτητικών [Cantrell et al., 2012], για αυτό και η προεπεξεργασία της βιομάζας με ανόργανα διαλύματα αλάτων αυξάνει την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, όπως απέδειξαν οι White et al., (2011).

Σύμφωνα με τους Cantrell et al., (2012), σε πειράματα πυρόλυσης όπου χρησιμοποίησαν κοπριές διαφόρων ζώων, αποδείχθηκε πως η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα είναι αντιστρόφως ανάλογη με τα πτητικά συστατικά, τον άνθρακα και το άζωτο που περιέχονται στις βιομάζες. Η βιομάζα με την καλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα ήταν αυτή με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα.

Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την πυρόλυση της βιομάζας καθορίζουν σημαντικά τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά του στερεού τελικού προϊόντος, με σημαντικότερη τη θερμοκρασία πυρόλυσης, ακόμα και αν πρόκειται για το ίδιο είδος βιομάζας. Όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία πυρόλυσης μέσα στον πυρολυτικό αντιδραστήρα, τόσο μικρότερη η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Παράλληλα όμως, αυξάνεται ο περιεχόμενος C, η ποσότητα του N παραμένει σταθερή, αλλά μειώνονται το περιεχόμενο H και O, λόγω της απομάκρυνσης των επιφανειακών πολικών λειτουργικών ομάδων και του μεγαλύτερου βαθμού ανθρακοποίησης που οδηγεί στη δημιουργία πιο αρωματικών δομών. Έτσι τα παραγόμενα σε υψηλές θερμοκρασίες βιοεξανθρακώματα αναμένεται να είναι λιγότερο πολικά, περισσότερο αρωματικά και κατά συνέπεια πιο υδροφοβικά [Cantrell et al., 2012; Wu et al., 2012]. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του pH των βιοεξανθρακωμάτων, πράγμα που σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων του βιοεξανθρακώματος [Mimmo et al., 2014; Wu et al., 2012]. Ακόμη, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση της κατιοανταλλακτικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος, δηλαδή της ικανότητάς του να προσροφά θρεπτικά συστατικά, όπως  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$ . Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, όπως είναι οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές ομάδες. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της λειτουργικότητας της επιφάνειας και συνεπώς σε μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των βιοεξανθρακωμάτων [Αγραφιώτη, 2014].

Πέρα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων, η θερμοκρασία πυρόλυσης επιδρά και στα δομικά χαρακτηριστικά και συγκεκριμένα στην ειδική επιφάνεια, η οποία αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης. Αυτό συμβαίνει λόγω της απομάκρυνσης των ομάδων  $-\text{OH}$ , των αλειφατικών C-O και των εστερικών C=O, από την εξωτερική επιφάνεια της εκάστοτε βιομάζας.

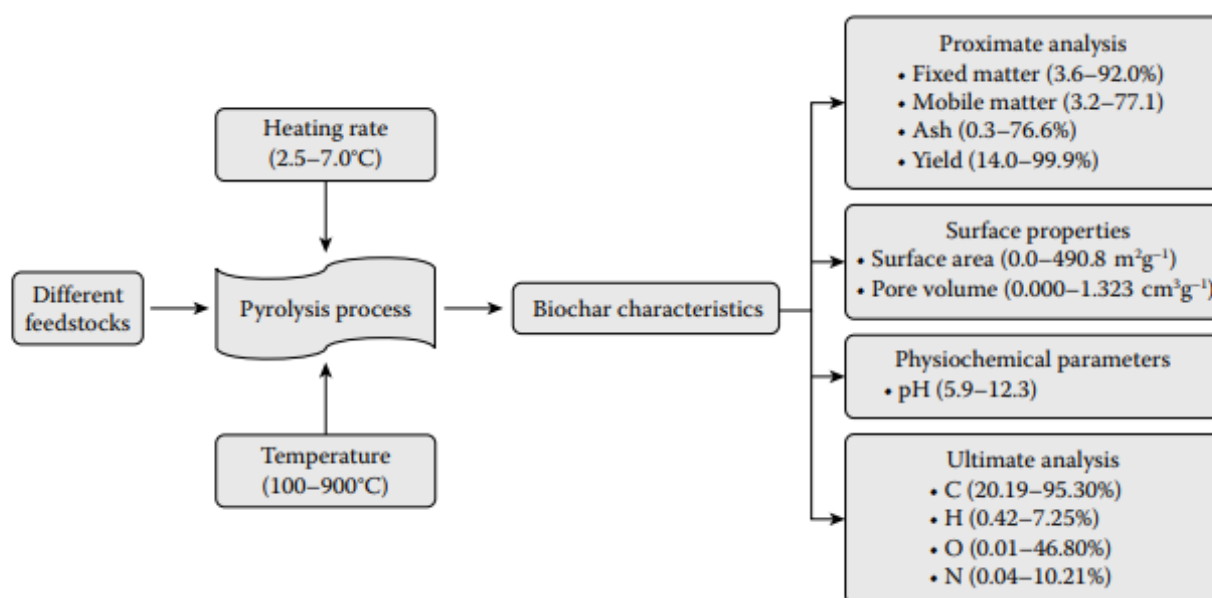
Σχετικά με τους άλλους παράγοντες πυρόλυσης που επηρεάζουν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, γίνεται λόγος για τον χρόνο παραμονής στον πυρολυτικό αντιδραστήρα, αλλά και για τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας.

Ο χρόνος παραμονής δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και χαρακτηριστικά του εκάστοτε παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο η αύξηση του χρόνου παραμονής μπορεί να οδηγήσει σε μικρή μείωση της απόδοσης, με μεγαλύτερη μείωση στις χαμηλές θερμοκρασίες. Μειώνονται ακόμη οι περιεχόμενες πτητικές ουσίες και αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας που εμπεριέχεται, καθώς και το pH

του. Σύμφωνα με τους ερευνητές, αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι σε μεγάλους χρόνους παραμονής πραγματοποιείται πλήρης ανθρακοποίηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων αλειφατικών ομάδων. Μεγάλους χρόνους παραμονής έχουμε στην αργή πυρόλυση.

Ακόμα και όταν πρόκειται για αργή πυρόλυση, ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία, μπορεί να επηρεάσει την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Η αύξηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης συνεπάγεται μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα και της ειδικής επιφάνειάς του λόγω της μεγάλης απομάκρυνσης των περιεχόμενων πτητικών.

Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, του χρόνου παραμονής και του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας επιδρά θετικά σε κάποια χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος και σε κάποια άλλα αρνητικά. Σύμφωνα με τον Lehmann (2007), αν λάβουμε υπόψιν το pH, την ειδική επιφάνεια, την κατιοανταλλακτική ικανότητα και την απόδοση του βιοεξανθράκωματος, η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ 450 και 550°C.



**Σχήμα 2.4.:** Συνοπτική παρουσίαση των μεταβολών των χαρακτηριστικών του βιοεξανθράκωματος [Ok et al., 2016].

### **2.3.3. Εφαρμογές βιοεξανθράκωματος**

#### **2.3.3.1. Αγρονομική εφαρμογή για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό**

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό καθώς, όταν εφαρμόζεται στο έδαφος, έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους και έτσι να αυξάνει τη γονιμότητα του εδάφους αλλά και την απόδοση των καλλιεργειών. Ενισχύει την ποσότητα και διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, κυρίως αζώτου και φωσφόρου, ενώ παράλληλα αποτελεί καλή πηγή

ιχνοστοιχείων, όπως ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Έτσι απορροφά ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες θρεπτικών και ενδυναμώνει την άμυνα της καλλιέργειας ενάντια σε ασθένειες και παράσιτα [Jeffery et al., 2011]. Ακόμη, μειώνει τις απώλειες από την έκπλυση των θρεπτικών στο έδαφος και έτσι ελαχιστοποιεί τις ανάγκες λίπανσης της καλλιέργειας. Πέρα από την αύξηση της ικανότητας συγκράτησης θρεπτικών του εδάφους, αυξάνει και την ικανότητα συγκράτησης νερού, ενώ λόγω του αλκαλικού pH του, αυξάνει το pH των όξινων εδαφών [Biederman et al., 2013; Artiola et al., 2012]. Παράλληλα επιδρά στο χρώμα και στη δομή του [Verheijen et al., 2010].

Εκτός από τις βελτιωμένες φυσικές και βιολογικές ιδιότητες που προσφέρει το βιοεξανθράκωμα στο έδαφος, λειτουργεί και ως ένα υλικό που δεσμεύει στη δομή του τον οργανικό άνθρακα, με αποτέλεσμα να παρέχει μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας θετικά στον μετριασμό του φαινομένου του θερμοκηπίου και της κλιματικής αλλαγής [Singh et al., 2015].

Παρακάτω συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν εμπλουτισμένα με βιοεξανθράκωμα εδάφη, όπως περιεγράφηκαν από τους μελετητές Lehmann και Joseph, 2009, [Ρεγκούζας, 2017]:

- Μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (N<sub>2</sub>O κ.α.)
- Αυξημένη κατακράτηση νερού από το έδαφος
- Μεγαλύτερη ποικιλομορφία και ποσότητα μικροβιακών κοινοτήτων εδάφους
- Αποτελεσματικότερος εδαφικός αερισμός
- Μακροχρόνια αποθήκευση άνθρακα στο έδαφος
- Μικρότερη ειδική πυκνότητα του εδάφους
- Αυξημένη απόδοση παραγωγής της καλλιέργειας
- Βελτιωμένη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών στους φυτικούς ιστούς

Κύριος στόχος της χρήσης του ως εδαφοβελτιωτικό είναι να αντικαταστήσει αν όχι ολοκληρωτικά, έστω σε μεγάλο βαθμό, τη χρήση σύνθετων χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Από μελέτες προέκυψε ότι αυξήθηκε η υπέργεια παραγωγή φυτικού ιστού και υψηλότερης θρεπτικής αξίας και ποιότητας προϊόντος [Ρεγκούζας, 2017]. Συγκεκριμένα σημειώθηκε αύξηση στη συγκέντρωση των μακροθρεπτικών στοιχείων των μαρουλιών (N, P, K), καθώς και στον περιεχόμενο άνθρακα του εδάφους, συγκριτικά με καλλιέργειες χωρίς εφαρμογή βιοεξανθρακώματος [Biederman et al., 2013].

### **2.3.3.2. Εφαρμογή ως προσροφητής για αποκατάσταση ρυπασμένων νερών και εδαφών**

Πολύ διαδεδομένη είναι η χρήση υλικών που περιέχουν άνθρακα, ως προσροφητές οργανικών και ανόργανων ρύπων, ρυπασμένων υδάτων ή εδαφών. Το πιο γνωστό προσροφητικό υλικό αποτελεί ο ενεργός άνθρακας. Με τον όρο 'ενεργός', εννοείται η βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που διαθέτει ο άνθρακας, ως αποτέλεσμα της θερμικής ή της χημικής επεξεργασίας που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση [Ahmad et al., 2014]. Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα συγγενές με τον ενεργό άνθρακα υλικό, λόγω της παραγωγής του μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης της βιομάζας και των μεγάλων ειδικών επιφανειών που εμφανίζει πολλές φορές. Η διαφορά τους ωστόσο έγκειται στο ότι το βιοεξανθράκωμα παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και δεν υφίσταται περαιτέρω ενεργοποίηση [Cao and Harris, 2010]. Ακόμη, δεν ανθρακοποιείται πλήρως και το τμήμα που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση καθίσταται ικανό να δεσμεύει ρύπους του εδάφους, όπως το οργανικό υλικό [Uchimiya et al., 2011].

Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών του, τα βιοεξανθρακώματα είναι ικανά για χρήση ως προσροφητικά υλικά για τη δέσμευση οργανικών και ανόργανων ρύπων εδαφών και νερών. Βέβαια, η προσροφητική τους ικανότητα εξαρτάται από ένα σύνολο διαφόρων παραγόντων. Για παράδειγμα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, τόσο βελτιώνεται η προσροφητική τους ικανότητα, λόγω της περαιτέρω αύξησης της ειδικής του επιφάνειας και του πορώδους του [Ahmad et al., 2014]. Επίσης, η χημική σύσταση, η αρωματικότητα και η πορώδης δομή τους εξαρτώνται από τη διάρκεια της πυρόλυσης, τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας [Mohan et al., 2014].

Τα βιοεξανθρακώματα προσροφούν τους οργανικούς ρύπους μέσω δύο ξεχωριστών μηχανισμών [Uchimiya et al., 2010]. Αρχικά γίνεται επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα και έπειτα πραγματοποιείται διαχωρισμός στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί.

Οι οργανικοί ρύποι αποτελούν μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα, το βιοεξανθράκωμα όμως μπορεί να συνεισφέρει στην καταπολέμησή τους. Υπάρχει βέβαια το μειονέκτημα ότι η προσρόφηση των οργανικών ρύπων σε αυτό, αυξάνει την παραμονή τους στο περιβάλλον, καθώς προστατεύονται έναντι της μικροβιακής αποδόμησης.

Όσον αφορά στους ανόργανους ρύπους και ειδικά στα βαρέα μέταλλα, προέρχονται είτε από φυσικές πηγές, καθώς βρίσκονται στα πετρώματα και στα μεταλλεύματα, αλλά κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές, όπως τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα, οι κοπριές ζώων, τα βαφεία, η λυματολάσπη κ.α.. Φυσικά, οι αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών σε όλα τα παραπάνω, μπορεί να οδηγήσουν σε ρύπανση. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, οι ανόργανοι δε βιοδιασπώνται, έχοντας ως αποτέλεσμα την συσσώρευσή τους στο περιβάλλον και την ανεπιθύμητη ένταξή τους στην τροφική αλυσίδα.

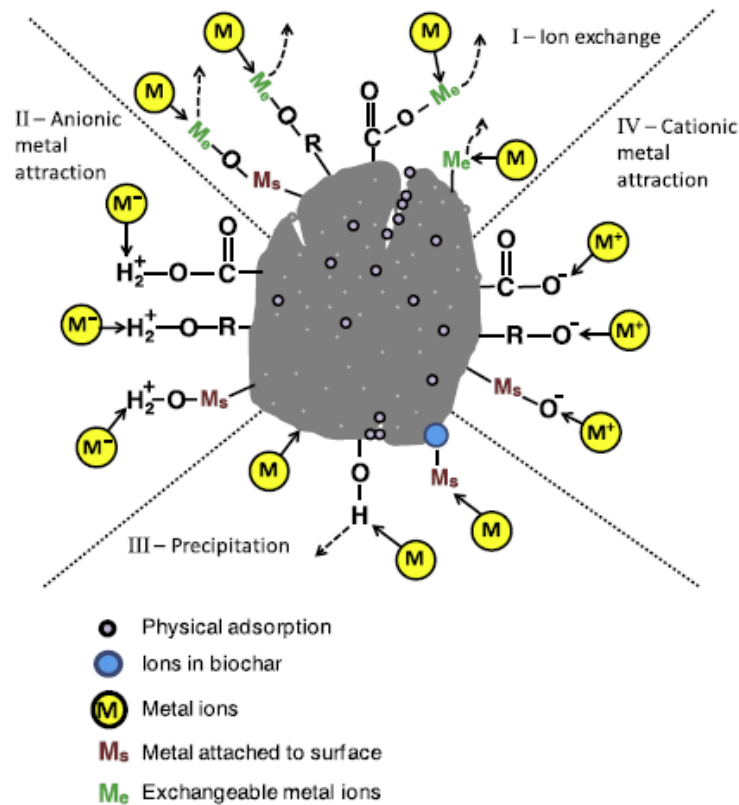
Η εφαρμογή σε ρυπασμένα νερά και εδάφη για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, ενός φθηνού αλλά αποτελεσματικού προσροφητή όπως το βιοεξανθράκωμα, είναι πολλά υποσχόμενη και μελετάται ευρέως από ερευνητές για ακινητοποίηση διαφόρων τοξικών μετάλλων όπως Cr, Pb, As, Ni.

Η προσρόφηση σε βιοεξανθράκωμα βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε νερό αποτελεί αναμφιβόλως μία καινοτόμο μέθοδο. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα, όπως [Srivastava and Thakur, 2006]:

- η κατακρήμνιση
- η διήθηση με μεμβράνες
- η χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής
- η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων του νερού από το βιοεξανθράκωμα πραγματοποιείται μέσω κάποιων μηχανισμών, οι οποίοι συνοψίζονται ως εξής [Mohan et al., 2014; Ahmad et al., 2014]:

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος (δηλαδή το προσρόφημα παίρνει τη θέση των μετάλλων επειδή συγκατακρημνίζεται ή/και δημιουργεί σύμπλοκα με οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος)
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές υδροξυλικές ομάδες
- Επιφανειακή κατακρήμνιση

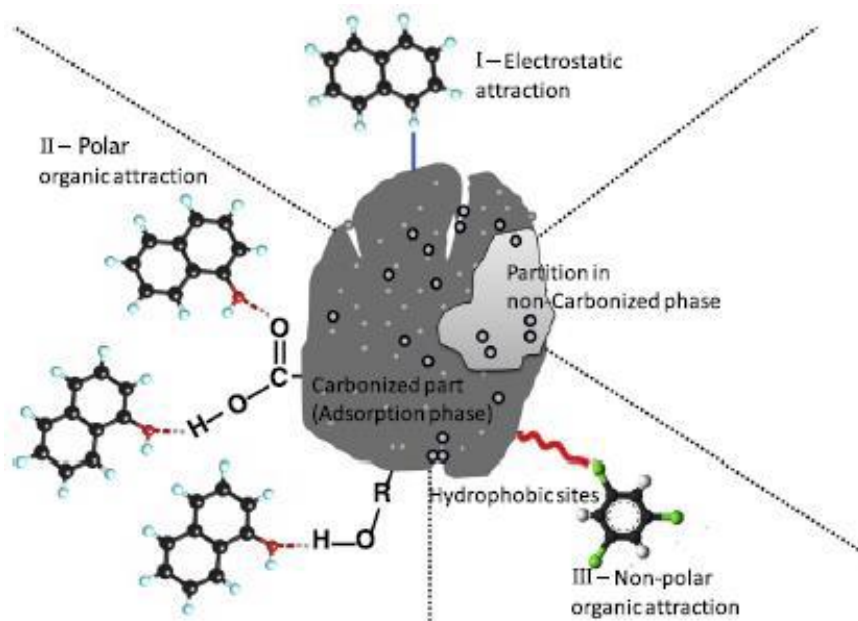


**Εικόνα 2.2.:** Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης βιοεξανθρακώματος με ανόργανους ρύπους [Ahmad et al., 2014].

Μία ακόμα σημαντική εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος, αφορά στην προσρόφηση οργανικών ρύπων από νερά και εδάφη. Κύρια πηγή εισόδου τους στο περιβάλλον είναι οι έξοδοι των βιολογικών καθαρισμών και παρόλο που η συγκέντρωσή τους είναι μικρή, μπορούν να προκαλέσουν πολύ δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς. Δεδομένου ότι οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων συμβατικού τύπου δεν απομακρύνουν εξ ολοκλήρου πολλές από τις οργανικές ουσίες, καθώς δεν έχουν σχεδιαστεί για αυτόν τον σκοπό, έχουν ως αποτέλεσμα την αναγκαία εύρεση κατάλληλων τεχνολογιών απομάκρυνσης.

Η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων του νερού από το βιοεξανθράκωμα πραγματοποιείται μέσω κάποιων μηχανισμών, οι οποίοι συνοψίζονται ως εξής [Inyang et al., 2015]:

- Μηχανισμοί πλήρωσης πόρων (pore-filling mechanisms)
- Διχοτόμηση (partitioning)
- Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (hydrophobic interactions)
- Αρωματικές και κατιοντικές-π αλληλεπιδράσεις (aromatic and cation-π interactions)
- Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (electrostatic interactions)
- Δεσμοί υδρογόνου (hydrogen bonding)



**Εικόνα 2.3.:** Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης βιοεξανθράκωματος με οργανικούς ρύπους [Ahmad et al., 2014].

Οι Inyang et al., 2015, παρασκεύασαν τροποποιημένο με νανο-σωλήνες άνθρακα βιοεξανθράκωμα, όπου παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά 400%, ενώ παράλληλα αυξήθηκε κατά 50% η προσροφητική του ικανότητα πάνω στη χρωστική methylene-blue, συγκριτικά με το “τυφλό”, μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα.

## **2.4. Τροποποιημένα βιοεξανθράκωματα**

### **2.4.1. Γενικά για τα τροποποιημένα βιοεξανθράκωματα**

Η χρήση του βιοεξανθράκωματος προτάθηκε ως ένα μέσο αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους και νερού. Παρόλα αυτά, οι πρακτικές εφαρμογές του απλού βιοεξανθράκωματος για ακινητοποίηση και απομάκρυνση των ρύπων χρήζουν περαιτέρω βελτίωσης. Έτσι, πρόσφατη προσοχή δίνεται στην τροποποίηση του βιοεξανθράκωματος με νέες δομές και ιδιότητες επιφανείας έτσι ώστε να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της αποκατάστασης και τα περιβαλλοντικά οφέλη [Rajaraksha et al., 2016]. Το νέο υλικό που παράγεται ονομάζεται τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα και προκύπτει είτε με αλλαγές στη διαδικασία παραγωγής του είτε με εμπλουτισμό του υλικού, πριν ή μετά τη θερμική επεξεργασία, με τα κατάλληλα χημικά μέσα.

### **2.4.2. Μέθοδοι τροποποίησης βιοεξανθράκωμάτων**

Η τροποποίηση του βιοεξανθράκωματος μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, ορισμένες από τις οποίες είναι:

- τροποποίηση με οξέα
- τροποποίηση με βάσεις



- τροποποίηση με αμίνες
- τροποποίηση με οργανικούς διαλύτες
- τροποποίηση με προσθήκη οξειδίων μετάλλων
- τροποποίηση με προσθήκη νανοσωματιδίων όπως nanotubes, γραφένιο και chitosan
- ενεργοποίηση με ατμό (φυσική ενεργοποίηση)
- εμποτισμός με οξείδια μετάλλων
- μαγνητική τροποποίηση
- τροποποίηση με αναερόβια χώνευση (βιολογική τροποποίηση)

Η **ενεργοποίηση με ατμό**, έχει θετικές επιδράσεις στις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, κυρίως όσον αφορά στην κατακράτηση των θρεπτικών συστατικών και την πρόσληψή τους από τα φυτά. Παρατηρείται ακόμη μείωση των ενεργών ομάδων της επιφάνειας, αλλά αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος.

Η **χημική ενεργοποίηση** δύναται να βελτιώσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων. Η **τροποποίηση με προσθήκη διαλύματος βάσης** οδηγεί σε αύξηση του όγκου των πόρων του, αύξηση της προσροφητικής ικανότητας και της ειδικής επιφάνειας.

Η **τροποποίηση με προσθήκη διαλύματος οξέος** οδηγεί επίσης σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος και των ενεργών θέσεων.

Η **τροποποίηση με αναερόβια χώνευση** της αρχικής βιομάζας πριν τη διαδικασία της πυρόλυσης προσδίδει υψηλότερες τιμές pH, ειδικής επιφάνειας, ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων, υδροφοβικότητα, μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο επιφάνειας και υψηλότερη προσροφητική ικανότητα. Συνεπώς παράγεται ένα υλικό κατάλληλο για αποκατάσταση ρυπασμένων νερών και εδαφών.

Η **τροποποίηση** των βιοεξανθρακωμάτων **με προσθήκη** χιτίνης, είναι μία πρόσφατα εφαρμοζόμενη τεχνική και εμφανίζει πολύ θετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα [Zhou et al., 2013a; Zhou et al., 2014].

Ακόμη, η τροποποίησή τους **με προσθήκη γραφενίου** απομάκρυνε αποτελεσματικά το μπλε του μεθυλενίου [Zhang et al., 2012a], ενώ η **τροποποίηση με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα** για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα, αποτελεί την τροποποίηση που λαμβάνει χώρα στην παρούσα διατριβή.

Η **αλλαγή της χημικής σύστασης της επιφάνειας** των βιοεξανθρακωμάτων μέσω του εμποτισμού τους με **διάφορα χημικά στοιχεία-μαγνητισμός, όπως Fe, Mg, Al**, έχει σκοπό τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητάς τους ως προς κάποια βαρέα μέταλλα, κατά βάση σε ανιονική μορφή.

Στη μέθοδο εμποτισμού, μέταλλα αλάτων ή οξειδίων αναμιγνύονται με βιοεξανθρακώματα για να επιτευχθεί η φυσική ή χημική προσκόλληση των μεταλλικών ιόντων στις δομές των βιοεξανθρακωμάτων.

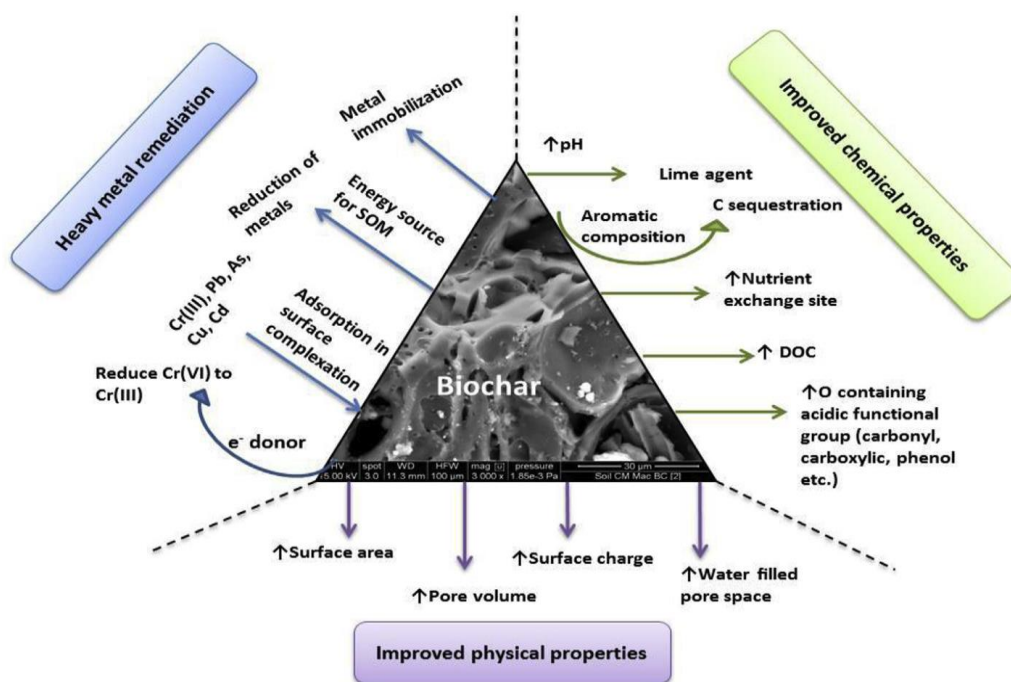
Η τροποποίηση με νανοσωματίδια μπορεί να διεξαχθεί χρησιμοποιώντας:

- προσθήκη νανοσωματιδίων στην αρχική βιομάζα, ακολουθούμενα από την πυρόλυσή τους
- πυρόλυση των βιοεξανθρακωμάτων, ακολουθούμενη από την προσθήκη νανοσωματιδίων [Ahmed et al., 2016]

Με την τροποποίηση βελτιώνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων καθώς σχηματίζονται νέες θέσεις στην ειδική επιφάνεια, οι οποίες συνήθως αυξάνουν την απόδοση και την προσροφητική τους ικανότητα. Αυξάνεται ακόμη ο περιεχόμενος άνθρακας, το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο, όπως και οι λόγοι τους, πάντα φυσικά ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσής τους. Τα

βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης (600-700°C) παρουσιάζουν αρωματική φύση με καλά οργανωμένα στρώματα άνθρακα, αλλά με λιγότερες λειτουργικές ομάδες H και O, εξαιτίας της αφυδάτωσης και της αποξυγόνωσης της βιομάζας [Ahmad et al., 2014; Uchimiya et al., 2011] και ενδεχομένως με χαμηλότερες κατιονανταλλακτικές ικανότητες [Novak et al., 2009]. Από την άλλη πλευρά, βιοεξανθρακώματα που έχουν παραχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (300-400°C) έχουν περισσότερους διαφοροποιημένους οργανικούς χαρακτήρες, συμπεριλαμβανομένων των αλειφατικών και κυτταρινούχων δομών και περιέχουν περισσότερες λειτουργικές ομάδες C=O και C-H [Glaser et al., 2002; Novak et al., 2009].

Τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, όπως και τα απλά, μπορούν να βοηθήσουν στη δέσμευση του άνθρακα, ενισχύοντας έτσι τη γονιμότητα του εδάφους και τη γεωργική παραγωγή [Hu et al., 2016].



**Εικόνα 2.4.:** Βελτιωμένη απόδοση των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων.

#### **2.4.3. Τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs)**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι πολύ αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση ρύπων εξαιτίας της ειδικής επιφάνειας και της νανο-δομής τους. Επομένως, το βιοεξανθράκωμα θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως μικροπόρος/ μεσοπόρος φορέας CNT, για την ανάπτυξη νέων αποτελεσματικών και ανακυκλώσιμων προσροφητών για το νερό και τα λύματα [Rajaraksha et al., 2016]. Τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα με νανοσωλήνες παρουσιάζουν σε σχέση με τα απλά, υψηλότερες ειδικές επιφάνειες, θερμική σταθερότητα, αύξηση των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας και του μεγέθους πόρων, πράγμα που οδηγεί σε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

Η διαδικασία παραγωγής ενισχυμένων με CNT's βιοεξανθρακωμάτων είναι φθηνή και απλή. Έτσι, τα τροποποιημένα με CNT's βιοεξανθρακώματα αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο, οικονομικό προσροφητικό υλικό για απομάκρυνση ενός μεγάλου εύρους ρύπων, όπως βαρέων μετάλλων, οργανικών και ανόργανων ρύπων από υδατικά διαλύματα.

Η μορφή των απλών και τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων που παράχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής, είναι αυτή που απεικονίζεται στην παρακάτω **Εικόνα 2.5.:**



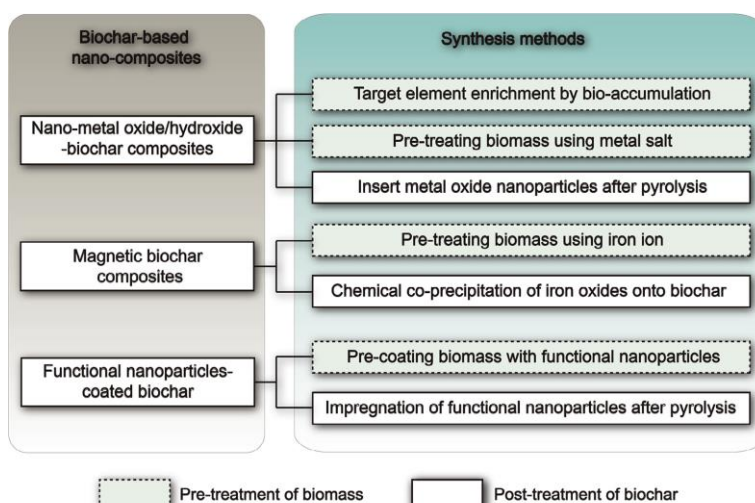


**Εικόνα 2.5.:** Μορφή απλών και τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων.

Συγκρίνοντας τα τροποποιημένα με CNT's βιοεξανθρακώματα με άλλα υλικά από νανοσύνθετα, συμπεραίνεται ότι υπάρχουν πολλαπλά οφέλη από τη χρήση τους ως υπόστρωμα για την παραγωγή νανασύνθετων υλικών. Αρχικά, η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων είναι άφθονη, χαμηλού κόστους και συνήθως λαμβάνεται από γεωργική βιομάζα και στερεά απόβλητα [Lehmann and Joseph, 2012; Sohi, 2012]. Επιπλέον, η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος είναι φθηνή με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς συνήθως παράγεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (<700°C) [Meyer et al., 2011]. Ακόμη, η θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας μπορεί να παράγει βιοκαύσιμα και αέριο σύνθεσης συνοδευόμενη από την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων [Lehmann and Joseph, 2012]. Ως εκ τούτου, η σύνθεση βιοεξανθρακωμάτων βασισμένων σε νανο-υλικά μπορεί να επιτύχει τέσσερις σημαντικούς στόχους [Sohi, 2012; Tan et al., 2015]:

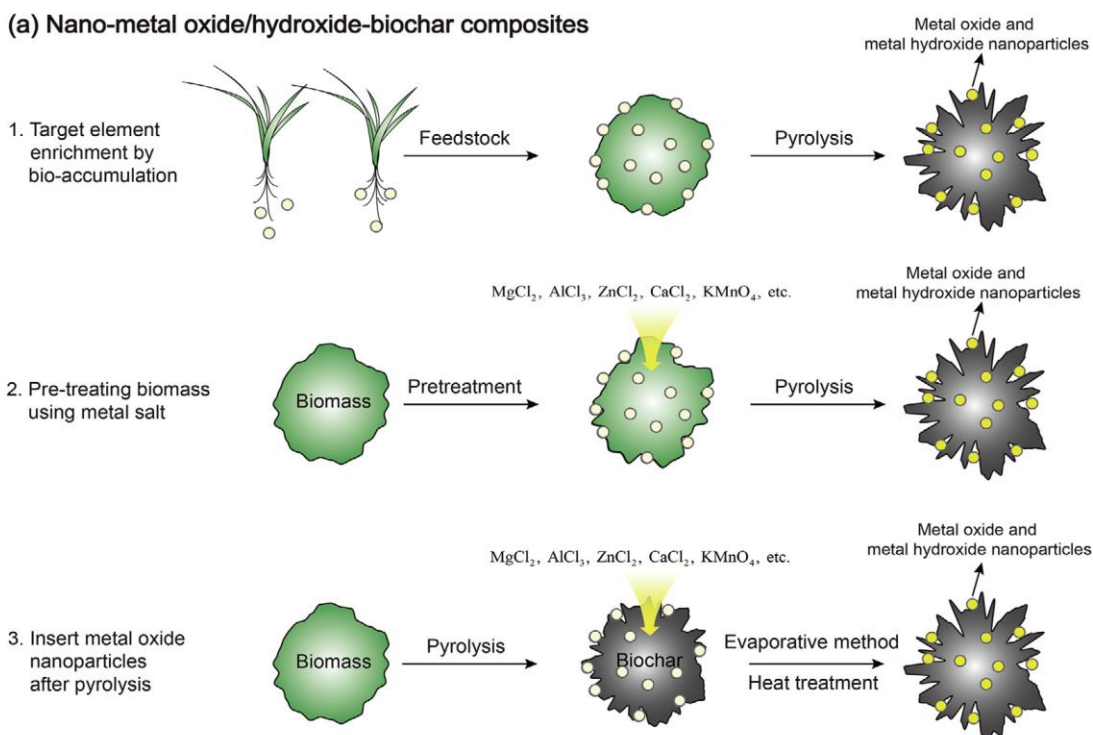
- απομάκρυνση ρύπων
- διαχείριση απορριμμάτων
- δέσμευση του άνθρακα
- παραγωγή ενέργειας

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατασκευής των βασισμένων σε νανο-υλικά βιοεξανθρακωμάτων, όπως φαίνεται στα παρακάτω [Σχήματα 2.5.](#) και [2.6.](#)

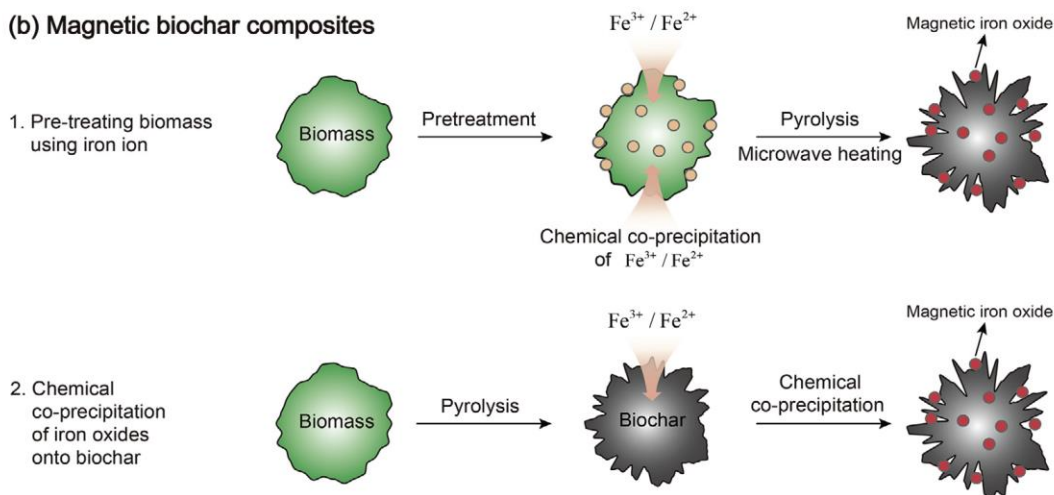


**Σχήμα 2.5.:** Οι κατηγορίες των διαφορετικών μεθόδων κατασκευής των βασισμένων σε νανο-υλικά βιοεξανθρακωμάτων.

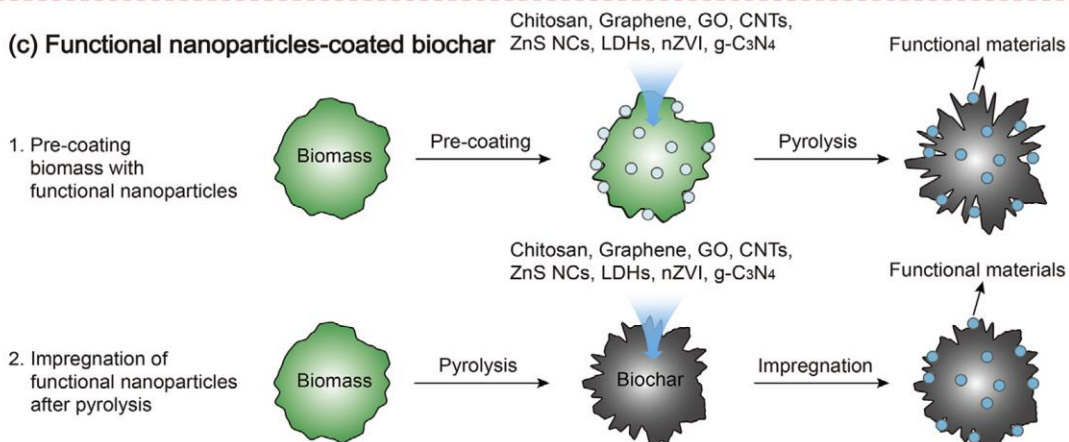
### (a) Nano-metal oxide/hydroxide-biochar composites



### (b) Magnetic biochar composites



### (c) Functional nanoparticles-coated biochar



**Σχήμα 2.6.:** Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των βασισμένων σε νανο-υλικά βιοεξανθρακωμάτων.

## **2.5. Προσρόφηση-Adsorption**

### **2.5.1. Γενικά για την προσρόφηση**

Η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων, με τον ενεργό άνθρακα να αποτελεί το πλέον διαδεδομένο προσροφητικό υλικό, οργανικών κυρίως ενώσεων, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει και κυμαίνεται από 600 έως 1000m<sup>2</sup>/g [Γιδαράκος, 2009].

Με τον όρο προσρόφηση γίνεται λόγος για τη φυσική συσσώρευση μορίων ή σωματιδίων μιας ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, όπως στερεή και υγρή, ή στερεή και αέρια. Επομένως, η προσρόφηση είναι μία διεργασία μεταφοράς μάζας, όπου όταν ένα συστατικό που βρίσκεται π.χ. στην υγρή φάση, μεταφέρεται στη στερεή φάση [Γιδαράκος, 2009]. Κατά την προσρόφηση γίνεται μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μια φάση (αέρια ή υγρή) σε μια επιφάνεια στερεού, όπου το συστατικό συγκρατείται πλέον με την ανάπτυξη δυνάμεων έλξης μεταξύ των μορίων του αερίου ή του υγρού και των μορίων της στερεής επιφάνειας.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η προσρόφηση διαφέρει από την απορρόφηση (Absorption), η οποία είναι μια φυσική διεργασία αερίου – υγρού. Στην απορρόφηση, σε αντίθεση με την προσρόφηση, μια ουσία σε ένα αέριο δείγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό), δηλαδή η απορρόφηση δεν είναι επιφανειακή διεργασία [Διαμαντόπουλος, 2007]. Στην απορρόφηση, ένα υγρό διαπερνά ένα υγρό ή ένα στερεό ή διαλύεται σε αυτό και είναι μία διαδικασία που αφορά στο σύνολο του όγκου του υλικού, ενώ η προσρόφηση είναι μία διαδικασία που επιτελείται στην επιφάνεια.

Η προσροφούμενη ουσία (προσρόφημα - adsorbate) είναι αυτή που μεταφέρεται και συσσωρεύεται στην επιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent) είναι η στερεή φάση πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, δηλαδή εκεί που συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία [Διαμαντόπουλος, 2007].

Συνίσταται ο προσροφητής που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί να είναι διαθέσιμος σε μεγάλες ποσότητες, να έχει όσο το δυνατό χαμηλότερο κόστος και να μπορεί να αναγεννιέται εύκολα.

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία τριών βημάτων [Διαμαντόπουλος, 2007]:

- Πρώτα, η ουσία διαχέεται από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού στερεού.
- Έπειτα, η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού.
- Και τέλος, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού.

Στις δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνονται [Metcalf and Eddy, 2007]:

- Δυνάμεις London ή δυνάμεις van der Waals
- Δεσμοί υδρογόνου
- Έλξεις μεταξύ αντίθετων κολουμπικών φορτίων
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Ομοιοπολικοί δεσμοί με αντίδραση

### **2.5.2. Κατηγορίες προσρόφησης**

Ανάλογα με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται, η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- Φυσική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις δίπολων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφάνειας.
- Ηλεκτροστατική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης. Σε αυτή την περίπτωση, το διαλυμένο ιόν συγκροτείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

### **2.5.3. Παράγοντες επιρροής της προσρόφησης**

Υπάρχον διάφοροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την προσρόφηση. Μπορεί να επηρεάσουν για παράδειγμα την έκτασή της αλλά και την ταχύτητα προσρόφησης της προσροφούμενης ουσίας στη στερεή επιφάνεια, δηλαδή στον προσροφητή.

Σχετικά με την ποσότητα και το μέγεθος της προσρόφησης, σημαντικό ρόλο παίζουν τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφούμενης ουσίας.

Οι ιδιότητες του διαλύματος, το pH, η παρουσία άλλων ουσιών ή η θερμοκρασία συνεισφέρουν στη διεκπεραίωση της προσρόφησης. Σε υψηλό pH οι οργανικές ουσίες δύνανται να σχηματίσουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα και σε χαμηλό, θετικά φορτισμένα.

Στο νερό και στα λύματα υπάρχουν πολλές ουσίες, η καθεμιά με τις δικές της προσροφητικές ιδιότητες. Έτσι, κάθε ουσία ανταγωνίζεται τις άλλες ουσίες για το ποια θα προσροφηθεί. Γι' αυτό το λόγο και ένα υλικό μπορεί να προσροφήσει πολύ λιγότερη ποσότητα μιας ουσίας σε ένα μείγμα ουσιών, σε σχέση με την ποσότητα που θα προσροφούσε αν η ουσία βρισκόταν μόνη της στο διάλυμα [Sawyer et.al., 2003].

Τέλος, σημαντικό ρόλο στη θετική διεκπεραίωση μιας προσρόφησης έχουν οι ιδιότητες του προσροφητή, όπως είναι η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος πόρων, καθώς και οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του.

### **2.5.4.Κινητική προσρόφησης**

Η κινητική προσρόφησης περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητή.

Τα μόρια του προσροφήματος διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή, έπειτα προσροφώνται στην επιφάνειά του και στη συνέχεια διαχέονται στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μερικοί από αυτούς είναι οι ρευστοδυναμικές συνθήκες και το μέγεθος των κόκκων του προσροφητή. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωράει πιο αργά. Έτσι υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης [Διαμαντόπουλος, 2007].

Γίνεται χρήση δύο κινητικών μοντέλων για να εξεταστεί το βήμα που δυνητικά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης, το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

#### 2.5.4.1. Κινητικό μοντέλο ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_{p1} * (q_e - q_t)$$

Εξ. (2.3.)

- Ολοκληρώνοντας την Εξ. (2.3.) για συνθήκες  $q_t=0$  για  $t=0$  και  $q_t=q_t$  για  $t=t$ , προκύπτει η βασική και συχνότερα εφαρμοζόμενη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης [Tseng et al., 2014]:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_{p1}*t})$$

Εξ. (2.4.)

- Η Εξ. (2.4.) μπορεί εύκολα να προσομοιωθεί με μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:

$$y = a * (1 - e^{-b*x})$$

Εξ. (2.5.)

- Λογαριθμώντας την Εξ. (2.5.), προκύπτει η συχνότερα εφαρμοζόμενη γραμμική μορφή [Plazinski et al., 2009]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{p1} * t$$

Εξ. (2.6.)

- Η Εξ. (2.6.) είναι της μορφής:

$$y = y_0 - a * x$$

Εξ. (2.7.)

όπου,

$q_t$ : χωρητικότητα προσρόφησης [ $mg * g^{-1}$ ]

$q_e$ :  $q$  στην κατάσταση ισορροπίας [ $mg * g^{-1}$ ]

$t$ : χρόνος πειράματος [min]

$k_{p1}$ : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης [ $min^{-1}$ ]

#### 2.5.4.2. Κινητικό μοντέλο ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης

Η κινητική ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης περιγράφεται από την εξής εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_{p2} * (q_e - q_t)^2$$

Εξ. (2.6.)

- Η επικρατέστερη μη γραμμική μορφή εξίσωσης για την κινητική ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης περιγράφεται ως εξής [Tseng et al., 2014]:

$$q_t = \frac{q_e^2 * k_{p2} * t}{1 + k_{p2} * q_e * t}$$

Εξ. (2.7.)

- Η Εξ. (2.7.) μπορεί εύκολα να προσομοιωθεί με μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:



$$y = \frac{a * x}{b + x}$$

Εξ. (2.8.)

όπου,

$q_t$ : χωρητικότητα προσρόφησης [ $mg * g^{-1}$ ]

$q_e$ :  $q$  στην κατάσταση ισορροπίας [ $mg * g^{-1}$ ]

$t$ : χρόνος πειράματος [min]

$k_{p2}$ : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης [ $min^{-1}$ ]

Όσον αφορά στη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης της κινητικής ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης, δηλαδή την Εξ. 2.8., οι El-Khaiary et al., 2010 παρουσίασαν τέσσερις εναλλακτικές γραμμικές μορφές της αρχικής εξίσωσης, οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, όπου σύμφωνα με τους ίδιους, αυτή που περιγράφει πιο αποτελεσματικά και με μεγαλύτερη ακρίβεια την κινητική ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης είναι η εξίσωση Linear 1.

**Πίνακας 2.6.:** Γραμμικές μορφές εξίσωσης για την κινητική ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης.

Type	Linearized form	Plot	Effects of linearization
Linear 1	$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_m^2} + \frac{1}{q_m}t$	$t/q$ vs. $t$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reversal of relative weights of data points because of <math>1/q</math> in the dependent variable</li> <li>- <math>t</math> in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation</li> </ul>
Linear 2	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{kq_m^2}\right)\frac{1}{t}$	$1/q$ vs. $1/t$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reversal of relative weights of data points because of <math>1/q</math> in dependent variable</li> <li>- Independent variable is <math>1/t</math>, leading to distortion of error distribution</li> </ul>
Linear 3	$q = q_m - \left(\frac{1}{kq_m}\right)\frac{q}{t}$	$q$ vs. $q/t$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>q</math> in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation</li> <li>- The presence of <math>q</math> in the independent variable (<math>q/t</math>) introduces experimental error, violating a basic assumption in the method of least squares</li> <li>- <math>1/t</math> in independent variable, leading to distortion of error distribution</li> </ul>
Linear 4	$\frac{q}{t} = kq_m^2 - kq_mq$	$q/t$ vs. $q$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>q</math> in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation</li> <li>- The presence of <math>q</math> in the independent variable introduces experimental error, violating a basic assumption in the method of least squares</li> </ul>

## **2.6. Βαρέα μέταλλα**

### **2.6.1. Γενικά για τα βαρέα μέταλλα**

Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούνται συνήθως όσα έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από  $5.0\text{g/cm}^3$ , είναι δηλαδή σχετικά πυκνά, όπως το κοβάλτιο, ο κασσίτερος, το νικέλιο, το κάδμιο, ο μόλυβδος, το αρσενικό, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος, κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα έχουν είτε φυσική-γεωλογική προέλευση, είτε είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς προέλευσης-βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Οι φυσικοί τρόποι μεταφοράς βαρέων μετάλλων είναι μέσω διάβρωσης και απόπλυσης με ποτάμια, από ηφαίστεια που βρίσκονται στον πυθμένα θαλάσσιων οικοσυστημάτων και από τον αέρα μέσω σκόνης ή σταγονιδίων.

Στις ανθρωπογενείς πηγές ανήκουν η εξόρυξη και μεταφορά ορυκτών, τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα, τα ζιζανιοκτόνα, η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ορυκτά καύσιμα, γεωθερμική, υδροηλεκτρική και πυρηνική ενέργεια, τα μηχανοκίνητα οχήματα, η διάθεση αποβλήτων, στραγγίσματα ΧΥΤΑ και λυματολάσπη, καθώς και τα απόβλητα βιομηχανικών και κατασκευαστικών δραστηριοτήτων. Ως φαίνεται, η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης από μέταλλα στα φυσικά νερά είναι τα βιομηχανικά απόβλητα.

Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στους συντηρητικούς ρύπους. Αυτό σημαίνει πως δεν διασπώνται εύκολα από τους μικροοργανισμούς και τα βακτήρια. Σχεδόν όλα τα φυτά και τα ζώα ελέγχουν έως ένα βαθμό τα επίπεδα βαρέων μετάλλων στον οργανισμό τους. Όμως, ορισμένα μέταλλα δεν αποβάλλονται μέσω της έκκρισης από τους οργανισμούς και παραμένουν μέσα σε αυτούς. Με αυτόν τον τρόπο αφομοιώνονται, βιοσυσσωρεύονται, αυξάνονται σε συγκέντρωση και για αυτό τον λόγο τα βαρέα μέταλλα καθίστανται εξαιρετικά επικίνδυνα. Βιοσυσσώρευση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται η συγκέντρωση των μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών στους ιστούς των οργανισμών, καθώς προχωρούμε κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας, με την πάροδο του χρόνου. Αν η συγκέντρωση αυτής της ουσίας ξεπεράσει ένα κρίσιμο όριο συγκέντρωσης, τότε αυτή η ουσία γίνεται τοξική.

Η έκθεση ενός οργανισμού σε χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι το ίδιο επικίνδυνη με τη μικρή έκθεσή του σε μεγάλες συγκεντρώσεις, λόγω της φύσης των μετάλλων. Τα ιόντα βαρέων μετάλλων αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας, εξαιτίας της κινητικότητάς τους στα οικοσυστήματα και της τοξικότητάς τους [Volesky and Holan, 1995].

Ο κύριος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά τον σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων.

Τα πιο επικίνδυνα και τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος (Pb), το χρώμιο (Cr), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd) και το μεταλλοειδές αρσενικό (As), το μαγγάνιο (Mn) και το νικέλιο (Ni).

Όπως έχει αναφερθεί, υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα, σύμφωνα με τους Srivastava and Thakur, 2006, όπως:

- κατακρήμνιση
- διήθηση με μεμβράνες
- χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής
- προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

Ωστόσο οι Volesky et al., αναφέρουν τους εξής τρόπους:



- χημική κατακρήμνιση (π.χ. με ασβέστιο (Ca))
- εξουδετέρωση
- συμπύκνωση/ κροκίδωση
- στερεοποίηση
- προσρόφηση σε ορυκτά και ενεργό άνθρακα
- ιοντοανταλλαγή
- ηλεκτρολυτικές μέθοδοι
- ηλεκτροεναπόθεση
- διήθηση
- αντίστροφη ώσμωση
- χημική οξείδωση και αναγωγή
- βιολογικές διεργασίες σε ορισμένες περιπτώσεις
- συμπλοκοποίηση/ δέσμευση
- διαχωρισμός με μεμβράνες
- ηλεκτροχημική επεξεργασία

### 2.6.2. Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης και ανήκει στην 8<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα. Απαντάται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις ( $\text{Ni}^{1+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{4+}$ ), αλλά μόνο η δισθενής μορφή του ( $\text{Ni}^{2+}$ ) είναι σταθερή σε ένα μεγάλο εύρος pH και οξειδοαναγωγικές καταστάσεις που υπάρχουν στο περιβάλλον του εδάφους. Το νικέλιο είναι αργυρόχρωμο, ελατό και όλκιμο μέταλλο και διατηρεί υψηλή λάμψη. Απομονώθηκε από τον A. F. Cronstedt στη Σουηδία το 1751. Η ονομασία του είναι γερμανικής προέλευσης. "nickel" = διάβολος και η αρχική του ονομασία είναι "kupfernickel" = ο χαλκός του διαβόλου. Το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα. Έτσι, βρίσκεται παντού στο περιβάλλον, σε διάφορα είδη διατροφής και δεν παρατηρείται έλλειψή του στους ανώτερους οργανισμούς. Είναι πιθανόν βέβαια η έλλειψή του να οδηγήσει σε βλάβες στους ιστούς-γεννητικές ανωμαλίες, αναιμία, μειωμένη ανάπτυξη, ενώ η αυξημένη πρόσληψή του να οδηγήσει σε τερατογενέσεις, καρκινογενέσεις, μείωση μαγνησίου και ψευδαργύρου στους ιστούς και μείωση των επιπέδων σιδήρου. Το νικέλιο σε πολλούς ανθρώπους προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις. Ακόμη, έχει τοξικές επιδράσεις στο δέρμα, την μύτη, τους οφθαλμούς, το αναπνευστικό, τους νεφρούς και το ήπαρ. Το υψηλό ποσοστό Ni στα ύδατα μπορεί να ελαττώσει τα ποσοστά αύξησης των αλγών και να καθυστερήσει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

#### Ιδιότητες νικελίου:

- Ατομικός αριθμός, 28
- Ατομική Μάζα, 58.71g/mol
- Ειδικό βάρος, 8.9g/cm<sup>3</sup>
- Σημείο τήξης, 1453°C
- Σημείο βρασμού, 2732°C
- Αφθονία στο φλοιό της Γης, 80ppm
- Αφθονία στη θάλασσα, 0.0066ppm

Στον ανθρώπινο οργανισμό το νικέλιο εισέρχεται κυρίως από την κατανάλωση τροφών. Οι τροφές που έχουν υψηλή περιεκτικότητα νικελίου είναι η βρόμη, τα φουντούκια, το κακάο και η σόγια. Μία επιπλέον πηγή είναι τα μαγειρικά σκεύη που περιέχουν νικέλιο. Πρόσληψη νικελίου μπορεί να γίνει και μέσω της αναπνευστικής οδού.

### Πηγές στο περιβάλλον

- Το νικέλιο (Ni) απαντάται ως μεταλλικό μαζί με το σίδηρο (Fe) στους μετεωρίτες.
- Μετέχει σε μεγάλο ποσοστό του φλοιού της Γης.
- Το μεγαλύτερο ποσοστό του βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα.
- Μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα. Η εξόρυξη και η τήξη των μεταλλευμάτων που φέρουν Νικέλιο, συμβάλλουν ουσιαστικά στην ανακύκλωσή του στο περιβάλλον.
- Βιομηχανικά λύματα.
- Ιλύς από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να περιέχει συνολικά μέχρι και 0.5% Ni. Όταν αυτά τα λύματα εισέρχονται στο έδαφος μπορούν να προκαλέσουν εμπλουτισμό του εδάφους με Ni. Μεταξύ των μετάλλων που βρίσκονται στη λυματολάσπη, ο Cu, το Ni και ο Zn μπορούν να προκαλέσουν φυτοτοξικότητα [Adriano, 2001].
- Κύρια πηγή νικελίου στο πόσιμο νερό, είναι τα πετρώματα τα οποία υφίστανται έκπλυση, όταν έρχονται σε επαφή με το νερό, με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση διαφόρων ορυκτών φάσεων.
- Τρόφιμα. Κάποια από αυτά είναι η βρόμη, τα φουντούκια, το κακάο και η σόγια.
- Μαγειρικά σκεύη που περιέχουν νικέλιο.
- Φωσφορικά λιπάσματα.
- Ατμοσφαιρικό νικέλιο. Προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές, λόγω καύσης ορυκτών καυσίμων, επινικέλωσης μετάλλων, παραγωγής χάλυβα και κραμάτων νικελίου.
- Φυσικές πηγές. Ηφαιστεια και φωτιές.
- Κύριες πηγές νικελίου στα επιφανειακά ύδατα είναι η έκπλυση εδαφών και οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

### Χρήσεις Νικελίου

Χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές βιομηχανίες. Μεγάλο ποσοστό του παραγόμενου Ni πηγαίνει στην παραγωγή διαφόρων μεταλλικών κραμάτων για αεροσκάφη και ελάσματα βιομηχανιών. Χρησιμοποιείται σε κράματα που είναι ανθεκτικά στη διάβρωση, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας. Έτσι το νικέλιο μπορεί να βρεθεί σε διάφορα προϊόντα, όπως αυτοκίνητα, μπαταρίες, κοσμήματα, χειρουργικά εμφυτεύματα, νομίσματα, κουζινικά σκεύη και συσκευές. Χρησιμοποιείται επίσης σε κράματα, για μαγνητικά εξαρτήματα σε ηλεκτρικές συσκευές, για αντοχή στη διάβρωση ειδικά σε ναυτικές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται ακόμη, σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως πτερύγια, εξαρτήματα του κινητήρα τζετ και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [Adriano, 2001].

### 2.6.3. Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι γνωστό μέταλλο ήδη από την αρχαιότητα. Η λατινική του ονομασία είναι "plumbum". Πρόκειται για ένα μαλακό μέταλλο, σταθερό ως προς το οξυγόνο και το νερό. Οι ενώσεις του μολύβδου είναι τοξικές και έχουν τάση συσώρευσης στον οργανισμό. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η  $Pb^{2+}$ , στην οποία αναφέρεται και η συγκεκριμένη διπλωματική. Υπάρχει βέβαια και η οξειδωτική κατάσταση  $Pb^{4+}$  αλλά δεν παρέχει άλατα σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Όταν κόβεται, αρχικά, έχει κυανόλευκο χρώμα, αλλά εξασθενεί σε ματ γκρι όταν εκτίθεται στον αέρα και σε γυαλιστερό ασημί όταν βρίσκεται σε υγρό. Είναι ελατό και όλκιμο μέταλλο, με μεγάλη πυκνότητα και αντοχή στη διάβρωση αλλά και πολύ μαλακό, με σκληρότητα Mohs 1.5. Χρησιμοποιήθηκε στην αρχαιότητα

για την κατασκευή αγαλμάτων και οικιακών αντικειμένων και αγωγών ύδρευσης, αλλά και ως φάρμακο κατά της επιληψίας.

### Ιδιότητες μολύβδου

- Ατομικός αριθμός, 82
- Ατομική Μάζα, 207.2g/mol
- Ειδικό βάρος, 11.3 (α-μορφή)g/cm<sup>3</sup>
- Σημείο τήξης, 327°C
- Σημείο βρασμού, 1740°C
- Αφθονία στο φλοιό της Γης, 14ppm
- Αφθονία στη θάλασσα, 3\*10<sup>-5</sup>ppm

Ο αδύναμος μεταλλικός του χαρακτήρας γίνεται αντιληπτός από την αμφοτερική του φύση. Εφόσον, ο μολύβδος εκτεθεί στην φύση και έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε νεφρά, συκώτι, αίμα, δερματίτιδες, αλλεργίες, βλάβη σε πνεύμονες, μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα και καρκινογένεσεις. Γι' αυτό τον λόγο, τα υλικά τα οποία περιέχουν μολύβδο, όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, επιβάλλεται να ανακυκλώνονται.

### Πηγές στο περιβάλλον

Απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα είτε από φυσικές πηγές είτε από ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές ανήκουν οι ηφαιστειακές δραστηριότητες, δασικές πυρκαγιές, σκόνη εδάφους, σταγονίδια κυμάτων θαλάσσης, όπου γίνεται μεταφορά του μέσω του αέρα. Λόγω των ανθρωπογενών πηγών, απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω των καυσαερίων των αυτοκινήτων, μέσω του νερού από τους σωλήνες του συστήματος ύδρευσης, μέσω των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, όπως διυλιστήρια πετρελαίου, παραγωγής ηλεκτρικών στοιχείων (μπαταριών), χυτήρια, εξόρυξη και κατεργασία μεταλλευμάτων του, απόβλητα εργοστασίων και αστικά απορρίμματα. Φυσικά, οι ανθρωπογενείς πηγές είναι σημαντικά μεγαλύτερες σε μέγεθος από τις φυσικές.

Ο μολύβδος είναι ισχυρά τοξικό μέταλλο όταν εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό. Μπορεί να εισέλθει μέσω της αναπνευστικής οδού, απορροφάται στο αίμα και αποθηκεύεται κυρίως στα κόκκαλα, το ήπαρ και τα νεφρά. Συγκεκριμένα, εισαγωγή στον οργανισμό, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 1mg/d προκαλεί μολυβδίαση συνοδευόμενη από εντερικές διαταραχές. Ακόμη, έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει:

- Εγκεφαλοπάθεια
- Βλάβη στα τύμπανα
- Βλάβη στα νεφρά
- Αναιμία (παρεμπόδιση σχηματισμού αιμογλοβίνης)
- Διαταραχές συμπεριφοράς
- Προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα
- Ενδεχόμενη πρόκληση νοητικής υστέρησης στα παιδιά
- Καρδιαγγειακές παθήσεις (έμφραγμα του μυοκαρδίου και αρτηριοσκλήρυνση)

Όταν απελευθερώνεται στο περιβάλλον έχει πολύ μεγαλύτερο χρόνο ζωής από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Ο μολύβδος και οι ενώσεις του τείνουν να συσσωρεύονται στο έδαφος, όπου λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του και της μη βιοαποδόμησής του, παραμένει βιοενεργός για πολλά χρόνια.

#### 2.6.4. Αρσενικό (As)

Το αρσενικό ανήκει στα μεταλλοειδή, αλλά για λόγους περιγραφής της χημικής του συμπεριφοράς θεωρείται ως αμέταλλο, βρίσκεται στην 15<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα και σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, από τις οποίες η πιο συνηθισμένη είναι η γκρίζα μεταλλική α-μορφή. Η μορφή αυτή είναι εύθρυπτη, οξειδώνεται επιφανειακά και καίγεται στον αέρα. Αν και οι ενώσεις του αρσενικού ήταν γνωστές από την αρχαιότητα, η απομόνωσή του σε στοιχειακή μορφή αποδίδεται στον αλχημιστή Albertus Magnus κατά το 1250. Η ονομασία του προέρχεται από το "αρσενικόν" των αρχαίων Ελλήνων (κίτρινη σανδαράχη, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), που χρησίμευε ως χρώμα. Το As στις ενώσεις του εμφανίζεται με δύο εξίσου σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις: ως As<sup>3+</sup> και ως As<sup>5+</sup>, όπου η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στο As<sup>5+</sup>. Η πλέον συνηθισμένη μορφή του As (V) είναι το κατά πολύ ισχυρότερο αρσενικό οξύ H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (K<sub>a,1</sub> = 6 · 10<sup>-3</sup>), του οποίου η ισχύς είναι ανάλογη του φωσφορικού οξέος, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### Ιδιότητες αρσενικού

- Ατομικός αριθμός, 33
- Ατομική Μάζα, 74.92160g/mol
- Ειδικό βάρος, 5.70 (α-μορφή)g/cm<sup>3</sup>
- Σημείο τήξης, 817°C
- Σημείο βρασμού, 617°C
- Αφθονία στο φλοιό της Γης, 1.5ppm
- Αφθονία στη θάλασσα, 0.0026ppm

Εμφανίζεται σε μικροποσότητες στην ατμόσφαιρα, το φλοιό της Γης και τον έμβιο κόσμο. Κύριες ανθρωπογενείς πηγές του αποτελούν η χρήση φυτοφαρμάκων και εντομοκτόνων που περιέχουν αρσενικό, οι εξορύξεις και κατεργασίες μεταλλευμάτων, η χύτευση μετάλλων, η καύση οργανικών καυσίμων. Λόγω αυτών προκαλείται ρύπανση του αέρα, του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα. Αν και είναι κυρίως γνωστό για τη χρήση του ως δηλητήριο, οι ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται και ως βαφές για τη συντήρηση του ξύλου.

Η κυριότερη οδός έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στο αρσενικό είναι μέσω του γαστρεντερικού σωλήνα και ειδικότερα μέσω της κατάποσης ρυπασμένης τροφής και νερού. Τα συμπτώματα που εμφανίζει κάποιος που έχει εκτεθεί σε μεγάλες ποσότητες αρσενικού είναι δύο κατηγοριών. Αυτά που εμφανίζονται τις πρώτες ώρες και αυτά που εμφανίζονται τις πρώτες μέρες.

- Μετά την πάροδο 30 λεπτών έως 2 ώρες ένας ανθρώπινος οργανισμός παρουσιάζει πόνο στο στομάχι, γαστρεντερικές διαταραχές, πόνο στον οισοφάγο, πόνο στο υπογάστριο και διάρροια με αίμα [Hodgson and Levi, 1997]. Ακολουθούν επεισόδια μυοκαρδίτιδας και αρτηριακής υπέρτασης., μπορούν να εξελιχθούν εντός 24ωρου σε εγκεφαλικό οίδημα, αιμορραγία και εγκεφαλοπάθεια.
- Μετά την πάροδο 1-2 ημερών το αρσενικό αρχίζει να επηρεάζει και κάποια όργανα του σώματος ώστε να εμφανισθεί μία σειρά νοσημάτων, ενώ ο θάνατος επέρχεται μετά από καρδιακή ανεπάρκεια.

Το αρσενικό στα εδάφη εμφανίζει υψηλή κινητικότητα, η οποία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH του εδάφους.

## **Κεφάλαιο 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

### **3.1. Συνοπτική περιγραφή**

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερα στάδια. Αρχικά, συλλέχθηκαν, ξηράνθηκαν και αλέστηκαν τα δύο είδη βιομάζας, φλοιοί ρυζιού και λυματολάσπη, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος με τη θερμική διεργασία της πυρόλυσης. Στην συνέχεια έλαβε χώρα η τροποποίηση κάποιων δειγμάτων βιοεξανθρακώματος, όπου προστέθηκαν σε δείγματα δύο διαφορετικής συγκέντρωσης δόσεις νανοσωματιδίων άνθρακα. Στο συγκεκριμένο στάδιο, έγινε και ο χαρακτηρισμός των τροποποιημένων, αλλά και των απλών βιοεξανθρακωμάτων, μέσω κάποιων φυσικοχημικών αναλύσεων. Έπειτα, έλαβαν χώρα πειράματα κινητικής προσρόφησης, για τα διαφορετικά δείγματα των απλών και των τροποποιημένων με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού και λυματολάσπη, με σκοπό να μελετηθεί η απομάκρυνση των τριών τοξικών μετάλλων,  $Ni^{2+}$ ,  $As^{5+}$  και  $Pb^{2+}$  από αυτά. Τέλος, τα πειραματικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με δύο κινητικά μοντέλα, ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης, ώστε να διαπιστωθεί αυτό που περιγράφει καλύτερα την απομάκρυνση του κάθε βαρέος μετάλλου.

### **3.2. Δείγματα και υλικά**

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, ως βιομάζες χρησιμοποιήθηκαν φλοιοί ρυζιού και λυματολάσπη. Το δείγμα φλοιών ρυζιού πάρθηκε από ρυζόμυλο στην περιοχή Βορείου Ελλάδος. Το δείγμα της λυματολάσπης ελήφθη από τις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού των λυμάτων των κατοίκων του Νομού Αττικής, στην Ψυττάλεια. Στις εγκαταστάσεις του συγκεκριμένου βιολογικού, πραγματοποιείται αερισμός με διαμερισματοποιημένο σύστημα και δευτεροβάθμια επεξεργασία με την μέθοδο ενεργού ιλύος, με συστοιχία εξηντατεσσάρων ορθογωνικών Δεξαμενών Δευτεροβάθμιας Καθίζησης. Στο ρεύμα ιλύος, η λυματολάσπη υπέστη τις διεργασίες ομογενοποίησης, πάχυνσης με βαρύτητα, αναερόβιας χώνευσης σε χωνευτές κυλινδρικού τύπου και αφυδάτωσης με ταινιοφιλτρόπρεσα, στάδιο στο οποίο έγινε και η λήψη του δείγματος.

Για την τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια και συγκεκριμένα νανοσωλήνες άνθρακα με επίσημη ονομασία Functionalized Graphitized Multi Walled Carbon Nano Tubes, της εταιρίας nanografi. Η διάμετρος των σωλήνων ήταν 28-48nm. Οι νανοσωλήνες είναι τρισδιάστατες μορφές, αποτελούμενες από πλέγματα άνθρακα σαν σωλήνες. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε κάθε άκρο με πενταμελείς δακτυλίους και ανακαλυφθήκαν το 1991 από τον Sumio Iijima. Έγινε επιλογή νανοσωματιδίων, για καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων των ενεργών ομάδων στην επιφάνεια, της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους του υλικού.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων προσρόφησης, παρασκευάστηκε stock διάλυμα συγκέντρωσης 100ppm, με διάλυση των αλάτων  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ ,  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  και  $Pb(NO_3)_2$  σε απιονισμένο νερό. Τα άλατα ήταν της εταιρίας Fluka.

### **3.3. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων**

#### **3.3.1. Προετοιμασία δειγμάτων βιομάζας**

Ακριβώς πριν τη διεργασία της πυρόλυσης των δειγμάτων των δύο βιομαζών, απαιτείται ξήρανση, για απομάκρυνση της περιεχόμενης σε αυτά υγρασίας. Έτσι, τοποθετήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης τύπου Termaks, σε θερμοκρασία 60°C, για διάστημα τριών ημερών. Η ήπια ξήρανση είναι απαραίτητη για να γίνει απομάκρυνση μόνο της υγρασίας και όχι και της πτητικής ύλης. Οι ξηραμένες πλέον βιομάζες κονιορτοποιήθηκαν σε μαχαιρόμυλο, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, έτσι ώστε να έχουν διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0.5mm και αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά αεροστεγή δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

#### **3.3.2 Τροποποίηση βιομαζών**

Οι δύο βιομάζες υπέστησαν τροποποίηση με σκοπό να αυξηθεί η προσροφητική τους ικανότητα ως προς τα υπό μελέτη βαρέα μέταλλα.

Η τροποποίηση που έγινε αφορούσε σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις αιωρήματος νανοσωλήνων, 0.1% και 1%, και για τα δύο είδη βιομάζας, οπότε προέκυψαν 4 τροποποιημένα δείγματα.

- Για την συγκέντρωση αιωρήματος 0.1% χρησιμοποιήθηκαν: 0.4g νανοσωλήνων, 400mL απιονισμένου νερού και 40g βιομάζας (φλοιοί ρυζιού ή λυματολάσπη).
- Για την συγκέντρωση αιωρήματος 1% χρησιμοποιήθηκαν: 4g νανοσωλήνων, 400mL απιονισμένου νερού και 40g βιομάζας (φλοιοί ρυζιού ή λυματολάσπη).

Σε ένα ποτήρι του 1L τοποθετήθηκαν τα 400mL νερού και 0.4g νανοσωλήνων ή 4g νανοσωλήνων. Έγινε ομογενοποίηση των αιωρημάτων νανοσωλήνων άνθρακα για 1h στα 20kHz με Ultra-Sonication, δηλαδή ανάδευση με εφαρμογή υπερήχων, προκειμένου να δημιουργηθεί σωστά το αιώρημα και να γίνει σωστά ο διασκορπισμός του στερεού (νανοσωλήνες) στο υγρό (απιονισμένο νερό). Έπειτα, προστέθηκε σιγά σιγά η εκάστοτε βιομάζα, υπό ανάδευση με μαγνήτη στις 300rpm και αφού προστέθηκε όλη η βιομάζα, παρέμεινε για 1h στην ανάδευση. Στη συνέχεια, τα δείγματα μπήκαν για ξήρανση στον φούρνο στους 70°C για 3 ημέρες. Οι ξηραμένες πλέον τροποποιημένες βιομάζες κονιορτοποιήθηκαν σε μαχαιρόμυλο, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, έτσι ώστε να έχουν διάμετρο κόκκων μικρότερη των 0.5mm και αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά αεροστεγή δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

#### **3.3.3. Πυρόλυση δειγμάτων**

Προζυγισμένη ποσότητα από τα τροποποιημένα και μη δείγματα βιομάζας, τοποθετήθηκε μέσα σε κάψες πορσελάνης, χωρητικότητας 20-30g και καλύφθηκε. Οι κάψες στην συνέχεια παρατάχτηκαν μέσα στον φούρνο πυρόλυσης σταθερής κλίνης, της εταιρίας "Linn High Therm", ο οποίος είναι συνδεδεμένος με φιάλη αζώτου, για την απαραίτητη για την πυρόλυση διοχέτευση αερίου. Η πυρόλυση τόσο για τις δύο απλές βιομάζες, όσο και για τις τροποποιημένες που προέκυψαν έλαβε χώρα σε δύο θερμοκρασίες, στους 400°C και στους 600°C. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν ίσος με 6°C/min. Τελικά προέκυψαν 2 είδη βιοεξανθρακώματος (biochar) για την κάθε βιομάζα στην εκάστοτε θερμοκρασία και άρα συνολικά 12 δείγματα βιοεξανθρακώματος, 8 τροποποιημένα και 4 μη τροποποιημένα. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, υπήρχε σταθερή παροχή καθαρού κατά 99% αζώτου, με ρυθμό 200L/hr, ούτως ώστε να

επικρατούν συνθήκες απουσίας O<sub>2</sub>. Από την στιγμή που επετεύχθη η επιθυμητή θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων μέσα στον κλίβανο ήταν ίσος με διάστημα 1h.

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία της πυρόλυσης, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τον φούρνο και αφού κρύωσαν και έφτασαν σε θερμοκρασία δωματίου, ξεπλύθηκαν μέσα σε κωνικές φιάλες για τον περαιτέρω καθαρισμό τους, σε αναλογία biochar/H<sub>2</sub>O:1/2. Έπειτα διηθήθηκαν με φίλτρα κυτταρίνης, τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα για ξήρανση και τελικά αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

Στον παρακάτω πίνακα, [Πίνακα 3.1.](#) παρουσιάζεται η κωδικοποίηση των συνολικών δειγμάτων βιοεξανθρακώματος που παράχθηκαν.

[Πίνακας 3.1.:](#) Κωδικοποίηση δειγμάτων βιομαζών, βιοεξανθρακωμάτων και τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων.

Είδος Δείγματος	Κωδικός Δείγματος
<b>Βιομάζες</b>	
Φλοιοί Ρυζιού	RH
Λυματολάσπη	SS
<b>Βιοεξανθρακώματα</b>	
Φλοιοί Ρυζιού, 400°C	RH_400
Φλοιοί Ρυζιού, 600°C	RH_600
Λυματολάσπη, 400°C	SS_400
Λυματολάσπη, 600°C	SS_600
<b>Τροποποιημένα Βιοεξανθρακώματα 0.1%</b>	
Φλοιοί Ρυζιού, 400°C	RH_CNT0.1_400
Φλοιοί Ρυζιού, 600°C	RH_CNT0.1_600
Λυματολάσπη, 400°C	SS_CNT0.1_400
Λυματολάσπη, 600°C	SS_CNT0.1_600
<b>Τροποποιημένα Βιοεξανθρακώματα 1%</b>	
Φλοιοί Ρυζιού, 400°C	RH_CNT1_400
Φλοιοί Ρυζιού, 600°C	RH_CNT1_600
Λυματολάσπη, 400°C	SS_CNT1_400
Λυματολάσπη, 600°C	SS_CNT1_600



### **3.4. Εκτέλεση Πειραμάτων Κινητικής Προσρόφησης**

Για την μελέτη της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν όλα τα βιοεξανθρακώματα, τροποποιημένα και μη και των δύο θερμοκρασιών, 400°C και 600°C. Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων προσρόφησης, η μελέτη της κινητικής προσρόφησης, για το κάθε βιοεξανθράκωμα και για λόγους επαναληψιμότητας, το κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε 2 φορές σε κάθε χρόνο. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης ούτως ώστε να εξακριβωθεί η ικανότητα τόσο των απλών βιοεξανθρακωμάτων, όσο και των τροποποιημένων να απομακρύνουν τα υπό μελέτη βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα νερά. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα που περιείχε 5ml από το κάθε μέταλλο,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$ , το οποίο προέκυψε από τις κατάλληλες αναμίξεις και αραιώσεις με απιονισμένο νερό των stock διαλυμάτων  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Έγινε ανάμειξη των stock διαλυμάτων με τους κατάλληλους όγκους, έτσι ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις στο μείγμα να κυμαίνονται στο εύρος των 300-400ppb για  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  και 100-150ppb για το  $\text{As}^{5+}$ . Ο λόγος που μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης ήταν η εξακρίβωση του χρονικού διαστήματος που πρέπει να παρέλθει έως ότου να επέλθει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης. Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα έκπλυσης για να εξετασθεί το ενδεχόμενο έκπλυσης των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα βιοεξανθρακώματα στο υδατικό διάλυμα.

#### **3.4.1. Πειράματα Κινητικής Προσρόφησης με διαλύματα $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{As}^{5+}$ και $\text{Pb}^{2+}$**

Αρχικά, παρασκευάστηκαν stock διαλύματα των αλάτων των  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  συγκέντρωσης 100ppm και με τις κατάλληλες αραιώσεις με απιονισμένο νερό προέκυπτε μίγμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα κινητικής προσρόφησης. Η συγκέντρωση του διαλύματος σε κάθε μέταλλο μετριόταν πριν από κάθε πείραμα.

Σε κωνική φιάλη αρχικά ζυγίζονταν 0.15g biochar και έπειτα 50mL προσροφήματος προστίθενταν σε αυτή. Μετρήθηκε και καταγράφηκε η τιμή pH του αιωρήματος, η φιάλη τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης στις 150rpm και παρέμεινε εκεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κάθε φορά. Οι χρόνοι ανάδευσης ήταν 5, 30 και 60min. Αφού ολοκληρώθηκε το χρονικό διάστημα που είχε επιλεγεί σε κάθε περίπτωση, έγινε εκ νέου μέτρηση και καταγραφή της τιμής pH. Εν συνεχεία, ακολούθησε διήθηση του μείγματος πρώτα με υαλόφιλτρο Whatman τύπου GF/C και έπειτα με φίλτρο σύριγγας διαμέτρου πόρων 0.45μm, Whatman με μεμβράνη τύπου PVDF. Έως ότου τα δείγματα να μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση, με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσής τους σε  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$ , για λόγους συντήρησης, έγινε οξίνιση των δειγμάτων, προσθέτοντας 1% πυκνό  $\text{HNO}_3$ , ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν ενδεχόμενες κατακρημνίσεις και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο. Όλη η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε άλλη 1 φορά για κάθε biochar και για κάθε χρόνο ανάδευσης.

Η τιμή pH κάθε δείγματος καταγραφόταν ακριβώς πριν και μετά τη διεργασία της προσρόφησης, έτσι ώστε να σημειώνονται πιθανές διακυμάνσεις.

### 3.4.2. Πειράματα έκπλυσης

Προκειμένου να εκτιμηθεί η πιθανή έκπλυση στο υδατικό διάλυμα, των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα βιοεξανθρακώματα, υλοποιήθηκαν κάποια πειράματα έκπλυσης. Συγκεκριμένα, 50mL απιονισμένου προστέθηκαν σε κωνική φιάλη, η οποία περιείχε ήδη προζυγισμένη ποσότητα 0.15g του εκάστοτε biochar. Μετρήθηκε και καταγράφηκε η τιμή pH του αιωρήματος, η φιάλη τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης στις 150rpm και παρέμεινε εκεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κάθε φορά. Τα διαφορετικά χρονικά διαστήματα αφορούσαν σε 5, 30 και 60min. Αφού ολοκληρώθηκε το χρονικό διάστημα που είχε επιλεγεί σε κάθε περίπτωση, έγινε εκ νέου μέτρηση και καταγραφή της τιμής pH. Εν συνεχεία, ακολούθησε διήθηση του μείγματος πρώτα με υαλόφιλτρο Whatman τύπου GF/C και έπειτα με φίλτρο σύριγγας διαμέτρου πόρων 0.45μm, Whatman με μεμβράνη τύπου PVDF. Έως ότου τα δείγματα μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση, με σκοπό να προσδιοριστεί η τυχόν ύπαρξη των βαρέων μετάλλων στο υδατικό διάλυμα λόγω έκπλυσης, για λόγους συντήρησης, έγινε οξίνιση των δειγμάτων, προσθέτοντας 1% πυκνό HNO<sub>3</sub>, ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2 για να αποφευχθούν ενδεχόμενες κατακρημνίσεις και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε άλλη 1 φορά, δηλαδή 2 φορές στο σύνολο για κάθε δείγμα απλού και τροποποιημένου biochar.

### 3.5. Αναλυτικές Μέθοδοι

#### 3.5.1. Χαρακτηρισμός Απλών και Τροποποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων

Αφού ολοκληρώθηκε η παραγωγή όλων των βιοεξανθρακωμάτων (τροποποιημένων και μη), ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους. Έγινε χαρακτηρισμός ως προς την απόδοση, την υγρασία, την τέφρα, τα πτητικά στερεά, το pH, την αγωγιμότητα, την στοιχειακή ανάλυση, τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου, τον προσδιορισμό της κατιοανταλλακτικής ικανότητας, τον προσδιορισμό της φαινόμενης πυκνότητας, τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στα στερεά υλικά.

##### 3.5.1.1. Υπολογισμός απόδοσης πυρόλυσης (Yield)

Ως απόδοση της πυρόλυσης ορίζεται το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του αρχικού υλικού (βιομάζα) επί τοις εκατό (%) και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση [Agrafioti et al., 2013]:

$$\text{Απόδοση(Yield)(\%)} = \frac{M_{\text{Biochar}}}{M_{\text{Βιομάζας}}} * 100\%$$

Εξ. (3.1.)

όπου,

$M_{\text{βιομάζας}}$  η ξηρή μάζα του δείγματος πριν τη διεργασία της πυρόλυσης σε (g) και

$M_{\text{Biochar}}$  η μάζα του βιοεξανθρακώματος σε (g).

Έχοντας ως στόχο την ακριβή μέτρηση των μαζών, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Μηδενίστηκε ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας της εταιρίας “Shimadzu, μοντέλο LibrorAEG-220” και έπειτα ζυγίστηκε και σημειώθηκε το βάρος της εκάστοτε κάψας.
- Μετρήθηκε και σημειώθηκε εκ νέου το βάρος της κάψας μαζί με την περιεχόμενη σε αυτή βιομάζα.
- Αφού ολοκληρώθηκε η διεργασία της πυρόλυσης, η κάψα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα και αφού κρύωσε μετρήθηκε και σημειώθηκε ξανά το βάρος της κάψας μαζί με το περιεχόμενο σε αυτή βιοεξανθράκωμα.

Λόγω της παραπάνω διαδικασίας, η σχέση υπολογισμού της απόδοσης μετατρέπεται στην εξής σχέση:

$$\text{Απόδοση(Yield)(\%)} = \frac{(M_{\text{Biochar}+\text{κάψα}} - M_{\text{κάψας}})}{(M_{\text{Βιομάζας}+\text{κάψα}} - M_{\text{κάψας}})} * 100\%$$

Εξ. (3.2.)

#### **3.5.1.2. Προσδιορισμός pH και Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας**

Για τον προσδιορισμό του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, χρησιμοποιήθηκε η υποδεικνυόμενη, από τους Marks et al., 2014, μέθοδος. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν σε κωνικές φιάλες αιωρήματα βιοεξανθρακώματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:20 w/v και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανακίνησης, όπου παρέμειναν για 24h στις 60rpm. Έπειτα ακολούθησε ο προσδιορισμός του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, με χρήση συσκευής μέτρησης pH και συσκευής μέτρησης αγωγιμότητας αντίστοιχα. Για το pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή “micropH 2002”, της εταιρίας Crison Instruments, s.a., ενώ για την αγωγιμότητα η συσκευή “microCM 2002”, της ίδιας εταιρίας. Και οι δύο συσκευές λειτουργούν με την μέθοδο των ηλεκτροδίων υάλου.

Όσον αφορά στον προσδιορισμό του pH, διενεργήθηκε ένα περαιτέρω βήμα πριν την μέτρησή του, που αφορά στη βαθμονόμηση του οργάνου. Ειδικότερα, πριν την έναρξη των μετρήσεων, μετρήθηκαν δύο stock διαλύματα με pH=4 και pH=7. Αμέσως μετά έλαβαν χώρα οι μετρήσεις του pH, τοποθετώντας μέσα στην κωνική φιάλη του κάθε δείγματος το ηλεκτρόδιο υάλου και περιμένοντας έως ότου σταθεροποιηθεί η αναγραφόμενη τιμή, ώστε να σημειωθεί. Τα ίδια βήματα ακολουθήθηκαν και για τη μέτρηση της αγωγιμότητας, εκτός του βήματος της βαθμονόμησης, που γίνεται αυτόματα.

#### **3.5.1.3. Υπολογισμός Τέφρας (Ash)**

Αρχικά είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η τέφρα αντικατοπτρίζει το περιεχόμενο ανόργανο κλάσμα. Για τον προσδιορισμό των βιοεξανθρακωμάτων σε περιεχόμενη τέφρα ζυγίστηκαν 1.5g βιοεξανθρακώματος και τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένη πορσελάνινη κάψα. Έπειτα ζυγίστηκαν μαζί (βιοεξανθράκωμα μέσα στην κάψα) και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο, όπου παρέμειναν στους 750°C για 6h, σύμφωνα με την μέθοδο ASTM, 2007. Αφού ολοκληρώθηκε η καύση τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τον φούρνο, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα και όταν κρύωσαν και έφτασαν σε θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκε το τελικό βάρος του

στερεού υπολείμματος με την κάψα. Η ποσότητα της τέφρας επί ξηρού υπολογίστηκε με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Τέφρα (Ash)} = M_{(\text{εναπομείναντος δείγματος} + \text{κάψας})} - M_{\text{κάψας}} \quad (\text{g})$$

Εξ. (3.3.)

Το ποσοστό της περιεχόμενης στα δείγματα τέφρας:

$$\text{Τέφρα (Ash)}(\%) = \frac{\text{Τέφρα}}{M_{\text{αρχικού δείγματος}}} * 100\% \quad (\text{g})$$

Εξ. (3.4.)

#### 3.5.1.4. Υπολογισμός Πτητικών Στερεών (Volatile Solids)

Το ποσοστό των πτητικών στερεών υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Πτητικά Στερεά}(\%) = 100 - \text{Τέφρα}(\%)$$

Εξ. (3.5.)

#### 3.5.1.5. Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

Γενικά για το  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ : Τα κολλοειδή είναι στην ουσία διαλύματα τα οποία αποτελούνται από σωματίδια διαστάσεων από 1 ως 1000nm που διατηρούνται διασπαρμένα στον διαλύτη παρόλες τις σημαντικές διαστάσεις τους. Τα περισσότερα κολλοειδή αποτελούνται από διασπαρμένα σωματίδια, τα οποία εμφανίζουν φορτίο. Έτσι μπορούν να έλξουν αντίθετου φορτίου σωματίδια ή να απωθήσουν ομοειδώς φορτισμένα σωματίδια. Ιδιαίτερα τα κολλοειδή στα οποία το μέσο διασποράς είναι το νερό εμφανίζουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα διαλύματα. Υπεύθυνος για τις παρατηρούμενες διαφορές είναι ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο που εμφανίζουν και το επιφανειακό φορτίο που αναπτύσσουν ιδίως σε υδατικό περιβάλλον. Ο συνδυασμός της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του φορτίου που αναπτύσσεται οδηγεί στην εμφάνιση διπλοστοιβάδας. Είναι μία περιοχή ανάμεσα στην επιφάνεια του σωματιδίου και στην κύρια μάζα του διαλύματος. Η περιοχή αυτή σχηματίζεται λόγω των φορτίων της επιφάνειας. Αυτά έλκουν σωματίδια (π.χ. ιόντα) αντίθετου φορτίου και αυτά συσσωρεύονται στη διφασική περιοχή προκειμένου να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Το φορτίο της επιφάνειας καθορίζεται από το

pH του διαλύματος. Υπάρχει ένα συγκεκριμένο pH το οποίο ονομάζεται Σημείο Μηδενικού Φορτίου, στο οποίο η επιφάνεια εμφανίζει συνολικό μηδενικό φορτίο. Όταν το pH είναι μεγαλύτερο από το  $pH_{PZC}$ , η επιφάνεια του υλικού είναι φορτισμένη αρνητικά έλκοντας κατιόντα, ενώ όταν το pH είναι μικρότερο από το  $pH_{PZC}$  φορτίζεται θετικά, έλκοντας ανιόντα.

**Προσδιορισμός του  $pH_{PZC}$ :** Για τον προσδιορισμό του  $pH_{PZC}$  χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος «pH drift method», η οποία προϋποθέτει την παρασκευή διαλύματος  $CaCl_2$  συγκέντρωσης 0.005M. Το διάλυμα  $CaCl_2$  βράστηκε ώστε να απομακρυνθεί το  $CO_2$  και ρυθμίστηκε το pH του στις τιμές 2, 4, 6, 8, 10 και 12, προσθέτοντας μικροποσότητες διαλυμάτων κατάλληλης συγκέντρωσης είτε HCl είτε NaOH ίδιας συγκέντρωσης και ίσης με 0.5M. Έπειτα, σε κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 0.12g biochar και 40ml του εκάστοτε ρυθμισμένου διαλύματος και μπήκαν για ανάδευση στις 150rpm για 24hr. Έγιναν τρεις επαναλήψεις για κάθε τιμή pH. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία της ανάδευσης, μετρήθηκε ξανά το pH σε κάθε κωνική και κατασκευάστηκε το διάγραμμα του τελικού pH ( $pH_{final}$ ) συναρτήσεως του αρχικού pH ( $pH_{initial}$ ). Το σημείο στο οποίο η σχηματιζόμενη καμπύλη από κάθε biochar τέμνει την ευθεία  $pH_{final} = pH_{initial}$  είναι το σημείο μηδενικού φορτίου. Τα διαγράμματα φαίνονται στο [ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II](#).

#### **3.5.1.6. Προσδιορισμός Ολικών Συγκεντρώσεων Μετάλλων στα στερεά υλικά**

Αρχικά μέσα σε falcon, ζυγίστηκαν 0.25g biochar και προστέθηκαν σε αυτά με μηχανική πιπέτα, 9mL  $HNO_3$ . Αυτή η διαδικασία έγινε τρεις φορές για το κάθε biochar, και μπήκαν στην ανάδευση για 2d. Αφού ολοκληρώθηκε η ανάδευση, έγινε αραίωση του δείγματος έως τα 45mL με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση στις 5000rpm για 5min. Έπειτα, το υπερκείμενο υγρό μεταγγίστηκε και διηθήθηκε με φίλτρο σύριγγας με διάμετρο πόρων φίλτρου 0.45μm. Για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσής του σε μέταλλα, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) της εταιρίας Agilent, μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

#### **3.5.1.7. Προσδιορισμός Φαινόμενης Πυκνότητας (Bulk Density)**

**Γενικά για τη Φαινόμενη Πυκνότητα του υλικού:** Ορίζεται ως ο λόγος συγκεκριμένης μάζας ξηρού υλικού προς τον συνολικό της όγκο (bulk volume). Ο συνολικός όγκος του υλικού ή αλλιώς ο όγκος του υλικού στη φυσική του κατάσταση, περιλαμβάνει τον όγκο των στερεών τεμαχιδίων και το πορώδες.

**Προσδιορισμός της Φαινόμενης Πυκνότητας:** Για τον προσδιορισμό της φαινόμενης πυκνότητας υιοθετήθηκε η μέθοδος που προτάθηκε από τους Ahmedna et al., 1997. Στην συγκεκριμένη μέθοδο, τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικό σωλήνα, 7mL βιοεξανθρακώματος, ζυγίστηκαν και καταγράφηκε το βάρος τους. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα. Για τον προσδιορισμό της Φαινόμενης Πυκνότητας του κάθε δείγματος, διαιρέθηκε η καταγεγραμμένη ξηρή μάζα με τον όγκο που καταλάμβανε στον ογκομετρικό σωλήνα.

#### **3.5.1.8. Προσδιορισμός Κατιοντοανταλλακτικής Ικανότητας (Cation Exchange Capacity, CEC)**

**Γενικά για την Κατιοντοανταλλακτική Ικανότητα:** Η CEC του βιοεξανθρακώματος δείχνει κατά πόσο το έδαφος είναι ικανό να δεσμεύει-κατακρατεί θρεπτικά συστατικά (κατιόντα). Έτσι, μπορεί να προληφθεί η έκπλυσή τους στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Συνήθεις μονάδες μέτρησης είναι τα milli-equivalents per 100g of soil (meq/100g) ή οι ισοδύναμες μονάδες στο SI, centi-mol of charge per kg of soil (cmol<sub>c</sub>/kg).

**Προσδιορισμός Κατιοντοανταλλακτικής Ικανότητας:** Για τον προσδιορισμό της CEC, ακολουθήθηκε η μέθοδος 9081 της USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1986. Κατά την συγκεκριμένη μέθοδο, αρχικά ζυγίστηκε μέσα σε πλαστικά σωληνάρια φυγόκεντρου των 15 ml (falcon), 1g biochar από το κάθε δείγμα. Για το κάθε biochar, ζυγίστηκαν 3 δείγματα του 1g, άρα 3 επαναλήψεις επί 12 δείγματα, δηλαδή 36 δείγματα συνολικά. Σε κάθε falcon προστέθηκαν με μηχανική πιπέτα, 8.25ml διαλύματος NaOAc 1N και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 5min στις 150rpm. Απευθείας μετά, τα falcon βγήκαν από την ανάδευση και τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο για 10min στις 4000rpm. Μετά τη φυγοκέντριση, όπου έγινε διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση, το υπερκείμενο υγρό μεταγγίστηκε σε κάποιο δοχείο και επαναλήφθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία για άλλες 3 φορές, δηλαδή 4 φορές συνολικά. Στο προκύπτον στερεό υπόλειμμα, προστέθηκαν 8.25ml ισοπροπυλικής αλκοόλης 99% και ακολούθησε η ίδια διαδικασία της ανάδευσης και φυγοκέντρισης. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για άλλες 2 φορές, δηλαδή 3 φορές στο σύνολο. Έπειτα, στο στερεό υπόλειμμα που απέμεινε, προστέθηκαν 8.25ml διαλύματος NH<sub>4</sub>OAc 1N, ακολουθήθηκαν ξανά οι διαδικασίες της ανάδευσης και φυγοκέντρισης και αυτές οι διαδικασίες επαναλήφθηκαν συνολικά 3 φορές. Το τελικό έκπλυμα μεταγγίστηκε σε κωνικές φιάλες των 25ml, μετά από διήθηση σε φίλτρο διαμέτρου πόρων 0.45μm όπου συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με NH<sub>4</sub>OAc. Τα διαλύματα μεταγγίστηκαν σε falcon και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Na<sup>+</sup> στα τελικά διαλύματα που προέκυψαν από την όλη διαδικασία. Ο προσδιορισμός έγινε με σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent και μοντέλο CX 7500 series.

■ **Διάλυμα NaOAc 1N:**

Χρησιμοποιήθηκαν 136g ένυδρου CH<sub>3</sub>COONa (CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O) σε κρυσταλλική μορφή. Τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη 1L και προστέθηκε απιονισμένο νερό. Μετρήθηκε το pH του διαλύματος ίσο με 8.7 και ρυθμίστηκε στο 8.2 με την προσθήκη μικροποσότητας CH<sub>3</sub>COOH.

■ **Διάλυμα NH<sub>4</sub>OAc 1N:**

Χρησιμοποιήθηκαν 57ml CH<sub>3</sub>COOH με 69ml NH<sub>4</sub>OH και αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 1L αφού ρυθμίστηκε το pH του CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> στο 7, προσθέτοντας ποσότητα NaOH.

### **3.5.1.9. Στοιχειακή Ανάλυση**

Σκοπός της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός των βασικών χημικών στοιχείων που περιέχονται στα απλά και στα προηγμένα βιοεξανθρακώματα. Πιο συγκεκριμένα, έγινε προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο και θείο. Η πραγμάτωση της μεθόδου έγινε στο Εργαστήριο Χημείας, Υδρογονανθράκων και Τεχνολογίας, του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός αναλυτής, μοντέλο EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

### **3.5.1.10. Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (Brunauer Emmet Teller, BET)**

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των απλών και των προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων, ακολουθήθηκε η μέθοδος BET. Η συγκεκριμένη μέθοδος έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Κεραμικών και Υάλου, του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου χρησιμοποιήθηκε το όργανο NOVA 2200, μοντέλο Thermo Scientific Surfer gas sorption analyzer.

### **3.5.1.11. Μέθοδος Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)**



Η εν λόγω ανάλυση στοχεύει στον προσδιορισμό της δομής των βιοεξανθρακωμάτων και στην εξακρίβωση της επιτυχούς ή μη ενσωμάτωσής τους με τα νανοϋλικά. Πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στην Πάτρα.

#### **3.5.1.12 Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC)**

Με την συγκεκριμένη μέθοδο έγινε ο προσδιορισμός του περιεχόμενου Ολικού Οργανικού Άνθρακα των βιοεξανθρακωμάτων, στο όργανο SSM-5000A, της εταιρείας Shimadzu. Αρχικά, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε κάψα, 25mg βιοεξανθρακώματος για την μέτρηση του Ολικού Άνθρακα και 100mg για την μέτρηση του Ανόργανου. Οι κάψες τοποθετήθηκαν στις ειδικές θέσεις του οργάνου. Όσον αφορά στον Ολικό Άνθρακα το δείγμα εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχεται καταλύτης Pt/Co και ο συνολικός άνθρακας οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα στους 900°C, ενώ για τη μέτρηση του Ανόργανου το δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ για τη μετατροπή των ανθρακικών αλάτων σε διοξείδιο του άνθρακα και καίγεται στους 200°C. Και στις 2 περιπτώσεις το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται με το φέρον αέριο στον ανιχνευτή IR και ανιχνεύεται. Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας υπολογίζεται από την αφαίρεση των αποτελεσμάτων αυτών των δύο μετρήσεων, όπως φαίνεται και στην Εξ. (3.6.). Στα δείγματά μας, οι τιμές της συγκέντρωσης του Ανόργανου Άνθρακα παρουσιάστηκαν σημαντικά μικρές, <1%, οπότε ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας ισούται με τον Ολικό Άνθρακα.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

Εξ. (3.6.)

όπου,

**TOC** = Total Organic Carbon: Ολικός Οργανικός Άνθρακας

**TC** = Total Carbon: Ολικός Άνθρακας

**IC (or TIC)** = (Total) Inorganic Carbon: (Ολικός) Ανόργανος Άνθρακας

#### **3.5.2. Προσδιορισμός $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{As}^{5+}$ και $\text{Pb}^{2+}$ στα δείγματα προσρόφησης**

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  στα οξινισμένα δείγματα των πειραμάτων προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε το όργανο της ατομικής απορρόφησης AAS6 Vario, Analytik Jena. Για όλα τα βαρέα μέταλλα χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος γραφίτη (GFAA). Αρχικά, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης και τον προσδιορισμό των ορίων ανίχνευσης κάθε μετάλλου. Δεδομένου ότι στα πλαίσια των πειραμάτων κατασκευάστηκαν αρκετές καμπύλες βαθμονόμησης, παρουσιάζονται οι πιο αντιπροσωπευτικές στο Παράρτημα. Ο προσδιορισμός της τιμής απορρόφησης για κάθε δείγμα έγινε είτε απευθείας, είτε με προηγούμενη αραιώσή τους με χρήση οξινισμένου, με πυκνό (65%) διάλυμα  $\text{HNO}_3$ , αποσταγμένου νερού. Η μέτρηση της τιμής απορρόφησης για κάθε δείγμα έγινε δύο φορές και η τελική τιμή προέκυψε από τον μέσο όρο των δύο μετρήσεων. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις και οι τελικές συγκεντρώσεις των  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$



και  $Pb^{2+}$  του κάθε δείγματος, προέκυψαν από των μέσο όρο αυτών των δύο επαναλήψεων. Δεδομένου ότι στα πλαίσια των πειραμάτων κατασκευάστηκαν αρκετές καμπύλες βαθμονόμησης, παρουσιάζονται οι πιο αντιπροσωπευτικές στο [ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι](#).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ**

### **4.1. Χαρακτηρισμός απλών και προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων**

#### **4.1.1. Φυσικοχημικές αναλύσεις απλών και προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων**

Έχοντας ως στόχο τον χαρακτηρισμό τόσο των απλών, όσο και των τροποποιημένων με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακωμάτων που παράχθηκαν από βιομάζες φλοιών ρυζιού και λυματολάσπης, με πυρόλυση σε δύο θερμοκρασίες, έλαβαν χώρα φυσικοχημικές αναλύσεις. Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν και παρουσιάζονται στους [Πίνακες 4.1.](#) και [4.2.](#) οι φυσικοχημικές αναλύσεις που αφορούν σε απόδοση πυρόλυσης, μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας EC, περιεκτικότητα σε τέφρα, πτητικά στερεά, προσδιορισμό  $pH_{zpc}$ , φαινόμενη πυκνότητα, κατιοανταλλακτική ικανότητα CEC, ειδική επιφάνεια  $S_{BET}$  και στοιχειακή ανάλυση για τον προσδιορισμό των δειγμάτων σε περιεχόμενο άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο.

Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα, τρεις παράγοντες επηρέασαν καθοριστικά τις ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, η θερμοκρασία πυρόλυσης, το είδος της χρησιμοποιούμενης βιομάζας και η τροποποίησή τους με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα, χωρίς οι διαφορετικές συγκεντρώσεις να επηρεάζουν ιδιαίτερα.

Παράμετροι	RH_400	RH_600	RH_CNT0.1_400	RH_CNT0.1_600	RH_CNT1_400	RH_CNT1_600
Απόδοση(%)	44.3±1.8	36.9±1.3	39.6±0.7	39.6±0.7	38.3±0.6	38.3±0.6
pH	6.5±0.1	9.2±0.0	5.5±0.1	8.4±0.1	5.6±0.1	8.2±0.1
Αγωγιμότητα ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	179.6±3.2	190.5±3.7	178.7±5.8	157.8±4.3	151.9±3.4	146.4±3.3
Τέφρα(%)	37.8±0.4	45.6±0.1	33.4±0.6	39.1±0.5	28.7±0.3	34.1±0.3
Πτητικά Στερεά(%)	62.2±0.4	54.4±0.1	66.6±0.6	60.9±0.5	71.3±0.3	65.9±0.3
pH <sub>zpc</sub>	6.3	7.2	5.9	6.6	5.7	7.9
Φαινόμενη Πυκνότητα ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	303.0±19.	312.0±8.0	265.0±3.0	257.0±12.0	216.0±8.0	204.0±4.0
CEC(meq/g)	91.1±0.2	45.5±0.6	421.9±0.3	550.7±0.8	203.4±0.2	240.3±0.0
TOC(%)	46.3±6.0	49.2±6.3	55.0±0.3	55.3±0.8	59.6±1.1	59.9±0.5
C(%)	38.1±0.3	43.9±0.1	42.3±0.2	43.8±1.3	50.4±0.9	52.0±0.8
H(%)	1.8±0.1	1.1±0.1	1.9±0.0	1.0±0.0	1.6±0.0	0.9±0.0
N(%)	0.5±0.0	0.5±0.0	0.5±0.0	0.4±0.0	0.5±0.0	0.4±0.0
S(%)	BDL	BDL	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0
S <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	59.7±2.7	214.9±7.1	65.9±2.5	253.6±9.5	88.0±3.3	261.8±3.5

**Πίνακας 4.1.:** Χαρακτηριστικά προηγμένων και απλών βιοεξανθρακωμάτων φλοιών ρυζιού.

Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι είτε δύο είτε τριών επαναλήψεων  $\pm$  την τυπική απόκλιση.

BDL: Below Detection Limit

**Πίνακας 4.2.:** Χαρακτηριστικά προηγμένων και απλών βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσσης.

Παράμετροι	SS_400	SS_600	SS_CNT0.1_400	SS_CNT0.1_600	SS_CNT1_400	SS_CNT1_600
Απόδοση(%)	54.9±0.4	46.2±0.3	39.6±0.7	39.6±0.7	38.3±0.6	38.3±0.6
pH	7.9±0.0	8.6±0.1	6.9±0.1	7.9±0.2	6.9±0.0	7.6±0.1
Αγωγιμότητα ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	333.3±9.0	199.3±2.1	566.7±38.4	296.3±5.7	596.7±13.6	380.3±16.1
Τέφρα(%)	45.7±0.6	64.1±2.2	51.8±0.2	61.0±0.4	44.9±0.2	53.1±0.2
Πτητικά Στερεά(%)	54.3±0.6	35.9±2.2	48.2±0.2	39.0±0.4	55.1±0.2	46.9±0.2
pH <sub>zpc</sub>	7.1	7.4	7.1	7.4	7	7.4
Φαινόμενη Πυκνότητα ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	722.0±8.0	751.0±2.0	549.0±16.0	539.0±13.0	482.0±10.0	406.0±12.0
CEC(meq/g)	165.3±0.7	119.7±0.9	334.1±1.3	342.5±2.3	240.7±2.6	359.6±4.6
TOC(%)	33.6±0.0	29.8±0.2	30.9±1.6	27.7±0.9	40.2±0.7	39.8±0.1
C(%)	30.9±1.6	24.2±0.2	22.9±0.1	25.9±0.0	35.8±0.1	33.9±0.1
H(%)	2.1±0.0	0.8±0.0	0.7±0.1	1.6±0.1	1.5±0.0	0.7±0.0
N(%)	3.8±0.0	3.0±0.0	2.7±0.1	3.5±0.1	3.2±0.1	2.5±0.0
S(%)	0.9±0.0	0.9±0.0	0.8±0.1	1.1±0.0	0.9±0.1	0.8±0.1
S <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	14.4±0.1	52.5±5.9	88.2±1.7	48.2±2.5	91.8±0.8	67.2±2.5

Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι είτε δύο είτε τριών επαναλήψεων  $\pm$  την τυπική απόκλιση.  
BDL: Below Detection Limit

- Ως φαίνεται στον [Πίνακα 4.1](#), και [Πίνακα 4.2](#), η **απόδοση** της πυρόλυσης κυμάνθηκε μεταξύ 11.3% και 44.3% στη βιομάζα από φλοιούς ρυζιού και από 21.1% έως 54.9% στη βιομάζα από λυματολάσπη. Η απόδοση του βιοεξανθρακώματος επηρεάστηκε κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Όπως αναμενόταν, η απόδοση της πυρόλυσης και για τα δύο είδη βιομάζας, μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Αυτό συμβαίνει, διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνεται η έκλυση πτητικών ενώσεων, οδηγώντας σε εξελιγμένα όσον αφορά στο ανόργανο περιεχόμενο βιοεξανθρακώματα και καλύτερα οργανωμένες δομές άνθρακα. Δευτερεύοντα ρόλο έπαιξε και το είδος της βιομάζας, καθώς τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη εμφάνισαν κατά 10-11% μεγαλύτερη απόδοση από ότι τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Τα συμβατικά βιοεξανθρακώματα είχαν σημαντικά μεγαλύτερες αποδόσεις από τα προηγμένα, καθώς οι μεγαλύτερες αποδόσεις, 44.3% και 54.9%, ανήκουν σε αυτά. Το ότι η απόδοση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας επαληθεύεται και από άλλους ερευνητές. Η Αγραφιώτη 2014 παρατήρησε την απόδοση βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης να μειώνεται από 62.5% στους 300°C σε 27.3% στους 500°C.
- Παρατηρώντας στους παραπάνω πίνακες το **pH** και **pH<sub>pzc</sub>**, διαπιστώνεται πως οι τιμές του pH και του pH<sub>pzc</sub> αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 400°C στους 600°C, τόσο για τους φλοιούς ρυζιού, όσο και για τη λυματολάσπη, όσο και για τα απλά. Πιο συγκεκριμένα, για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού, οι τιμές pH και pH<sub>pzc</sub>, κυμάνθηκαν μεταξύ 5.5-9.2 και 6.3-7.9, ενώ για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη, μεταξύ 6.9-8.6 και 7-7.4. Αυτή η αύξηση των τιμών είναι αναμενόμενη, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί στη βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος [Biederman et al., 2013; Tripathi et al., 2016]. Το pH<sub>pzc</sub> των φλοιών ρυζιού από όξινο έγινε ουδέτερο με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ενώ της λυματολάσπης ήταν και παρέμεινε ουδέτερο. Ενώ, το pH των φλοιών ρυζιού από όξινο σε βασικό και της λυματολάσπης από ουδέτερο σε βασικό. Η τροποποίηση μείωσε το pH και το pH<sub>pzc</sub>, δηλαδή τα συμβατικά βιοεξανθρακώματα είχαν υψηλότερο pH και pH<sub>pzc</sub> από των τροποποιημένων. Στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού το pH μειώθηκε κατά 0.8-1 μονάδα, ενώ της λυματολάσπης κατά 0.7-1 μονάδα, το οποίο σχετίζεται με το όξινο pH των νανοσωλήνων άνθρακα. Αύξηση στο pH και pH<sub>pzc</sub> των βιοεξανθρακωμάτων, με αύξηση της θερμοκρασίας παρατήρησαν και οι Gonzaga et al., 2017, όπου τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη είχαν ουδέτερο προς αλκαλικό pH και pH<sub>pzc</sub> και αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Επίσης, οι τιμές της **ηλεκτρικής αγωγιμότητας** βρέθηκαν μεταξύ 146.4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  και 190.5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και μεταξύ 199.3-596.7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη. Οι παράγοντες που επηρέασαν τις τιμές της αγωγιμότητας, ήταν η θερμοκρασία πυρόλυσης και κυρίως η βιομάζα των βιοεξανθρακωμάτων. Μικρή μείωση παρουσιάστηκε στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού σε σχέση με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, αλλά σημαντική αύξηση σε σχέση με τη βιομάζα. Ωστόσο, σημαντική μείωση υπάρχει και στις τιμές της αγωγιμότητας στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, αφού οι τιμές κυμάνθηκαν από 199.3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  έως 596.7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , γεγονός αναμενόμενο, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος [Biederman et al., 2013; Tripathi et al., 2016]. Η υψηλότερη τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, εμφανίστηκε στο SS\_CNT1\_400 και ισούται με 596.7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ενώ στο RH\_CNT1\_600 εμφανίστηκε η χαμηλότερη όπου ισούται με 146.4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Σε αυτή την περίπτωση η

τροποποίηση έπαιξε σημαντικό ρόλο καθώς αύξησε κατά πολύ τις τιμές της αγωγιμότητας όσον αφορά στη λυματολάσπη.

- Όσον αφορά στην **ειδική επιφάνεια** και τη **φαινόμενη πυκνότητα** των βιοεξανθρακωμάτων, χαρακτηριστικά που συνδέονται άμεσα με την προσροφητική τους ικανότητα, τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού κυμάνθηκαν στο εύρος των  $33.9-261.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  και  $204-312\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , ενώ τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης στο εύρος των  $14.35-91.75\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  και  $406-751\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Χάρη σε αυτές τις τιμές, γίνεται αντιληπτή η υπεροχή των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού έναντι αυτών από λυματολάσπη όσον αφορά στην ειδική επιφάνεια και το αντίστροφο όσον αφορά στη φαινόμενη πυκνότητα. Ως προς την ειδική επιφάνεια παρατηρήθηκε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται σημαντικά οι τιμές της ειδικής επιφάνειας τόσο των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού, όσο και αυτών από λυματολάσπη, με υψηλότερες ακόμα και κατά τέσσερις φορές τιμές αυτές των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού. Όπως άλλωστε έχει διατυπωθεί και από τους [Tripathi et al., 2016], οι υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε μεγαλύτερο πορώδες και βελτιωμένη ειδική επιφάνεια του υλικού. Κύρια επιρροή της φαινόμενης πυκνότητας, αποτέλεσε η βιομάζα των βιοεξανθρακωμάτων, αφού στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλότερες τιμές, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50%, σε σχέση με αυτές των βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη. Η θερμοκρασία πυρόλυσης αποτέλεσε δευτερεύουσα επιρροή, καθώς παρατηρήθηκε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας σημειώθηκαν κατά κύριο λόγο χαμηλότερες τιμές φαινόμενης πυκνότητας, αλλά με ανεπαίσθητη διαφορά. Σύμφωνα με τους Jin et al., 2017, βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη παρουσίασαν κατά πολύ χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας  $0.7-8.5\text{m}^2/\text{g}$  για θερμοκρασίες  $400-600^\circ\text{C}$ .
- Άλλη μια παράμετρος που συμβάλλει στον χαρακτηρισμό των βιοεξανθρακωμάτων είναι **το ποσοστό της τέφρας**, δηλαδή το περιεχόμενο ποσοστό των ανόργανων στοιχείων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ 28.7-45.6% για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και μεταξύ των μεγαλύτερων ποσοστών 44.9-64.1% για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη. Το ακριβώς αντίθετο παρατηρήθηκε στις τιμές των **πτητικών στερεών** των βιοεξανθρακωμάτων, όπου τα ποσοστά κυμάνθηκαν μεταξύ των υψηλότερων ποσοστών 54.4-71.3 των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού και των χαμηλότερων ποσοστών 35.9-55.1 των βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη. Οι τιμές των ποσοστών αυτών των δύο παραμέτρων μπορούν να θεωρηθούν σωστές, καθώς σύμφωνα με την εξίσωση:  
**Πτητικά Στερεά (%) = 100 - Τέφρα (%)**, το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας, συνδέεται άμεσα με το ποσοστό των περιεχόμενων πτητικών στερεών.  
Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού της τέφρας και μείωση του ποσοστού των πτητικών και στις δύο βιομάζες. Τόσο η θερμοκρασία πυρόλυσης, όσο και η βιομάζα επηρέασαν το περιεχόμενο ποσοστό της τέφρας και των πτητικών στερεών, με τα βιοεξανθρακώματα των  $600^\circ\text{C}$  και των δύο βιομαζών, να φέρουν τις μεγαλύτερες τιμές τέφρας και τις χαμηλότερες τιμές πτητικών. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαδικασίας της ανθρακοποίησης που λαμβάνει χώρα, καθώς μειώνεται ο άνθρακας με την αύξηση της θερμοκρασίας και συνεπώς το βιοεξανθράκωμα υποβαθμίζεται φυσικοχημικά.  
Οι υψηλότερες τιμές του ποσοστού της τέφρας στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη, οφείλονται στο υψηλότερο ανόργανο φορτίο που περιέχεται στην λυματολάσπη, καθώς αποτελεί περιβαλλοντικό απόβλητο [Oh et al., 2016].
- Επιπροσθέτως, η **στοιχειακή ανάλυση** αποτελεί μια παράμετρο για τον χαρακτηρισμό των βιοεξανθρακωμάτων, όπου η στοιχειακή τους σύνθεση επηρεάστηκε από την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης αλλά και από τη βιομάζα.

Παρατηρήθηκε πως ο άνθρακας, όντας το στοιχείο του κύριου ενδιαφέροντος, κυμάνθηκε για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού από 38.1% έως 52.0% και για τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη από 22.9% έως 35.8%, με καλύτερο σε περιεχόμενο άνθρακα το RH\_CNT1\_600. Όσον αφορά στα πρώτα, στη θερμοκρασία των 600°C, ο περιεχόμενος άνθρακας αυξήθηκε, ενώ όσον αφορά στα δεύτερα, μειώθηκε. Το αυξημένο σε άνθρακα περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων φλοιών ρυζιού με την αύξηση της θερμοκρασίας, συνάδει με το ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης αναμένεται να παραχθούν βιοεξανθρακώματα με μεγαλύτερο περιεχόμενο σε άνθρακα, λόγω των καλύτερα δομημένων στρωμάτων άνθρακα που σχηματίζονται και της πιο αρωματικής φύσης που αποκτούν [Rajapaksha et al., 2016].

Είναι φανερό και η επιρροή της βιομάζας, καθώς παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού σε σχέση με αυτά από λυματολάσπη. Αυτό είναι λογικό, αφού οι φλοιοί ρυζιού είναι μία λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα που είναι πλούσια σε οργανικό και φτωχή σε ανόργανο φορτίο, εν αντιθέσει με την λυματολάσπη που είναι περιβαλλοντικό απόβλητο και συνεπώς είναι πλούσια σε ανόργανα στοιχεία. Έτσι δικαιολογούνται και οι τιμές των βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη, οι οποίες με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, μειώθηκαν. Ακόμη, σύμφωνα με τους ερευνητές Oh et al., 2016, το υψηλό περιεχόμενο της λυματολάσπης σε τέφρα που κυριαρχεί και επιβραδύνει τη διαδικασία της ανθρακοποίησης, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του περιεχομένου σε άνθρακα σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Επίσης, οι ανόργανες ενώσεις που εμπεριέχονται στη βιομάζα και ειδικότερα η παρουσία βαρέων μετάλλων, λειτουργούν παρεμποδιστικά στην ικανότητα αποθήκευσης του οργανικού άνθρακα στη δομή του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα ο άνθρακας να απελευθερώνεται σε αέρια μορφή.

Ακόμη, η τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα συνέβαλε στην αύξηση των τιμών των βιοεξανθρακωμάτων και των δύο βιομαζών.

Όσον αφορά στα υπόλοιπα στοιχεία, δηλαδή το υδρογόνο, το άζωτο και το θείο, παρατηρήθηκε πως εμφανίστηκαν σε πολύ μικρό ποσοστό στα δείγματα, εκτός από το θείο που δεν εμφανίστηκε καθόλου στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Πιο συγκεκριμένα, το υδρογόνο κυμάνθηκε μεταξύ 0.9%-1.9% στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού, ενώ στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη, μεταξύ 0.7%-2.1%. Το θείο εμφανίστηκε μόνο στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στο πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 0.8%-1.1%. Τέλος, το άζωτο μεταξύ 0.4%-0.5% στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και 2.5%-3.8% σε αυτά από λυματολάσπη, γεγονός που συνδέεται με το ότι η λυματολάσπη ως βιομάζα, έχει υψηλότερο περιεχόμενο σε άζωτο. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, λειτούργησε σε αυτά τα στοιχεία όπως έκανε και στον άνθρακα.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως οι διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα δεν διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο, καθώς σχεδόν σε όλες τις παραμέτρους υπήρχαν διαφορές, αλλά ήταν ανεπαίσθητες.

- Άλλη μία παράμετρος είναι η κατιοανταλλακτική ικανότητα, η οποία σχετίζεται με την παρουσία ισχυρών λειτουργικών ομάδων, όπως οι φαινολικές και οι καρβοξυλικές, στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Σύμφωνα με τους Kim et al., 2010, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τις τιμές της CEC. Αυτό επιβεβαιώνουν τα απλά βιοεξανθρακώματα, τόσο των φλοιών ρυζιού, όσο και της λυματολάσπης, αλλά το αντίθετο συμβαίνει με τα τροποποιημένα, τα οποία φαίνεται να αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας.
- Ένας ακόμη παράγοντας χαρακτηρισμού των βιοεξανθρακωμάτων είναι φυσικά ο **ολικός οργανικός άνθρακας**. Παρατηρείται πως οι τιμές για τους φλοιούς ρυζιού ήταν μεταξύ 46.3% και 59.9%, με μεγαλύτερη αυτή του RH\_CNT1\_600, ενώ στην λυματολάσπη οι τιμές κυμάνθηκαν από 27.7 έως 40.2, με μεγαλύτερη την τιμή του SS\_CNT1\_400. Είναι λογικό οι φλοιοί ρυζιού να έχουν τις μεγαλύτερες τιμές TOC καθώς πρόκειται για μία λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, πλούσια σε οργανικό

φορτίο, ενώ η λυματολάσπη, ως περιβαλλοντικό απόβλητο είναι πλούσια σε ανόργανο. Ακόμη, παρατηρείται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας στη βιομάζα από φλοιούς ρυζιού αυξάνεται ο ολικός οργανικός άνθρακας, όπως ήταν αναμενόμενο και στη βιομάζα από λυματολάσπη μειώνεται, όπως επίσης ήταν αναμενόμενο. Επίσης, η τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα βοήθησε στην περίπτωση της βιομάζας από φλοιούς ρυζιού, καθώς τα τροποποιημένα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σε σχέση με τα απλά βιοεξανθρακώματα.

Για το χαρακτηρισμό των βιοεξανθρακωμάτων εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που μελετήθηκαν και παρουσιάστηκαν στους παραπάνω [Πίνακες 4.1.](#) και [4.2.](#), έγινε προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων για τα βιοεξανθρακώματα και των δύο βιομαζών και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στους [Πίνακες 4.3.](#) και [4.4.](#).

**Πίνακας 4.3:** Συγκέντρωση (mg/Kg) μετάλλων προηγμένων και απλών βιοεξανθρακωμάτων φλοιών ρυζιού.

Στοιχείο	RH_400	RH_600	RH_CNT0.1_400	RH_CNT0.1_600	RH_CNT1_400	RH_CNT1_600
B	2.7±0.1	2.3±0.1	18.6±7.3	4.2±0.5	8.4±1.6	2.4±0.5
Na	82.0±31.0	60.0±5.0	560.1±395.3	1536.0±1846.9	222.2±28.7	227.0±53.7
Mg	470.0±5.0	277.0±20.0	866.0±16.1	453.7±74.2	772.8±113.8	729.3±40.5
Al	100.0±20.0	128.0±14.0	660744.0±566952.6	681048.0±641487.3	889704.0±827824.1	306396.0±16342.7
K	2074.0±83.0	2136.0±86.0	4028.5±274.9	3187.3±58.5	2638.7±88.5	2359.4±12.6
Ca	833.0±225.0	520.0±97.0	19602.0±1136.5	15347.6±2094.7	19176.6±222.8	18538.4±100.3
Cr	1.2±0.4	0.9±0.1	5.9±0.1	7.8±1.6	6.1±0.4	5.7±0.2
Mn	202.0±12.0	161.0±8.0	424±7.4	249.4±2.4	322.5±34.7	310.4±6.6
Fe	44.0±1.0	73.0±12.0	140479.4±30103.3	167480.7±56268.1	209217.6±9640.6	231690.4±21318.9
Co	<10.2	<10.2	2.2±0.1	4.2±0.1	16.6±1.3	87.9±5.9
Ni	0.6±0.2	2.1±0.5	<0.26	<0.26	<0.26	<0.26
Cu	4.5±0.0	4.6±0.2	6.4±2.8	26.1±29.4	6.4±1.6	5.7±0.4
Zn	31.0±8.0	24.0±2.0	134.9±125.4	45.8±17.7	42.6±0.1	35.5±0.6
As	0.2±0.0	0.1±0.0	<1.35	<0.7	<1.35	0.1±0.0
Se	<5.53	<5.53	<5.53	<5.53	<5.53	<5.53
Mo	0.2±0.0	0.3±0.0	10±7.7	3170.0±4480.4	4.7±0.1	140.4±147.6
Cd	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Hg	0.9±0.1	0.6±0.0	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Pb	0.6±0.3	0.6±0.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

BDL: Below Detection Limit

**Πίνακας 4.4:** Συγκέντρωση (mg/Kg) μετάλλων προηγμένων και απλών βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης.

Στοιχείο	SS_400	SS_600	SS_CNT0.1_400	SS_CNT0.1_600	SS_CNT1_400	SS_CNT1_600
B	8.8±0.0	8.2±0.9	21.9±0.1	22.6±0.3	20.7±0.4	20.3±0.2
Na	700±8	890±102	1992.4±79.3	2888.4±123.4	1813.4±72.9	2293.5±6.4
Mg	3838±7	4423±505	11406.4±534.0	14463.5±111.7	10171.7±87.1	12117.4±342.8
Al	7293±116	8074±844	21874320.0±1078309.6	29214000.0±351290.6	20417400.0±62621.4	24688800.0±79422.3
K	992±8	1181±128	3330.3±14.2	4744.6±109.0	3008.5±67.9	3942.5±42.7
Ca	51945±411	55461±6504	80850.4±4211.7	94921.7±1114.2	75965.7±289.7	83663.1±2640.7
Cr	237±5	191±19	556.0±19.9	623.7±11.1	537.2±4.1	545.5±16.5
Mn	102±1	107±11	277.1±20.7	342.8±5.3	256.0±3.1	296.4±4.1
Fe	2862± 82	3027 ±175	14188391.2±674669.2	17556893.0±455487.3	13268167.9±126714.5	14969370.3±440076.1
Co	0.4± 0.0	0.4 ±0.2	6.6±1.3	15.5±2.8	12.6±0.1	65.7±2.5
Ni	34± 1	28± 4	82.3±1.6	88.6±1.6	75.4±0.1	78.6±2.3
Cu	225± 2	205 ±17	1039.8±86.8	1170.6±16.3	1047.5±9.0	1033.2±24.9
Zn	705± 2	688 ±63	2209.9±293.3	2421.3±14.0	1964.7±17.3	2131.9±43.3



As	1.9±0.0	1.7±0.1	<1.35	<1.35	<1.35	<1.35
Se	0.3±0.0	0.1±0.0	5.2±0.4	7.0±0.0	5.3±0.0	6.1±0.1
Mo	4.9±0.0	4.7±0.5	19.7±1.5	12.3±0.7	19.3±2.3	13.0±0.4
Cd	0.9±0.0	0.9±0.1	<0.10	<0.1	<0.1	<0.1
Hg	0.5±0.0	0.7±0.1	<0.10	<0.1	<0.0	<0.1
Pb	148±1	148±17±	316.9±39.1	356.3±4.5	286.1±1.4	302.4±8.5

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού έχουν πολύ χαμηλότερο περιεχόμενο σε μέταλλα από ότι τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης. Είναι λογικό οι φλοιοί ρυζιού να μην περιέχουν μέταλλα στη δομή τους, καθώς πρόκειται για μια λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, φτωχή σε ανόργανα στοιχεία, δηλαδή μέταλλα. Επίσης, καθώς η λυματολάσπη αποτελεί περιβαλλοντικό απόβλητο, περιέχει ποσότητες ανόργανων στοιχείων γεγονός που επαληθεύει το συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Όσον αφορά στους φλοιούς ρυζιού, τα επικρατέστερα μέταλλα ήταν το K και το Ca που κυμάνθηκαν από 2074.0-4028.5mg/Kg και από 520.0-19602.0mg/Kg αντίστοιχα. Ενώ στη λυματολάσπη το Na, το Mg, το Al, το Ca, ο Fe, ο Cu και ο Zn. Τα υπόλοιπα μέταλλα βρέθηκαν σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Η τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα και η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης φαίνεται να αύξησαν το περιεχόμενο σε μέταλλα των βιοεξανθρακωμάτων και των δύο βιομαζών.

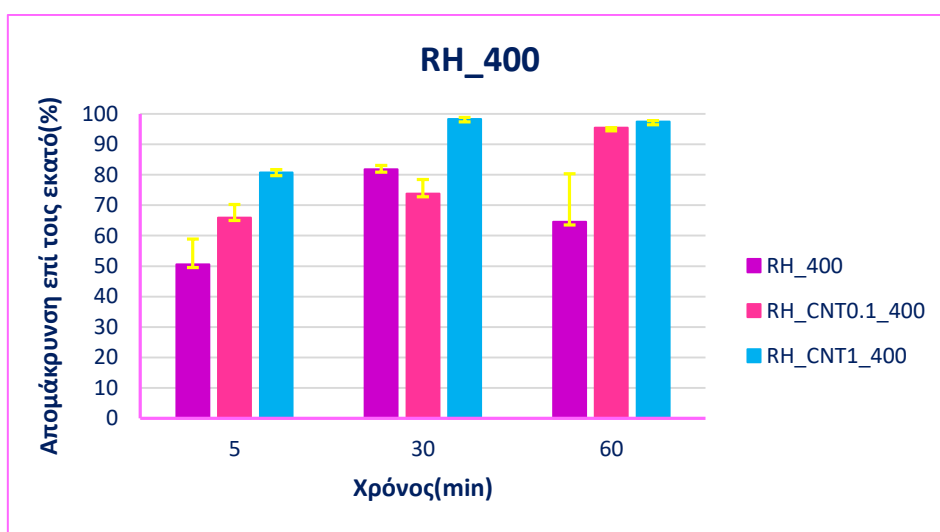
Συγκρίνοντας τις τιμές των παραμέτρων των βιοεξανθρακωμάτων φλοιών ρυζιού με τις αντίστοιχες τιμές των βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης, παρατηρείται πως τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού παρουσιάζουν καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες και για τις δύο θερμοκρασίες. Παρουσιάζουν ακόμη καλύτερες τιμές όσον αφορά στην ειδική επιφάνεια, καθώς και στη στοιχειακή ανάλυση, με καλύτερο το βιοεξανθράκωμα RH\_CNT1\_600.



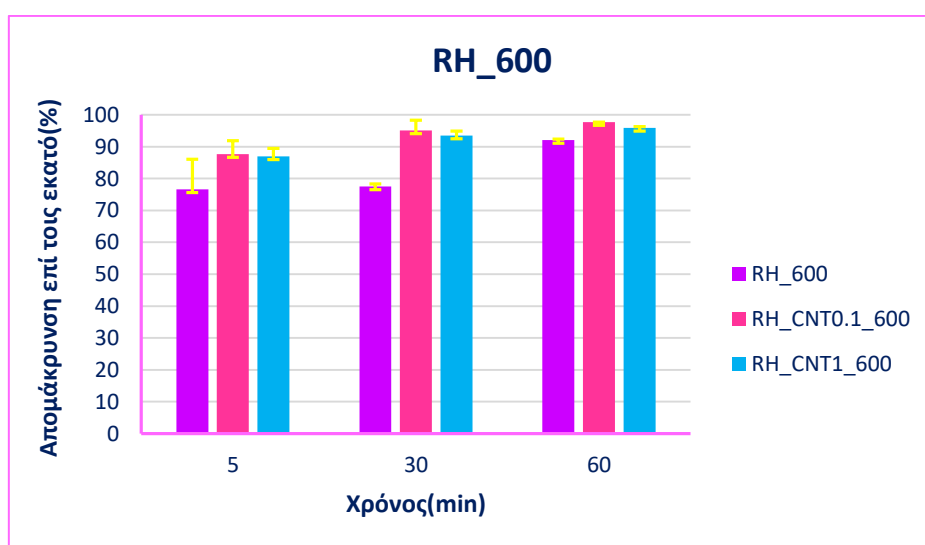
## 4.2. Κινητική Προσρόφησης

### 4.2.1. Αποτελέσματα και σχολιασμός κινητικών πειραμάτων προσρόφησης

Στα [Σχήματα 4.1.](#) έως [4.4.](#) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από το υδατικό διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης  $t$  (min), για την εκάστοτε βιομάζα, φλοιοί ρυζιού ή λυματολάσπη, στην εκάστοτε θερμοκρασία, 400°C ή 600°C.



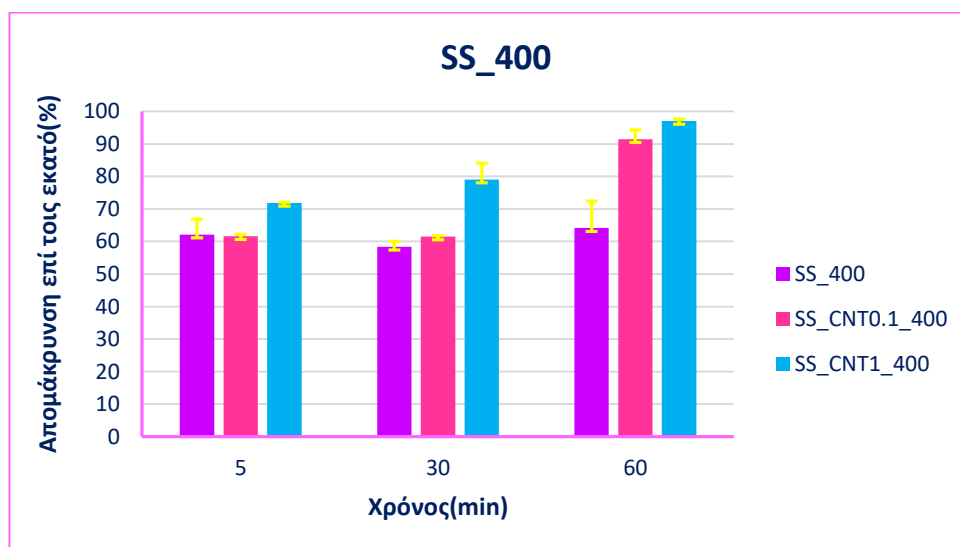
**Σχήμα 4.1.:** Απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους 400°C.



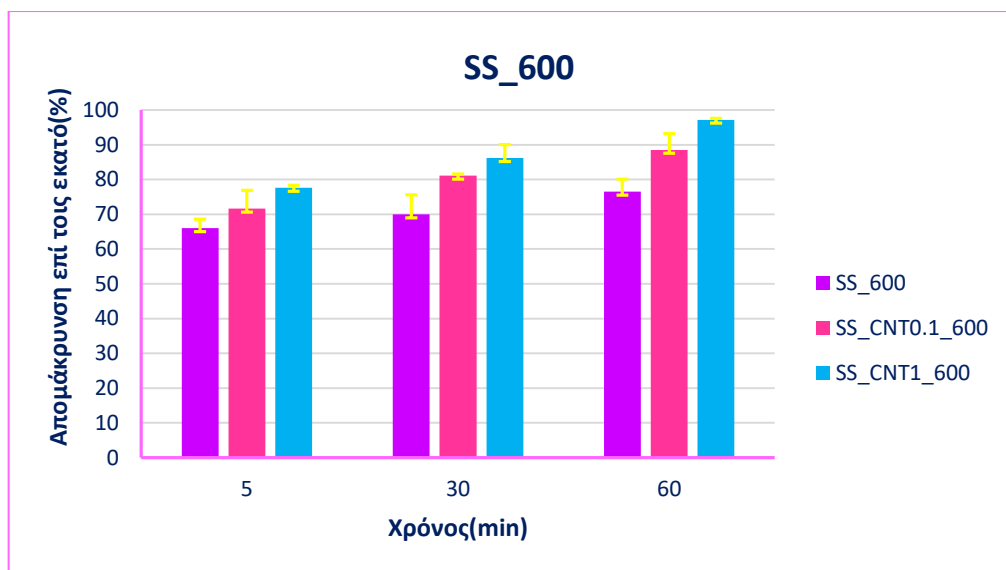
**Σχήμα 4.2.:** Απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους 600°C.

Όπως φαίνεται στο [Σχήμα 4.1](#), για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού των 400 °C, η απομάκρυνση στα απλά βιοεξανθρακώματα κυμαίνεται από 51% στα 5 λεπτά σε 81% στα 60 λεπτά, σε αυτά με τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα, συγκέντρωσης 0.1%, από 66% στα 5 λεπτά σε 95% στα 60 λεπτά και σε αυτά με τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα, συγκέντρωσης 1%, από 81% στα 5 λεπτά σε 98% στα 30 λεπτά. Σύμφωνα με το [Σχήμα 4.2](#), τα βιοεξανθρακώματα των 600 °C, η απομάκρυνση ακόμα και στο απλό βιοεξανθράκωμα ξεπερνά το 75% από τα πρώτα 5 λεπτά, ενώ στα τροποποιημένα το 85%. Η απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  στα απλά είναι 77% στα πρώτα 5 λεπτά και 92% στα 60 λεπτά, στα τροποποιημένα συγκέντρωσης 0.1%, είναι 88% στα 5 λεπτά και φτάνει το 98% στα 60 λεπτά και τέλος στα τροποποιημένα συγκέντρωσης 1%, είναι 87% στα 5 λεπτά και 96% στα 60 λεπτά.

Όπως είναι προφανές από τα παραπάνω, οι απομακρύνσεις είναι πολύ μεγάλες, ακόμα και όσον αφορά στα απλά βιοεξανθρακώματα, πράγμα που σημαίνει πως ακόμα και τα απλά είναι πολύ αποδοτικά. Η τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα βοήθησε την ακόμα καλύτερη απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου αυξάνοντας τα ποσοστά σε όλους τους χρόνους επαφής. Η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα παίζει ρόλο για τα βιοεξανθρακώματα των 400°C, καθώς με την αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνεται η απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$ , ενώ για τα αντίστοιχα των 600°C όχι τόσο. Φυσικά, όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής τόσο αυξάνεται και η απομάκρυνση. Έχοντας φτάσει όμως σε ικανοποιητικές απομακρύνσεις από τα 30 λεπτά τόσο τα απλά, όσο και τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα και συνεπώς έχοντας επέλθει σε ισορροπία, δεν υπήρχε λόγος να υπάρξουν μεγαλύτεροι χρόνοι επαφής. Η προσρόφηση του νικελίου στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού είναι γενικώς μεγαλύτερη σε αυτά των 600°C από ότι είναι σε αυτά των 400°C, με καλύτερο όμως ως προς τις συνολικές του απομακρύνσεις, το RH\_CNT0.1\_600, με 97.65% σε 60 λεπτά χρόνο επαφής.



**Σχήμα 4.3.:** Απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στους 400°C.



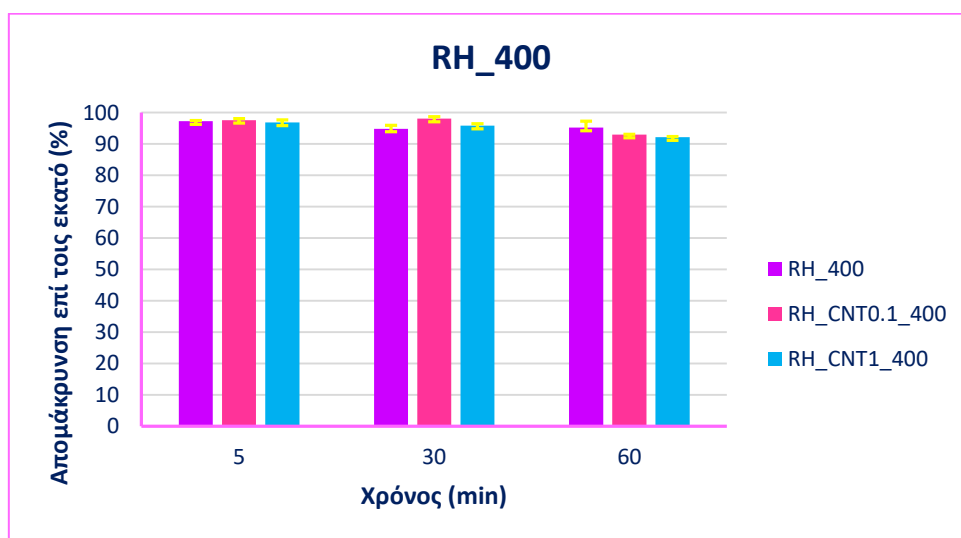
**Σχήμα 4.4.:** Απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στους  $600^\circ\text{C}$ .

Από το [Σχήμα 4.3](#), παρατηρείται ότι στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη των  $400^\circ\text{C}$ , η απομάκρυνση στα απλά βιοεξανθρακώματα κυμαίνεται από 62% στα 5 λεπτά σε 64% στα 60 λεπτά, στα τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα συγκέντρωσης 0.1%, από 62% στα 5 λεπτά σε 91% στα 60 λεπτά και στα τροποποιημένα συγκέντρωσης 1%, από 72% στα 5 λεπτά σε 97% στα 60 λεπτά. Στο [Σχήμα 4.4](#), φαίνεται ότι σε αυτά των  $600^\circ\text{C}$ , πάλι παρουσιάζονται σημαντικές απομακρύνσεις. Στα απλά κυμαίνονται από 66% στα 5 λεπτά έως 77% στα 60 λεπτά, στα τροποποιημένα συγκέντρωσης 0.1% από 72% στα 5 λεπτά έως 89% στα 60 λεπτά και τέλος στα τροποποιημένα συγκέντρωσης 1%, από 78% στα 5 λεπτά έως και 97% στα 60 λεπτά. Παρατηρείται λοιπόν πως και όσον αφορά στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη η απομάκρυνση νικελίου είναι πολύ σημαντική και πως η τροποποίηση αύξησε την απομάκρυνση έως και κατά 33%. Οι απομακρύνσεις των βιοεξανθρακωμάτων με συγκέντρωση 1% ήταν καλύτερη από τα αντίστοιχα με συγκέντρωση 0.1% και στις δύο θερμοκρασίες, ενώ στα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού ήταν καλύτερη κυρίως όσον αφορά στους  $400^\circ\text{C}$ . Όπως και προηγουμένως, η απομάκρυνση του νικελίου αυξανόταν με τον χρόνο επαφής, φτάνοντας σε ικανοποιητικές απομακρύνσεις στα 60 λεπτά. Η καλύτερη απομάκρυνση στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη παρατηρήθηκε σε αυτά των  $600^\circ\text{C}$ , με καλύτερο το SS\_CNT1\_600 της μίας ώρας.

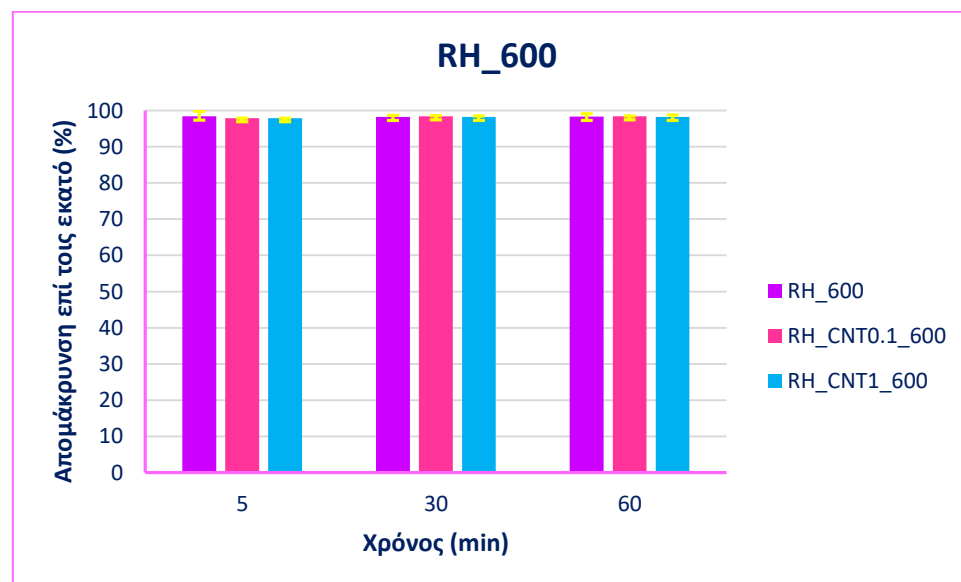
Συμπερασματικά για όλα τα βιοεξανθρακώματα ως προς την απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$ , μπορεί να σημειωθεί πως οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις παρατηρήθηκαν στις βιομάζες από φλοιούς ρυζιού, χωρίς φυσικά να αδικηθούν οι βιομάζες από λυματολάσπη που επίσης σημείωσαν πολύ σημαντικές απομακρύνσεις νικελίου, ιδιαίτερα μετά την τροποποίηση. Η τροποποίηση και των δύο συγκεντρώσεων αύξησε την απομάκρυνση έως και κατά 34%, κάνοντας τα RH\_CNT1\_400 και RH\_CNT0.1\_600 να φτάσουν ακόμα και το 98%, αλλά και το RH\_400 που βρίσκονταν στο 51% πριν την τροποποίηση να ανέλθει στο 81% με τροποποίηση 1%. Από τις λυματολάσπες, τα SS\_CNT1\_400 και SS\_CNT1\_600 έφτασαν το 97% στα 60 λεπτά. Σύμφωνα με την Μπουλούγαρη, 2020, η οποία χρησιμοποίησε και αυτή ως βιομάζες φλοιούς ρυζιού και λυματολάσπη για απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  και  $\text{As}^{5+}$  και ως τροποποίηση το  $\text{KMnO}_4$ , συμπέρανε πως τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού είναι πιο αποδοτικά από ότι αυτά από λυματολάσπη ως προς την απομάκρυνση του  $\text{Ni}^{2+}$ . Ακόμη, οι ερευνητές Fonseca Santos et al., 2019, κατέληξαν σε παρόμοια αποτελέσματα για την απομάκρυνση  $\text{Ni}^{2+}$  από χημικά τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, με αλκαλική και όξινη υδρόλυση. Ως βιομάζες χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις λιγνοκυτταρινούχες βιομάζες, μπανανόφλουδα, φλοιός ευκάλυπτου, αραβόσιτος και φύλλο αραβόσιτου. Η αλκαλική τροποποίηση αύξησε την

προσροφητική ικανότητα ως προς το  $\text{Ni}^{2+}$  και το  $\text{Pb}^{2+}$  των βιοεξανθρακωμάτων, εξαιτίας της αύξησης των βασικών ενεργών ομάδων στην επιφάνειά τους, ενώ η όξινη τροποποίηση μείωσε την ιοντική προσροφητική τους ικανότητα.

Στα [Σχήματα 4.5.](#) έως [4.8.](#) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης  $\text{Pb}^{2+}$  από το υδατικό διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης  $t(\text{min})$ , για την εκάστοτε βιομάζα, φλοιό ρυζιού ή λυματολάσπη, στην εκάστοτε θερμοκρασία, 400°C ή 600°C.



**Σχήμα 4.5.:** Απομάκρυνση  $\text{Pb}^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους 400°C.



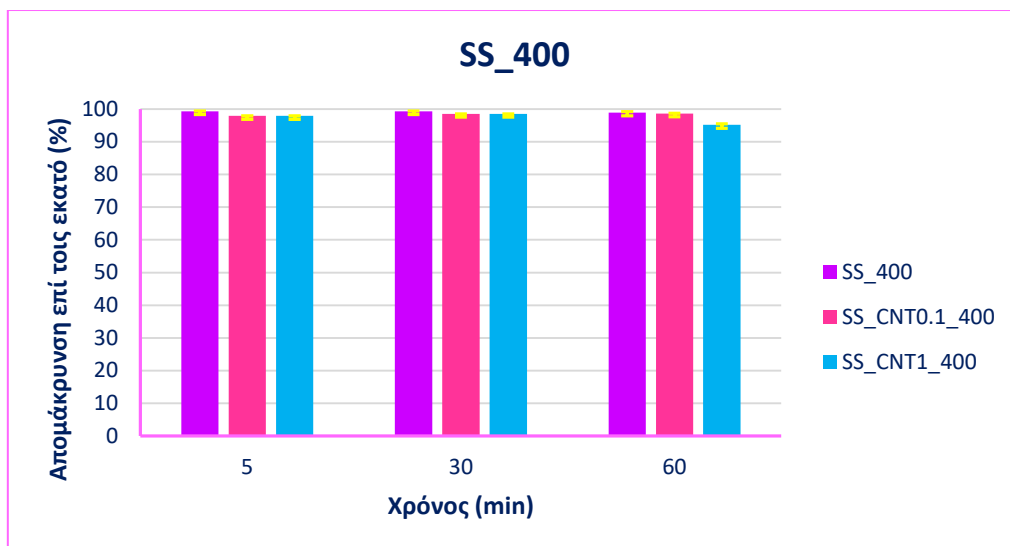
**Σχήμα 4.6.:** Απομάκρυνση  $\text{Pb}^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους 600°C.

Από το [Σχήμα 4.6.](#) όσον αφορά στην απομάκρυνση του  $\text{Pb}^{2+}$  από τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού των 400 °C, διαπιστώνεται πως οι τιμές στα απλά είναι μεταξύ στο 97% από τα πρώτα 5 λεπτά, στα

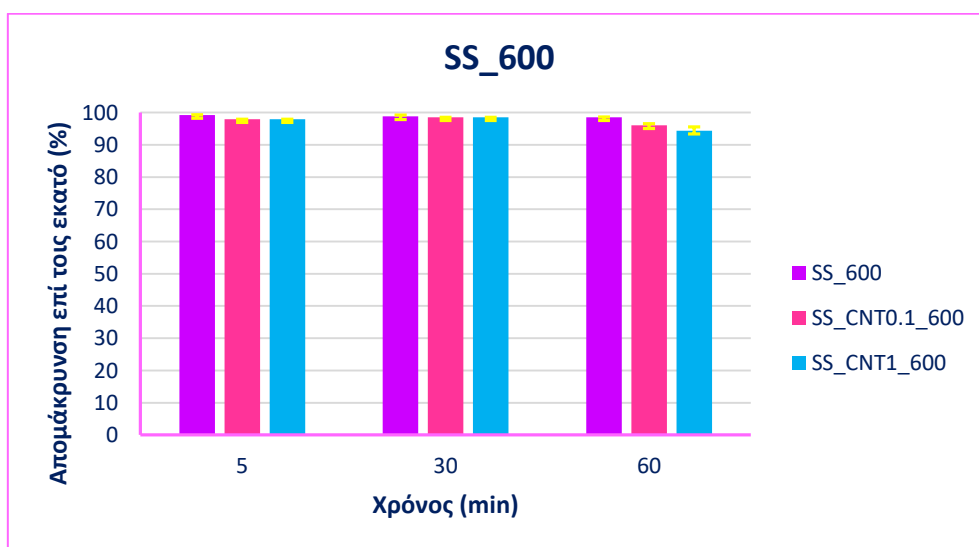
τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα, συγκέντρωσης 0.1%, στο 98% στα 5 λεπτά και σε αυτά με συγκέντρωση 1%, στο 97% στα 5 λεπτά.

Όσον αφορά στα αντίστοιχα των 600°C, στο Σχήμα 4.10. φαίνεται οι απομακρύνσεις να είναι στο 98% για όλους του χρόνους και για όλα τα βιοεξανθρακώματα, απλά και τροποποιημένα.

Όπως είναι προφανές, στην περίπτωση του μολύβδου για τους φλοιούς ρυζιού, γίνεται λόγος για τεράστιες απομακρύνσεις, ακόμα και από τα απλά βιοεξανθρακώματα από τα 5 πρώτα λεπτά.



**Σχήμα 4.7.:** Απομάκρυνση  $Pb^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στους 400°C.



**Σχήμα 4.8.:** Απομάκρυνση  $Pb^{2+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στους 600°C.

Στο [Σχήμα 4.7.](#) παρατηρείται πως στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη των 400°C, οι απομακρύνσεις σε όλους τους χρόνους επαφής των απλών είναι στο 99%, στο 98% στα 5 λεπτά και στο 99% στα 60 λεπτά για τα τροποποιημένα συγκέντρωσης 0.1% και στο 98% στα 5 λεπτά για τα τροποποιημένα συγκέντρωσης 1%.

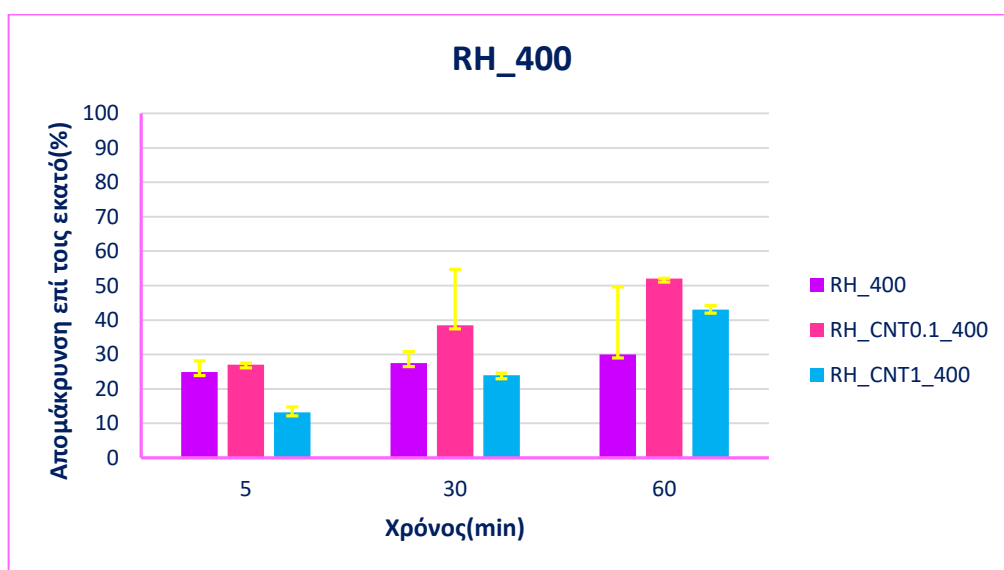
Από το [Σχήμα 4.8](#), όσον αφορά στα αντίστοιχα των 600°C, διαπιστώνεται ότι τα απλά βρίσκονται πάλι στο 99%, τα τροποποιημένα συγκέντρωσης 0.1%, στο 98% στα 5 λεπτά και στο 99% στα 30 λεπτά και τα τροποποιημένα συγκέντρωσης 1%, επίσης στο 98% στα 5 λεπτά και στο 99% στα 30 λεπτά.

Στα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη και των δύο θερμοκρασιών, παρατηρείται πως τα απλά απέχουν μόλις 1% από την απόλυτη απομάκρυνση, ενώ τα τροποποιημένα απέχουν 2-6%. Φυσικά και σε αυτά μιλάμε για τεράστιες απομακρύνσεις. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στο νικέλιο δεν υπήρχαν τόσο μεγάλες απομακρύνσεις από τα 5 λεπτά.

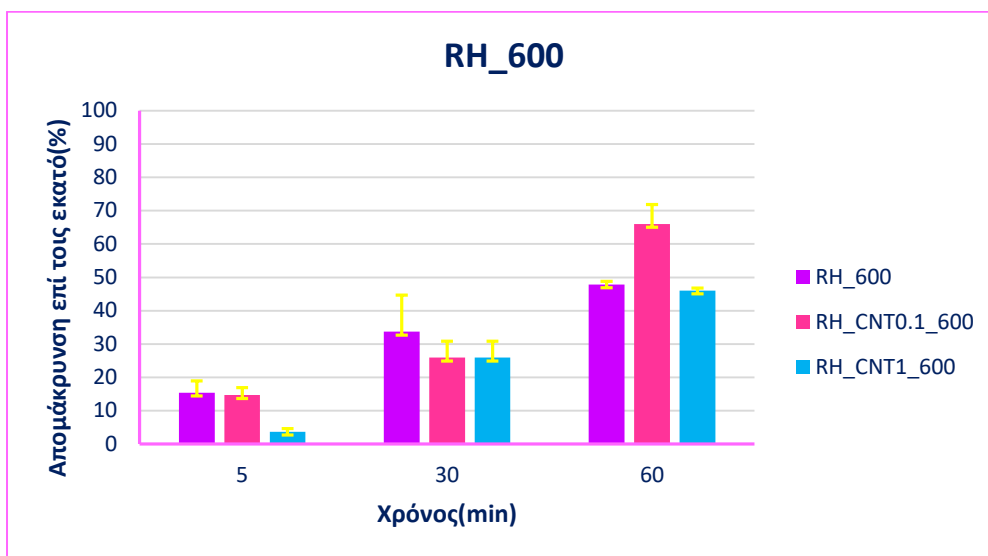
Συμπερασματικά, για όλα τα βιοεξανθρακώματα ως προς την απομάκρυνση του  $Pb^{2+}$ , οι απομακρύνσεις προσεγγίζουν το 100% ακόμα και στα απλά βιοεξανθρακώματα. Αυτό συμβαίνει πιθανώς και λόγω των πολύ καλών βιοεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν, αλλά και λόγω της ελαφριάς φύσης του μολύβδου σε σχέση με το νικέλιο, με αποτέλεσμα να προσροφάται γρήγορα και αποτελεσματικά. Η τροποποίηση στο συγκεκριμένο μέταλλο δεν αύξησε περαιτέρω την απομάκρυνση, καθώς ήδη χωρίς την τροποποίηση γίνεται λόγος σχεδόν για απόλυτη απομάκρυνση. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη έχουν απομακρύνσεις ίσες με 99% και συνεπώς μπορούν να θεωρηθούν καλύτερα από τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Βέλτιστα τα SS\_400 με 99% απομάκρυνση σε όλους τους χρόνους επαφής. Σε κάποια βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης και συγκεκριμένα σε όλους τους χρόνους των απλών, στα τροποποιημένα συγκέντρωσης 0.1% στα 60 λεπτά και στα αντίστοιχα συγκέντρωσης 1% φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μία μικρή μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης. Σύμφωνα με αυτό το αποτέλεσμα είναι οι Ding et al., 2014, που μελέτησαν βιοεξανθρακώματα από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου και παρατήρησαν πως η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούσε σε μείωση της προσροφητικής τους ικανότητας. Τέλος, όπως έχει ερευνηθεί και στη διεθνή βιβλιογραφία από τους Zing et al., 2015, ο  $Pb^{2+}$  απομακρύνθηκε πολύ γρήγορα και αποτελεσματικά σε μεγάλο βαθμό από τροποποιημένα με NaOH βιοεξανθρακώματα αγριοκαρυδιάς.

Παρατηρείται πως ο  $Pb^{2+}$  απομακρύνεται γρηγορότερα από το  $Ni^{2+}$ , αφού από τα 5 πρώτα λεπτά έχουμε απομακρύνσεις μεγαλύτερες του 95%.

Στα [Σχήματα 4.9](#), έως [4.12](#), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από το υδατικό διάλυμα, συναρτήσε του χρόνου ανάδευσης  $t(\text{min})$ , για την εκάστοτε βιομάζα, φλοιοί ρυζιού ή λυματολάσπη, στην εκάστοτε θερμοκρασία, 400°C ή 600°C.



**Σχήμα 4.9.:** Απομάκρυνση  $As^{5+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους 400°C.



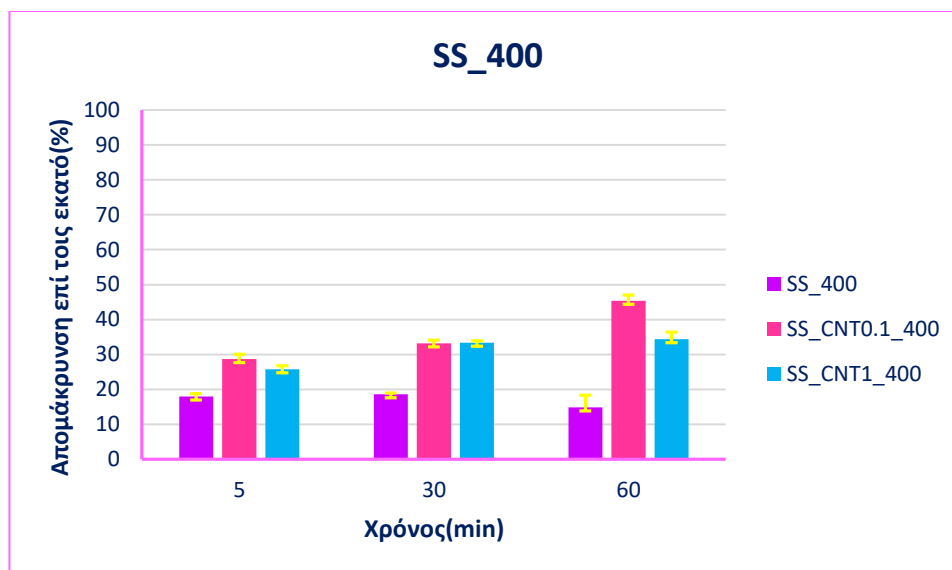
**Σχήμα 4.10.:** Απομάκρυνση  $As^{5+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους  $600^{\circ}C$ .

Από το [Σχήμα 4.9.](#) που αφορά στην προσρόφηση του  $As^{5+}$ , παρατηρείται ότι στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στους  $400^{\circ}C$ , οι απομακρύνσεις για τα απλά είναι στο 25% στα 5 λεπτά στο 30% στα 60 λεπτά, για τα τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα, συγκέντρωσης 0.1%, στο 29% στα 5 λεπτά και στο 52% στα 60 λεπτά και για αυτά με συγκέντρωση 1%, στο 13% στα 5 λεπτά και ανέρχεται στο 43% στα 60 λεπτά.

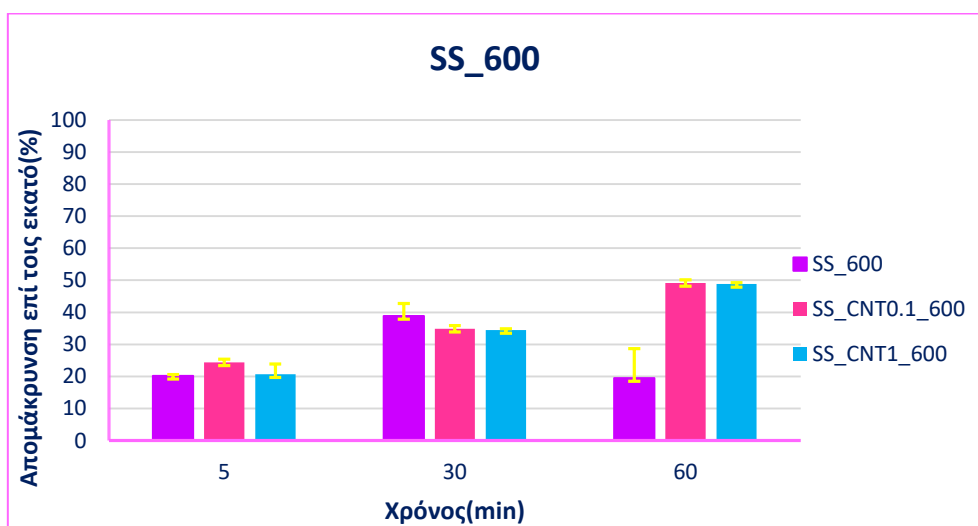
Στο [Σχήμα 4.10.](#) παρατηρώντας τις απομακρύνσεις των  $600^{\circ}C$ , φαίνεται να κυμαίνονται από 15% στα 5 λεπτά σε 48% στα 60 λεπτά για τα απλά, από 15% στα 5 λεπτά σε 66% στα 60 λεπτά για αυτά με την τροποποίηση, συγκέντρωσης 0.1% και από 4% σε 46% για αυτά με συγκέντρωση 1%.

Όπως είναι φυσικό και αυτές οι απομακρύνσεις αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου επαφής. Παρατηρείται πως οι απομακρύνσεις του αρσενικού και στις δύο θερμοκρασίες είναι σχετικά χαμηλές για τα απλά βιοεξανθρακώματα, ενώ αυξάνονται σε μικρό ποσοστό με την προσθήκη των νανοσωλήνων. Από τα 5 στα 60 λεπτά αυξάνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης, με τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα να έχουν αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά από τα απλά και την τροποποίηση των 0.1% να δίνει μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης. Από τα βιοεξανθρακώματα αυτών των δύο θερμοκρασιών, καλύτερες συνολικά απομακρύνσεις έχουν τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού των  $600^{\circ}C$ , με καλύτερο ως προς τις συνολικές του απομακρύνσεις το RH\_CNT0.1\_600, με απομάκρυνση 66% στη μία ώρα.





**Σχήμα 4.11.:** Απομάκρυνση  $As^{5+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στους 400°C.



**Σχήμα 4.12.:** Απομάκρυνση  $As^{5+}$  από απλά και τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη στους 600°C.

Από το [Σχήμα 4.11.](#) σχετικά με τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη των 400°C, φαίνεται πως οι απομακρύνσεις για τα απλά είναι στο 18% στα 5 λεπτά και στο 15% στα 60 λεπτά, για τα τροποποιημένα με νανοσωλήνες άνθρακα, συγκέντρωσης 0.1%, στο 29% στα 5 λεπτά και στο 45% στα 60 λεπτά και για αυτά με συγκέντρωση 1%, στο 26% στα 5 λεπτά στο 34% στα 60 λεπτά.

Σύμφωνα με το [Σχήμα 4.12.](#) αυτές των 600°C, κυμαίνονται από 20% στα 5 λεπτά, σε 39% στα 30 λεπτά και πάλι στο 20% στα 60 λεπτά για τα απλά, από 24% στα 5 λεπτά σε 49% στα 60 λεπτά για τα τροποποιημένα συγκέντρωσης 0.1% και από 21% στα 5 λεπτά σε 49% στα 60 λεπτά για τα τροποποιημένα συγκέντρωσης 1%.

Και στις δύο θερμοκρασίες οι απομακρύνσεις στα απλά είναι κοντά στο 20% και με την τροποποίηση αυξάνονται έως και περίπου το 50%, κυρίως όσον αφορά στη λυματολάσπη των 600°C, παρουσιάζοντας τελικά καλύτερες απομακρύνσεις από τη λυματολάσπη των 400°C. Εδώ η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την τροποποίηση δεν φαίνεται να έπαιξε ρόλο. Το καλύτερο σε απομακρύνσεις

βιοεξανθράκωμα αυτών των δύο θερμοκρασιών είναι το SS\_CNT0.1\_600 με απομάκρυνση 49.18% στη μία ώρα.

Συμπερασματικά, για όλα τα βιοεξανθράκωματα ως προς την απομάκρυνση του  $As^{5+}$ , τα βιοεξανθράκωματα με τις καλύτερες απομακρύνσεις συνολικά είναι αυτά από φλοιούς ρυζιού, καθώς ακόμα και στα απλά η απομάκρυνση είναι μεταξύ 30-50%, ενώ σε αυτά της λυματολάσπης είναι μεταξύ 15-20%. Γενικότερα σημειώθηκαν μικρές απομακρύνσεις. Η τροποποίηση από τη μία πλευρά βοήθησε, αλλά από την άλλη τα ποσοστά των απομακρύνσεων παρέμειναν χαμηλά. Στη μία ώρα οι φλοιοί ρυζιού έχουν καλύτερες απομακρύνσεις από τη λυματολάσπη σε όλα τα biochar και των δύο θερμοκρασιών, με καλύτερη απομάκρυνση αυτή του RH\_CNT0.1\_600 στο 66%. Παρατηρείται πως η τροποποίηση βοήθησε για άλλη μία φορά και στα βιοεξανθράκωματα από φλοιούς ρυζιού, αλλά κυρίως στη λυματολάσπη, αφού οδήγησε σε αύξηση κατά 30%. Οι δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις της τροποποίησης δε φαίνεται να έφεραν σημαντικές αλλαγές στην απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου. Ακόμη, σύμφωνα με την Μπουλούγαρη, 2020, που εξέτασε την προσρόφηση  $Ni^{2+}$  και  $As^{5+}$  σε βιοεξανθράκωματα από φλοιούς ρυζιού και λυματολάσπης, αλλά με χρήση του  $KMnO_4$  για την τροποποίηση, και εκεί παρατηρήθηκαν χαμηλές απομακρύνσεις και από τις δύο βιομάζες, με επίσης καλύτερη αυτή των φλοιών ρυζιού. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν από τους Zhang et al., 2012 σε βιοεξανθράκωματα με μαγνητική τροποποίηση.

Η τόσο καλή απομάκρυνση του  $Pb^{2+}$  αλλά και του  $Ni^{2+}$  μπορεί να εξηγηθεί και από το γεγονός ότι το pH της προσρόφησης είναι μεγαλύτερο από το  $pH_{pzc}$ . Αυτό σημαίνει πως τα βιοεξανθράκωματα φορτίζονται αρνητικά άρα προσροφούν περισσότερο τα κατιόντα και συνεπώς για αυτό τα βιοεξανθράκωματα προσροφούν καλύτερα το  $Ni^{2+}$  και τον  $Pb^{2+}$  που είναι κατιοντικά, από ότι προσροφούν το αρσενικό το οποίο στο διάλυμα είναι με τη μορφή αρσενικικών ιόντων  $HASO_4^{2-}$  που είναι ανιονικά και προκύπτουν από τη διάλυση του άλατος  $Na_2HASO_4$ .

Στον παρακάτω [Πίνακα 4.3.](#) παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις  $Ni^{2+}$ ,  $As^{5+}$  και  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με τη χρήση απλών και τροποποιημένων με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθράκωμάτων 2 βιομαζών.

[Πίνακας 4.3.:](#) Απομάκρυνση  $Ni^{2+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Pb^{2+}$  με τη χρήση απλών και τροποποιημένων με νανοσωλήνες άνθρακα βιοεξανθράκωμάτων 2 βιομαζών από υδατικό διάλυμα.

Προσροφητής	Απομάκρυνση $Ni^{2+}$ (%)	Απομάκρυνση $As^{5+}$ (%)	Απομάκρυνση $Pb^{2+}$ (%)
RH_400	82	30	95
RH_600	92	48	98
RH_CNT0.1_400	95	52	93
RH_CNT1_400	97	43	92
RH_CNT0.1_600	98	66	98
RH_CNT1_600	96	46	98
SS_400	64	15	99
SS_600	77	20	99
SS_CNT0.1_400	91	45	99
SS_CNT1_400	97	34	95
SS_CNT0.1_600	89	49	96
SS_CNT1_600	97	49	94

Από τον [Πίνακα 4.3.](#) παρατηρείται πως οι απομακρύνσεις του  $Ni^{2+}$  και του  $As^{5+}$  στις βιομάζες από φλοιούς ρυζιού είναι μεγαλύτερες από αυτές των βιομαζών λυματολάσπης. Οι απομακρύνσεις του  $Pb^{2+}$  είναι ελάχιστα μεγαλύτερες στις βιομάζες από λυματολάσπη. Βέβαια, λόγω της μικρής διαφοράς τους και λόγω

του ότι και στις δύο βιομάζες οι απομακρύνσεις κοντεύουν το 100% μπορούμε να θεωρήσουμε πως οι καλύτερες απομακρύνσεις συνολικά σημειώθηκαν από τις βιομάζες φλοιών ρυζιού. Αυτό είναι αρκετά λογικό, καθώς οι φλοιοί ρυζιού είναι μία λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, πλούσια σε οργανικό φορτίο και φτωχή σε ανόργανο, δηλαδή σε μέταλλα. Από την άλλη, η λυματολάσπη αποτελεί περιβαλλοντικό απόβλητο που σημαίνει πως είναι επιβαρυνμένη και με άλλα στοιχεία. Άλλωστε, όπως έχει αποδειχθεί και από τους Shimabuku et al., 2016, η λυματολάσπη είναι πολύ αποτελεσματική όσον αφορά στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων και όχι τόσο ανόργανων, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα.

Επίσης και στις δύο βιομάζες υπήρχαν δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης και δύο συγκεντρώσεις. Παρατηρείται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε και η απομάκρυνση, ενώ η αλλαγή στη συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα κατά την τροποποίηση δεν φαίνεται να έπαιξε σημαντικό ρόλο. Φυσικά, καθοριστική ήταν η τροποποίηση με νανοσωλήνες άνθρακα που αύξησε την απομάκρυνση των μετάλλων, ειδικά για το As, παρόλο που ακόμα και τα απλά βιοεξανθρακώματα σημείωσαν σημαντικές απομακρύνσεις στο  $Ni^{2+}$  και στο  $Pb^{2+}$ . Θεωρώντας λοιπόν καλύτερα ως προς την απομάκρυνση τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού, αυτά που ξεχωρίζουν είναι το RH\_CNT0.1\_600 για το  $Ni^{2+}$ , το RH\_CNT0.1\_600 για το  $As^{5+}$  και το RH\_CNT0.1\_600 για το  $Pb^{2+}$ . Επομένως, καλύτερο βιοεξανθράκωμα ως προς την προσροφητική ικανότητα και των τριών μετάλλων του διαλύματος μπορεί να θεωρηθεί το RH\_CNT0.1\_600.

#### 4.2.2. Αποτελέσματα πειραμάτων έκπλυσης

Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν ούτως ώστε να διαπιστωθεί εάν γίνεται έκπλυση στο υδατικό διάλυμα των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα βιοεξανθρακώματα. Παρατηρήθηκε πως όλες οι μετρήσεις ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης των μετάλλων και συνεπώς δεν υπάρχει μετρήσιμη έκπλυση.

#### 4.3. Προσομοίωση Κινητικών Μοντέλων

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών αποτελεσμάτων σε δύο κινητικά μοντέλα προσρόφησης για το κάθε μέταλλο. Χρησιμοποιήθηκαν το κινητικό μοντέλο ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης και το κινητικό μοντέλο ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης, ούτως ώστε να διαπιστωθεί αυτό που προσομοιώνει καλύτερα τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής προσρόφησης.

Στους Πίνακες 4.4.-4.9. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε ένα βιοεξανθράκωμα σε κάθε μοντέλο και για τα τρία μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν.

**Πίνακας 4.4.:** Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης για απομάκρυνση  $Ni^{2+}$ .

Sample	$q_e$ (mg/g <sup>-1</sup> )	$k_{p1}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
RH_400	67.65	0.14	0.9947
RH_600	67.23	0.29	0.9934
RH_CNT0.1_400	62.20	0.20	0.9472
RH_CNT1_400	65.76	0.33	0.9940
RH_CNT0.1_600	66.04	0.30	0.9820
RH_CNT1_600	67.96	1.59	0.9804
SS_400	67.22	0.22	0.9995
SS_600	67.22	0.22	0.9995
SS_CNT0.1_400	58.85	0.23	0.9137
SS_CNT1_400	63.65	0.33	0.9795
SS_CNT0.1_600	63.43	0.31	0.9725

SS\_CNT1\_600

64.22

0.33

0.9807

**Πίνακας 4.5.:** Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης για απομάκρυνση Ni<sup>2+</sup>.

Sample	$q_e$ (mg/g <sup>-1</sup> )	$k_{p2}$ (mg*g <sup>-1</sup> *min <sup>-1</sup> )	$R^2$	b
RH_400	76.52	2.08	0.9890	5.92
RH_600	70.12	1.10	0.9929	1.78
RH_CNT0.1_400	68.07	2.08	0.9766	3.78
RH_CNT1_400	68.08	1.10	0.9942	1.42
RH_CNT0.1_600	68.87	0.64	0.9820	1.75
RH_CNT1_600	65.41	0.71	0.9804	0.31
SS_400	72.09	0.64	0.9978	3.05
SS_600	72.09	0.71	0.9978	3.05
SS_CNT0.1_400	63.90	2.08	0.9250	3.19
SS_CNT1_400	66.60	1.10	0.9815	1.45
SS_CNT0.1_600	66.02	0.64	0.9738	1.61
SS_CNT1_600	66.59	0.71	0.9819	1.45

**Πίνακας 4.6.:** Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης για απομάκρυνση Pb<sup>2+</sup>.

Sample	$q_e$ (mg/g <sup>-1</sup> )	$k_{p1}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
RH_400	132.59	0.35	0.9994
RH_600	136.57	0.35	0.9999
RH_CNT0.1_400	119.25	0.35	0.9172
RH_CNT1_400	119.77	0.35	0.9032
RH_CNT0.1_600	121.02	0.35	0.9045
RH_CNT1_600	120.38	0.35	0.9025
SS_400	137.49	48.72	1.0000
SS_600	137.38	432333.12	1.0000
SS_CNT0.1_400	119.25	0.34	0.9172
SS_CNT1_400	119.77	0.34	0.9032
SS_CNT0.1_600	121.02	0.33	0.9045
SS_CNT1_600	120.38	0.34	0.9025

**Πίνακας 4.7.:** Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης για απομάκρυνση Pb<sup>2+</sup>.

Sample	$q_e$ (mg/g <sup>-1</sup> )	$k_{p2}$ (mg*g <sup>-1</sup> *min <sup>-1</sup> )	$R^2$	b
RH_400	130.98	1.26	0.9997	1.26
RH_600	136.60	1.25	0.9999	1.25
RH_CNT0.1_400	123.24	1.26	0.9175	1.26
RH_CNT1_400	123.75	1.25	0.9032	1.25
RH_CNT0.1_600	121.02	1.26	0.9045	1.26
RH_CNT1_600	120.38	1.23	0.9025	1.23
SS_400	137.37	1.26	1.0000	1.26
SS_600	137.38	1.23	1.0000	1.23
SS_CNT0.1_400	123.24	1.26	0.9175	1.26
SS_CNT1_400	123.75	1.25	0.9032	1.25
SS_CNT0.1_600	125.11	1.26	0.9046	1.26

SS_CNT1_600	120.38	1.23	0.9025	1.23
-------------	--------	------	--------	------

**Πίνακας 4.8.:** Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης για απομάκρυνση As<sup>5+</sup>.

Sample	q <sub>e</sub> (mg/g <sup>-1</sup> )	k <sub>p1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
RH_400	9.89	0.24	0.7583
RH_600	8.73	0.13	0.7784
RH_CNT0.1_400	9.89	0.24	0.7583
RH_CNT1_400	8.73	0.13	0.7784
RH_CNT0.1_600	9.01	0.14	0.5626
RH_CNT1_600	10.18	0.11	0.6989
SS_400	9.01	0.14	0.5626
SS_600	10.18	0.11	0.6989
SS_CNT0.1_400	9.89	0.24	0.7583
SS_CNT1_400	8.73	0.13	0.7784
SS_CNT0.1_600	9.01	0.14	0.5626
SS_CNT1_600	10.18	0.11	0.8360

**Πίνακας 4.9.:** Προσομοίωση κινητικού μοντέλου ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης για απομάκρυνση As<sup>5+</sup>.

Sample	q <sub>e</sub> (mg/g <sup>-1</sup> )	k <sub>p2</sub> (mg*g <sup>-1</sup> *min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	b
RH_400	10.76	9.95	0.7716	3.10
RH_600	10.59	9.56	0.8191	8.62
RH_CNT0.1_400	10.77	2.87	0.7716	3.10
RH_CNT1_400	10.59	9.55	0.8191	8.62
RH_CNT0.1_600	10.84	4.17	0.5903	0.14
RH_CNT1_600	12.16	9.97	0.7161	8.96
SS_400	10.76	7.17	0.5903	8.02
SS_600	10.59	9.97	0.7161	8.96
SS_CNT0.1_400	10.76	2.87	0.7716	3.10
SS_CNT1_400	10.59	9.56	0.8191	8.62
SS_CNT0.1_600	10.84	7.17	0.5903	8.02
SS_CNT1_600	12.16	9.97	0.7161	8.96

Στον **Πίνακα 4.10.** που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των δύο κινητικών μοντέλων ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης για τα τρία μέταλλα, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> και As<sup>5+</sup>.

**Πίνακας 4.10.:** Αποτελέσματα προσομοίωσης κινητικών μοντέλων για τα τρία μέταλλα.

Sample	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	As <sup>5+</sup>
RH_400	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
RH_600	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
RH_CNT0.1_400	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
RH_CNT1_400	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
RH_CNT0.1_600	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> /Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
RH_CNT1_600	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> /Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
SS_400	Ψευδο-1 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
SS_600	Ψευδο-1 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>

SS_CNT0.1_400	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
SS_CNT1_400	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
SS_CNT0.1_600	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>
SS_CNT1_600	Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup> / Ψευδο-2 <sup>ης</sup>	Ψευδο-1 <sup>ης</sup>

Στον [Πίνακα 4.10](#), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για το  $\text{Ni}^{2+}$ , τον  $\text{Pb}^{2+}$  και το  $\text{As}^{5+}$ . Σχετικά με το  $\text{Ni}^{2+}$  και τον  $\text{Pb}^{2+}$  φαίνεται πως όλα τα δείγματα προσομοιώνονται αποτελεσματικά και από τα δύο μοντέλα, ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης. Τέλος το  $\text{As}^{5+}$  για όλα τα δείγματα ακολουθεί κινητική ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης.

Πρέπει να αναφερθεί ότι παρόλο που το αρσενικό εν τέλει απέδωσε πειραματικά αποτελέσματα, η προσομοίωση όλων των δειγμάτων του δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική καθώς σημειώθηκαν σχετικά χαμηλές τιμές  $R^2$ . Το μοντέλο ωστόσο που φαίνεται να προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά του αποτελέσματα είναι το μοντέλο ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης. Όσον αφορά στο  $\text{Ni}^{2+}$  και τον  $\text{Pb}^{2+}$  το ίδιο καλά προσομοιώνονται τα πειραματικά αποτελέσματα και με τα δύο μοντέλα, καθώς οι τιμές των υπολογισμένων  $R^2$  ήταν πολύ κοντινές και υψηλές. Άλλωστε, όπως έχουν αναφέρει και οι El-Khaiary et al., 2010, στην περίπτωση όπου δύο μοντέλα προσομοιώνουν εξίσου καλά τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζοντας πολύ κοντινές τιμές  $R^2$ , δεν είναι ορθή και ξεκάθαρη η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου [Ρεγκούζας, 2017]. Βέβαια εμπειρικά μπορεί να ειπωθεί πως όταν ένα μέταλλο παρουσιάζει αυτή τη διττή συμπεριφορά, συνήθως η συμπεριφορά του κλίνει περισσότερο προς την κινητική ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν από την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής διατριβής.

- Από τις φυσικοχημικές αναλύσεις στα απλά και τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού και λυματολάσπης, τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού αποδείχθηκαν καλύτερα από αυτά της λυματολάσπης. Όπως είναι φυσικό, τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού των 600°C είχαν καλύτερες τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων από τα απλά. Το RH\_CNT1\_600 είναι το βιοεξανθράκωμα που ξεχώρισε ως προς τις φυσικοχημικές του ιδιότητες.
- Ως προς την προσρόφηση του  $Ni^{2+}$ , παρατηρήθηκαν μεγάλες απομακρύνσεις από τα πρώτα 5', ακόμα και στα απλά βιοεξανθρακώματα, οι οποίες όπως είναι φυσικό αυξάνονταν με την πάροδο του χρόνου. Από τις δύο χρησιμοποιούμενες βιομάζες καλύτερες απομακρύνσεις σημείωσαν οι φλοιοί ρυζιού και από τις δύο θερμοκρασίες καλύτερη αποδείχθηκε αυτή των 600°C. Όπως φάνηκε τελικά, η τροποποίηση βοήθησε την αύξηση των απομακρύνσεων ακόμα και κατά 33%, καθώς το RH\_400 των 30 λεπτών με απομάκρυνση 65% ανήλθε στο 98% με τροποποίηση συγκέντρωσης νανοσωλήνων άνθρακα 1%. Την ίδια αύξηση με την ίδια συγκέντρωση τροποποίησης είχε και η λυματολάσπη των 400°C που αυξήθηκε από 64% σε 97%. Η χρήση των δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα βοήθησε αρκετά στην αύξηση των απομακρύνσεων, με καλύτερη αυτή του 1% στο συγκεκριμένο μέταλλο. Η χρήση των δύο διαφορετικών θερμοκρασιών φάνηκε να έπαιξε καθοριστικό ρόλο, καθώς τα βιοεξανθρακώματα των 600°C είχαν σχεδόν πάντα μεγαλύτερες τιμές από αυτά των 400°C. Το καλύτερο βιοεξανθράκωμα ως προς την απομάκρυνση του  $Ni^{2+}$  αποτέλεσε το RH\_CNT0.1\_600 με 97.65% απομάκρυνση στα 60'.
- Σχετικά με την προσρόφηση του  $Pb^{2+}$ , οι απομακρύνσεις που παρατηρήθηκαν πλησίαζαν την απόλυτη απομάκρυνση. Ακόμα και στα απλά βιοεξανθρακώματα γίνεται λόγος για απομάκρυνση 97-98% στα απλά βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στα 5' και 99% στα απλά της λυματολάσπης. Αξίζει να σημειωθεί πως σε όλα τα βιοεξανθρακώματα μιλάμε για απομάκρυνση από 92% και πάνω. Δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές ούτε στις δύο βιομάζες, ούτε στις δύο θερμοκρασίες, ούτε στις δύο συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα λόγω του ότι οι απομακρύνσεις είναι τόσο υψηλές εξαρχής. Από τα αποτελέσματα, καλύτερο βιοεξανθράκωμα ως προς τις συνολικές απομακρύνσεις αποδείχθηκε το RH\_CNT0.1\_600 με ποσοστό 98.46% στα 60'.
- Όσον αφορά στην προσρόφηση του  $As^{5+}$ , οι απομακρύνσεις δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλές, ούτε στα απλά ούτε στα προηγμένα βιοεξανθρακώματα σε σχέση με τις αντίστοιχες απομακρύνσεις σε  $Ni^{2+}$  και  $Pb^{2+}$ . Η τροποποίηση βέβαια βοήθησε την αύξησή τους ακόμα και κατά 30%, αν και τα ποσοστά των απομακρύνσεων συνέχισαν να είναι σχετικά χαμηλά, της τάξης του 34-66% στη μία ώρα. Στο συγκεκριμένο μέταλλο η χρήση δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα κατά την τροποποίηση δεν συνέβαλλε στην αύξηση των τιμών. Η μελέτη όμως δύο βιομαζών και δύο θερμοκρασιών μας οδήγησε στο συμπέρασμα πως τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού των 600°C λειτούργησαν καλύτερα ως προς τις συνολικές τους απομακρύνσεις. Από αυτά, αυτό που ξεχώρισε ήταν το RH\_CNT0.1\_600 με απομάκρυνση 66% στα 60'.



- Συνεπώς, ως προς την προσροφητική ικανότητα και των τριών μετάλλων, μιας και το διάλυμα περιέχει και τα τρία, καλύτερα αποδείχθηκαν τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού των 600°C και συγκεκριμένα το RH\_CNT0.1\_600.
- Σύμφωνα με την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων της προσρόφησης πάνω σε δύο κινητικά μοντέλα, ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης, παρατηρήθηκε ότι όσον αφορά στην προσρόφηση του As<sup>5+</sup>, το μοντέλο ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης είναι αυτό που τα περιγράφει καλύτερα. Ως προς την προσρόφηση του Ni<sup>2+</sup> και του Pb<sup>2+</sup> όμως, δεν ήταν ξεκάθαρη η κινητική προσρόφησης που ακολούθησαν καθώς και τα δύο μοντέλα τις περιέγραφαν εξίσου καλά. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί πως η προσομοίωση των μοντέλων δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική για την προσρόφηση του As<sup>5+</sup> καθώς και τα δύο μοντέλα σημείωσαν σχετικά χαμηλές τιμές R<sup>2</sup>.

### **5.1. Προτάσεις για μελλοντική εργασία**

Λαμβάνοντας υπόψη την ιδιαιτερότητα και το ενδιαφέρον που φέρει το απλό αλλά και το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, δίνονται κάποιες προτάσεις με τις οποίες θα μπορούσε να επεκταθεί περαιτέρω μελλοντικά.

- Παραγωγή βιοεξανθρακώματος έχοντας ως πρώτη ύλη μείγμα βιομαζών αντί για μία συγκεκριμένη βιομάζα. Έτσι θα ήταν κατάλληλο για χρήση σε ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών καθώς τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος σχετίζονται άμεσα με τις ιδιότητες της αρχικής βιομάζας.
- Μελέτη προσροφητικής ικανότητας σε μείγμα περισσότερων βαρέων μετάλλων από τα τρία μέταλλα που μελετήθηκαν.
- Ειδικά για τα ανιονικά μέταλλα προτείνεται τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα.
- Μελέτη διαφορετικών δόσεων βιοεξανθρακώματος στα πειράματα προσρόφησης.
- Προσθήκη των μετάλλων σε λύμα δευτεροβάθμιας εκροής από ΕΕΛ για να γίνει πιο ρεαλιστική η εφαρμογή.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Αγραφιώτη Ε. (2014), «Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές». Διδακτορική Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης

Βάμβουκα Δ. (2009), «Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον». Εκδόσεις Τζιόλα. Αθήνα

Γιδαράκος Ε. (2005), «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση». Εκδόσεις Ζυγός. Θεσσαλονίκη

Διαμαντόπουλος Ε. (2004), «Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων». Πολυτεχνείο Κρήτης

Μολυβιάτης Θ. Μελέτη επίδρασης βαρέων μετάλλων στο δευτερογενή μεταβολισμό των *Daucus Carota* L. και *Solanum Tuberosum* L., *ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, ΕΚΠΑ*

Μουργελά Ρ. (2018), «Προσρόφηση Ni (II) σε βιοεξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας»

Μπουλούγαρη Α. (2020), «Παραγωγή τροποποιημένων με KMnO<sub>4</sub> βιοεξανθρακωμάτων για την απομάκρυνση Ni(II) και As(V) από υδατικά διαλύματα», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης

Πελλέρα Φ.Μ. (2011), «Χρήση βιοεξανθρακώματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Ρεγκούζας Π. (2017) «Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη». Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Ρίζου Ζ. (2015), «Προσρόφηση οργανικών ουσιών αναδυόμενου ενδιαφέροντος σε δείγματα ενεργού άνθρακα», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης

## Διεθνής Βιβλιογραφία

Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.-E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., Ok, Y.S., 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. 95, 433-441.

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159, 3269 – 3282.

Biederman, L. A., & Harpole, W. S. 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB bioenergy*, 5(2), 202-214.

Boateng, A. A., Garcia-Perez, M., Mašek, O., Brown, R., & del Campo, B. 2015. Biochar production technology. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge, London, 63-87.

Cantrell, K.B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*. 107, 419-428.

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

Chen, D., Yu, X., Song, C., Pang, X., Huang, J., & Li, Y. 2016. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar. *Bioresource Technology*, 218, 1303-1306.

El-Khaiary, M. I., Malash, G. F., & Ho, Y. S. (2010). On the use of linearized pseudosecond-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, 257(1), 93-101.

Fonseca Santos P., Neris J., Luzardo H., Velasco F., Tokumoto M., Serpa da Cruz M., 2019. Chemical modification of four lignocellulosic materials to improve the Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions adsorption in aqueous solutions.

Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F., 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*. 92, 223-228.

Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., & Cao, X. 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433.

Joseph, S.D., Downie, A., Munroe, P., Crosky, A., Lehmann, J., 2007. Biochar for Carbon Sequestration, Reduction of Greenhouse Gas Emissions and Enhancement of Soil Fertility: A Review of the Materials

Science. Proceedings of the Australian Combustion Symposium December 9-11, 2007, University of Sydney.

Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.

Lehmann, J., 2007. A handful of carbon. *Nature* 447, 143 – 144.

Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J.H., Cen, K.F., 1999. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, 24, 209-218

Liu, T., Liu, B., & Zhang, W. (2014). Nutrients and heavy metals in biochar produced

Méndez, A., Terradillos, M., Gascó, G., 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 102, 124-130.

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

Mohamed, A. R., Mohammad, M., Darzi, G. N., 2010. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1591-1599.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology*, 160, 191-202.

Rajapaksha A., Season S. Chen, Daniel C.W. Tsang, Ming Zhang, Meththika Vithanage, Sanchita Mandal, Bin Gao, Nanthi S. Bolan, Yong Sik Ok, 2016. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification, 276-288

Shimabuku K., Kearns P., Martinez J., Mahoney R., Vasquez L., Summers S., 2016. Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent, 236-244

Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Blum, W. E. H., Zech, W., 2008. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 171, 893–899.

Tan X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85

Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.

Tseng, R. L., Wu, P. H., Wu, F. C., & Juang, R. S. (2014). A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chemical Engineering Journal*, 237, 153-161.

Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A., Lima, I.M., 2011a. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (6), 2501 – 2510.

US EPA, 1985. "Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils". Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory Ada, Oklahoma, 81 Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, DC.

Wang J., Wang T., Zhu Q., Zhang S., Shi Q., Chovelon J., Wang H., 2021. Preparation of a novel sludge-derived biochar by K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> conditioning to enhance the removal of Pb<sup>2+</sup>

Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. Biomass and Bioenergy. 47, 268-276.

Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. Science of the Total Environment. 414, 727-731.

Zhang M., Gao B., Varnoosfaderani S., Hebard A., Yao Y., Inyang M., 2012. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. 457-463.

Zhang, W., Niu, J., Morales, V.L., Chen, X., Hay, A.G., Lehmann, J., Steenhuis, T.S., 2010. Transport and retention of biochar particles in porous media: effect of pH, ionic strength, and particle size Ecohydrology 3, 497 – 508.

#### Διαδίκτυο

International Biochar Initiative: [www.biochar-international.org](http://www.biochar-international.org)

US EPA, 2007. The Use of Soil Amendments for Remediation, Revitalization and Reuse. <http://www.clu-in.org/download/remed/epa-542-r-07-013.pdf>

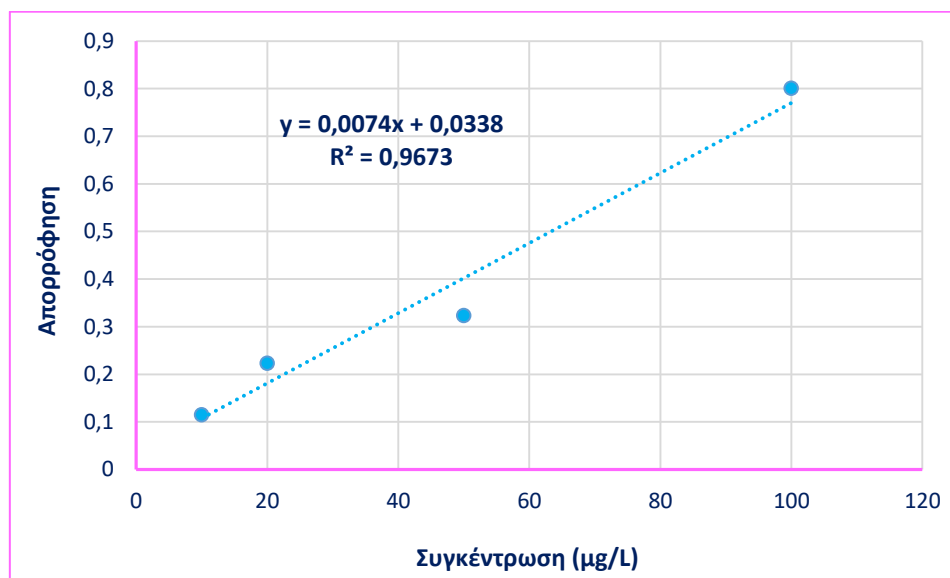
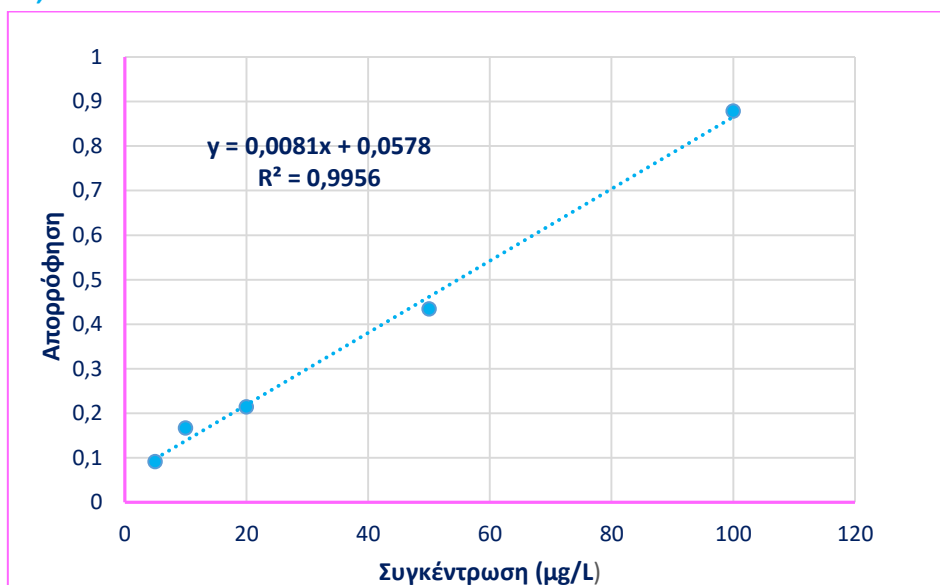
Hellanicus: <https://hellanicus.lib.aegean.gr/bitstream/handle/11610/7161/file1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ανάλυση περιβαλλοντικού κινδύνου στα βαρέα μέταλλα: <https://www.didaktorika.gr/eadd/handle/10442/39168>

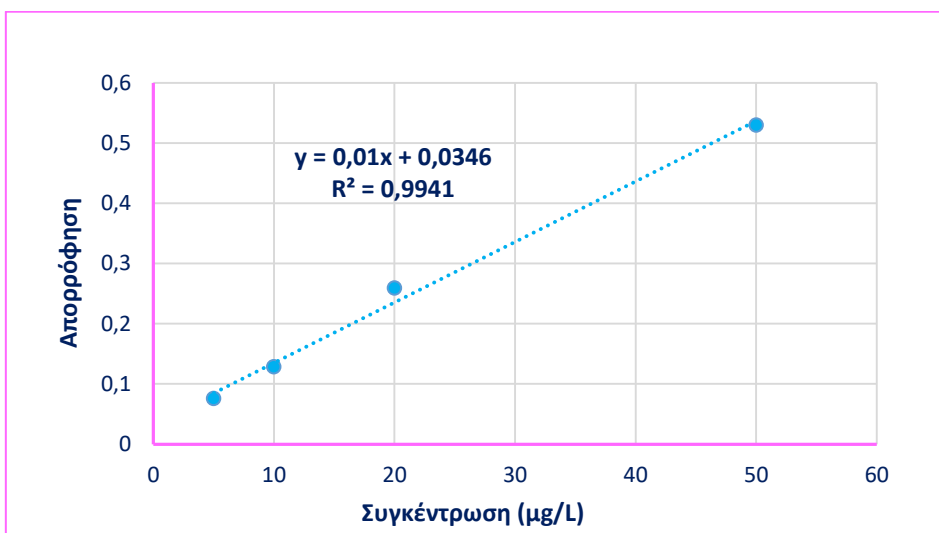
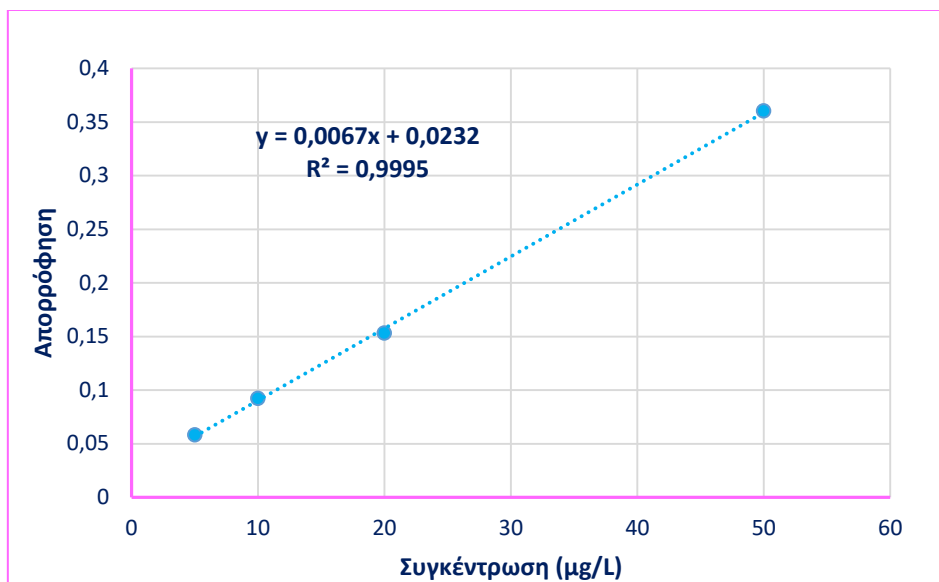
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

### Καμπύλες Βαθμονόμησης

- Νικέλιο,  $\text{Ni}^{2+}$

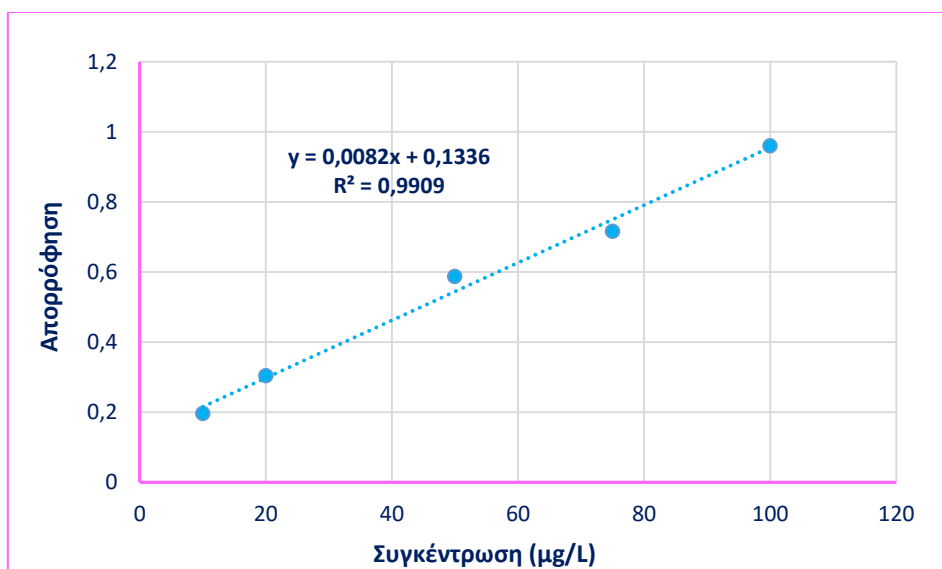
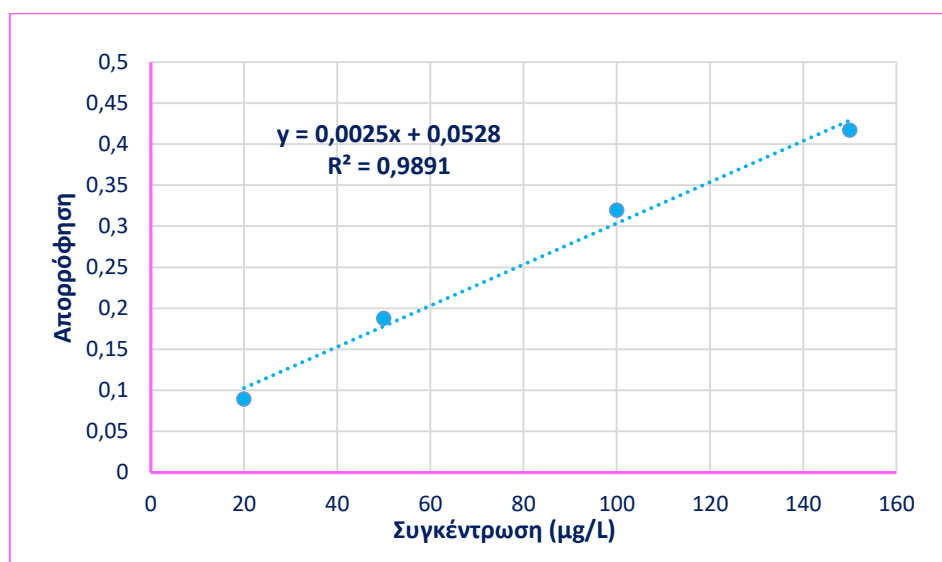


■ Μόλυβδος,  $Pb^{2+}$





■ Αρσενικό,  $\text{As}^{5+}$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

- **Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge,  $pH_{PZC}$ )**

**Πίνακας 1.:** Πειραματικές μετρήσεις του  $pH_{PZC}$  για τα RH\_CNT0.1\_400 και RH\_CNT0.1\_600

RH_CNT0.1_400			RH_CNT0.1_600		
pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$	pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$
2	2.1	5.9	2	2.1	6.6
4	4.9		4	6.4	
6	5.9		6	6.9	
8	5.5		8	6.4	
10	7.3		10	8.8	
12	11.7		12	11.8	

**Πίνακας 2.:** Πειραματικές μετρήσεις του  $pH_{PZC}$  για τα RH\_CNT1\_400 και RH\_CNT1\_600

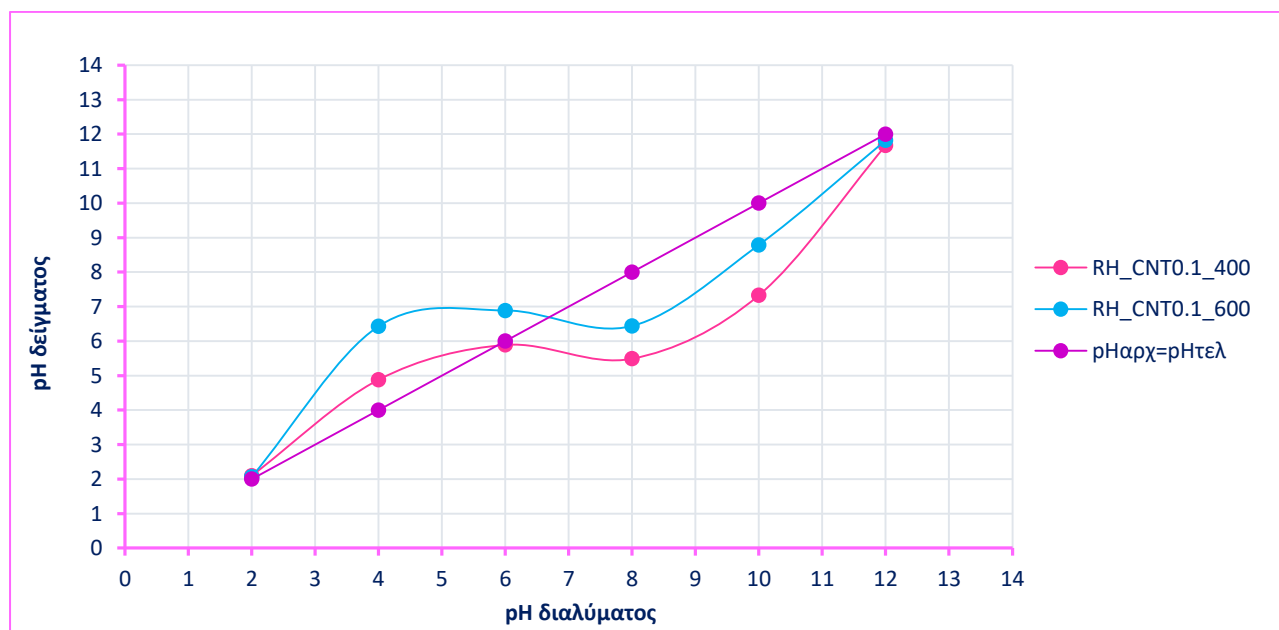
RH_CNT1_400			RH_CNT1_600		
pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$	pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$
2	2.1	5.7	2	2.1	7.9
4	4.9		4	6.8	
6	5.7		6	7.3	
8	5.4		8	7.9	
10	7.5		10	9.2	
12	11.6		12	11.9	

**Πίνακας 3.:** Πειραματικές μετρήσεις του  $pH_{PZC}$  για τα SS\_CNT0.1\_400 και SS\_CNT0.1\_600

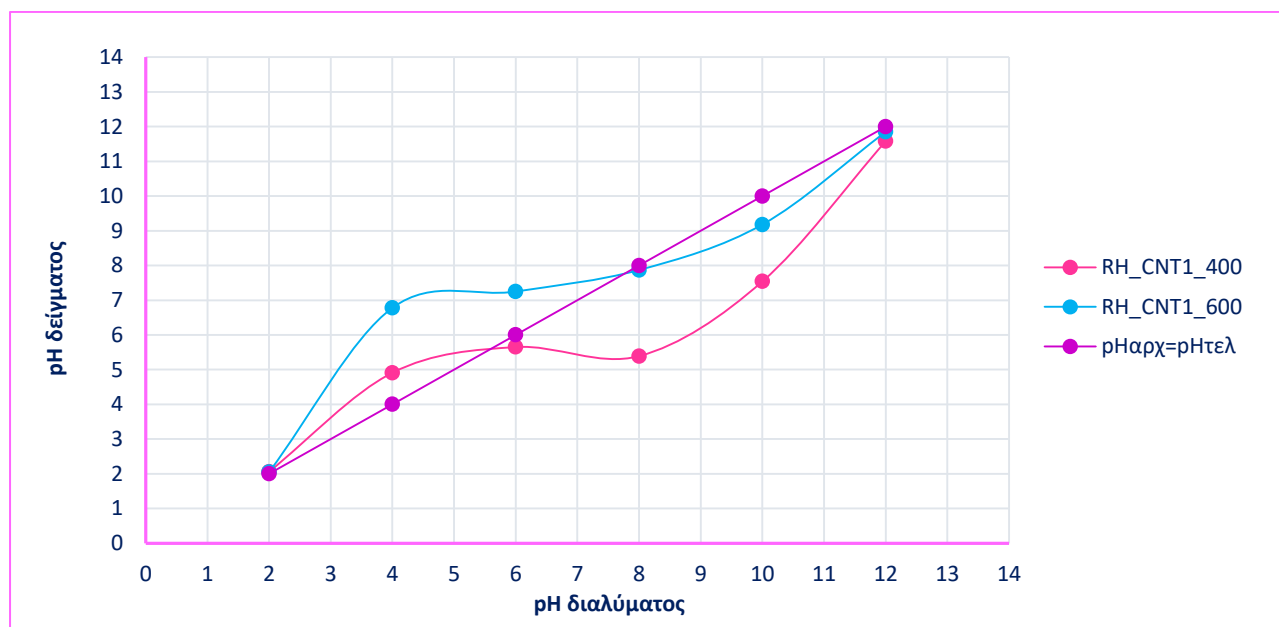
SS_CNT0.1_400			SS_CNT0.1_600		
pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$	pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$
2	3.3	7.1	2	3.6	7.4
4	6.4		4	7.1	
6	6.9		6	7.9	
8	7.4		8	8.1	
10	8.6		10	9.1	
12	11.9		12	11.8	

**Πίνακας 4.:** Πειραματικές μετρήσεις του  $pH_{PZC}$  για τα SS\_CNT1\_400 και SS\_CNT1\_600

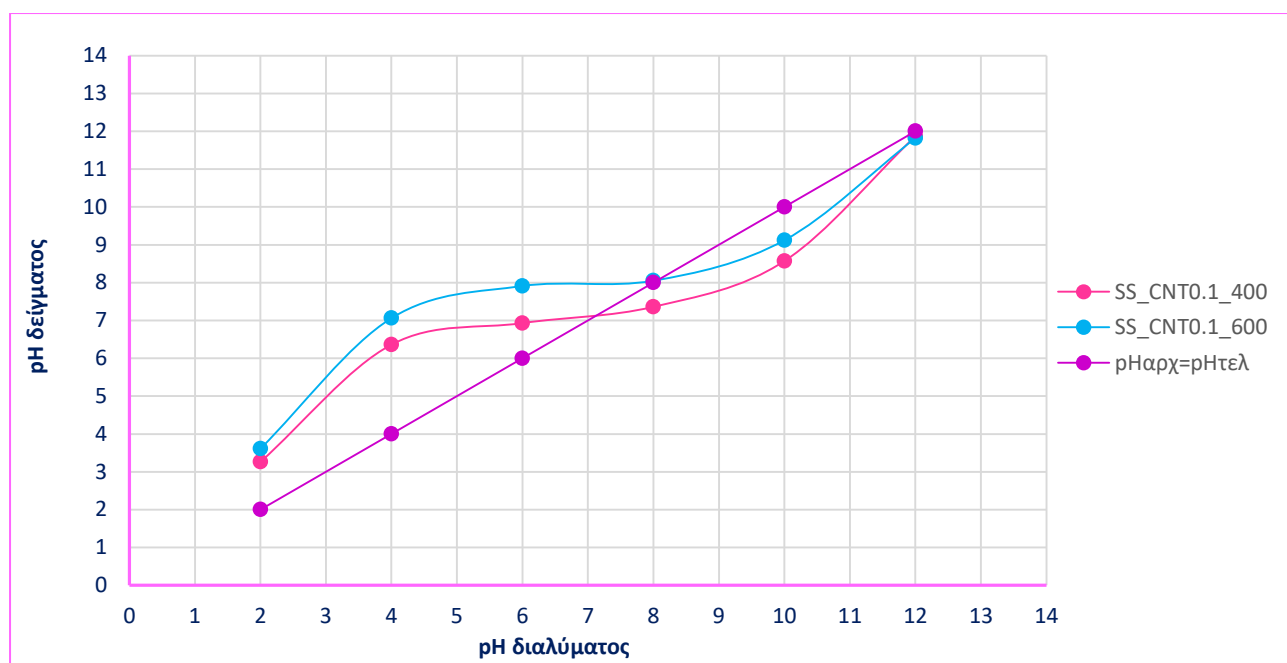
SS_CNT1_400			SS_CNT1_600		
pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$	pH	$pH_{Sample}$	$pH_{PZC}$
2	3.3	7.0	2	3.6	7.4
4	6.8		4	7.2	
6	7.7		6	8.0	
8	6.7		8	7.2	
10	7.9		10	8.7	



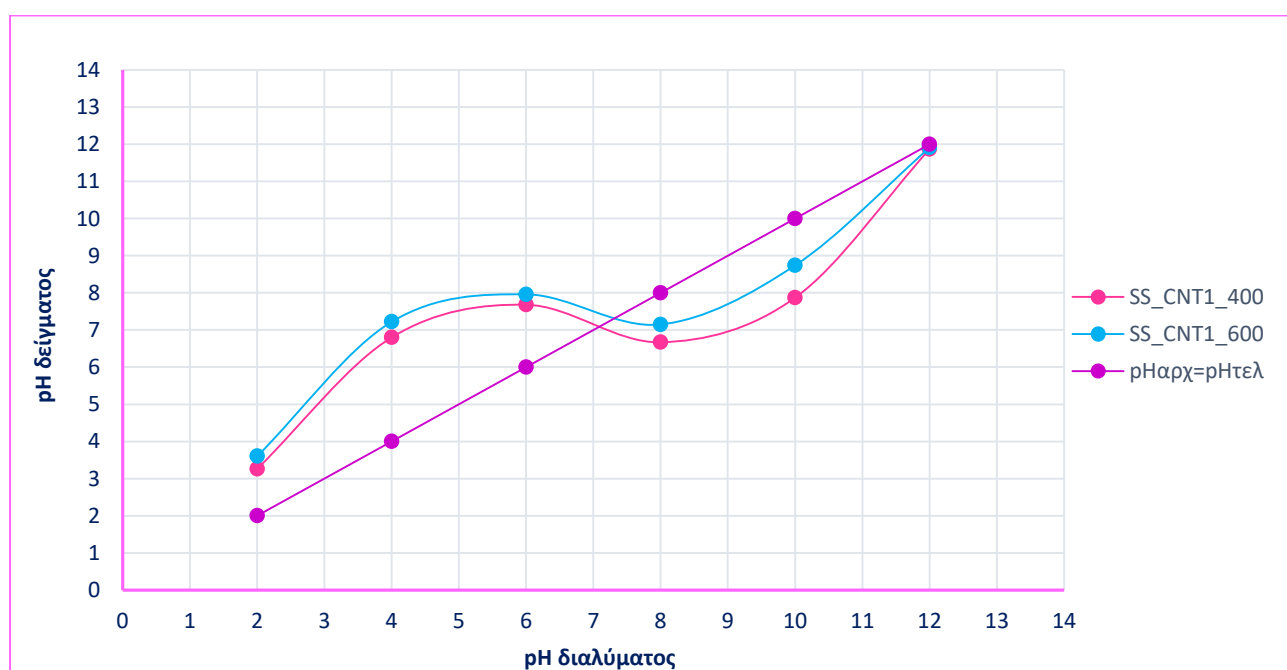
Σχήμα 7.:  $pH_{PZC}$  για τα βιοεξανθρακώματα RH\_CNT0.1\_400 και RH\_CNT0.1\_600.



Σχήμα 8.:  $pH_{PZC}$  για τα βιοεξανθρακώματα RH\_CNT1\_400 και RH\_CNT1\_600.



**Σχήμα 9.:**  $pH_{PZC}$  για τα βιοεξανθρακώματα SS\_CNT0.1\_400 και SS\_CNT0.1\_600.



**Σχήμα 10.:**  $pH_{PZC}$  για τα βιοεξανθρακώματα SS\_CNT1\_400 και SS\_CNT1\_600.

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

- Τιμές pH των διαλυμάτων πριν και μετά την προσρόφηση των τριών μετάλλων

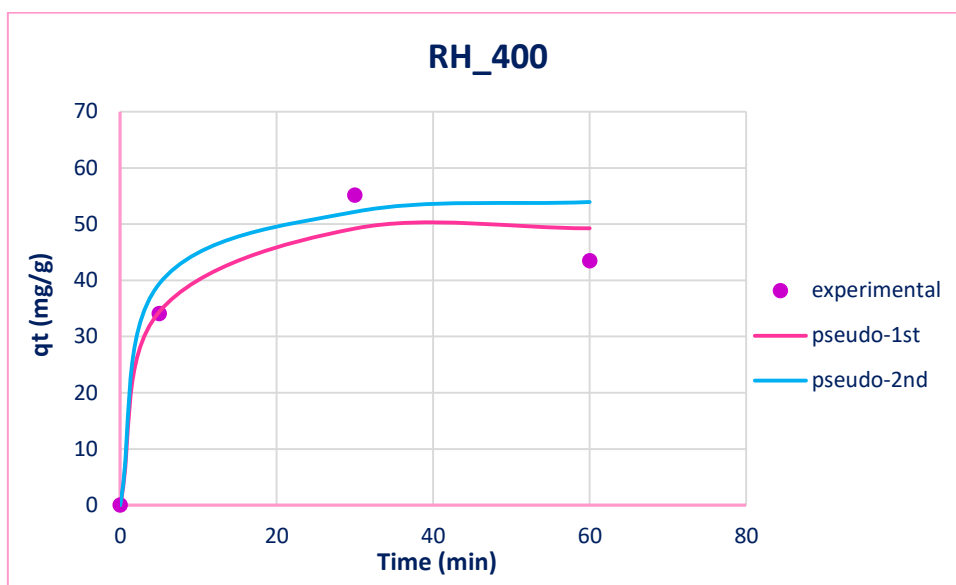
Πίνακας 5.: Τιμές pH των διαλυμάτων πριν και μετά την προσρόφηση σε χρόνο επαφής 60 λεπτά.

Sample	pH <sub>πριν</sub>	pH <sub>μετά</sub>
RH_400	6.1	5.7
RH_600	7.1	6.8
RH_CNT0.1_400	5.2	6.4
RH_CNT1_400	5.1	6.5
RH_CNT0.1_600	5.4	7.2
RH_CNT1_600	5.3	7.0
SS_400	7.2	6.8
SS_600	7.7	7.0
SS_CNT0.1_400	6.0	7.3
SS_CNT1_400	6.4	7.4
SS_CNT0.1_600	6.2	7.4
SS_CNT1_600	6.1	7.1

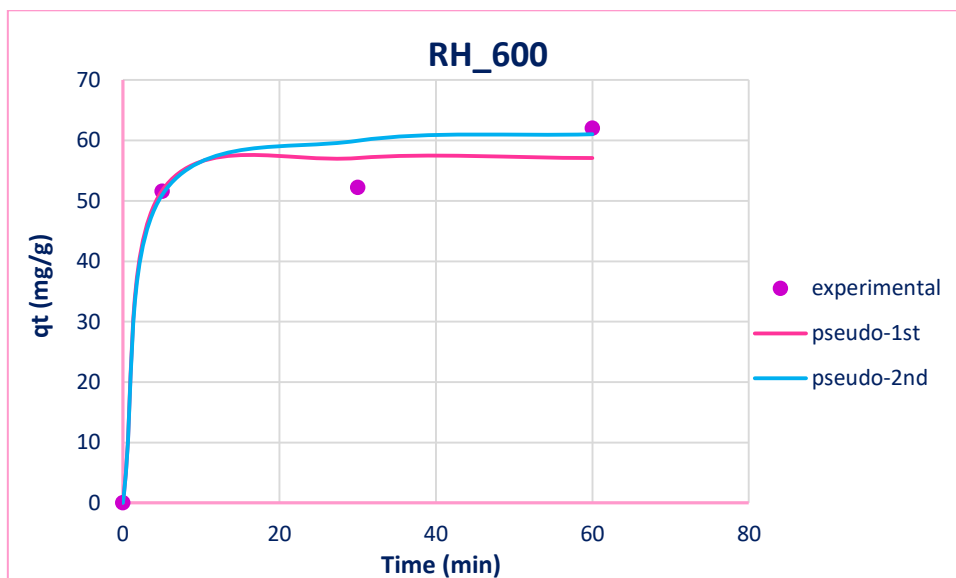
pH<sub>διαλύματος</sub>: 5.8

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

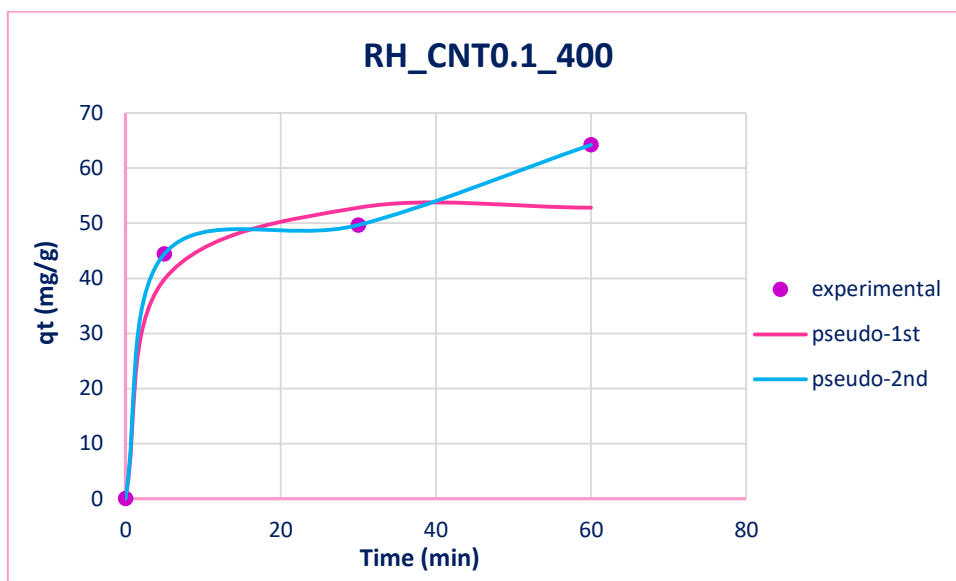
- Κινητικά μοντέλα ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης
- Νικέλιο, Ni<sup>2+</sup>



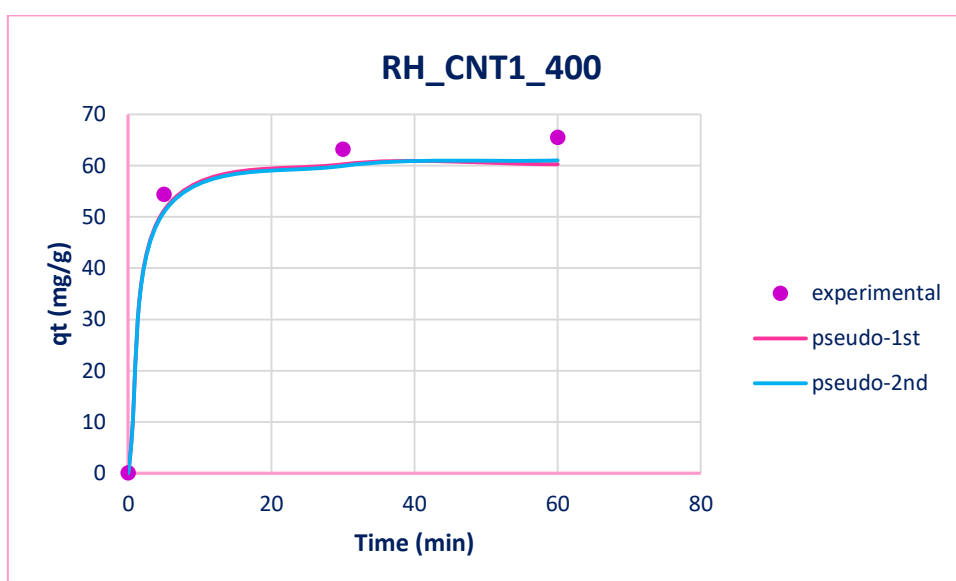
**Σχήμα 11.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης Ni<sup>2+</sup> από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_400.



**Σχήμα 12.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_600.

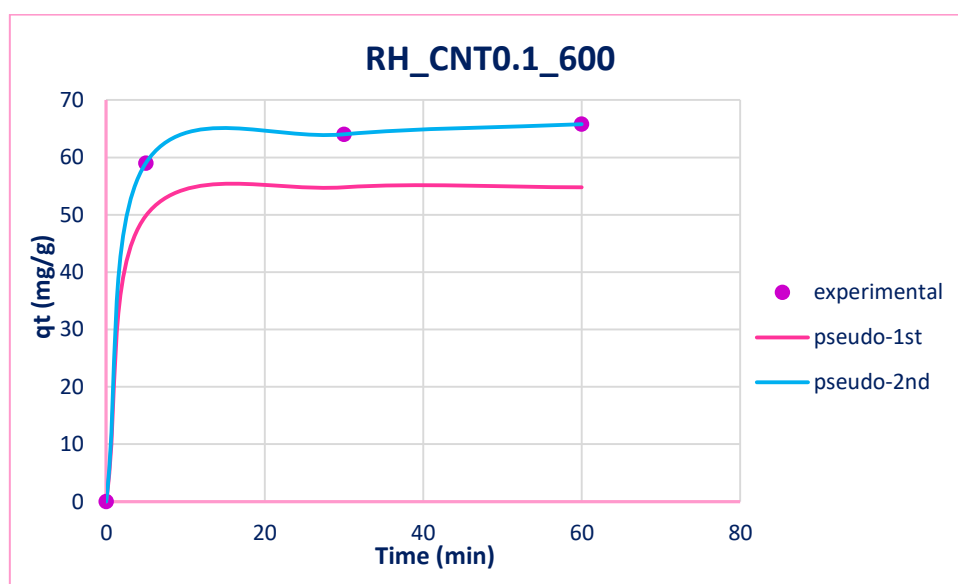


**Σχήμα 13.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT0.1\_400.

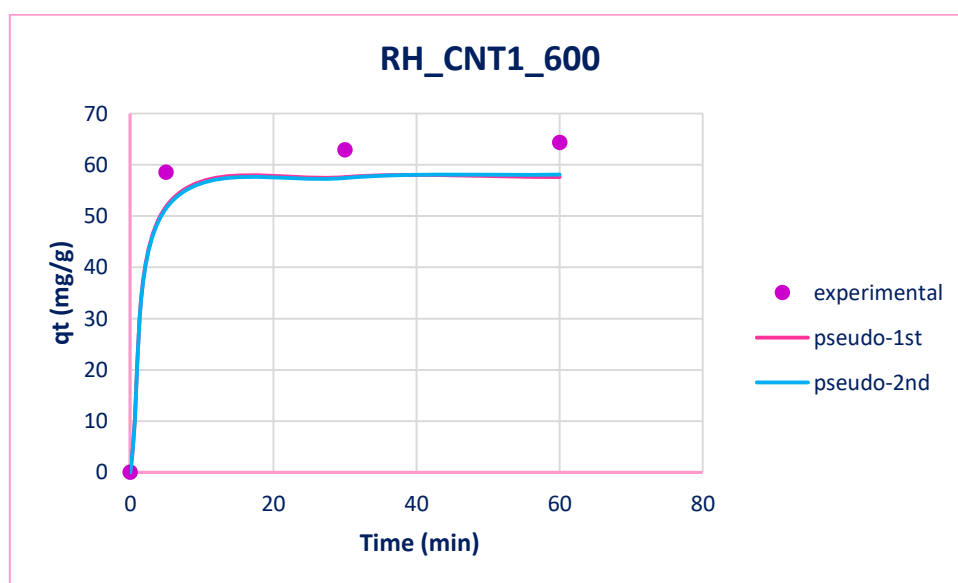


**Σχήμα 14.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT1\_400.

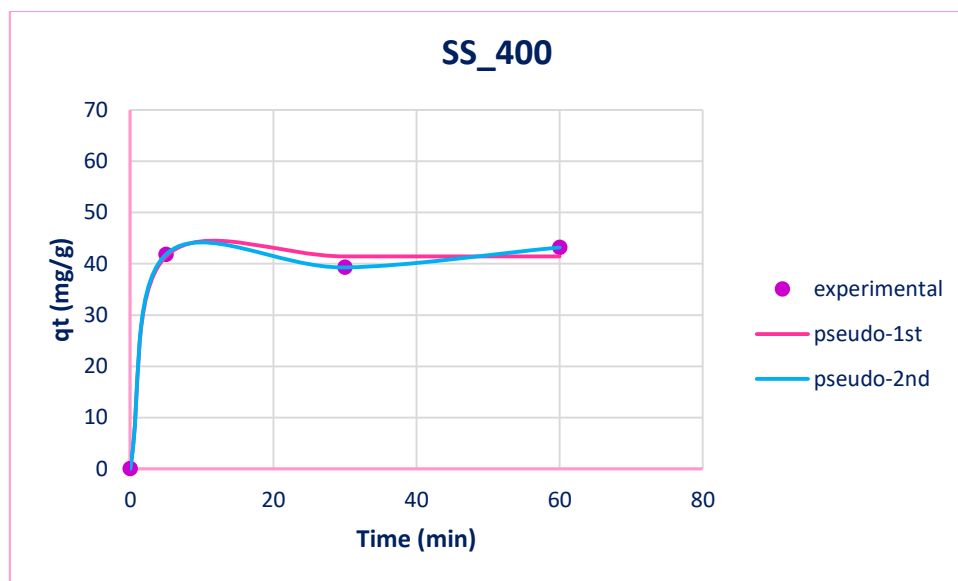




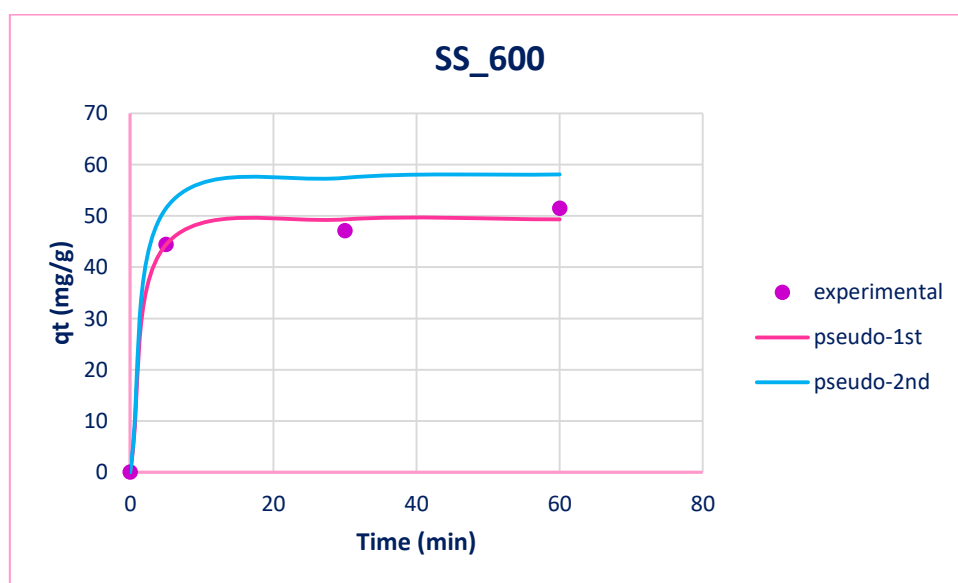
**Σχήμα 15.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT0.1\_600.



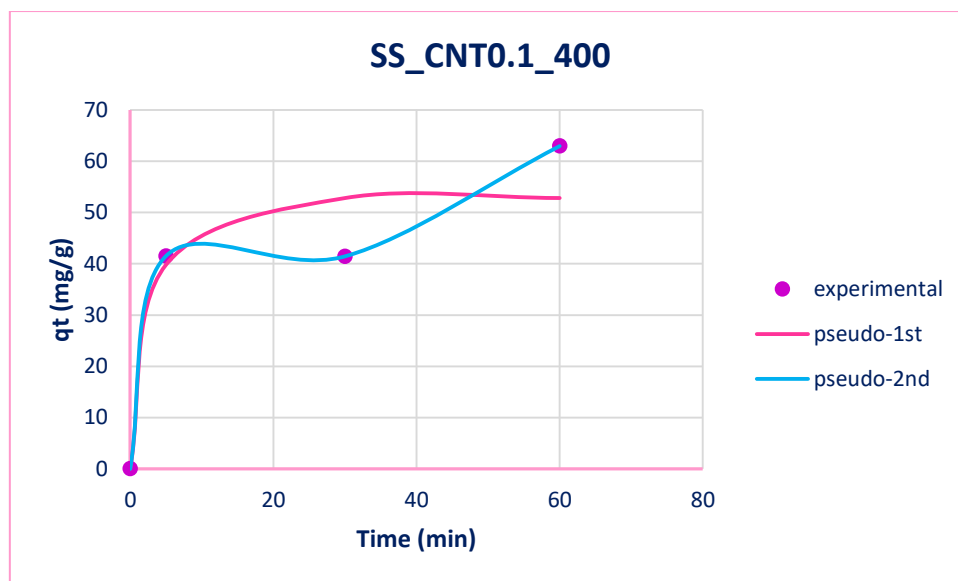
**Σχήμα 16.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT1\_600.



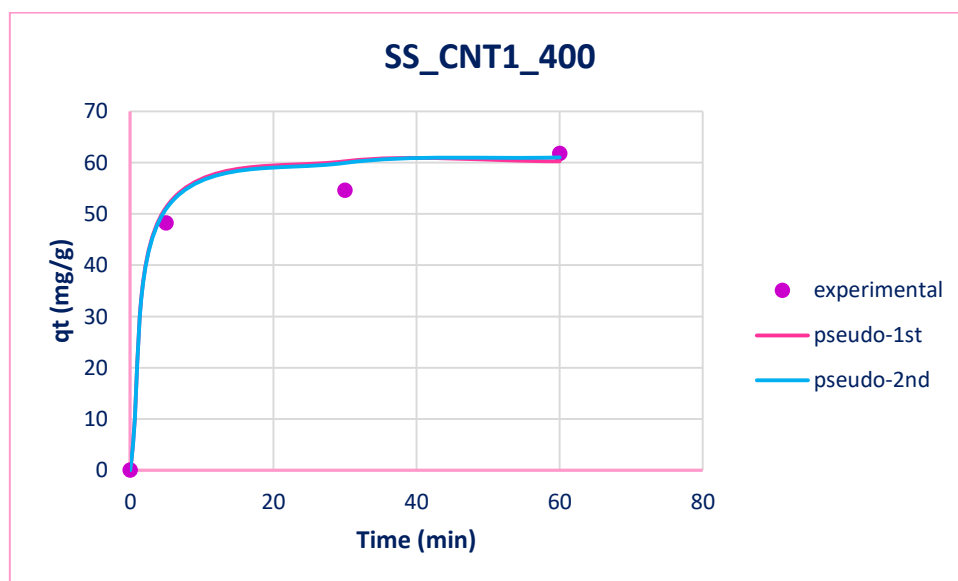
**Σχήμα 17.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_400.



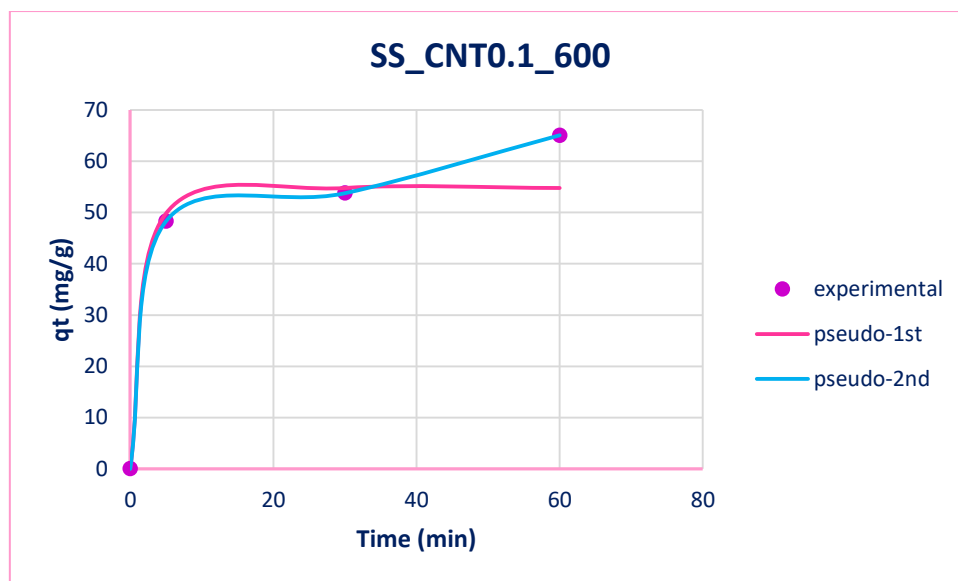
**Σχήμα 18.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_600.



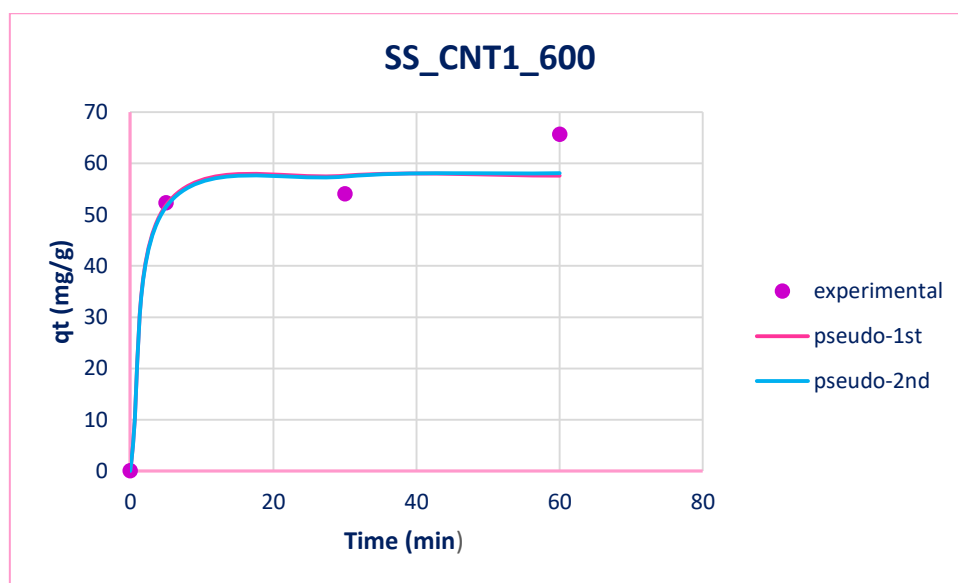
**Σχήμα 19.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT0.1\_400.



**Σχήμα 20.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT1\_400.

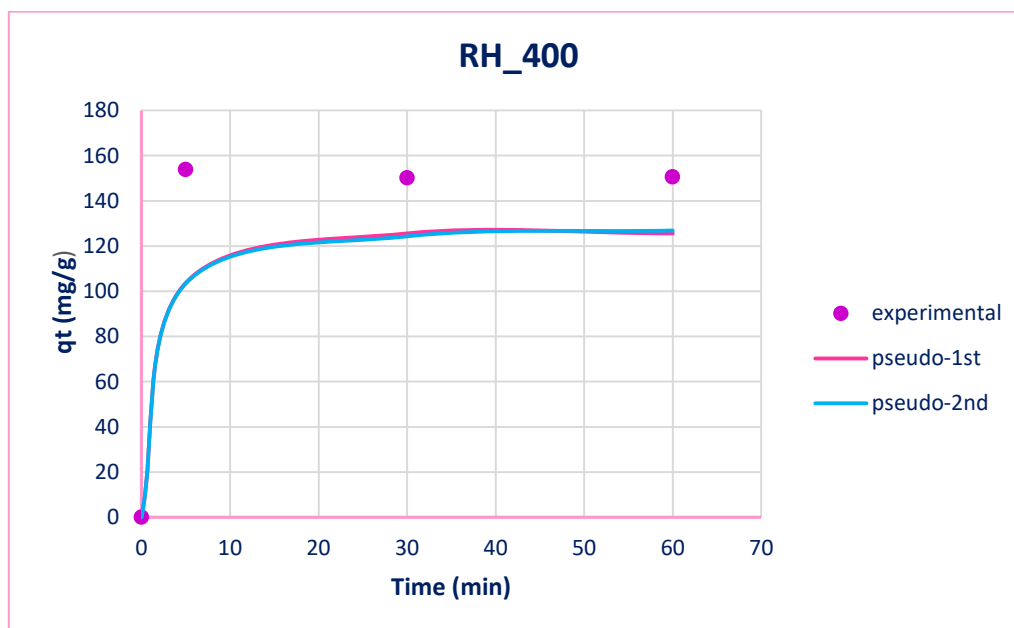


**Σχήμα 21.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT0.1\_600.

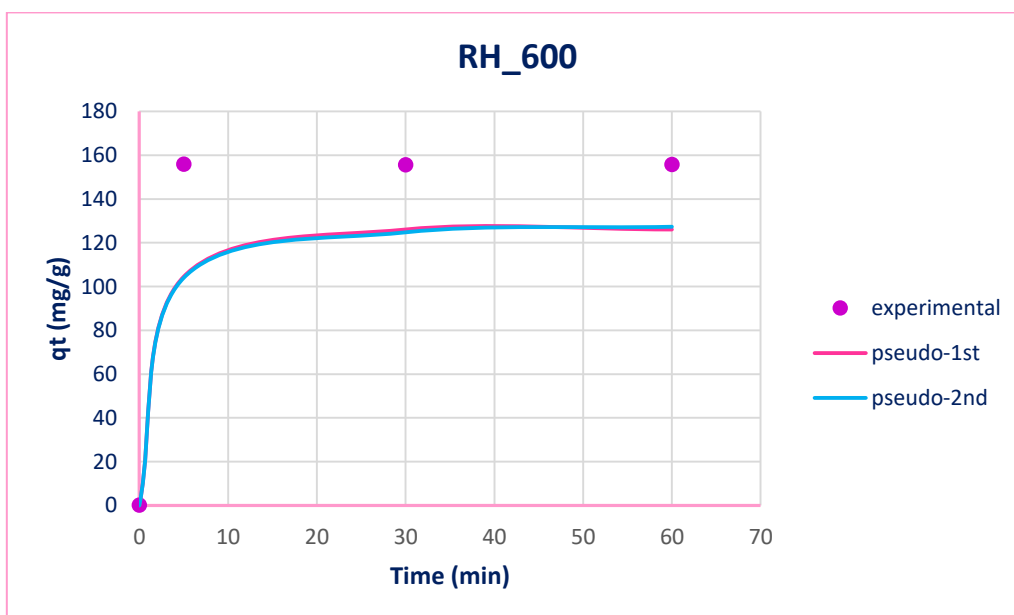


**Σχήμα 22.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT1\_600.

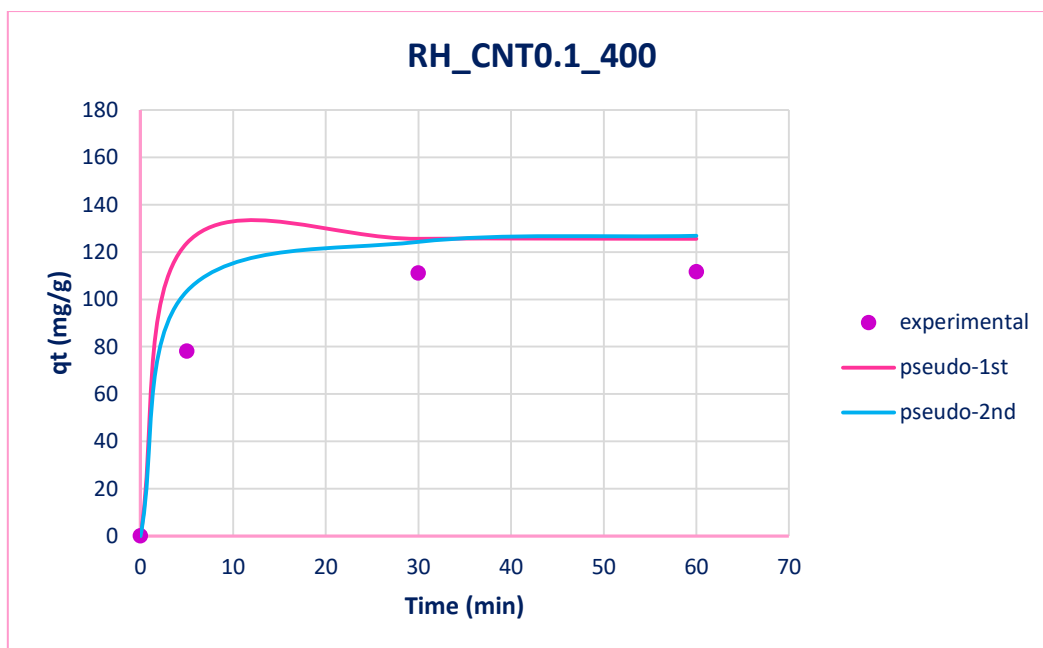
■ Μόλυβδος,  $Pb^{2+}$



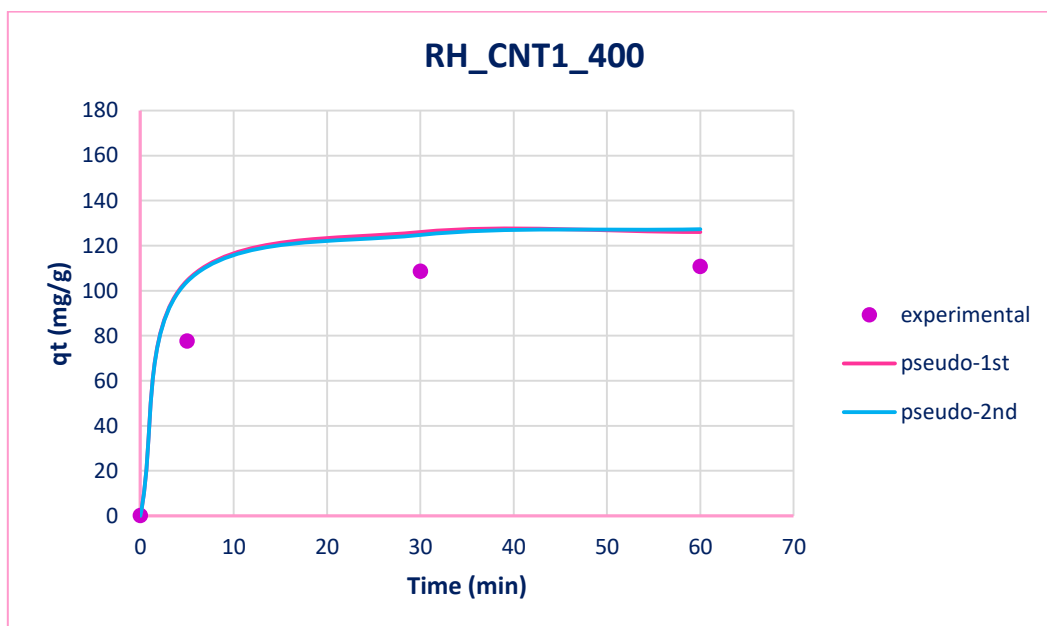
**Σχήμα 23.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_400.



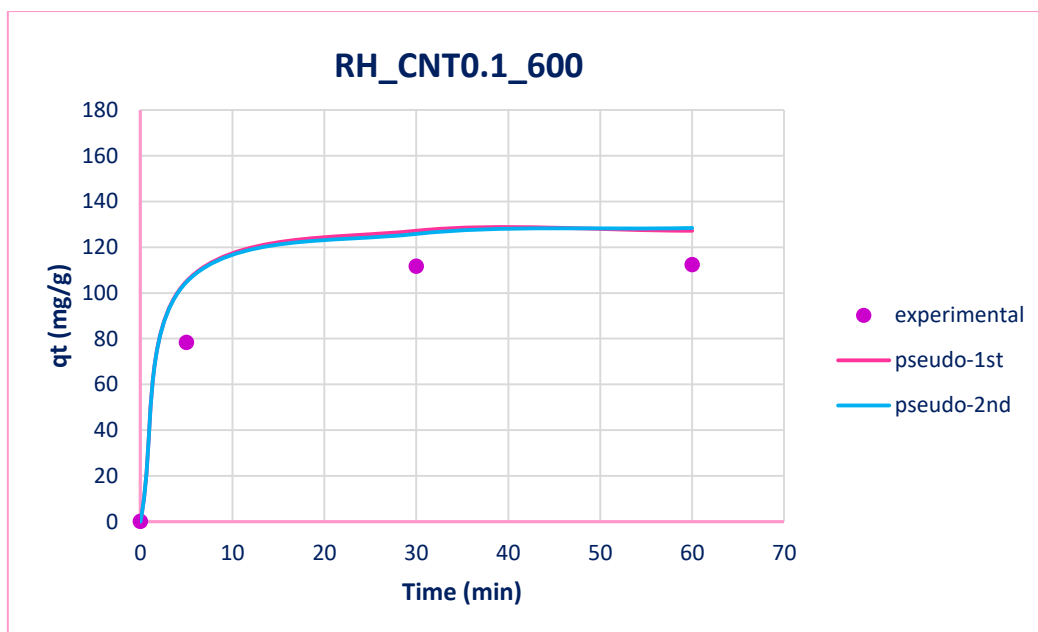
**Σχήμα 24.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_600.



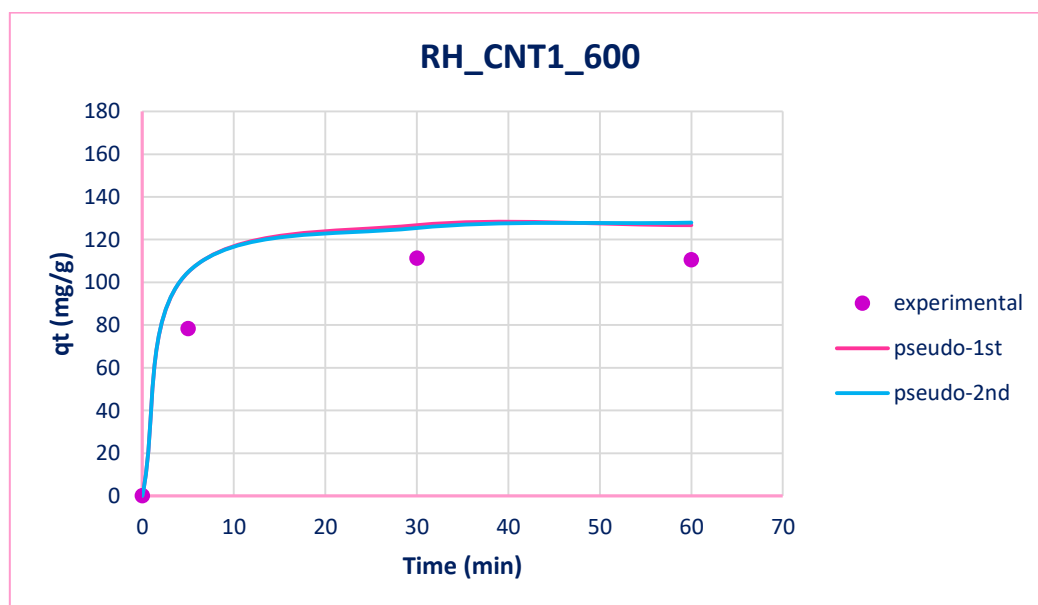
**Σχήμα 25.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT0.1\_400.



**Σχήμα 26.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT1\_400.

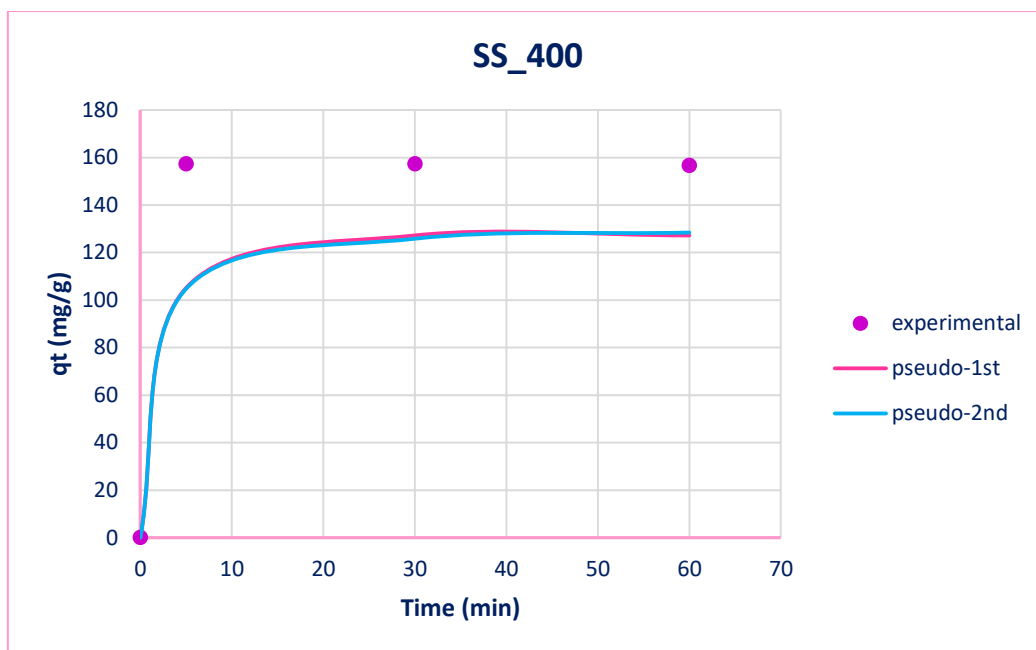


**Σχήμα 27.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT0.1\_600.

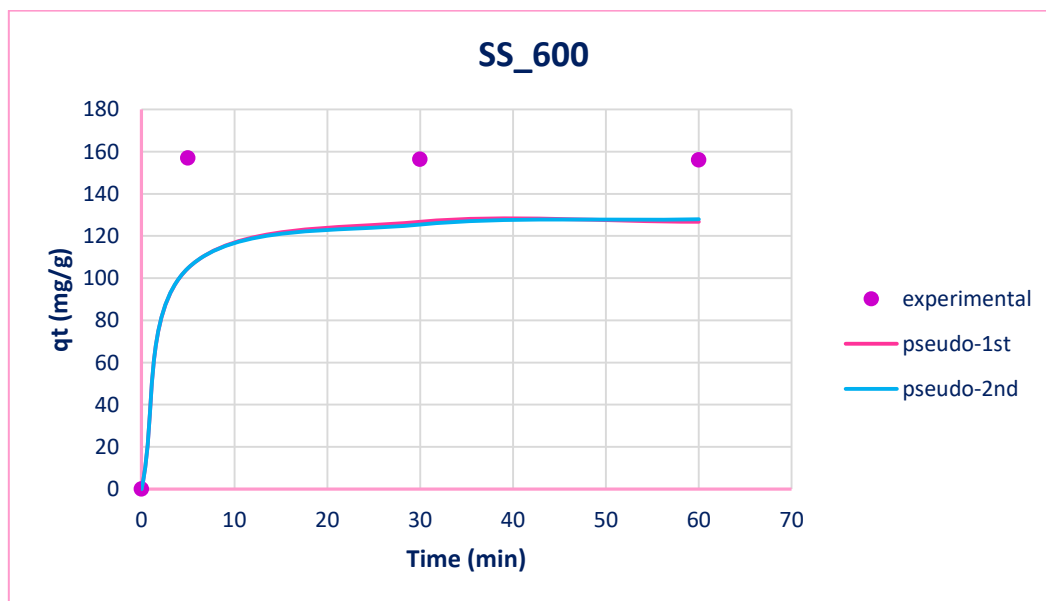


**Σχήμα 28.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT1\_600.

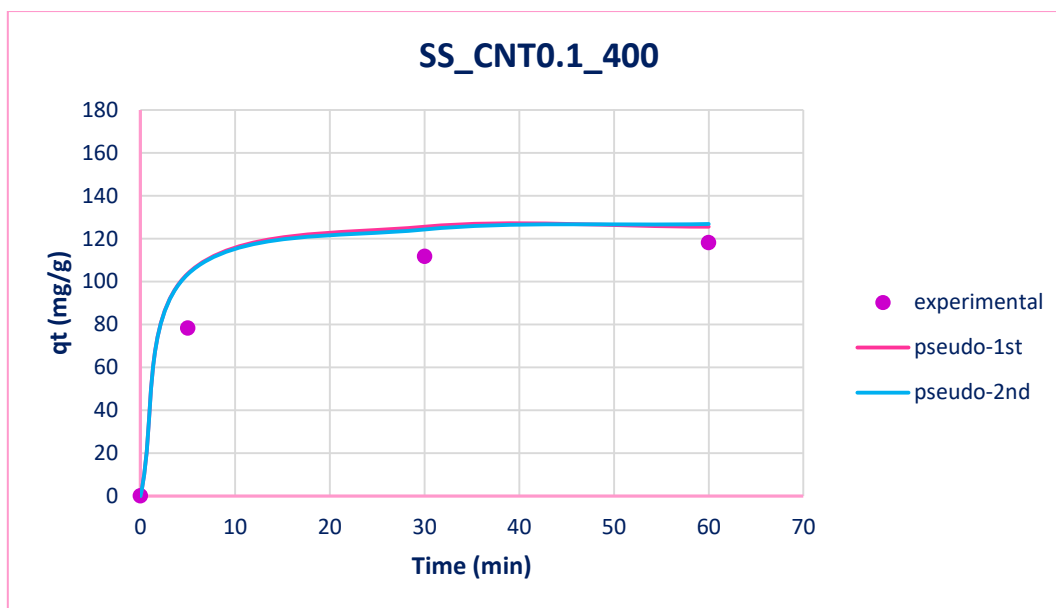




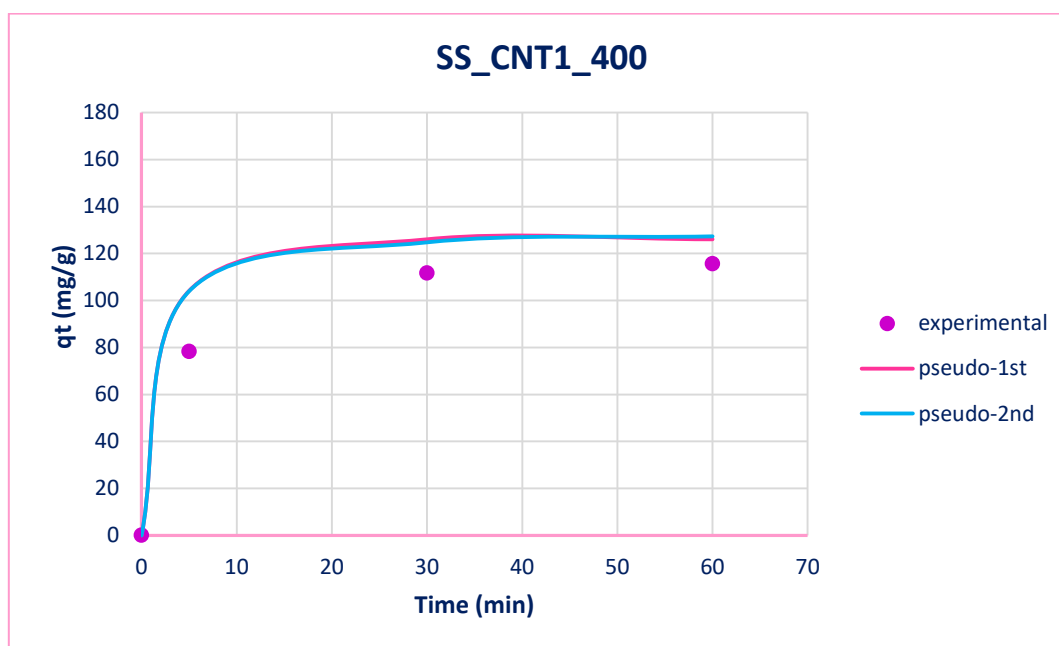
**Σχήμα 29.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_400.



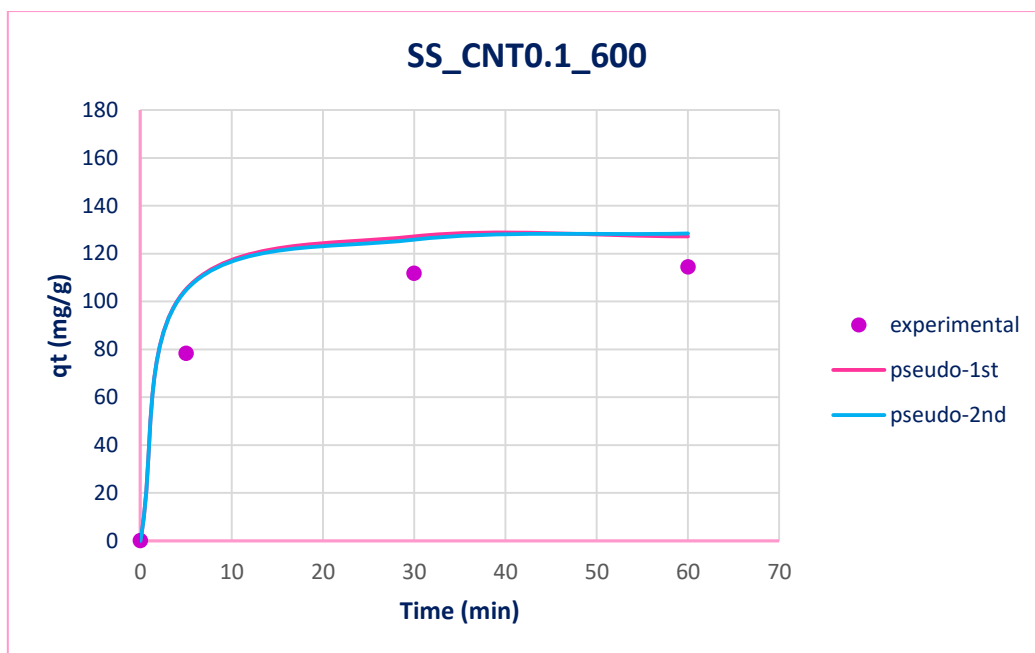
**Σχήμα 30.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_600.



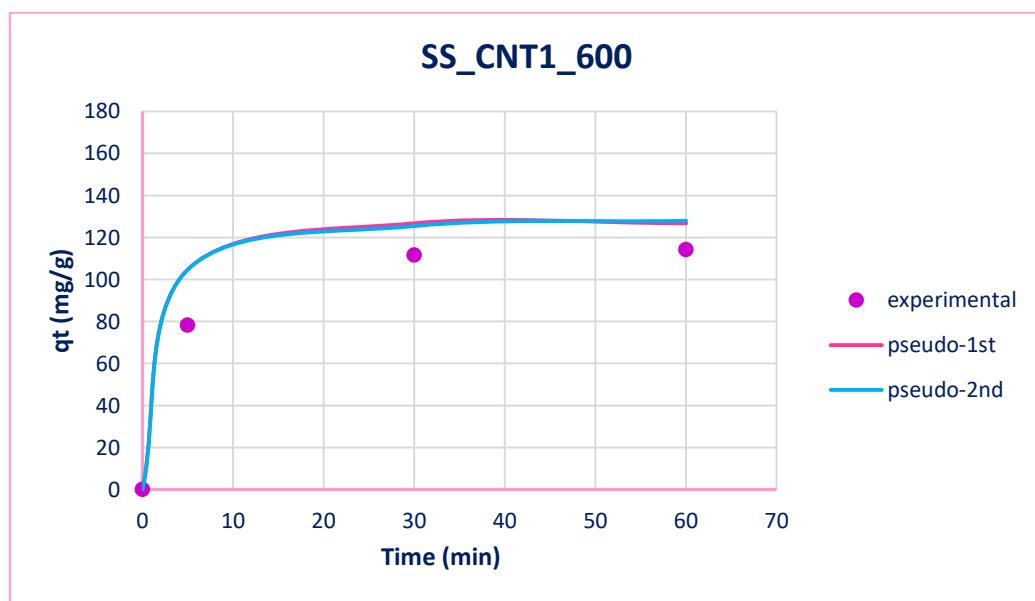
**Σχήμα 31.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT0.1\_400.



**Σχήμα 32.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT1\_400.

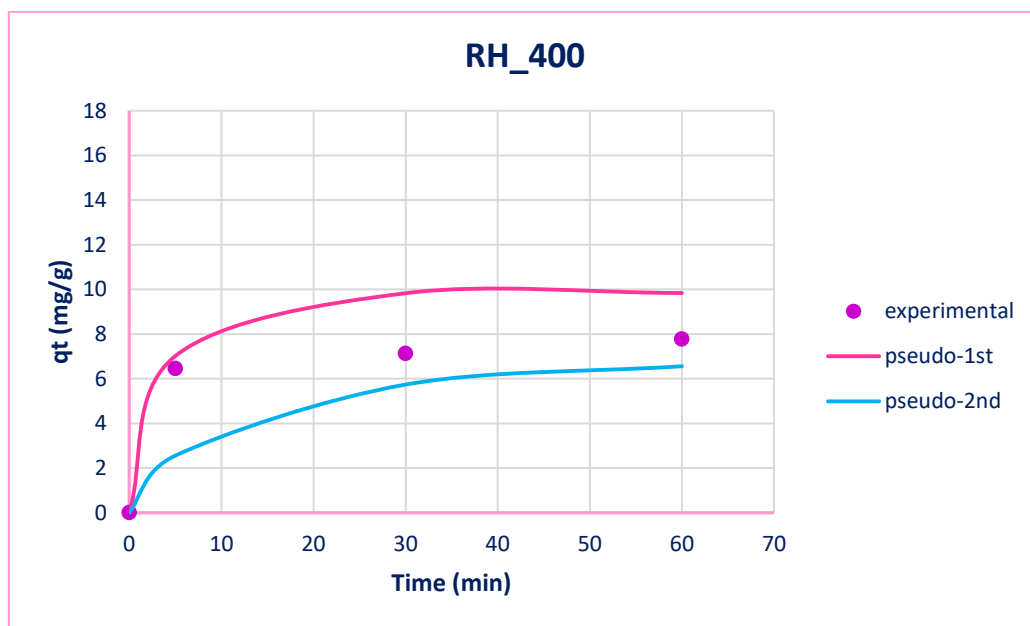


**Σχήμα 33.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT0.1\_600.

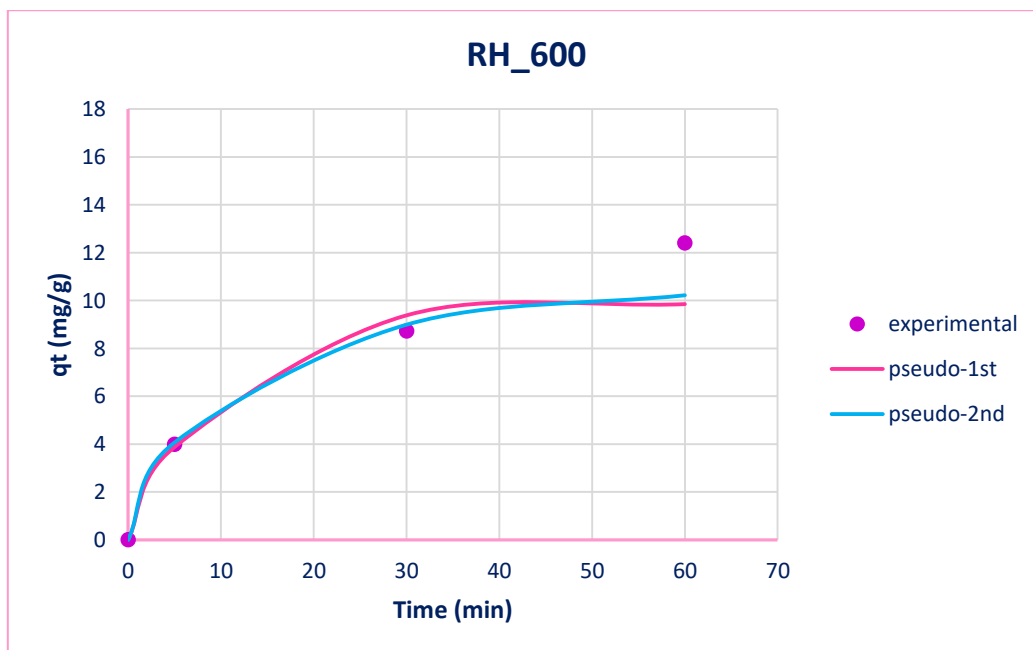


**Σχήμα 34.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT1\_600.

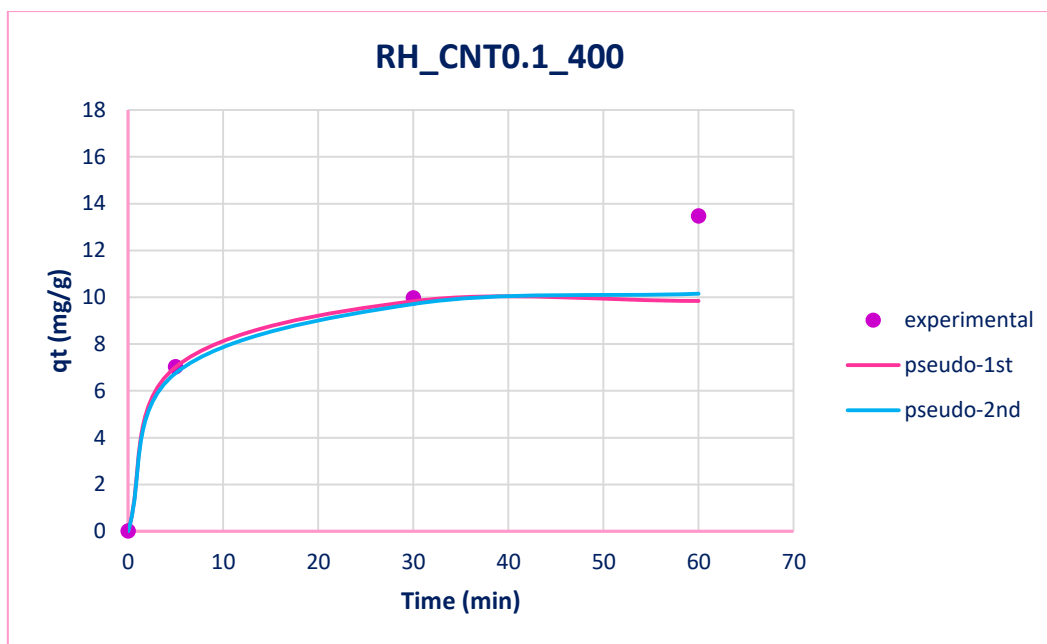
■ Αρσενικό,  $\text{As}^{5+}$



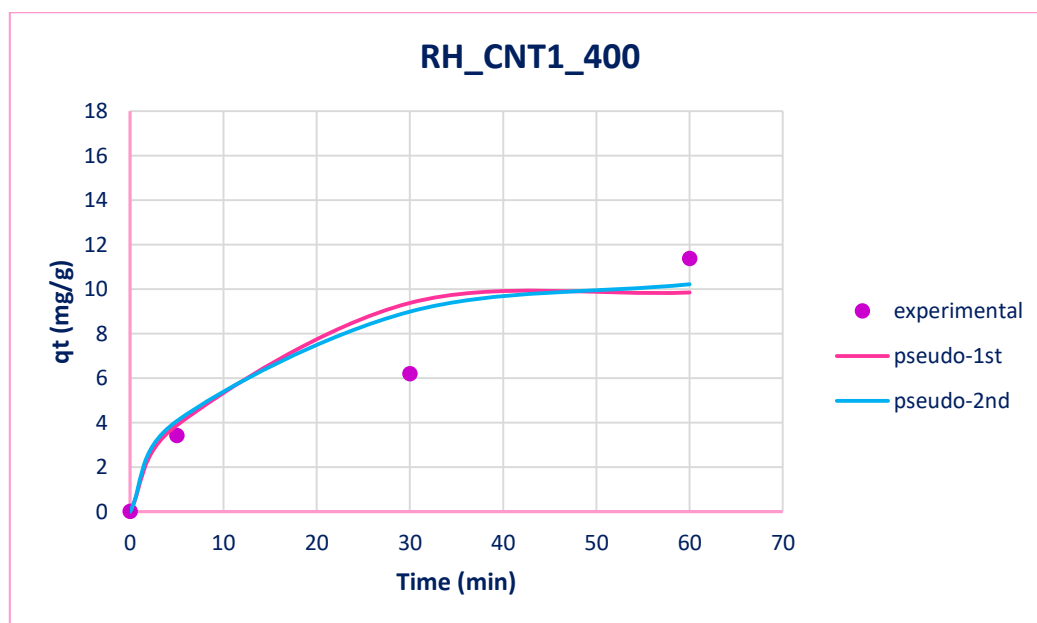
**Σχήμα 35.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{As}^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_400.



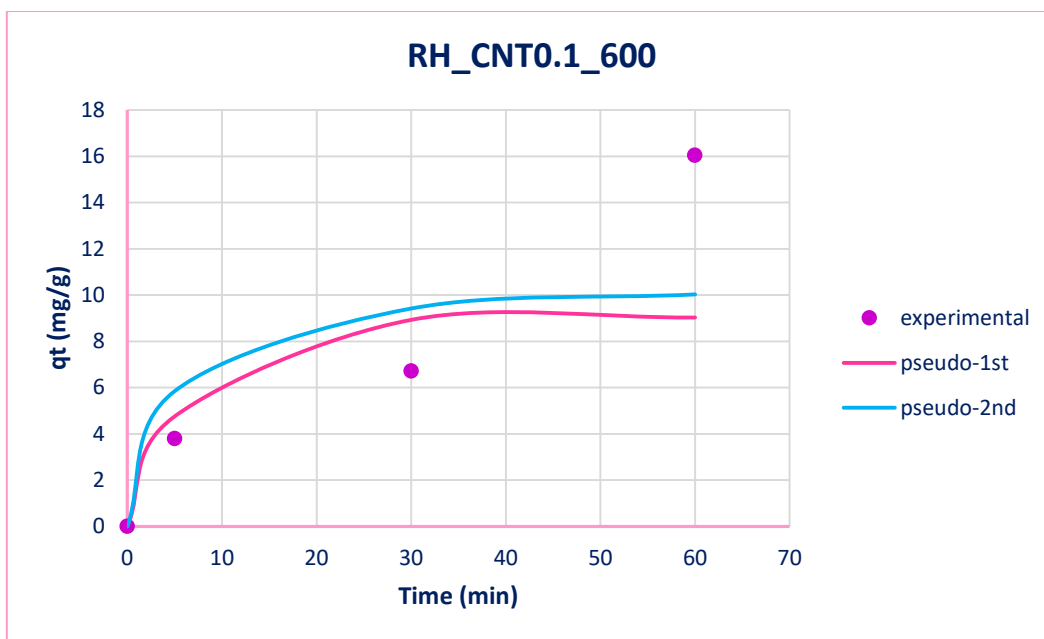
**Σχήμα 36.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{As}^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_600.



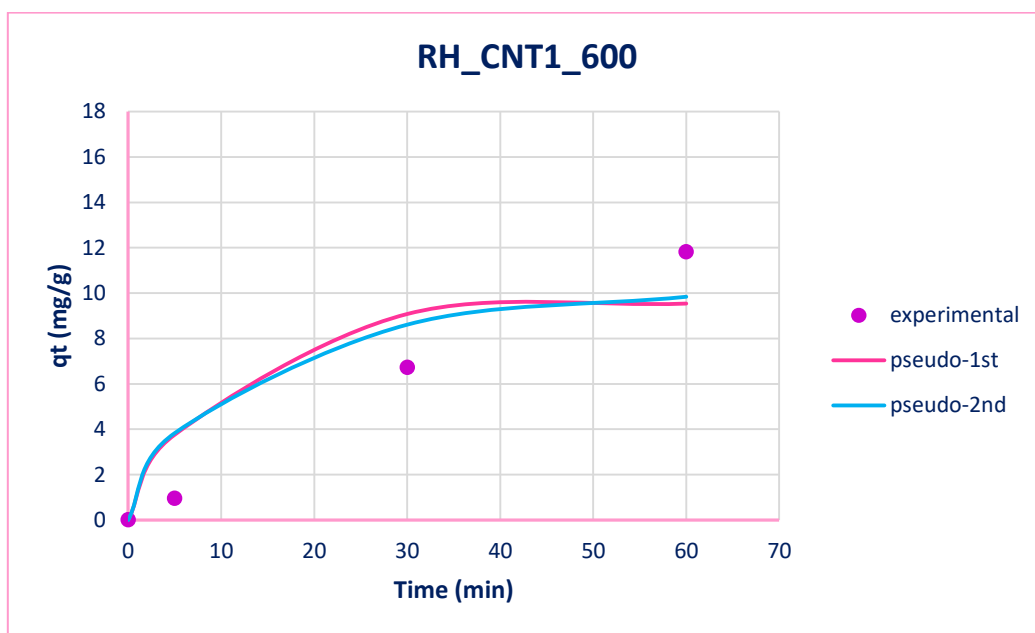
**Σχήμα 37.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT0.1\_400.



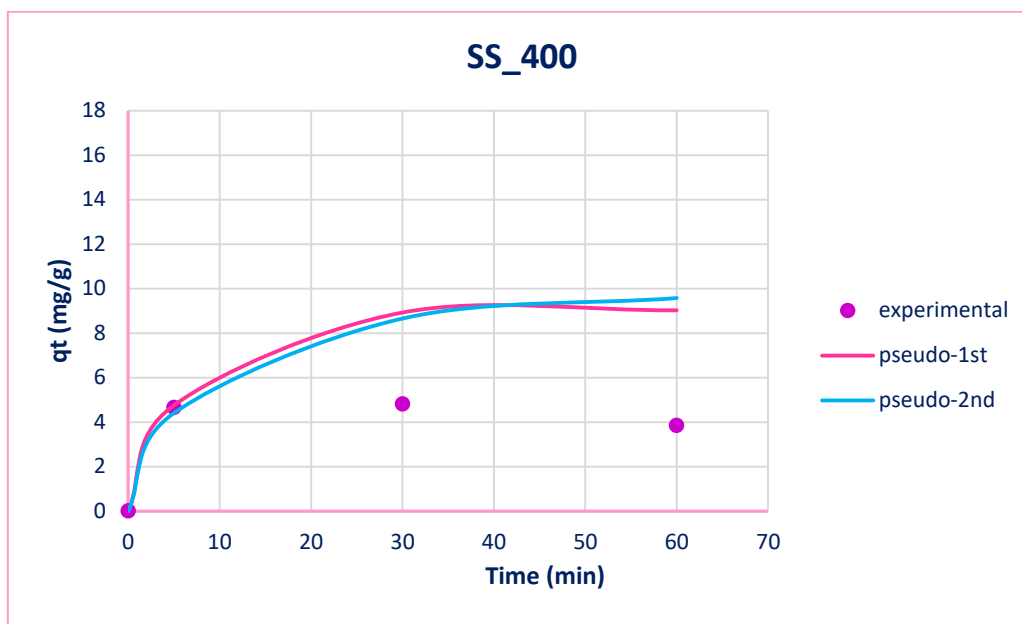
**Σχήμα 38.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT1\_400.



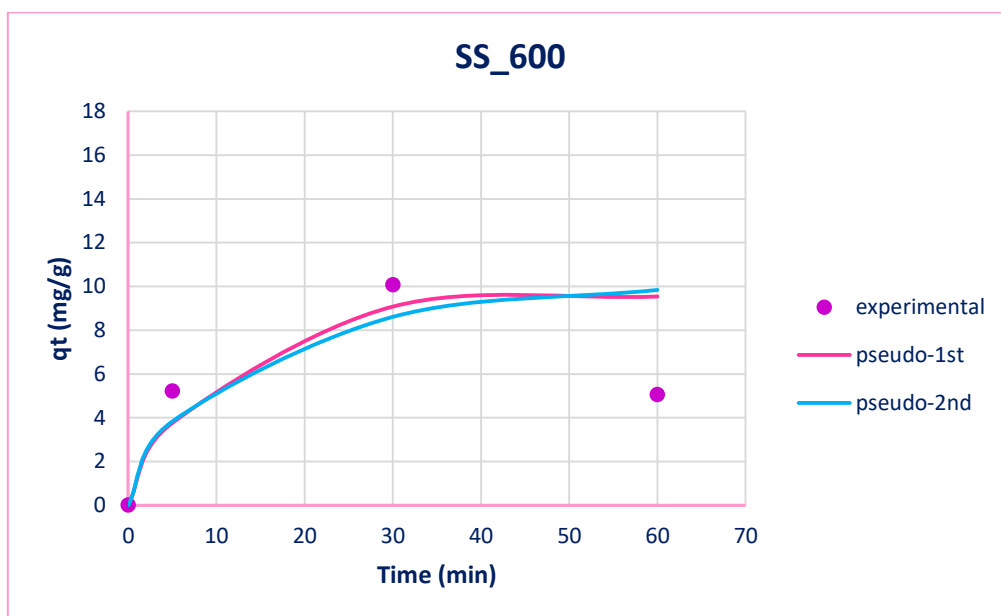
**Σχήμα 39.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT0.1\_600.



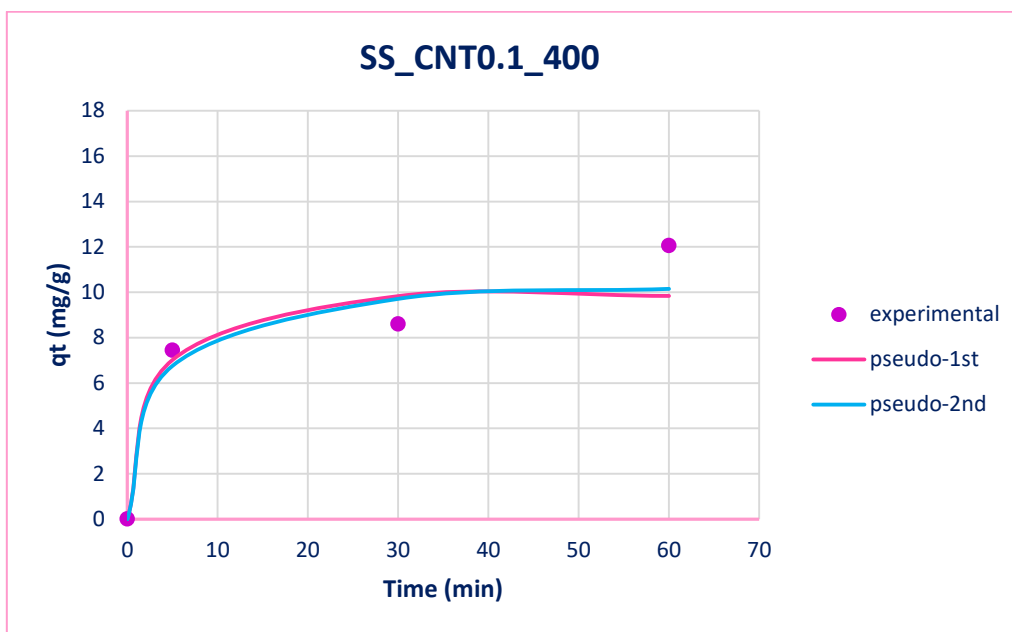
**Σχήμα 40.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος RH\_CNT1\_600.



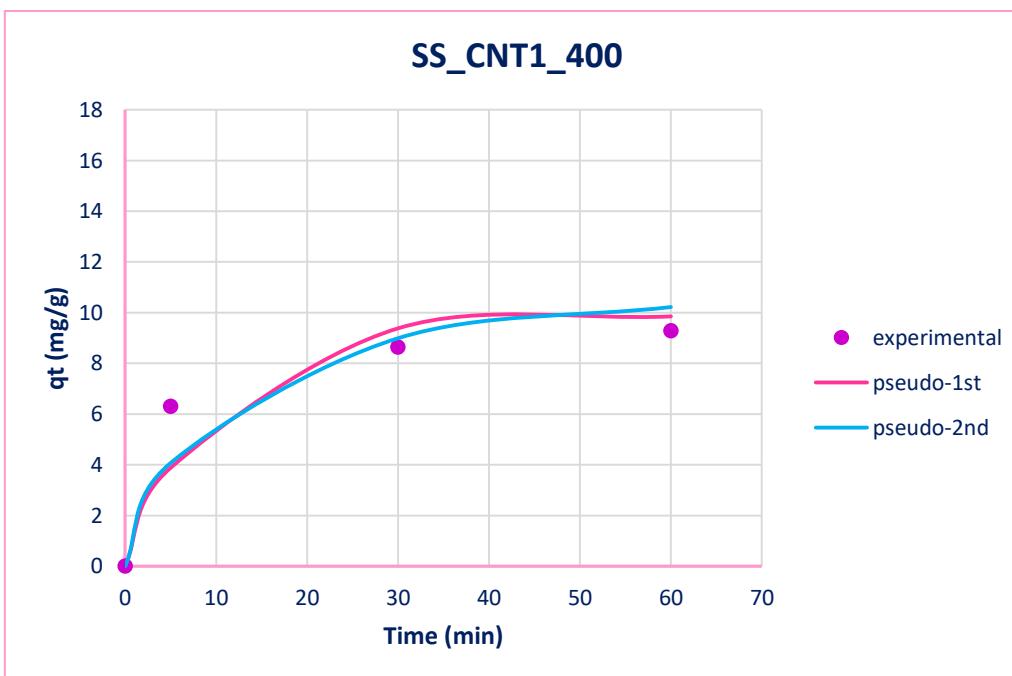
**Σχήμα 41.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{As}^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_400.



**Σχήμα 42.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $\text{As}^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_600.

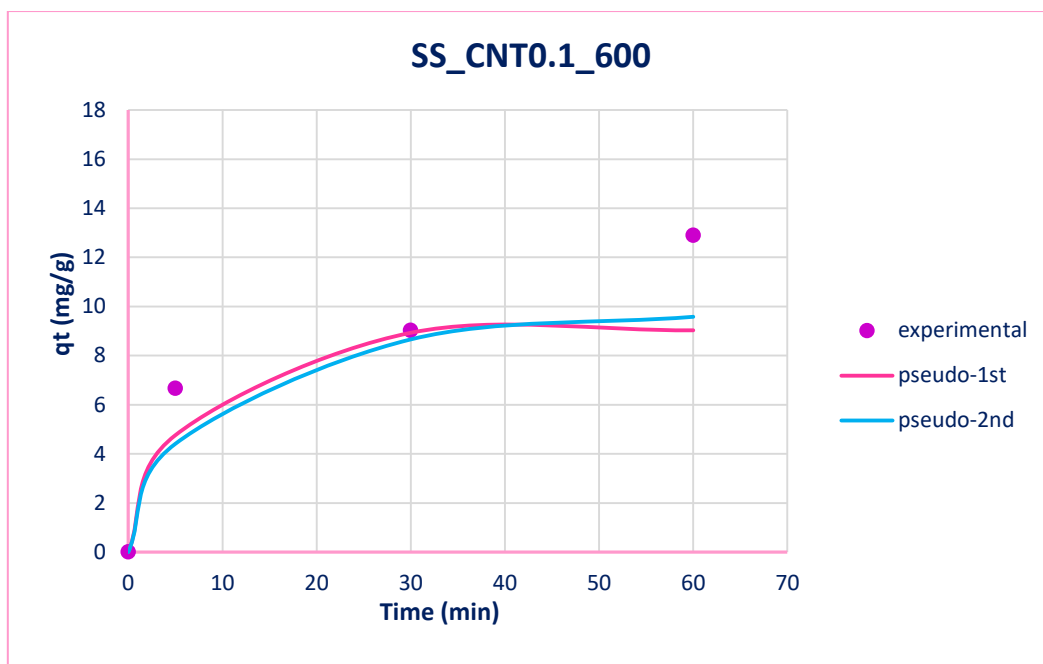


**Σχήμα 43.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT0.1\_400.

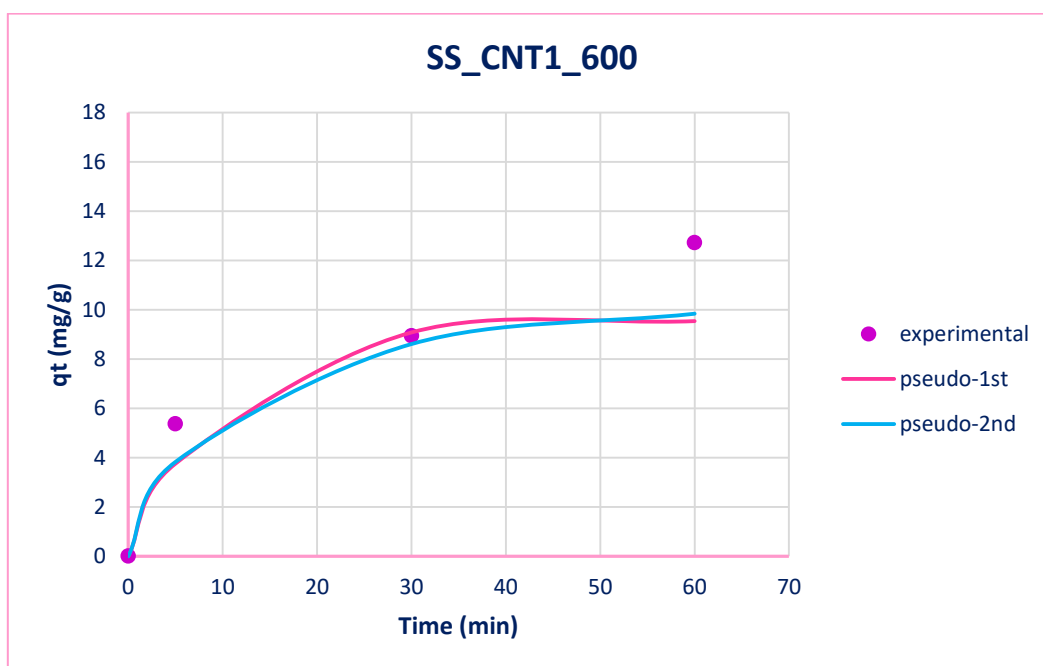


**Σχήμα 44.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT1\_400.





**Σχήμα 45.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT0.1\_600.



**Σχήμα 46.:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης  $As^{5+}$  από υδατικό διάλυμα με χρήση του βιοεξανθρακώματος SS\_CNT1\_600.