

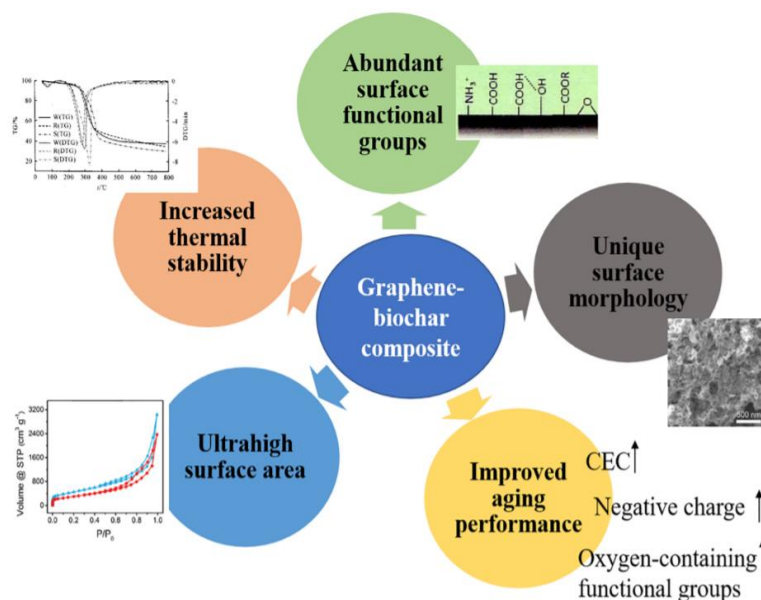
Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Ni^{2+} , As^{5+} , Pb^{2+} ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΛΟΙΟΥΣ ΡΥΖΙΟΥ ΚΑΙ
ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ**



Βοσνάκη Όλγα

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Επ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με βοήθησαν και με στήριξαν για την υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Αρχικά ευχαριστώ πολύ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που διέυρνε τους επιστημονικούς ορίζοντες και μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και πιο συγκεκριμένα με πρωτοπόρες τεχνολογίες απορρύπανσης.

Ακόμη ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στην κα. Ελισάβετ Κουκουράκη την υπεύθυνη του εργαστηρίου 'Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος' για την αμέριστη βοήθεια, στήριξη, συνεχή καθοδήγηση, διαρκή ώθηση και εμπιστοσύνη που έδειχνε στο πρόσωπο μου, καθώς και για την επίλυση όλων των προβλημάτων που μου προέκυπταν.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Παναγιώτη Ρεγκούζα, διδακτορικό φοιτητή του εργαστηρίου, για όλες τις σημαντικές επιστημονικές πληροφορίες που μου παρείχε, αλλά και για τη βοήθεια στη διεκπεραίωση διαφόρων πειραμάτων.

Ένα ακόμα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Εβίτα Τότη, συμφοιτήτρια και συνοδοιπόρο σε αυτόν τον σκοπό. Το άτομο με το οποίο μοιραζόμουν όλα τα άγχη και τις ανησυχίες για τις διπλωματικές μας εργασίες.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής, τον κ. Στεφανάκη και τον κ. Ξεκουκουλωτάκη, για τον χρόνο που διέθεσαν για την εξέταση αυτής της διπλωματικής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων Ni^{+2} , Pb^{+2} , As^{+5} από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθρακώματα. Τα βιοεξανθρακώματα προήλθαν από την πυρόλυση δυο βιομαζών: α) τους φλοιούς ρυζιού (RH) και β) της λυματολάσπης (SS). Κάθε βιομάζα πυρολύθηκε σε δύο θερμοκρασίες (400°C & 600°C) με αποτέλεσμα να έχουμε τέσσερα απλά βιοεξανθρακώματα. Το επόμενο βήμα ήταν ο εμπλουτισμός των βιοεξανθρακωμάτων με οξείδιο του γραφενίου σε δύο διαφορετικές δόσεις (GO 0,1% & GO 1%). Συνεπώς καταλήξαμε να έχουμε 12 διαφορετικά βιοεξανθρακώματα τροποποιημένα και μη τροποποιημένα. Αρχικά έγινε εκτενής χαρακτηρισμός των βιοεξανθρακωμάτων, καθώς υπολογιστήκαν οι τιμές pH, η αγωγιμότητα, το σημείο μηδενικού φορτίου, ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), η ειδική επιφάνεια BET, η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα κ.α. Συνολικά από όλες τις διαδικασίες καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το βέλτιστο βιοεξανθράκωμα είναι για τα δείγματα ρυζιού το RH_GO0.1_600 και για τη λυματολάσπη το SS_GO0.1_600.

Το δεύτερο μέρος της διπλωματικής εργασίας είναι η υλοποίηση των προσροφήσεων. Η διαδικασία της προσρόφησης έγινε στα απλά αλλά και στα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα. Κάθε φορά παρασκευάζαμε το διάλυμα μετάλλων με την επιθυμητή συγκέντρωση (σταθερή) και στη συνέχεια προχωρούσαμε στην υλοποίηση του πειράματος προσρόφησης. Τα δείγματα εξετάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους, έτσι ώστε να καταλάβουμε τη συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος και να κατασκευάσουμε τα κατάλληλα σχεδιαγράμματα κινητικής προσρόφησης. Για την περιγραφή της κινητικής προσρόφησης ελέγχθηκαν τα κινητικά μοντέλα ψευδό-πρώτης τάξης και το ψευδό-δεύτερης τάξης. Την καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και για τα τρία μέταλλα είχαν τα μοντέλα της ψευδό-δεύτερης τάξης.

Τέλος καταλήξαμε στο γεγονός, ότι τόσο τα απλά, όσο και τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα έχουν μια αρκετά ικανοποιητική απομάκρυνση χωρίς έντονες διαφορές μεταξύ τους και με την τροποποίηση να βελτιώνει τις απομακρύνσεις κυρίως για το Ni^{2+} και As^{5+} , 15% και 20% αντίστοιχα, σε σχέση με τα μη τροποποιημένα. Τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης συνήθως έχουν μια καλύτερη απομάκρυνση συγκριτικά με αυτά των φλοιών ρυζιών. Πιο συγκεκριμένα το καλύτερο βιοεξανθράκωμα για την απομάκρυνση του μολύβδου Pb^{2+} και του αρσενικού As^{5+} είναι το SS_GO1_600, ενώ για το νικέλιο Ni^{2+} είναι το RH_GO1_600.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to study the adsorption of the heavy metals Ni^{2+} , Pb^{2+} and As^{5+} . Biochar is a carbonaceous material that is produced through the pyrolysis of biomass. In this study two different waste types of biomass feedstock were used: a) Rice husks (RH) and b) Sewage sludge (SS). Both of them were used to generate biochar through pyrolysis at two different temperatures, i.e. 400°C and 600°C , under specific conditions. Thus, four types of biochars were produced. The second step was the modification of biochars. Graphene oxide was the nano-material used in this coating procedure. The modification happened in two distinct doses of 0.1% and 1%, respectively. In the end, twenty biochars were produced which were either modified or not with unique capabilities. All biochar samples were characterized for the following properties: Yield, Ash content, pH, pH_{pzc} (point zero charge), Electrical Conductivity (EC), Cation Exchange Capacity (CEC), BET surface area, Total organic carbon (TOC). According to the measured values, the RH_GO0.1_600 from rice husks and the SS_GO0.1_600 from sewage sludge were the most promising for adsorption.

The next part in this study was the process of adsorption. The stock solution with the intended concentrations was prepared prior to the adsorption experiments. Adsorption kinetic experiments took place in order to understand the behavior of the biochar samples. In addition, kinetic models such as the pseudo-1st order and the pseudo-2nd order were investigated, with the best description given by the pseudo-2nd order for all metals.

In conclusion, both biochars, modified or not, had considerable removal capacity without any remarkable differences among them. Maybe the sewage sludge biochars have a bit better adsorption behavior in As^{5+} and Pb^{2+} than the biochars of rice husk because of their organic origin.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	10
2.1. Βιομάζα - Πρώτη ύλη πυρόλυσης	10
2.1.1 Λυματολάσπη – Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων	11
2.1.2 Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα	11
2.2. Πυρόλυση.....	12
2.2.1. Βασικές αρχές πυρόλυσης	12
2.2.2. Μηχανισμός της πυρόλυσης	13
2.2.3. Είδη πυρόλυσης.....	14
2.2.3.1. Αργή-συμβατική πυρόλυση.....	14
2.2.3.2. Ενδιάμεση πυρόλυση	14
2.2.3.3. Ταχεία πυρόλυση	15
2.2.3.4. Ακαριαία πυρόλυση	15
2.2.3.5. Πυρόλυση κενού.....	15
2.2.3.6. Υδροπυρόλυση.....	16
2.2.4. Προϊόντα πυρόλυσης	16
2.2.4.1. Υγρά προϊόντα – Βιοέλαιο	16
2.2.4.2. Στερεά προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα	16
2.2.4.3. Αέρια προϊόντα – Βιοαέριο σύνθεσης	17
2.2.5. Παράμετροι πυρόλυσης	18
2.2.5.1. Είδος βιομάζας	18
2.2.5.2. Θερμοκρασία λειτουργίας	19
2.2.5.3. Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας.....	19
2.2.5.4. Ρυθμός παροχής αερίου	19
2.2.5.5. Χρόνος παραμονής	20
2.3. Βιοεξανθράκωμα	20
2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος.....	22
2.3.2 Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών	24
2.4. Τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα	26
2.4.1. Φυσική Ενεργοποίηση	27

2.4.2. Χημική Ενεργοποίηση	27
2.4.2.1 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με οξύ ή βάση.....	28
2.4.2.2 Τροποποίηση ενεργών ομάδων του βιοεξανθρακώματος	29
2.4.2.3 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με οργανικούς διαλύτες.....	29
2.4.2.4 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με επιφανειοδραστικές ουσίες.....	29
2.4.2.5 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με προσθήκη νάνο-σωματιδίων	30
Εμπλουτισμός βιοεξανθρακωμάτων με Γραφένιο	30
2.4.3. Μαγνητική Ενεργοποίηση	31
2.4.4. Ενεργοποίηση με αναερόβια χώνευση	31
2.5. Προσρόφηση	32
2.5.1 Κατηγορίες προσρόφησης	33
2.5.2 Κινητική Προσρόφησης	34
Μοντέλο ψευδό-πρώτης τάξης	34
Μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης.....	35
2.6. Βαρέα Μέταλλα	36
2.6.1. Γενικά στοιχεία	36
2.6.2. Νικέλιο	37
2.5.3. Μόλυβδος	40
2.5.4. Αρσενικό	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πειραματική διαδικασία	44
3.1. Δείγματα-Βιομάζες και υλικά	44
3.1.1 Παραγωγή οξειδίου του γραφενίου.....	45
3.2. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.....	45
3.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων	45
3.2.2. Πυρόλυση βιομάζας.....	46
3.2.3. Τροποποίηση βιομάζας.....	46
3.3. Εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης.....	47
3.3.1. Εκτέλεση κινητικών πειραμάτων προσρόφησης.....	47
3.3.2. Πειράματα έκπλυσης.....	48
3.4. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	48
3.4.1. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού απλών και προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων	48
3.4.1.1. Απόδοση πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα	49
3.4.1.2. Προσδιορισμός τέφρας.....	49
3.4.1.3. Προσδιορισμός πτητικών στερεών.....	49
3.4.1.4. Προσδιορισμός pH	50
3.4.1.5. Προσδιορισμός αγωγιμότητας	50

3.4.1.6. Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας	50
3.4.1.7. Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC).....	50
3.4.1.8. Στοιχειακή ανάλυση	51
3.4.1.9. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας BET	51
3.4.1.10. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT/IR	51
3.4.1.11. Προσδιορισμός ολικών μετάλλων στα στερεά υλικά.....	52
3.4.1.12. Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου(point of zero charge, PH_{PZC}).....	52
3.4.1.13. Προσδιορισμός κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας	53
3.4.2. Προσδιορισμός Ni^{+2} , Pb^{+2} , As^{+5} στα δείγματα	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα	55
4.1. Χαρακτηρισμός Απλών και Προηγμένων Βιοεξανθρακωμάτων.....	55
4.2. Κινητική Προσρόφησης	63
4.2.1 Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων	63
4.2.1. Κινητικά Μοντέλα	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	77
5.1 Προοπτικές μελλοντικής έρευνας	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	79
Παράρτημα Α	87
Παράρτημα Β	88
Παράρτημα Γ	92
Παράρτημα Δ	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ένα θέμα ζωτικής σημασίας, που απασχολεί τον πλανήτη είναι η προστασία του περιβάλλοντος, καθώς και η επίλυση των προβλημάτων που προέκυψαν από τη μακροχρόνια και ανεξέλεγκτη επιβάρυνσή του από ανθρωπογενείς ρύπους. Παγκοσμίως όλο και περισσότερα εδάφη χαρακτηρίζονται ρυπασμένα εξαιτίας της εξέλιξης της τεχνολογίας, της βιομηχανίας, των εξορύξεων, των χημικών που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες κ.α. Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος με την προσθήκη οργανικών και ανόργανων ρύπων έχει οδηγήσει στην έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την αποκατάσταση των εδαφών και των υδάτων.

Οι τεχνολογίες απορρύπανσης αυξάνονται με το πέρασμα των χρόνων κάτι που είναι αρκετά ελπιδοφόρο. Μια από τις πιο συχνές μορφές ρύπανσης των υδάτων, αλλά και των εδαφών είναι τα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα είναι ανόργανοι ρύποι που δεν βιοαποδομούνται, αλλά έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα των εδαφών (με τη μορφή των καλλιεργειών), όσο και των υδάτινων αποδεκτών (διαμέσου τροφής θαλασσινών οργανισμών) μπορούν να βιοσυσσωρευτούν στον οργανισμό.

Μία από τις σημαντικότερες μεθόδους για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα εδάφη και τα ύδατα είναι η χρήση προσροφητικών μέσων. Η διαδικασία της προσρόφησης διαφέρει από την απορρόφηση. Η προσρόφηση συντελείται στη διεπιφάνεια των υλικών, ενώ η απορρόφηση σε όλο τον όγκο. Η προσρόφηση είναι μια αρκετά αποτελεσματική διαδικασία στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων –καινοτόμα τεχνολογία – όπου αναπτύσσεται συνεχώς και έχει πολλές και διαφορετικές εφαρμογές.

Η βάση της εφαρμογής της μεθόδου είναι η ικανότητα του προσροφητικού μέσου να προσροφά συγκεκριμένες ουσίες. Τα προσροφητικά υλικά έχουν ενισχυμένες ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν αποτελεσματικά στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα από τα καλύτερα προσροφητικά υλικά λόγω των διαφόρων χαρακτηριστικών του. Επίσης η παραγωγή του γίνεται από διάφορες βιομάζες που είναι απόβλητα ή υπολείμματα καλλιεργειών και πυρολύονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Πιο συγκεκριμένα το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα ανθρακώδες υλικό που αυξάνει το pH του εδάφους και σταθεροποιεί τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. Επίσης μειώνει την εξάπλωση των ρύπων-βαρέων μετάλλων μέσω της προσρόφησης και άλλων φυσικοχημικών

αντιδράσεων, αλλά και έχει τη δυνατότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά στο έδαφος που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των οργανισμών. Συνεπώς η προσρόφηση βαρέων μετάλλων με τη χρήση του βιοεξανθρακώματος την καθιστά αρκετά αποτελεσματική, αποδοτική και με χαμηλό κόστος λόγω των παραπάνω συνθηκών. Πολλοί θέλουν να το συγκρίνουν με τον ενεργό άνθρακα λόγω της παρόμοιας αποδοτικότητας, αλλά ο ενεργός άνθρακας χρειάζεται επιπλέον ενεργοποίηση και έχει μεγάλο κόστος παραγωγής, κάνοντας το βιοεξανθράκωμα βέλτιστη λύση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παράγονται βιοεξανθρακώματα από δύο βιομάζες: τους φλοιούς ρυζιού και τη λυματολάσπη, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες στους 400°C και στους 600°C και με τη δυνατότητα δύο τροποποιήσεων με εμπλουτισμό με γραφένιο. Το πιο βέλτιστο βιοεξανθράκωμα κρίθηκε από την καλύτερη δυνατότητα προσρόφησης των βαρέων μετάλλων. Το διάλυμα των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήσαμε για την υλοποίηση των πειραμάτων περιέχει νικέλιο Ni^{2+} , μόλυβδο Pb^{2+} και αρσενικό As^{5+} . Και τα τρία μέταλλα είναι αρκετά ρυπογόνα και επιβλαβή για τον οργανισμό σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Βιομάζα - Πρώτη ύλη πυρόλυσης

Ο όρος “βιομάζα” αναφέρεται σε οποιοδήποτε προϊόν, παραπροϊόν, υποπροϊόν ή υπόλειμμα που έχει οργανική προέλευση. Η βιομάζα διακρίνεται σε δυο τύπους: τις ενεργειακές καλλιέργειες και τις υπολειμματικές μορφές.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά και το βασικό προϊόν τους είναι η βιομάζα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα για την παραγωγή ενέργειας και ως βιοκαύσιμο. Οι υπολειμματικές μορφές έχουν πολλές κατηγορίες προϊόντων όπως: τα αγροτικά απόβλητα, τα ζωικά απόβλητα, τα βιομηχανικά, αλλά και δασικά απόβλητα.

Τα λιγνοκυτταρινούχα αγροτικά παραπροϊόντα, οι κοπριές ζώων, τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), η λυματολάσπη βιολογικών καθαρισμών, αλλά και τα βιομηχανικά απόβλητα είναι κάποιες από τις κυριότερες βιομάζες που πυρολύονται. Όλες οι βιομάζες που προαναφέρθηκαν παράγουν βιοεξανθράκωμα με τη διαδικασία της πυρόλυσης [Βάμβουκα, 2009] [Αγραφιώτη, 2014].

Πίνακας 2.1: Παραγωγή βιοεξανθρακώματος από διάφορα είδη βιομάζας.

Είδος βιομάζας	Αναφορά
Αγροτικά Απόβλητα	
Άχυρο σίτου	Junna et al., 2014; Mohanty et al., 2013
Άχυρο Καλαμποκιού	Chen et al., 2011; Zhao et al., 2013
Κοτσάνι καλαμποκιού	Herath et al., 2013; Shah et al., 2012
Κέλυφος αμυγδάλου	Klasson et al., 2014; Plaza et al., 2014
Φλοιός ρυζιού	Lu et al., 2014; Xu et al., 2011
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	Inyang et al., 2010; Lee et al., 2013
Πευκοβελόνες	Ahmad et al., 2013; Chen et al., 2008
Κέλυφος πυρήνα φοίνικα	Lee et al., 2013
Ζωικά Απόβλητα	
Κοπριά από πουλερικά	Cantrell et al., 2012; Song and Guo, 2012
Κοπριά από χοίρους	Zhang et al., 2013
Κοπριά από αγελάδες	Cao and Harris, 2010; Xu and Chen, 2013
Υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου	
Πριονίδια	Lin et al., 2012; Thomas et al., 2013
Ροκανίδια	Veksha et al., 2014; Yu et al., 2009
Λυματολάσπη	Lu et al., 2013; Méndez et al., 2013; Méndez et al., 2012; Yao et al., 2010

2.1.1 Λυματολάσπη – Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων

Ο όρος λυματολάσπη περιγράφει το ημι-στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Η σύστασή της αποτελείται από την περίσσεια της βιομάζας που αναπτύσσεται στα στάδια του βιολογικού καθαρισμού και τα στερεά σωματίδια που έχουν διαχωριστεί από τα λύματα.

Η λυματολάσπη χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό, αποτίθεται σε ΧΥΤΑ, πυρολύεται και μετατρέπεται σε προσροφητικό μέσο και αποτεφρώνεται για να αξιοποιηθεί ενεργειακά [Metcalf & Eddy, 2010].

2.1.2 Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα

Τα απόβλητα που παράγονται κατά τη διεργασία αγροτοβιομηχανικών διαδικασιών, καθώς και τα υπολείμματα των καλλιεργειών αποτελούν τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών όταν εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά τη συγκομιδή ή δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας και απορρίπτονται κατά την επεξεργασία. Η μορφή των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να είναι στερεή ή υγρή με τα τρία κύρια δομικά συστατικά τους να είναι η λιγνίνη, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εντάσσονται στην κατηγορία των λιγνοκυτταρικών υλικών, όταν καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας [Pasangulapati et al., 2012].



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση των χημικών ενώσεων των λιγνοκυτταρινούχων υλικών

2.2. Πυρόλυση

2.2.1. Βασικές αρχές πυρόλυσης

Η πυρόλυση της βιομάζας αποτελεί μια θερμική επεξεργασία της ύλης και αποσύνθεσης σύνθετων οργανικών μορίων σε υψηλές θερμοκρασίες (300-1200°C) και υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (οξειδωτικού μέσου). Πιο αναλυτικά δημιουργείται η αποδόμηση της ύλης εξαιτίας των πολύπλοκων μηχανισμών συμπίκνωσης και θερμικής διάσπασης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα να παράγεται ένα σταθερό προϊόν-κλάσμα. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι θερμικώς σταθερά προϊόντα εξαιτίας της θέρμανσής τους πάνω από το όριο της θερμικής σταθερότητας και απουσίας οξυγόνου συγκριτικά με τις οργανικές ενώσεις που είναι θερμικά ασταθείς. Τα τρία βασικά κλάσματα που προκύπτουν είναι: τα στερεά (εξανθράκωμα), τα υγρά (κλάσματα πίσσας) και τα αέρια προϊόντα (syngas). Κατά τη διεργασία παραγωγής των κλασμάτων μπορεί να προκύψουν χρήσιμα προϊόντα, όπως υγρά και στερεά καύσιμα, χημικά προϊόντα και στερεά εξανθρακώματα, τα οποία συναντώνται σε αρκετές εφαρμογές στον περιβαλλοντικό τομέα. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε πραγματικές συνθήκες η παντελής απουσία οξυγόνου είναι πρακτικά αδύνατη, ενώ σε μικρής κλίμακας πυρόλυση για πιο αποδοτική θερμοδιάσπαση χρησιμοποιείται άζωτο υψηλής καθαρότητας N₂-99,9% για να αποφευχθούν τα φαινόμενα οξείδωσης [Ρεγκούζας, 2018] [Tripathi et al., 2016].

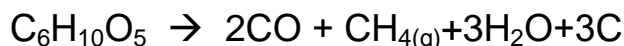
Το είδος της βιομάζας, ο τύπος βιομάζας, η περιεχόμενη υγρασία, το μέγεθος των πόρων, ο περιεχόμενος άνθρακας, η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής επηρεάζουν τη διαδικασία της πυρόλυσης. Επιπλέον οι περιβαλλοντικές παράμετροι π.χ. ο ρυθμός του αερίου ή ο τύπος του αντιδραστήρα και η τροποποίησή τους έχουν ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται και τα αντίστοιχα προϊόντα. Τέλος, η παρουσία καταλύτη κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης την καθιστά αρκετά αποδοτική και βέλτιστη [Αγραφιώτη, 2010].

2.2.2. Μηχανισμός της πυρόλυσης

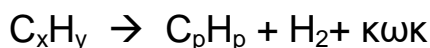
Η πυρόλυση είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία και απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας, για αυτό το λόγο χρειάζεται μια εξωτερική πηγή. Οι πρώτες αντιδράσεις της πυρόλυσης περιλαμβάνουν διασπάσεις, κατά τις οποίες έχουμε αύξηση της πτητικότητας των οργανικών συστατικών.



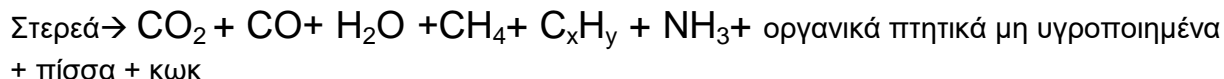
Ο μηχανισμός διάσπασης βιομαζών πλούσιες σε κυτταρίνη πραγματοποιείται ως εξής:



Ακόμη οι αρχικές αντιδράσεις πυρόλυσης περιλαμβάνουν συμπυκνώσεις, αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, αφυδρογονώσεις, κατά τις οποίες η χαμηλή πτητικότητα των οργανικών ενώσεων μετατρέπεται σε ένα ανθρακούχο στερεό υπόλειμμα.



Είναι γνωστό ότι τα πτητικά που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία συμμετέχουν και σε δευτερεύουσες αντιδράσεις και μετατρέπονται σε ελαφρότερα προϊόντα. Η τυπική μορφή της πυρόλυσης οξυγονωμένων υδρογονανθράκων σε στέρεα μορφή είναι:



Ανάλογα με την σύσταση του υλικού που επεξεργάζεται μπορεί να προκύψουν προϊόντα όπου χρειάζονται ειδικό χειρισμό και διαχείριση λόγω της σύστασης τους και ιδιαίτερα όταν πρόκειται για μεγάλη κλίμακα παραγωγής. Επικίνδυνα προϊόντα μπορεί να είναι: το υδροκυάνιο HCN , το οξείδιο του αζώτου NO_x , το υδρόθειο H_2S και το υδροχλώριο HCl [Γιδαράκος, 2013] [Ρεγκούζας, 2017].

Η διαδικασία της πυρόλυσης διακρίνεται σε δύο στάδια, την πρωτεύουσας και της δευτερεύουσας πυρόλυσης. Η πρώτη διεργασία έχει ως σκοπό την αποπτητικότητα της βιομάζας στα βασικά παράγωγα εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας αλλά και τον σχηματισμό των καρβοξυλικών, καρβονυλικών και υδροξυλικών ομάδων. Στη δεύτερη διεργασία διασπώνται οι ισχυρές/βαρέες ενώσεις έτσι ώστε να μετατραπούν σε κλάσματα πυρόλυσης [Tripathi et al., 2016].

2.2.3. Είδη πυρόλυσης

2.2.3.1. Αργή-συμβατική πυρόλυση

Η αργή πυρόλυση συνιστά την πιο διαδεδομένη μέθοδο για τη βέλτιστη παραγωγή στερεού κλάσματος (βιοεξανθράκωμα), με παράλληλη την παραγωγή και των υπολοίπων κλασμάτων σε μικρότερες ποσότητες. Η διαδικασία της αργής πυρόλυσης γίνεται στους $300-700^\circ\text{C}$ και έχει ως χαρακτηριστικά της τους αργούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας ($0.1-1^\circ\text{C/s}$) και τον μεγάλο χρόνο παραμονής στον πυρολυτικό αντιδραστήρα ($5-60\text{min}$). Η διεργασία αυτή ευνοεί αρκετά τις δευτερεύουσες αντιδράσεις με αποτέλεσμα να απομακρύνονται περισσότερα στερεά και να αυξάνεται η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος [Inyang et al., 2015] [Brassard et al., 2016].

2.2.3.2. Ενδιάμεση πυρόλυση

Η ενδιάμεση πυρόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία συνδυάζονται τα θετικά της ταχείας και της συμβατικής πυρόλυσης, με σκοπό τη μεγαλύτερη δυνατή ισορροπία των κλασμάτων που θα προκύψουν. Στη διεργασία αυτή προωθείται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος σε ποσοστό 15-25%, μη συμπυκνώσιμου αερίου σε 20-30% και υγρού κλάσματος σε 40-60%. Οι συνθήκες υλοποίησης της διεργασίας είναι η πίεση της τάξης $0,1\text{MPa}$, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας $0,1-10^\circ\text{C/s}$, ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα $300-1000\text{s}$ και η

θερμοκρασία στους 500-650°C. Το κύριο πλεονέκτημα της διεργασίας είναι ότι το υγρό κλάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο [Tripathi et al., 2016].

2.2.3.3. Ταχεία πυρόλυση

Η ταχεία πυρόλυση έχει ως σκοπό τη βέλτιστη παραγωγή του υγρού και αερίου κλάσματος. Κύρια χαρακτηριστικά της είναι οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (850-1250°C), οι μικροί ρυθμοί αύξησης της θερμοκρασίας (10-200°C/s) και οι μικροί χρόνοι παραμονής στον πυρολυτικό αντιδραστήρα (1-10sec). Τα προϊόντα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι κατά ποσοστό 60-75% υγρό, 10-20% μη συμπυκνώσιμο αέριο και 15-25% στερεό προϊόν. Η διεργασία όμως διαθέτει και αρνητικά χαρακτηριστικά, όπως η απευθείας ψύξη του υγρού κλάσματος προκειμένου να σταματήσει η διαδικασία μετατροπής τους. Επίσης το pH του βιοελαίου είναι αρκετά όξινο 3,1-3,6 με αποτέλεσμα να είναι διαβρωτικό για τον αντιδραστήρα και να απαιτεί ακόμη ένα στάδιο επεξεργασίας φινιρίσματος [Brassard et al., 2016] [Tripathi et al., 2016].

2.2.3.4. Ακαριαία πυρόλυση

Η ακαριαία πυρόλυση αποτελεί μια βελτιωμένη έκδοση της ταχείας πυρόλυσης και έχει ως σκοπό τη βέλτιστη παραγωγή υγρού κλάσματος, δηλαδή του βιοελαίου. Η διεργασία προωθεί τη μέγιστη παραγωγή του υγρού κλάσματος και τη μείωση των υπολοίπων κλασμάτων. Κύρια χαρακτηριστικά της διεργασίας είναι οι υψηλοί ρυθμοί αύξησης της θερμοκρασίας 1000°C/s και οι ελάχιστοι χρόνοι παραμονής 0,1-1s. Η θερμοκρασία της διεργασίας κυμαίνεται από 900-1200°C. Η σταθερότητα και η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος εξαρτάται από την τέφρα στην αρχική βιομάζα και από το μέγεθος του βιοεξανθρακώματος που παράγεται. Το αρνητικό της διεργασίας είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας, κάτι που οδηγεί στη μη υλοποίηση της διαδικασίας σε μικρές παραγωγές [Βαμβούκα, 2009] [Tripathi et al., 2016].

2.2.3.5. Πυρόλυση κενού

Η πυρόλυση κενού είναι μια παραλλαγή της συμβατικής πυρόλυσης μόνο που υλοποιείται σε συνθήκες χαμηλής πίεσης της τάξης των 0,05-0,2MPa και παράλληλης απομάκρυνσης των παραγόμενων αερίων με την εφαρμογή κενού στον αντιδραστήρα. Εξαιτίας των συγκεκριμένων συνθηκών επιτυγχάνεται η μείωση των δευτερευουσών αντιδράσεων που έχει ως σκοπό την αύξηση της ποιότητας και της ποσότητας του βιοελαίου. Η διεργασία αυτή δεν βοηθάει στην αύξηση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, αλλά βελτιώνει τα φυσικά χαρακτηριστικά του και το πορώδες του [Tripathi et al., 2016].

2.2.3.6. Υδροπυρόλυση

Η υδροπυρόλυση είναι μια νέα καινοτόμα διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε βιοέλαιο. Οι συνθήκες υλοποίησης είναι παρόμοιες με της ταχείας πυρόλυσης μόνο που πραγματοποιούνται με την προσθήκη υδρογόνου ή κάποιου αντιστοίχου υλικού με βάση το υδρογόνο. Οι συνθήκες πίεσης είναι περίπου 5-25MPa. Με αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, αλλά και η αύξηση της απόδοσης του βιοεξανθρακώματος. Το μόνο «ελάττωμα» της διεργασίας προς στιγμήν είναι το γεγονός ότι είναι αρκετά πρόσφατη, αλλά και ταυτόχρονα πολλά υποσχόμενη βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων [Tripathi et al., 2016].

Πίνακας 2.1: Συνοπτικός πίνακας με τις παραμέτρους των διαφόρων ειδών πυρόλυσης

Είδος πυρόλυσης	Αργή	Ενδιάμεση	Γρήγορη	Ακαριαία	Κενού	Υδρού
Θερμοκρασία(°C)	550-950	55-650	850-1250	900-1200	300-600	350-600
Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας (°C/s)	0.1-1.0	10-200	>1000	1.0-10	0.1-1.0	10-300
Χρόνος παραμονής (s)	300-550	0.5-10	<1	0.5-20	0.001-1.0	>15
Πίεση (MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01-0.02	5-20

[Tripathi et al., 2016]

2.2.4. Προϊόντα πυρόλυσης

2.2.4.1. Υγρά προϊόντα – Βιοέλαιο

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούν ένα βαρύ κλάσμα πτητικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, το παραγόμενο προϊόν αποτελεί ένα σύνθετο μίγμα που περιέχει νερό και οργανικές ενώσεις, όπως οι φαινόλες, οι ρητίνες, οι αλδεΐδες, οι υδρογονάνθρακες, προϊόντα συμπύκνωσης και άλλα παράγωγα. Ως βιοέλαιο χαρακτηρίζεται το υγρό προϊόν της πυρόλυσης που μπορεί να περιέχει και σωματίδια ανόργανης ύλης. Η παραγωγή βιοελαίου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία πυρόλυσης, ο χρόνος παραμονής και το περιεχόμενο οξυγόνο. Η θερμογόνος δύναμη του εκάστοτε βιοελαίου είναι μεγαλύτερη όταν δεν περιέχεται σε αυτό οξυγόνο και νερό. επίσης, είναι γνωστό ότι το βιοέλαιο αποτελεί ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας ,καθώς προκαλεί χαμηλές εκπομπές αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα, όπως SO_x και NO_x κατά την καύση του. Βέβαια λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης, του χαμηλού pH, της διαβρωτικότητας, του υψηλού ποσοστού υγρασίας, αλλά και ιξώδους που το χαρακτηρίζουν, απαιτείται η αναβάθμισή του ώστε να σταθεροποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως καύσιμο σε λέβητες και μηχανές εσωτερικής καύσης με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας [Βάμβουκα, 2009] [Tripathi et al., 2016].

2.2.4.2. Στερεά προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) αποτελείται από δύο μέρη, το ανόργανο και το οργανικό. Μετά την καύση τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα, ενώ τα οργανικά υλικά περιλαμβάνουν το ανθρακούχο υπόλειμμα που είναι πλούσιο σε άνθρακα περισσότερο από την αρχική βιομάζα. Ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης μπορεί να χαρακτηρίζεται και ως μόνιμος άνθρακας. Το βιοεξανθράκωμα μετά το βιοέλαιο αποτελεί το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα. Αυτό το πορώδες υλικό είναι πλούσιο σε οργανικό άνθρακα και εμφανίζει βελτιωμένες φυσικοχημικές παραμέτρους σε σχέση με την αρχική βιομάζα. Πιο συγκεκριμένα, το biochar παρουσιάζει βελτιωμένη ειδική επιφάνεια, μικροπορώδες και ανόργανο περιεχόμενο στη μορφή τέφρας, ιδιότητες που το καθιστούν κατάλληλο για χρήσεις στην αγρονομία ως εδαφοβελτιωτικό, αλλά και ως προσροφητικό υλικό σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Υπάρχουν αναφορές για τη χρήση του βιοεξανθρακώματος ως καύσιμο λόγω της υψηλής θερμογόνου δύναμης, αλλά και σε συνδυασμό με κάποιο άλλο στερεό καύσιμο, οδηγώντας το σε συν-καύση. Ανάλογα με τις λειτουργικές συνθήκες της πυρόλυσης επηρεάζονται και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος. Τέλος, το βιοεξανθράκωμα αποτελεί εναλλακτική λύση στην αγορά των προσροφητικών προϊόντων. Έχοντας τις ανάλογες ιδιότητες με τον ενεργό άνθρακα αν και σε μικρότερο βαθμό, η παραγωγή του είναι σημαντικά πιο οικονομική. Σύμφωνα με τον Οργανισμό (IBI) τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να χωριστούν σε τρεις κλάσεις, ανάλογα με τον ποσοστό άνθρακα που περιέχουν.

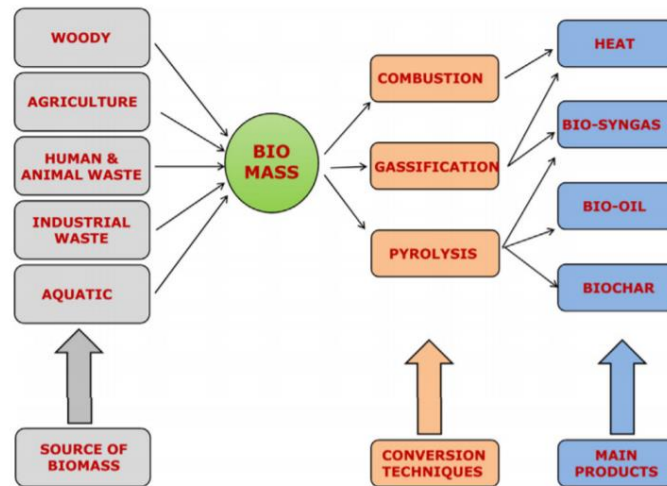
- ❖ Κλάση 1 : $C > 60\%$
- ❖ Κλάση 2 : $30\% < C < 60\%$
- ❖ Κλάση 3 : $10\% < C < 30\%$

[Mohan et al., 2014].

2.2.4.3. Αέρια προϊόντα – Βιοαέριο σύνθεσης

Τα αέρια που παράγονται κατά την πυρολυτική διεργασία αποτελούνται από ένα σύνολο αερίων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH₄), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂), αιθυλένιο (C₂H₄), καθώς και από κάποια οργανικά αέρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε μικρότερες ποσότητες [Βάμβουκα, 2009]. Η σύσταση του βιοαερίου το καθιστά κατάλληλο για απευθείας χρήση σε μηχανές εσωτερικής καύσης και σε στροβίλους ως αέρια καύσιμη ύλη. Η καλή σχετικά κατώτερη θερμογόνος δύναμη που παρουσιάζει το βιοαέριο (20MJ/kg κατά μέσο όρο), σε συνδυασμό με τις μικρές έως μηδαμινές εκπομπές NO_x, SO_x, και CO συμβάλλουν στον χαρακτηρισμό αυτού του συνόλου αερίων ως 'καθαρότερο' καύσιμο, σε σύγκριση με τα συμβατικά [Tripathi et al., 2016]. Στα συστήματα μεγάλης δυναμικότητας, το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της διεργασίας, είτε για τη θέρμανση του πυρολυτικού αντιδραστήρα είτε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [Kan et al., 2016].

Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από τα ελαφριά πτητικά συστατικά, των οποίων το μοριακό βάρος είναι μικρό, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH₄), υδρογόνο (H₂), αιθάνιο (C₂H₆), αιθυλένιο (C₂H₄), μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, καθώς και υδρατμούς.



Σχήμα 2.2: Διάφορες βιομάζες και τα προϊόντα τους μετά την τροποποίηση τους [Tripathi et al., 2016]

2.2.5. Παράμετροι πυρόλυσης

2.2.5.1. Είδος βιομάζας

Τα προϊόντα που προκύπτουν από τη διαδικασία της πυρόλυσης, καθώς και η φυσικοχημική σύνθεσή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος βιομάζας που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Ως βιομάζα ορίζεται ένα οργανικό ή ανόργανο πολύπλοκο στερεό προϊόν που προκύπτει από ζωντανούς ή πρόσφατα ζωντανούς οργανισμούς και είναι διαθέσιμο στη φύση. Αναφορικά κάποια από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα προϊόντα ως είδη βιομάζας και πιο συγκεκριμένα στη διεργασία της πυρόλυσης είναι διάφορα είδη αποβλήτων, όπως λιγνοκυτταρινούχα αγροτικά παραπροϊόντα, οι κοπριές ζώων, τα αστικά στερεά απόβλητα, η λυματολάσπη των βιολογικών καθαρισμών, αλλά και κάποιες κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η βιομάζα χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας σε πολλά μέρη του κόσμου και έχει ως σκοπό την ελαχιστοποίηση της επιβάρυνσης του πλανήτη από βλαβερές εκπομπές, που δημιουργούνται κατά την καύση του λιγνίτη. Επιπλέον τα χαρακτηριστικά κάθε βιομάζας ποικίλουν ανάλογα με την σύνθεση της βιομάζας, τη στοιχειακή σύνθεση, την υγρασία, το μέγεθος των πόρων και επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα και τη σύσταση των τελικών προϊόντων πυρόλυσης. Ακόμη ένας παράγοντας που επηρεάζει το τελικό προϊόν είναι η προεπεξεργασία της βιομάζας στην περίπτωση που γίνεται πριν την πυρολυτική διαδικασία. Η προεπεξεργασία μπορεί να είναι φυσικής, χημικής ή θερμικής φύσης, καθώς επίσης και προσθήκη εναλλακτικών υλικών στην αρχική βιομάζα, όπως το γραφένιο, που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, καταλύτες και άλλα υλικά προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες της βιομάζας και των παραλυτικών παραγώγων [Tripathi et al., 2016] [Βάμβουκα, 2009] [Kan et al., 2016].

2.2.5.2. Θερμοκρασία λειτουργίας

Ένας από τους βασικούς παράγοντες επιρροής στην τελική διαμόρφωση (ποσοστιαία) των κλασμάτων της πυρόλυσης είναι η θερμοκρασία λειτουργίας που μπορεί να επηρεάζει τη χημική δομή, τη σταθερότητα, αλλά και τη φυσικοχημική τους σύνθεση. Κατά τη διαδικασία παραγωγής του βιοεξανθρακώματος η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την ικανότητα της δέσμευσης του άνθρακα, αλλά και της απόδοσης του βιοεξανθρακώματος. Είναι γνωστό το γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης οδηγεί στη σημαντική μείωση της απόδοσης παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, παράλληλα μειώνει τις ενεργές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνειά του, αλλά και αυξάνει το περιεχόμενό του σε άνθρακα. Επίσης βελτιώνει την ειδική επιφάνεια, ενισχύει τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη και τέλος επηρεάζει το περιεχόμενό του σε αρωματικές ενώσεις, αλλά και σε ανόργανα συστατικά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας προωθούνται οι δευτερεύουσες αντιδράσεις της πυρόλυσης που καταλήγουν σε αύξηση της παραγωγής υγρών και αέριων προϊόντων, καθώς και τη μείωση των στερεών. Έχει αποδειχθεί ότι για το καλύτερο δυνατό βιοεξανθράκωμα, προτιμώνται χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης έως και 400°C για να έχουμε τη βέλτιστη παραγωγή του [Kan et al., 2016] [Chen et al., 2016] [Hossain et al., 2011].

2.2.5.3. Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας

Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα, καθορίζοντας το είδος της πυρόλυσης που επηρεάζει την τελική φύση και δομή των προϊόντων της πυρόλυσης. Οι πρωτεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης επισπεύδονται σε χαμηλούς ρυθμούς έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσουν τις δευτερεύουσες που έχουν ως σκοπό την αύξηση της απόδοσης του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Αντίστροφα, εάν ο ρυθμός της αύξησης της θερμοκρασίας είναι γρήγορος, επισπεύδονται οι δευτερεύουσες αντιδράσεις και ταυτόχρονα πραγματοποιείται ο πολυμερισμός των πτητικών ενώσεων της βιομάζας έτσι ώστε να αυξηθεί η απόδοση της παραγωγής των υγρών και πιο συγκεκριμένα των αέριων προϊόντων της πυρόλυσης [Tripathi et al., 2016] [Βάμβουκα, 2009] [Kan et al., 2016].

2.2.5.4. Ρυθμός παροχής αερίου

Ο ρυθμός παροχής αερίου είναι μια παράμετρος που αφορά κυρίως στον ρυθμό παροχής του στον πυρολυτικό αντιδραστήρα, αλλά και το είδος του αερίου που διοχετεύεται σε αυτόν. Τα πιο συνηθισμένα αέρια που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες διεργασίες είναι το άζωτο (N₂), καθώς αποτελεί την προτιμότερη αλλά και πιο οικονομική επιλογή, το αργό (Ar) αλλά και οι υδρατμοί. Ο ρυθμός παροχής του αερίου στον πυρολυτικό αντιδραστήρα δεν παίζει βασικό ρόλο στην ποιότητα του βιοεξανθρακώματος και στην απόδοσή του, καθώς ακόμη και μια μικρή παροχή φέροντος αερίου μπορεί να έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα απόδοσης και να είναι επαρκής. Από την άλλη πλευρά είναι γνωστό ότι εάν η παροχή

αυξηθεί αρκετά μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου παραμονής των ατμών με αποτέλεσμα να μην ολοκληρώνεται ο επαναπολυμερισμός των πτητικών ουσιών στον αντιδραστήρα, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση του βιοεξανθρακώματος [Tripathi et al., 2016] [Kan et al., 2016].

2.2.5.5. Χρόνος παραμονής

Ακόμα μια σημαντική λειτουργική παράμετρος είναι ο χρόνος παραμονής της βιομάζας στον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Το κύριο χαρακτηριστικό που επηρεάζεται από αυτήν την παράμετρο είναι η ποιότητα του βιοεξανθρακώματος, αλλά και τα βασικά χαρακτηριστικά του, όπως η ειδική επιφάνεια και η δομή του πορώδους. Ο υψηλός χρόνος παραμονής των ατμών σε συνδυασμό με τις χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης οδηγούν στη βελτιστοποίηση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, βοηθώντας τη βιομάζα να αποπολυμεριστεί, καθώς όλες αυτές οι διαδικασίες υλοποιούνται όταν έχει δοθεί ο απαραίτητος χρόνος για να πραγματοποιηθούν οι κατάλληλες αντιδράσεις. Οι χρόνοι παραμονής που σχετίζονται με τη βελτιστοποιημένη παραγωγή του βιοεξανθρακώματος κυμαίνονται μεταξύ 30-60min [Tripathi et al., 2016] [Brassard et al., 2016].

2.3. Βιοεξανθράκωμα

Ως βιοεξανθράκωμα ορίζεται το στερεό και πλούσιο σε άνθρακα προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας σε κλειστό σύστημα, υπό τις ελεγχόμενες συνθήκες πλήρους ή μερικής απουσίας οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα το βιοεξανθράκωμα αποτελεί το τελικό στερεό προϊόν που παράγεται μετά τη διεργασία της πυρόλυσης και εξαρτάται από τη βιομάζα και τις συνθήκες πυρόλυσης. Η χρήση του βιοεξανθρακώματος έχει τεράστια περιβαλλοντική αξία, καθώς έχει πολλαπλές εφαρμογές, όπως η ικανότητα του να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά με αποτέλεσμα να εμπλουτίζεται το έδαφος, το φιλτράρισμα του νερού αλλά και των υγρών αποβλήτων, η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και η συγκράτηση-ακινητοποίηση ρύπων. Με άλλα λόγια το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα υλικό πορώδες, πλούσιο σε οργανικό άνθρακα, με βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, αλλά και σταθερότητα [Lehman et al., 2009] [Joseph et al., 2009] [Αγραφιώτη, 2014].

Το κύριο όφελος του βιοεξανθρακώματος προκύπτει από τον συνδυασμό της πυρόλυσης και της εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος με κυρία διεργασία τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας. Κατά την πυρόλυση ένα μέρος του άνθρακα απελευθερώνεται στα αέρια, τα οποία δεσμεύονται προς παραγωγή βιοενέργειας, και το υπόλοιπο παραμένει στο βιοεξανθράκωμα και αποθηκεύεται στο έδαφος. Με τη συγκεκριμένη εφαρμογή η μισή περίπου ποσότητα άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα και πυρολύεται έχει την ικανότητα να δεσμευτεί 'για πάντα' στο έδαφος. Τέλος τα πειράματα εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι δεν δεσμεύουν μόνο διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, αλλά συμβάλλουν και στη μείωση του φαινομένου του

θερμοκηπίου μειώνοντας δύο ακόμα εκπομπές: τα οξείδια του αζώτου και του μεθανίου [Spokas and Reicosky, 2009].

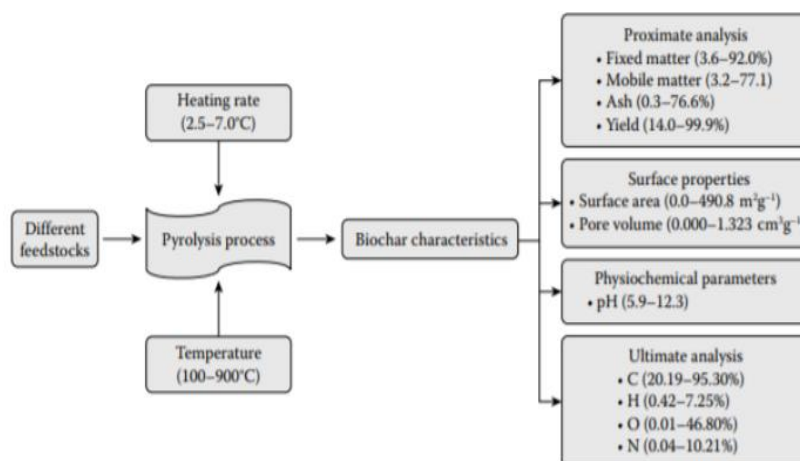
Το βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα να αντιστέκεται στην αποσύνθεση με αποτέλεσμα να αποτελεί δεξαμενή άνθρακα για το έδαφος. Ωστόσο κάποια στιγμή θα οξειδωθεί σε CO₂ αλλά είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ο χρόνος ημιζωής του, καθώς εξαρτάται από διαφόρους παράγοντες όπως η βιομάζα, οι συνθήκες πυρόλυσης, οι κλιματολογικές συνθήκες και το είδος του εδάφους που εφαρμόζεται. Επίσης είναι γνωστό ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους που είναι ανθεκτικοί, αλλά και από αλειφατικές-οξειδωμένες μορφές άνθρακα που αποσυντίθενται εύκολα. Εξαιτίας αυτής της δομής το ένα μέρος μπορεί να οξειδωθεί ευκολότερα από το άλλο. Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί ότι το βιοεξανθράκωμα έχοντας τη μορφή πολλών μικρών σωματιδίων και όχι ενός μακρομορίου είναι αρκετά ανθεκτικό και στη μικροβιολογική αποσύνθεση [Cheng et al., 2006] [Schmidt et al., 2000].

Άλλη μια σημαντική εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι η αύξηση της γονιμότητας που του προσδίδει, καθώς και η καλύτερη απόδοση των καλλιεργειών. Το βιοεξανθράκωμα είναι αρκετά σταθερό προϊόν και έχει τη δυνατότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους. Κατά την πυρόλυση αυξάνει η ειδική επιφάνεια και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) και κατά συνέπεια η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά ανάλογα με την ποσότητα της οργανικής ύλης που διαθέτει. Το βιοεξανθράκωμα σε σύγκριση με την οργανική ύλη, που περιέχεται στο έδαφος, προσφέρει περισσότερα κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα εξαιτίας του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας, της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου, αλλά και λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Συνεπώς συμβάλει στην ανάπτυξη των καλλιεργειών αλλά και στη μείωση των απαιτήσεων σε λιπάσματα με αποτέλεσμα να περιορίζει την περιβαλλοντική ρύπανση [Liang et al., 2006] [Αγραφιώτη, 2014] [Chen et al., 2012].

Τέλος, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η μεγάλη ειδική επιφάνεια δίνουν τη δυνατότητα στο βιοεξανθράκωμα να προσροφά οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους, και ως αποτέλεσμα να έχει χρήσιμες εφαρμογές στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Πιο συγκεκριμένα τα βιοεξανθρακώματα χρησιμοποιούνται σε πειράματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων εξαιτίας της πορώδους δομής και των διαφόρων ενεργών ομάδων [Beesley et al., 2011] [Park et al., 2011].

Συνοψίζοντας η περιβαλλοντική αξία της εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος είναι τεράστια καθώς :

- a. Αποκαθιστά ρυπασμένα εδάφη [Beesley et al., 2011]
- b. Βελτιώνει τη γονιμότητα και τις ιδιότητες του εδάφους [Steiner et al., 2008]
- c. Λειτουργεί προληπτικά ως προς τη ρύπανση υδάτινων αποδεκτών με απευθείας χρήση σε υγρά απόβλητα
- d. Συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής [Woolf et al., 2010]



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα περιγραφής της πυρόλυσης και των χαρακτηριστικών του βιοεξανθρακώματος [Ok et al.,2016]

2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος

Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει τη χρήση του βιοεξανθρακώματος είναι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του. Κάποια βιοεξανθρακώματα είναι καταλληλότερα για να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά και άλλα για να απομακρύνουν ρύπους από το έδαφος ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που διαθέτουν. Οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί κατά τη διεργασία της πυρόλυσης εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας που επεξεργάζεται, καθώς και από τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η διεργασία, όπως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο χρόνος παραμονής στον φούρνο πυρόλυσης κ.α. Συνεπώς γίνεται κατανοητό ότι η δομή και η χημική σύσταση του βιοεξανθρακώματος σχετίζεται άμεσα με τη δομή και τη χημική σύσταση της βιομάζας, ενώ παράλληλα οι φυσικές και χημικές μεταβολές που υπόκειται η βιομάζα εξαρτώνται από τον τρόπο που πυρολύεται.

Επιπλέον η λιγνοκυτταρινική σύσταση της βιομάζας είναι ένας ακόμα παράγοντας που καθορίζει την ποσότητα βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί κατά την πυρόλυση. Η κυτταρίνη διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες από 240-350°C, ενώ η λιγνίνη από 280-500°C. Η μεταξύ τους αναλογία είναι αυτή που καθορίζει τον βαθμό με τον οποίο η δομή της βιομάζας διατηρείται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τέλος είναι γνωστό ότι η λιγνίνη είναι αρκετά σταθερή με αποτέλεσμα να μην αποσυντίθεται εύκολα και να δημιουργεί

βιοεξανθρακώματα με μεγάλη απόδοση, ενώ η κυτταρίνη είναι τα πτητικά κλάσματα που διαθέτει η βιομάζα [Mohamed et al., 2010].

Η τέφρα αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα που επηρεάζει την απόδοση και τη σύσταση του βιοεξανθρακώματος. Είναι γνωστό ότι οι βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα έχουν μεγάλη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Η προεπεξεργασία της βιομάζας με διαλύματα αλάτων αυξάνουν την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, ενώ το ξέπλυμα της βιομάζας μειώνει την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Κάποια συστατικά της τέφρας απομακρύνονται ως πτητικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως το χλώριο και το κάλιο, ενώ αλλά διασπώνται σε αρκετά υψηλότερες, όπως τα άλατα ασβεστίου και φωσφόρου. Τα τελευταία συστατικά υπάρχουν σε αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο βιοεξανθράκωμα, λόγω της απώλειας άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου στην τέφρα.

Επίσης, βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη βιομάζα εκτός από την τέφρα είναι η υγρασία, τα πτητικά συστατικά, ο σταθερός άνθρακας και η στοιχειακή ανάλυση (C/O/N/H). Μετά από πολλούς κύκλους πειραμάτων αποδείχθηκε ότι η βιομάζα με τη μεγαλύτερη απόδοση είναι αυτή που έχει το μικρότερο ποσοστό σε πτητικά και μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα [Cantrell et al., 2012].

Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους πυρόλυσης. Η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι μια από τις πιο κύριες, αν όχι η μεγαλύτερη παράμετρος, που επιδρά στο παραγόμενο βιοεξανθράκωμα. Η απόδοση του βιοεξανθρακώματος μειώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μικρότερη απόδοση παρατηρήθηκε στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, γιατί σε αυτές κυριαρχούν αντιδράσεις απομάκρυνσης υγρασίας πτητικών και μη συμπυκνωμένων συστατικών. Ο άνθρακας που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα αυξάνει όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, ενώ το υδρογόνο και το οξυγόνο έχουν την αντίθετη συμπεριφορά, διότι ευνοούνται οι διασπάσεις των ασθενέστερων δεσμών του βιοεξανθρακώματος.

Το pH από την άλλη πλευρά έχει ανάλογη συμπεριφορά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσο αυξάνει η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνεται και το pH του βιοεξανθρακώματος. Συνεπώς, η αύξηση της τιμής του pH σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων του βιοεξανθρακώματος [Wu et al., 2012].

Τέλος, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι ακόμα ένας παράγοντας που επηρεάζεται από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μειώνει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, δηλαδή την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να προσροφά θρεπτικά συστατικά, όπως NH_4^+ και Ca^+ . Η ικανότητα αυτή συνδέεται άμεσα με τις ισχυρές λειτουργικές επιφανειακές ομάδες που έχει το βιοεξανθράκωμα, όπως είναι οι φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει και στη μείωση της λειτουργικότητας της επιφάνειας και κατ' επέκταση στη μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων [Kim et al., 2010] [Méndez et al., 2013].

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω γίνεται κατανοητό γιατί η θερμοκρασία πυρόλυσης αποτελεί τον βασικό παράγοντα που επιδρά στην παραγωγή του βιοεξανθρακώματος και πως αυτή επιδρά στη δομή του, στη φυσική και στη χημική σύσταση του βιοεξανθρακώματος.

Ωστόσο η θερμοκρασία πυρόλυσης δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Εξίσου σημαντικοί είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής στον παραλυτικό αντιδραστήρα. Έχει αναφερθεί ότι στην γρήγορη πυρόλυση η απόδοση είναι μικρή καθώς αυξάνεται πολύ γρήγορα η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής είναι μικρός, ενώ στην αργή συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο. Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής ευνοούν την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Όμως δεν πρέπει να θεωρηθεί ασήμαντος ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία στο πυρολυτικό αντιδραστήρα, καθώς έχει αποδειχθεί ότι όσο μικρότερος είναι τόσο καλύτερη ειδική επιφάνεια έχει το βιοεξανθράκωμα. Αυτό το γεγονός αποδίδεται στη μεγάλη απομάκρυνση πτητικών που πραγματοποιείται όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι μεγάλος. Ο χρόνος παραμονής εξίσου επιδρά στο βιοεξανθράκωμα όχι όμως στην απόδοσή του και στα χαρακτηριστικά του, όπως οι άλλοι παράγοντες, αλλά κυρίως στη χημική δομή που έχει [Ok et al., 2016].

2.3.2 Εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών

Μια διαδεδομένη μέθοδος για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών αποτελεί η προσρόφηση ανόργανων και οργανικών ρύπων με τη χρήση υλικών που εμπεριέχουν άνθρακα (βιοεξανθρακώματα). Η πηγή από την οποία προέρχονται τα βιοεξανθρακώματα, δηλαδή η βιομάζα, είναι άφθονη και η προεπεξεργασία είναι ελάχιστη πριν την εφαρμογή τους, έτσι η μέθοδος γίνεται ακόμα πιο προσιτή και αποτελεί μια από τις καλύτερες εναλλακτικές λύσεις απορρύπανσης. Ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος σε σχέση με τα υπόλοιπα ανθρακώδη υλικά και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση πολλών ρύπων [Li et al., 2011]. Ο όρος ‘ενεργός’ αναφέρεται στη βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που διαθέτει και προέρχεται από τη θερμική ή χημική επεξεργασία που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση. Ο ενεργός άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά, όπως η διαδικασία παραγωγής τους (πυρόλυση), καθώς και τις μεγάλες ειδικές επιφάνειες, όταν εμφανίζονται στο βιοεξανθράκωμα. Ωστόσο αυτό που κάνει να διαφέρουν τα δυο υλικά είναι ότι το βιοεξανθράκωμα παράγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης και δεν υφίσταται περαιτέρω ενεργοποίηση. Επιπροσθέτως τόσο το βιοεξανθράκωμα, όσο και ο ενεργός άνθρακας δεν ανθρακοποιούνται πλήρως με αποτέλεσμα το μέρος που δεν έχει υποστεί την ανθρακοποίηση να δεσμεύει ρύπους του εδάφους, όπως η οργανική ύλη. Κατά την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, δίνεται η δυνατότητα να συγκρατεί

θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους. Έτσι καταλήγουμε στο γεγονός ότι το βιοεξανθράκωμα μπορεί να θεωρηθεί ένα ικανότατο προσροφητικό υλικό για τη δέσμευση ρύπων [Cao & Harris, 2010].

Η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων με τη χρήση βιοεξανθρακώματος, όταν υλοποιείται με τη διαδικασία της προσρόφησης, έχει δυο ξεχωριστούς μηχανισμούς:

1. Επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα
2. Διαχωρισμός στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί

Η περιβαλλοντική απειλή των οργανικών ρύπων είναι τεράστια και το βιοεξανθράκωμα είναι ικανό να οδηγήσει στον περιορισμό του προβλήματος, όπως έχει καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία [Uchimiya et al., 2010a].

Εξίσου σημαντική είναι και η απομάκρυνση των ανόργανων ρύπων και βαρέων μετάλλων που είναι ιδιαίτερα επιβλαβή. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα και έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς ακόμα και όταν εκτίθενται σε χαμηλές συγκεντρώσεις για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα βαρέα μέταλλα σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους αυξάνουν τη διάρκεια παραμονής τους στο περιβάλλον, καθώς δεν βιοδιασπώνται και προστατεύονται έναντι της μικροβιακής αποδόμησης. Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο και μελετάται ευρέως.

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα μπορεί να υλοποιηθεί με ποικίλες τεχνολογίες όπως: η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η προσρόφηση σε βιοεξανθράκωμα, η χημική κατακρήμνιση, η διήθηση με μεμβράνες, η χρήση ρητινών ιοντοανταλλαγής και η ηλεκτρόλυση.

Οι παραπάνω τεχνολογίες, με εξαίρεση την προσρόφηση, αφορούν κυρίως σε μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να μην έχουν ιδιαίτερη αποδοτικότητα στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης το κόστος των μεθόδων δεν είναι ανάλογο της απόδοσής τους. Έτσι, η τεχνολογία με την προσρόφηση σε βιοεξανθράκωμα κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος λόγω του ότι είναι οικονομικό προσροφητικό υλικό [Dermibas, 2008].

Οι μηχανισμοί με τους οποίους απομακρύνονται τα βαρέα μέταλλα από τα ύδατα με τη χρήση βιοεξανθρακώματος είναι:

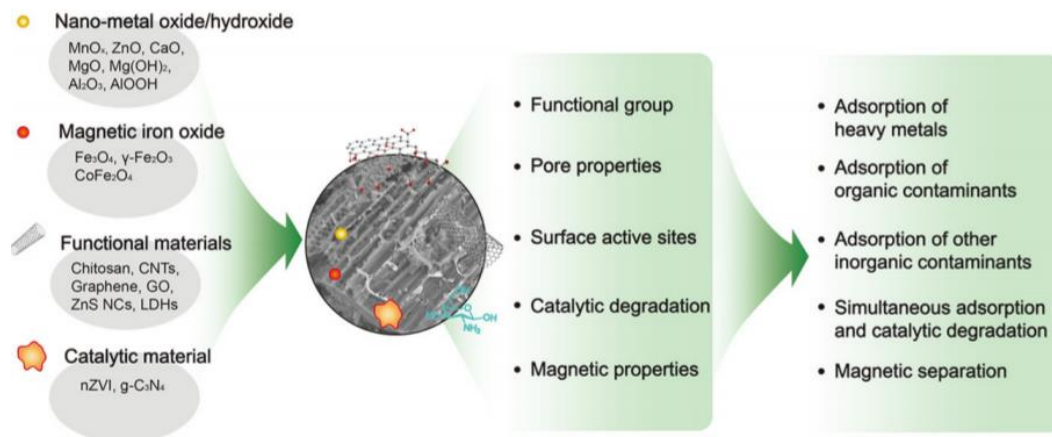
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και των μετάλλων που ήδη υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω της ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές υδροξυλικές ομάδες
- Επιφανειακή κατακρήμνιση

[Agrafioti et al., 2014] [Ahmad et al., 2014] [Mohan et al., 2014]

2.4. Τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει αρκετά γνωστό το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τη χρήση του βιοεξανθρακώματος και πώς αυτό μπορεί να μεταβληθεί στη δομή του και στις φυσικοχημικές ιδιότητες έτσι ώστε να ενισχυθεί η προσροφητική του ικανότητα. Οι δύο τρόποι που οδηγούν στην παραγωγή τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος είναι: α) είτε στην αλλαγή της διεργασίας παραγωγής ή β) στον εμποτισμό του υλικού με τα κατάλληλα χημικά μέσα πριν ή μετά τη θερμική επεξεργασία.

Η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος μπορεί να είναι φυσική, χημική, μαγνητική, με μεταλλικά οξείδια (γονιμοποίηση), με αναερόβια χώνευση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μας ενδιαφέρει κυρίως η χημική ενεργοποίηση με τη διαδικασία εμπλουτισμού του βιοεξανθρακώματος με οξείδιο του γραφενίου.



Σχήμα 2.4: Μέθοδοι τροποποίησης βιοεξανθρακώματος [Xiao-fei T. et al., 2016]

2.4.1. Φυσική Ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση μπορεί να υλοποιηθεί με δύο τρόπους: α) με ατμό ή β) με αέρα (καθαρισμός). Και στις δυο περιπτώσεις έχουν καταγράψει τα θετικά αποτελέσματα που έχει το βιοεξανθράκωμα χωρίς καμία χρήση χημικών ουσιών. Η ενεργοποίησή του με ατμό έχει αρκετές ευεργετικές ιδιότητες, όπως να κατακρατεί τα θρεπτικά συστατικά, να αυξάνει κατά πολύ η ειδική επιφάνεια, να μειώνει τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας και να βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα. Η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος με αέρα έχει σκοπό την απορρόφηση αερίων κατά τη διεργασία παραγωγής του σε υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να βελτιώνεται το πορώδες και να αυξάνει η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος [Αγραφιώτη, 2014] [Rajapaksha et al., 2016] [Mohammad Boshir Ahmed et al., 2016].

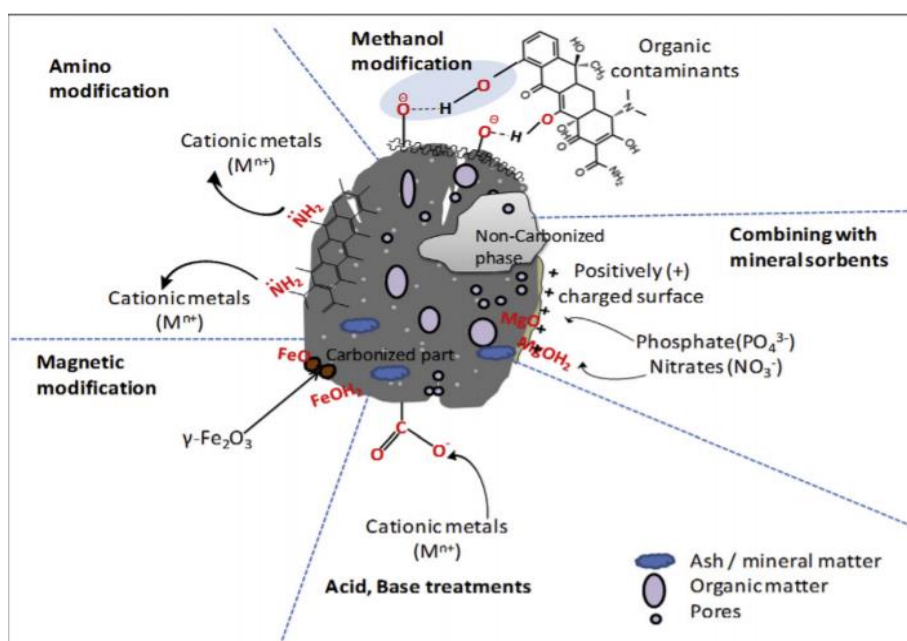
2.4.2. Χημική Ενεργοποίηση

Η χημική ενεργοποίηση δύναται να βελτιώσει και αυτή τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος. Για την υλοποίηση αυτής της διεργασίας η διαδικασία μπορεί να είναι ενός βήματος ή δύο βημάτων. Η ανθρακοποίηση και η διαδικασία ενεργοποίησης ολοκληρώνονται ταυτόχρονα στην πρώτη περίπτωση παρουσία ενός χημικού παράγοντα, ενώ η διαδικασία δύο βημάτων σχετίζεται με την ανθρακοποίηση της (απλής) βιομάζας και ακολουθείται από την ενεργοποίηση του ανθρακικού προϊόντος. Το συγκεκριμένο ανθρακικό προϊόν μπορεί να επεξεργαστεί με μίγμα χημικών ουσιών ή προεπεξεργάζεται πριν τη διαδικασία της ανθρακοποίησης [Rajapaksha et al., 2016].

Η χημική ενεργοποίηση μπορεί να γίνει:

- i. Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με οξύ ή βάση
- ii. Τροποποίηση ενεργών ομάδων του βιοεξανθρακώματος
- iii. Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με οργανικούς διαλύτες
- iv. Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με επιφανειοδραστικές ουσίες
- v. Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με εμπλουτισμό :
 - ο Προσθήκη μεταλλικών οξειδίων
 - ο Προσθήκη οξειδίου του γραφενίου
 - ο Προσθήκη ανθρακικών νανοσωματιδίων

[Rajapaksha et al., 2016] [Mohammad Boshir Ahmed et al., 2016]



Σχήμα 2.5: Μέθοδοι τροποποίησης βιοεξανθρακώματος [Rajapaksha A U. et al., 2016].

2.4.2.1 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με οξύ ή βάση

Οι διεργασίες που μπορεί να υποστεί ο άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης και κατά τη διάρκεια της χημικής ενεργοποίησης έχουν αποδείξει τη σημαντικότητά τους και τον τρόπο επίδρασης στο βιοεξανθράκωμα με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό ή καλό προσροφητικό μέσο. Όλες οι διαδικασίες επιφέρουν κόστη, αλλά αντισταθμίζονται με τα προηγμένα προϊόντα που παράγονται και από τις βελτιωμένες ιδιότητες που διαθέτουν. Η χημική τροποποίηση βασίζεται αρκετά στα οξέα ή στις βάσεις. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υπερμαγγανικό κάλιο και το όζον, επειδή έχουν την ικανότητα και επιδρούν στις λειτουργικές ομάδες και αυξάνουν την ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον χρησιμοποιούνται και οξέα για τον εμπλουτισμό, αλλά δεν επιφέρουν όλα τα ίδια αποτελέσματα. Για παράδειγμα το νιτρικό οξύ HNO_3 λόγω της διαβρωτικής του φύσης

υποβιβάζει το πορώδες και μειώνει την ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος [Rajapaksha et al., 2016].

2.4.2.2 Τροποποίηση ενεργών ομάδων του βιοεξανθρακώματος

Οι επιφανειακές ενεργές ομάδες και η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να είναι υδρόφιλο μπορούν να τροποποιηθούν χημικά έτσι ώστε να γίνει λειτουργικό το βιοεξανθράκωμα και να αποδίδει σε συγκεκριμένες ειδικές απαιτήσεις για χρήσεις όπως η απορρύπανση και η αποκατάσταση εδαφών και νερών και γενικότερα της περιβαλλοντικής προστασίας. Γενικά το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες από 250-400°C έχει περισσότερες C=C και C-H ενεργές ομάδες όπου με τη διαδικασία της χημικής οξειδωσης μπορούν να δημιουργηθούν καρβοξυλικές ομάδες και καρβονυλικές ομάδες. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος άρα και τη βελτίωση των ιδιοτήτων του [Rajapaksha et al.,2016] [Mohammad Boshir Ahmed et al.,2016].

2.4.2.3 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με οργανικούς διαλύτες

Η τροποποίηση των καρβοξυλικών ομάδων μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ανθρακούχους διαλύτες και εστέρες μέσω της μεθανόλης. Η χρήση της μεθανόλης είναι οικονομική για την τροποποίηση των καρβοξυλικών ομάδων, για παράδειγμα βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιούς ρυζιού υπέστη επεξεργασία με NaOH και τροποποιήθηκε με μεθανόλη, έδειξε ότι αυξάνονται οι λειτουργικές του ομάδες [Jing et al.,2014]. Βιοεξανθρακώματα τροποποιημένα με μεθανόλη έχουν υψηλά ποσοστά σε εστέρες σε σχέση με τα απλά βιοεξανθρακώματα και διευκολύνουν το σχηματισμό του αιθυλενοδιαμινοτετραοξίου οξέος EDTA και αλληλεπιδρούν ανάμεσα στην ειδική επιφάνεια και στους οργανικούς ρύπους [Rajapaksha et al.,2016].

2.4.2.4 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με επιφανειοδραστικές ουσίες

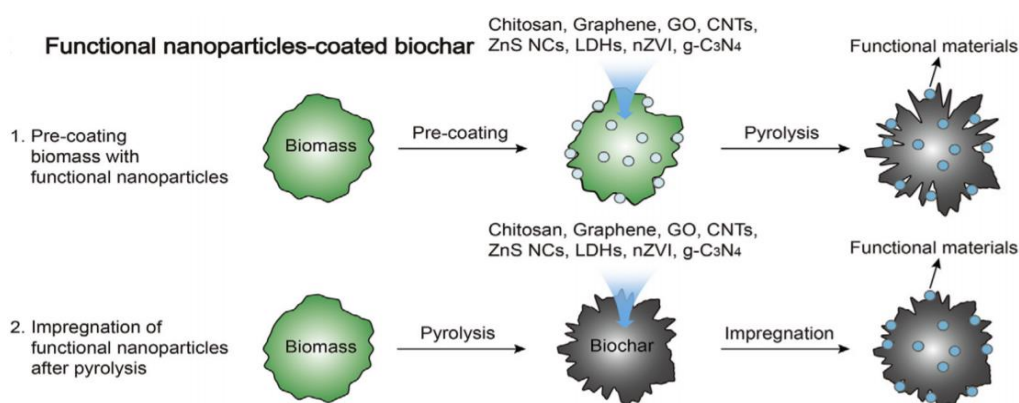
Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι κυρίως ανιονικές ή κατιονικές εξαιτίας της υδροφιλικής τους φύσης. Οι περισσότερες επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως πρόσθετες ουσίες στην παραγωγή ή ακόμα και στην απορρύπανση και αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ως χημικά αντιδραστήρια για να τροποποιήσουν τις επιφανειακές ιδιότητες σε διάφορα στερεά προϊόντα όπως ο ζεόλιθος. Εξαιτίας της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες αιχμαλωτίζονται εύκολα μέσω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων όπου ανταλλάσσονται τα ιόντα με Na⁺, K⁺, Mg²⁺ και οδηγούν σε μια περίπλοκη δομή [Rajapaksha et al., 2016] [Mohammad Boshir Ahmed et al., 2016].

2.4.2.5 Τροποποίηση βιοεξανθρακώματος με προσθήκη νάνο-σωματιδίων

Η επένδυση του βιοεξανθρακώματος με μεταλλικά οξέα πρόσφατα έχει αποδειχθεί ότι αναδεικνύει τις ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων και βελτιώνει την ικανότητα απορρόφησης τους. Για παράδειγμα η απορρόφηση των ανιονικών μορίων από το βιοεξανθράκωμα είναι πολύ αποτελεσματική εξαιτίας της ηλεκτροστατικής απόκρουσης μεταξύ του μορίου και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας. Ως εκ τούτου η επίστρωση του βιοεξανθρακώματος έχει την δυνατότητα να αλλάξει τις ιδιότητες του.

Όσον αφορά τον εμπλουτισμό του βιοεξανθρακώματος με οξείδιο του γραφενίου τα τελευταία χρόνια ελκύει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον από της επιστημονικής κοινότητας, εξαιτίας της δισδιάστατης δομής του αλλά και των μοναδικών ιδιοτήτων του όπως η μηχανική αντοχή, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα [Chen et al., 2010]. Όπως και τα ανθρακικά νανοςωματίδια (CNT) έτσι και το γραφένιο δύσκολα διαχωρίζονται όταν εφαρμόζονται στην επεξεργασία νερού και υγρών απόβλητων. Για να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα, συντίθενται μόρια που καλύπτουν το γραφένιο όταν μεταφέρεται με το βιοεξανθράκωμα. Η σύνθεση του εμπλουτισμένου βιοεξανθρακώματος με γραφένιο γίνεται σε δύο στάδια όπως προαναφέρθηκε πιο πάνω. Μετά από πολλά πειράματα αποδείχθηκε ότι η προσθήκη γραφενίου οδηγεί σε μεγάλες ειδικές επιφάνειες και μεγάλο πορώδες όπου αποτελούν τους κύριους λόγους αύξησης της απορρόφησης.

Τέλος, το γραφένιο και άλλα υλικά άνθρακα με νανοςωματίδια έχουν αποδείξει τη μεγάλη ικανότητα τους να απορροφούν διάφορες ουσίες και συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα, ανιόντα, οργανικά υπολείμματα από τις υδατικές φάσεις [Rajaraksha et al., 2016].



Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση του εμπλουτισμού του βιοεξανθρακώματος [Xiao-fei et al., 2016]

Εμπλουτισμός βιοεξανθρακωμάτων με Γραφένιο

Ο εμπλουτισμός των βιοεξανθρακωμάτων στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έγινε με νάνο-υλικό όπως είναι το οξείδιο του γραφενίου (GO). Το γραφένιο είναι ένα κρυσταλλικό

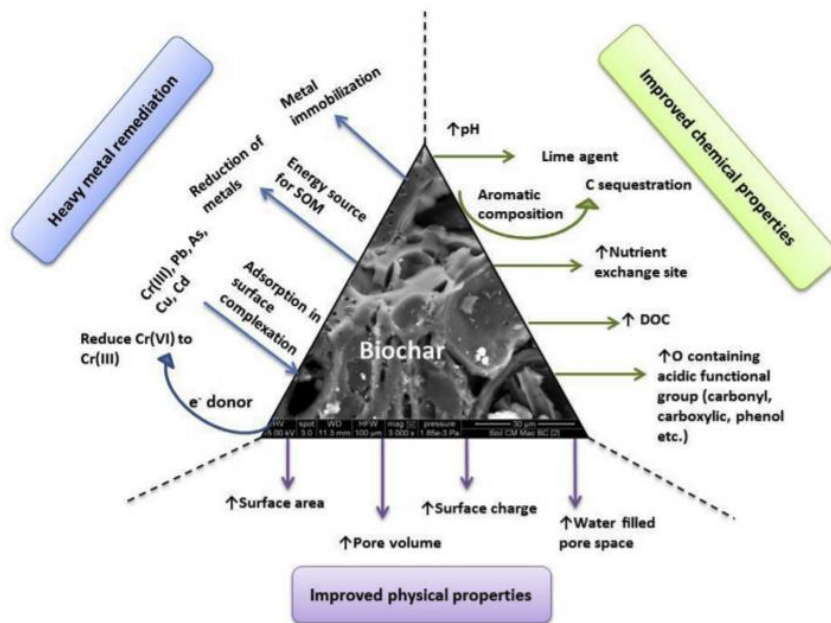
πλέγμα ατόμων άνθρακα σε κυψελιδική δισδιάστατη διάταξη. Το οξειδίο του γραφενίου μπορεί να παραχθεί με διάφορες χημικές μεθόδους όπως η οξειδωση του γραφίτη. Κάποιες από τις ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι η μεγάλη ειδική χημική επιφάνεια εξαιτίας των C- και O- επιφανειακών ομάδων και οι βελτιωμένες θερμό-μηχανικές ιδιότητές του εξαιτίας της πορώδους φύσης του. Ο συνδυασμός του οξειδίου του γραφενίου μαζί με το βιοεξανθράκωμα μπορεί να οδηγήσει σε θερμικά σταθερά προϊόντα με προηγμένες ιδιότητες και ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα σε σύγκριση με τα απλά βιοεξανθρακώματα ακόμα και αν χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι ο εμπλουτισμός του βιοεξανθρακώματος με οξειδίο του γραφενίου βελτιώνει τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, την ειδική επιφάνεια, το πορώδες και την προσροφητική του ικανότητα, κυρίως για τα οργανικά υπολείμματα [Huang et al., 2017]. Η χρήση λυματολάσπης για βιομάζα και ο εμπλουτισμός της με GO ακόμα και σε μικρή δόση μπορεί να οδηγήσει σε ένα βιώσιμο, οικονομικό και βελτιωμένο προϊόν που θα μπορούσε να συμπληρώσει άλλα προσροφητικά υλικά [Inyang et al., 2016] [Ghaffar et al., 2014].

2.4.3. Μαγνητική Ενεργοποίηση

Μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος τροποποίησης των βιοεξανθρακωμάτων είναι ο εμπλουτισμός τους με Σίδηρο Fe (μαγνητισμός) όπου είναι ικανή να συνδυάσει όλα τα οφέλη τόσο των βιοεξανθρακωμάτων όσο και του σιδήρου Fe. Ο εμπλουτισμός του βιοεξανθρακώματος από σίδηρο βελτιώνει την προσροφητική του ικανότητα έναντι του αρσενικού As και άλλων βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος Pb. Η έρευνα που απέδειξε τα παραπάνω είναι των Sneath et al., 2013 και κατέληξε στην χρησιμότητα του συγκεκριμένου βιοεξανθρακώματος όπου συνέβαλε στη μείωση της έκπλυσης Cu και As και αύξησε το ρυθμό ανάπτυξης των φυτών [Αγραφιώτη, 2014].

2.4.4. Ενεργοποίηση με αναερόβια χώνευση

Τέλος άλλη μια μέθοδος τροποποίησης βιοεξανθρακωμάτων είναι η αναερόβια χώνευση της βιομάζας πριν την πυρόλυση. Αποτελεί μια νέα μέθοδο ενεργοποίησης και οδηγεί στην παραγωγή βελτιωμένων προσροφητικών υλικών με υψηλές τιμές pH, μεγάλης ειδικής επιφάνειας, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, μεγάλο αρνητικό φορτίο επιφάνειας, υδροφοβικότητα δηλαδή ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν ως βέλτιστο υλικό για την απορρόπηση και αποκατάσταση εδαφών και νερών [Rajapaksha et al., 2016] [Mohammad Boshir Ahmed et al., 2016].



Σχήμα 2.7: Βελτιωμένες ιδιότητες βιοεξανθρακώματος [Rajapaksha et al., 2016].

2.5. Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η διαδικασία που περιγράφει τη φυσική συσσώρευση των μορίων ή σωματιδίων στην διεπιφάνεια μεταξύ δυο φάσεων (υγρή με στερεή, υγρή με αέρια κ.ο.κ). Συνεπώς είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας όπου το σωματίδιο μεταφέρεται από τη μια φάση στην άλλη. Η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφούμενη ουσία και το μέσο που την προσροφά είναι ο προσροφητής. Με άλλα λόγια η προσροφούμενη ουσία αποτελεί την υγρή φάση και συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια του στερεού προσροφητή [Γιδαράκος, 2009].

Για να είναι λειτουργικός ένας προσροφητής πρέπει να εξετάζονται οι ιδιότητες της επιφάνειάς του. Επίσης, πρέπει να υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες, να αναγεννιέται εύκολα και να έχει όσο το δυνατό χαμηλό κόστος.

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που ολοκληρώνεται σε τέσσερα στάδια:

1^ο στάδιο : Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού.

2^ο στάδιο : Διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας

3^ο στάδιο : Μεταφορά μέσα στους πόρους

4^ο στάδιο : Προσρόφηση

Τα τελευταία χρόνια η διεργασία της προσρόφησης κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος αφού αποτελεί μια σημαντική εναλλακτική μέθοδο απορρύπανσης σε σχέση με τις ήδη υπάρχουσες. Είναι μια αρκετά οικονομική μέθοδος με ευκολία στη χρήση και την εφαρμογή, με μεγάλη αποδοτικότητα και ικανότητα να μειώνει τις συγκεντρώσεις των ιόντων μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα.

Τέλος, πρέπει να γίνει αναφορά στον όρο βιορόφηση όπου περιγράφει την παθητική δέσμευση μετάλλων, κυρίως από την επιφάνεια της μικροβιακής βιομάζας, με φυσικοχημικούς μηχανισμούς όπως η προσρόφηση που αποτελεί έναν από τους πολλούς μηχανισμούς της βιορόφησης. Η βιορόφηση είναι μια αρκετά περίπλοκη διαδικασία και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Κάποιοι από τους μηχανισμούς που τη συνθέτουν είναι: η χημειορόφηση, ιοντοανταλλαγή, κατακρήμνιση, επιφανειακή προσρόφηση κ.α.

2.5.1 Κατηγορίες προσρόφησης

Η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το είδος των ελκτικών δυνάμεων: την Φυσική Προσρόφηση, την Χημική προσρόφηση και την Προσρόφηση Ανταλλαγής. Η πρώτη αναφέρεται στην επίδραση ασθενών φυσικών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων. Η δεύτερη αναφέρεται σε χημικούς δεσμούς που σχηματίζει η ουσία με το προσροφητικό μέσο και η τρίτη σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων και του προσροφητικού υλικού [Μουργελά, 2018].

Παράγοντες που επιδρούν στην πυρόλυση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της πυρόλυσης είναι κυρίως οι παράγοντες που αφορούν τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφητικής ουσίας όπως και οι παράγοντες που αφορούν τις ιδιότητες του διαλύματος όπως pH, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ουσιών, με αποτέλεσμα να επιδρούν στην ταχύτητα της προσρόφησης αλλά και στην έκταση της.

2.5.2 Κινητική Προσρόφησης

Η κινητική προσρόφησης περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή σε σχέση με το χρόνο. Η αργή κινητική αναφέρεται στο αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητή. Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητή και στη συνέχεια στους πόρους. Οι ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των πόρων του προσροφητή καθώς και το μέγεθος των κόκκων του είναι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάχυσης και οδηγούνται στο γεγονός να υπάρχουν κλίμακες στο ρυθμό διάχυσης [Πελλέρα, 2010].

Προκείμενου να εξεταστεί ο ρυθμός με τον οποίο ελέγχεται η ταχύτητα προσρόφησης χρησιμοποιούνται μοντέλα κινητικής όπως το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και το μοντέλο ψευδο-δεύτερης.

Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης είναι:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1 * (q_e - q_t)$$

Ολοκληρώνοντας τη γενική μορφή της εξίσωσης για συνθήκες : $q_t=0$, $t=0$, $q_t=q_t$ και $t=t$, προκύπτει η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης :

$$qt = qe * (1 - e^{-k_1 * t})$$

Η μορφή της εξίσωσης προσομοιώνεται σε μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό του SigmaPlot της μορφής:

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

Και λογαριθμώντας καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\ln(qe - qt) = \ln(qe) - k_1 * t$$

Που είναι της μορφής:

$$y = y_0 - a * x$$

Όπου :

q_e : χωρητικότητα προσρόφησης [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]

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

t : χρόνος πειράματος [min]

k_{p1} : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης [min^{-1}]

[Pérez-Marin et al., 2007] [Kumar, 2006]

Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο είναι:

$$\frac{dq}{dt} = -k_{p2} * (qe - qt)^2$$

Η πιο διαδεδομένη μορφή για την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης είναι :

$$qt = \frac{qe^2 * k_{p2} * t}{1 + k_{p2} * qe * t}$$

Και προσομοιώνεται με μη γραμμική παλινδρόμηση στο πρόγραμμα SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:

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

Όπου :

q_i: χωρητικότητα προσρόφησης [mg*g⁻¹]

q_e: q στην κατάσταση ισορροπίας [mg*g⁻¹]

t: χρόνος πειράματος [min]

k_{p2}: σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδό-δεύτερης τάξης [min⁻¹]

[Pérez-Marin et al., 2007] [Kumar, 2006]

2.6. Βαρέα Μέταλλα

2.6.1. Γενικά στοιχεία

Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται σε εκείνα που έχουν ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 4±1g/cm³. Τα πιο κοινά βαρέα μέταλλα είναι ο Χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), το μαγγάνιο (Mn), το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και αποτελούν τους πιο τοξικούς ρύπους στο υδάτινο και εδαφικό σύστημα. Η ραγδαία παγκόσμια οικονομική εξέλιξη, ο υπερπληθυσμός και η τεράστια βιομηχανική ανάπτυξη έχουν οδηγήσει την μόλυνση από τα βαρέα μέταλλα να έχει αρχίσει να γίνεται απειλητική με την συγκέντρωσή τους να ξεπερνά τα όρια ασφάλειας [Qiu et al 2021].

Το περιβάλλον απειλείται από βαρέα μέταλλα επειδή είναι τοξικά και επικίνδυνα. Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο νερό κυρίως από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη ορυκτών, η επεξεργασία των υδάτων, η χύτευση μετάλλων, η επίστρωση μετάλλων, οι ηλεκτρικές στήλες, η πυρηνική βιομηχανία και η παραγωγή πυρηνικής ενέργειας, αλλά και από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως φυτοφάρμακα, λιπάσματα, μυκητοκτόνα σπρέι, βαφεία αλλά σε μικρότερες ποσότητες. Το γεγονός που καθιστά τα βαρέα μέταλλα ρύπους ύψιστης σημασίας είναι εξαιτίας της κινητικότητάς τους στα υδατινά οικοσυστήματα, αλλά και της τοξικότητάς τους. Ιδιαίτερα τα ιόντα βαρέων μετάλλων χαρακτηρίζονται ως ρύποι προτεραιότητας. Επίσης είναι σταθεροί και επίμονοι ρύποι, αφού δεν υποβιβάζονται δηλαδή δεν βιοδιασπώνται και ως αποτέλεσμα βιοσυσσωρεύονται. Ως βιοσυσσώρευση ορίζεται η αύξηση της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας στον βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, και συγκρινόμενη με την ποσότητα της χημικής ουσίας που υπάρχει στο περιβάλλον. Η ικανότητα απορρόφησής τους από τους οργανισμούς, η αποθήκευση και η συσσώρευση οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης κάθε φορά που εκτίθενται σε αυτά μέσω της τροφικής αλυσίδας. Εξίσου σημαντική επισήμανση είναι το γεγονός, ότι μια μικρή έκθεση σε ένα βαρύ μέταλλο για μεγάλο χρονικό διάστημα είναι εξίσου επικίνδυνη με μια μεγάλη ποσότητα για μικρό χρονικό διάστημα [Ali Aghababai Beni, 2019] [Demirbas, 2008].

Η ύπαρξη χαμηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε υδατικά συστήματα οδήγησαν στην ανάπτυξη εξειδικευμένων μεθόδων απομάκρυνσης, όπως είναι η εξουδετέρωση, η χημική κατακρήμνιση, η συμπύκνωση–κροκίδωση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η στερεοποίηση, οι ηλεκτρολυτικές μέθοδοι, η διήθηση, η χημική οξείδωση και αναγωγή, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροχημική επεξεργασία, η ηλεκτροδιάλυση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλες [Ali Aghababai Beni, 2019] [Volesky et al., 2006].

Τα πρότυπα για το επιτρεπόμενο ποσό βαρέων μετάλλων καθορίζονται από τη USEPA (Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ), η οποία καθορίζει τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα λύματα για την απόρριψη στο περιβάλλον [Cui et al., 2018].

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολήθηκε με μίγμα τριών βαρέων μετάλλων και πιο συγκεκριμένα τα ιόντα τους: το νικέλιο Ni^{+2} , ο μόλυβδος Pb^{+2} και το αρσενικό As^{+5} .

2.6.2. Νικέλιο

Το Νικέλιο (Ni) αποτελεί το 28^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και ανήκει στην υποκατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει δύο ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική στοιβάδα, είναι κυρίως δισθενές και πολύ σπάνια τετραθενές. Εμφανίζεται στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: Ni^{+1} , Ni^{+2} , Ni^{+3} , Ni^{+4} . Όλα τα απλά άλατα του Ni καθώς και τα υδατικά διαλύματα αυτών είναι ανοικτοπράσινα και σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις.

Το Νικέλιο είναι ένα ελατό, όλκιμο και αργυρόχρωμο μέταλλο. Επίσης είναι αρκετά σταθερό στον αέρα και ανθεκτικό εξαιτίας της μη προσβολής του από το νερό με αποτέλεσμα να αποτρέπει τη διάβρωση. Είναι το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο στη Γη (αποτελεί 10% του πυρήνα). Είναι σιδηρόφιλο και λιγότερο άφθονο στο φλοιό. Το νικέλιο και τα κράματά του είναι πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά εξαιτίας της αντοχής τους, της ελαστικότητας, της

αντίστασης στη διάβρωση και στη θερμότητα, της καλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των μαγνητικών χαρακτηριστικών και των καταλυτικών ιδιοτήτων που διαθέτει. Εμφανίζεται κυρίως σε οξείδια και θειούχα ορυκτά. Η αποσάθρωση των θειούχων ορυκτών απελευθερώνει Ni^{+2} που έχουν παρόμοιο μέγεθος με το Mg^{+2} και το αντικαθιστούν στα πυριτικά ορυκτά. Έχει την ικανότητα να διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό". Επιπλέον δεν αντιδρά με τα αλκάλια και σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του. Τέλος το νικέλιο μεταφέρεται σε $pH < 6.6-6.7$ ως διάλυμα υπό την μορφή $Ni(HCO_3)_2$, ενώ σε μεγαλύτερο pH καθιζάνει με μορφή $Ni(OH)_2$.

Οι κύριες χρήσεις του νικελίου είναι ως κράμα και σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα. Ακόμη χρησιμοποιείται στην παραγωγή ατσάλιου και μη σιδηρούχων κραμάτων. Επιπλέον χρήσεις του νικελίου και των αλάτων του είναι στην ηλεκτρόλυση, στην κατάλυση, στα νομίσματα, στις μπαταρίες νικελίου και καδμίου, στη συγκόλληση κ.α. [Μουργελά, 2018].

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες νικελίου

Ατομικός Αριθμός	28
Ατομική Μάζα	58.71 g/mol
Ηλεκτροαρνητικότητα σύμφωνα με τον Pauling	1.8
Πυκνότητα (20 °C)	8.9 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	1453 °C
Σημείο Βρασμού	2913 °C
Ακτίνα Van der Waals	0.124 nm
Ιοντική Ακτίνα	0.069 nm (+2) ; 0.06 nm (+3)
Ισότοπα	10
Νέφος Ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Ενέργεια 1^{ου} Ιονισμού	735 kJ/mol
Ενέργεια 2^{ου} Ιονισμού	1753 kJ/mol
Ενέργεια 3^{ου} Ιονισμού	3387 kJ/mol
Πρότυπο δυναμικό	-0.25 V
Ανακαλύφθηκε από	Alex Constedt 1751
Όριο στο πόσιμο νερό	20μg/l

Πηγές Νικελίου

Το Ni ως μεταλλικό στοιχείο μαζί με τον Fe κατατάσσεται στους μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίνης ή μιλλερίνης NiS , το αρσενικούχο νικέλιο $NiAs$, το αντιμονιούχο νικέλιο $NiSb$, ο νικελιούχος αρσеноπυρίτης $(Ni,Fe)AsS$, ο χλοανθίτης $(Ni,Co,Fe)As_2$, ο αντιμονονικελοπυρίτης $NiSbS$, κ.ά. Κύριες πηγές του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$, ένυδρο πυριτικό άλας, που απαντάται κυρίως στη Νέα Καληδονία και οι σιδηροπυρίτες (πετλανδίτες) του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στη περιοχή της Λάρυμνας, όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παραγωγής σιδηρονικελίου.

Η πηγή του 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, σε αντίθεση με τα τρόφιμα περιέχουν μικρές ποσότητες νικελίου. Τα λίπη και η σοκολάτα είναι γνωστά ως τα τρόφιμα που περιέχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου.

Η αύξηση του νικελίου στον οργανισμό είναι ραγδαία, όταν ο άνθρωπος καταναλώνει λαχανικά, τα οποία προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές. Τα φυτά συσσωρεύουν το νικέλιο, οπότε είναι αξιοσημείωτη η πρόσληψη του νικελίου από αυτά. Επίσης οι καπνιστές έχουν υψηλότερη πρόσληψη νικελίου μέσω των πνευμόνων τους. Τέλος, το νικέλιο μπορεί να εντοπιστεί και στα απορρυπαντικά. Η έκθεση στο νικέλιο αυξάνεται όταν έρχεται σε επαφή το δέρμα με έδαφος ή με ρυπασμένα νερά. Αξίζει να σημειωθεί ότι το νικέλιο είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς σε μικροποσότητες, αυτό όμως δεν αναιρεί την επικινδυνότητα της χρόνιας ή μεγάλης έκθεσης σε αυτό. Οι τοξικές επιδράσεις στο δέρμα, τη μύτη, τους οφθαλμούς, το αναπνευστικό, το ήπαρ και τους νεφρούς, στους εργαζόμενους στη βιομηχανία νικελίου μπορεί να προκαλέσει νεοπλασία στους πνεύμονες και στην κοιλότητα της μύτης. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα θανατηφόρο τοξικό μέταλλο [Sunderman & Oskarsson, 1991].

Τα αμμώδη εδάφη με υψηλό περιεχόμενο νικελίου μπορούν να είναι επιβλαβή για τα φυτά. Ακόμη το υψηλό περιεχόμενο νικελίου στα ύδατα μπορεί να ελαττώσει τα ποσοστά αύξησης των αλγών. Η παρουσία του νικελίου μπορεί να καθυστερήσει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, οι οποίοι μπορούν να αναπτύξουν αντίσταση στο νικέλιο μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Το νικέλιο μπορεί να είναι επικίνδυνο ακόμα και για τα ζώα, όταν ξεπεραστούν τα μέγιστα ανεκτά ποσά πρόσληψης.

Για παράδειγμα ένας άνθρωπος 70kg έχει στο σώμα του περίπου 10mg νικελίου, η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί σε 0.1 ppm για τον άνθρωπο. Στους υγιείς ενήλικες υπάρχουν 0.2μg/L στο πλάσμα και 1–3 μg/L στα ούρα. Περίπου 20–35% από το νικέλιο που λαμβάνει ο οργανισμός παρακρατείται από τους πνεύμονες και μεταφέρεται στο αίμα. Όταν το νικέλιο εισέρχεται στο σώμα μέσω της κατάποσης, η απορρόφησή του έχει μεγάλες αποκλίσεις (3-40%), οι οποίες εξαρτώνται από το κατά πόσον το νικέλιο υπήρχε στο φαγητό ή στο πόσιμο νερό, με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να τη βρίσκουμε στο πόσιμο νερό. Τέλος ανεξάρτητα από την έκθεση που έχει ο οργανισμός στο νικέλιο, ένα μέρος του αποβάλλεται μέσω των ούρων.

Εφαρμογές

Οι κυριότερες χρήσεις του νικελίου είναι οι εξής [Κατζαγιαννάκης, 2013.]:

- I. Παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα, ειδικού χάλυβα και ειδικών κραμάτων
- II. Ενιαία παραγωγή χάλυβα και σιδήρου
- III. Παραγωγή ανθρακούχου χάλυβα KHT
- IV. Μεταλλουργία κονιών μετάλλων
- V. Κατεργασία επιφάνειας μετάλλου
- VI. Παραγωγή αλάτων νικελίου από μέταλλο νικέλιο
- VII. Κατασκευή μπαταριών με τη χρήση θετικών ηλεκτροδίων νικελίου
- VIII. Παραγωγή καταλυτών Ni από πρόδρομη ουσία καταλύτη που περιέχει NiO
- IX. Χρήση προ-ανηγμένου καταλύτη που περιέχει νικέλιο
- X. Παραγωγή μαγνητών
- XI. Παραγωγή προϊόντων που περιέχουν νικέλιο (ηλεκτρονικά)

- XII. Παραγωγή κράματος σκληρής συγκόλλησης
- XIII. Χρήση κραμάτων σκληρής συγκόλλησης
- XIV. Παραγωγή υλικών επαφής αργύρου-νικελίου
- XV. Χρήση υλικών επαφής αργύρου-νικελίου
- XVI. Καθοδική επίχριση
- XVII. Εναπόθεση λεπτού υμενίου με τεχνική εξαέρωσης

2.5.3. Μόλυβδος

Ο Μόλυβδος (Pb) αποτελεί το 82^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και ανήκει στην υποκατηγορία των μετάλλων και πιο συγκεκριμένα στα βαρέα μέταλλα όπου είναι πυκνότερο από τα περισσότερα κοινά υλικά. Ο μόλυβδος εξάγεται από το γαληνίτη. Έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από τα σταθερά στοιχεία. Τρία από τα ισότοπά του αποτελούν τελικά στοιχεία αλυσίδων πυρηνικής σχάσης βαρύτερων στοιχείων. Έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική στοιβάδα και συναντάται κυρίως με τις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: Pb^{+2} , Pb^{+4} . Κάποιες από τις ανόργανες ενώσεις μόλυβδου στις οποίες συναντάται με βαθμό οξείδωσης +2 είναι: το Μολυβδάνιο, ο Διβρωμιούχος μόλυβδος, ο Χλωριούχος μόλυβδος, ο Ανθρακικός μόλυβδος, ο Χρωμικός μόλυβδος, ο Ώξινο αρσενικός μόλυβδος, ο Νιτρικός μόλυβδος και με οξείδωση +4 το Τετραϋδρίδιο του μολύβδου, το Διοξείδιο του μολύβδου.

Ο μόλυβδος έχει κυανόλευκο χρώμα, αλλά όταν εκτίθεται στον αέρα εξασθενεί σε ματ-γκρι και όταν βρίσκεται σε υγρό σε γυαλιστερό ασήμι. Είναι ένα ελατό, όλκιμο μέταλλο, με μεγάλη πυκνότητα και αντοχή στη διάβρωση. Ο αδύναμος μεταλλικός χαρακτήρας του γίνεται αντιληπτός από την αμφοτερική του φύση. Ο μόλυβδος και τα οξείδια του μολύβδου αντιδρούν με οξέα και βάσεις και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο μόλυβδος εφόσον εκτεθεί στην φύση και έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε νεφρά, αίμα, συκώτι, δερματίτιδες, βλάβη σε πνεύμονες, αλλεργίες, μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα και καρκινογενέσεις. Γι' αυτό το λόγο τα υλικά, τα οποία περιέχουν μόλυβδο επιβάλλεται να ανακυκλώνονται.

Πίνακας 2.3: Ιδιότητες μολύβδου

Ατομικός Αριθμός	82
Ατομική Μάζα	207.2 g/mol
Ηλεκτροαρνητικότητα σύμφωνα με τον Pauling	2.33
Πυκνότητα (20 °C)	11.34 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	327.46 °C
Σημείο Βρασμού	1749 °C
Ακτίνα Van der Waals	202 pm
Ιοντική Ακτίνα	0.069 nm (+2) ; 0.06 nm (+3)
Νέφος Ηλεκτρονίων	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Ανακαλύφθηκε στη	Μέση Ανατολή το 7000 π.Χ.
Όριο στο πόσιμο νερό	10μg/l

Πηγές Μολύβδου

Ο μόλυβδος συναντάται στο φυσικό περιβάλλον. Ο γαληνίτης (ένωση μολύβδου και θείου) είναι η κύρια πηγή εξόρυξης του μετάλλου και χρησιμοποιείται ως συστατικό σε πάρα πολλά προϊόντα, όπως π.χ. συσσωρευτών (μπαταριών). Το επίπεδο του μολύβδου στο έδαφος συνήθως δεν ξεπερνά τα 50ppm. Η συχνή χρήση του μολύβδου από τον άνθρωπο έχει προκαλέσει την αύξηση της παρουσίας του. Διεθνώς έχουν καταγραφεί και συγκεντρώσεις μολύβδου άνω των 11.000ppm. Ο μεγάλος αριθμός ερευνών έχει δείξει ότι σημαντική πηγή έκθεσης σε μόλυβδο, πιο συγκεκριμένα για τα μικρά παιδιά, αποτελούν τα μολυβδόχρα χρώματα στα κτίρια καθώς και το έδαφος γύρω από αυτά. Ο μόλυβδος στα χρώματα των κτιρίων επηρεάζει πολλές γενιές παιδιών, καθώς έχει αναγνωρισθεί ως πηγή ρύπανσης, όπως αποδεικνύεται από μελέτες που πραγματοποιούνται πάνω από 100 χρόνια.

Επίσης να αναφερθεί το γεγονός ότι η απομάκρυνση των μολυβδόχων χρωμάτων από τις μολυσμένες επιφάνειες οδηγεί στο να θεωρούνται και να τα διαχειρίζονται ως επικίνδυνα απόβλητα και να αποθηκεύονται σε ειδικούς χώρους.

Επιπλέον το έδαφος που ρυπαίνεται από τον μόλυβδο δεν συμβαίνει μόνο λόγω της χρήσης των χρωμάτων, αλλά και λόγω της καύσης των καυσίμων (π.χ βενζίνη) όσο και λόγω της χρήσης μεταλλευμάτων. Το νερό ρυπαίνεται από τον μόλυβδο εξαιτίας της χρήσης από μολυβδίνες σωλήνες, μπρούτζινες βρύσες και σκεύη, κολλήσεις σωλήνων και μεταφορά μολυβδόχου σκόνης από τον αέρα στον υδροφόρο ορίζοντα.

Εφαρμογές Μολύβδου

Οι κυριότερες χρήσεις του Μολύβδου είναι οι εξής:

- I. Χρησιμοποιείται σε μονώσεις
- II. Στις μπαταρίες αυτοκινήτων
- III. Στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό
- IV. Σε διάφορα κράματα
- V. Ως προστατευτικό απέναντι στη ραδιενέργεια
- VI. Ως ανθεκτικό υλικό έναντι στη διάβρωση
- VII. Στην οικοδόμηση κτιρίων

VIII. Ως καύσιμο (βενζίνη)

IX. Στην βιομηχανία :

- a. σμάλτο
- b. χρώματα
- c. βλήματα
- d. φύλλα μολύβδου

2.5.4. Αρσενικό

Το Αρσενικό (As) αποτελεί το 33^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και ανήκει στην υποκατηγορία των μεταλλοειδών. Εμφανίζεται στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: As^{+3} , As^{+5} . Το αρσενικό υπάρχει σε πολλά ορυκτά, συνήθως σε συνδυασμό με θείο και μέταλλα, αλλά και σε καθαρή στοιχειακή κρυσταλλική μορφή. Υπάρχει σε διάφορες αλλομορφές, παρόλο που μόνο η γκρι μορφή έχει σημαντική εφαρμογή στη βιομηχανία. Το αρσενικό στην ελεύθερη κατάσταση είναι γκρίζο και στερεό, εύθραυστο με χαμηλή θερμική και χημική αγωγιμότητα. Ενώ το αρσενικό στον ξερό αέρα παραμένει σταθερό, στον υγρό καλύπτεται από ένα μαύρο οξείδιο. Το ελεύθερο στοιχείο του δεν επηρεάζεται από το νερό ή τις βάσεις, όμως μπορεί να οξειδωθεί από το νιτρικό οξύ.

Η σημαντικότερη χρήση του μεταλλικού αρσενικού είναι η ενίσχυση κραμάτων του χαλκού και ιδιαίτερα του μολύβδου (για παράδειγμα στις μπαταρίες αυτοκινήτων). Το αρσενικό είναι μια συνηθισμένη πρόσμειξη τύπου-n σε ημιαγωγικές ηλεκτρονικές συσκευές και η οπτοηλεκτρονική ένωση ως αρσενιούχο γάλλιο (GaAs) είναι ο πιο συνηθισμένος σε χρήση ημιαγωγός μετά από το πυρίτιο με προσμίξεις. Το ίδιο το αρσενικό και οι ενώσεις του, ιδιαίτερα το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3), χρησιμοποιούνται για την παραγωγή παρασιτοκτόνων, προϊόντων συντήρησης ξύλου, ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων. Αυτές οι εφαρμογές του όμως βρίσκονται σε κάμψη.

Λίγα είδη βακτηριδίων είναι ικανά να χρησιμοποιήσουν τις ενώσεις αρσενικού ως αναπνευστικούς μεταβολίτες. Ιχθυοποσότητες αρσενικού είναι απαραίτητες διατροφικά για αρουραίους, χοιρίδια, κατσίκια, κοτόπουλα, και υποθετικά για πολλά ακόμη είδη, που συμπεριλαμβάνουν και τους ανθρώπους. Ωστόσο, το στοιχείο μπορεί να είναι τοξικό για τις πολυκυτταρικές μορφές ζωής, ειδικά αν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τις απαραίτητες. Η ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα με αρσενικό είναι ένα πρόβλημα που επηρεάζει εκατομμύρια ανθρώπους παγκοσμίως [Ζήκου, 2007].

Πίνακας 2.4:Ιδιότητες αρσενικού

Ατομικός Αριθμός	33
Ατομική Μάζα	74,9 g/mol
Πυκνότητα (20 °C)	5,7 g/cm ³
Σημείο Τήξεως	817 °C
Σημείο Βρασμού	617 °C
Νέφος Ηλεκτρονίων	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³

Πηγές Αρσενικού

Οι φυσικές πηγές του αρσενικού είναι λόγω της αφθονίας του στο φλοιό της γης, αλλά και σε μικρές ποσότητες σε πετρώματα στο έδαφος. Είναι παρόν σε πολλά διαφορετικά μεταλλεύματα. Όλα τα πετρώματα περιέχουν αρσενικό. Η παρουσία του αρσενικού στο φυσικό υπόγειο νερό οφείλεται συνήθως στο μεταλλεύμα αρσеноπυρίτη, το οποίο συνδέεται με τους ιζηματώδεις βράχους και τους παλιούς ηφαιστειακούς βράχους. Το αρσενικό στους σχιστόλιθους προσροφάται από τα μεταλλεύματα αργίλου, ενώ το αρσενικό που συνδέεται με τους θαλάσσιους σχιστόλιθους (τους αργίλους) είναι παρόν στον πυρίτη. Μεταλλεύματα αργίλου, μικρές ποσότητες σιδήρου και μαγγανίου, τα οποία εμφανίζονται κανονικά ως επίστρωμα, προσροφούν τα ιχνοστοιχεία όπως το αρσενικό. Ένα χημικά ανηγμένο περιβάλλον μπορεί να διαλύσει τα οξείδια σιδήρου και να απελευθερώσει το αρσενικό.

Επειδή το αρσενικό είναι παρόν στα μεταλλεύματα χαλκού και μολύβδου, μπορεί να απελευθερωθούν αερομεταφερόμενες ενώσεις αρσενικού που τελικά εγκαθίστανται στο έδαφος και διαλύονται από τη βροχή ρυπαίνοντας το χώμα και τα υπόγεια νερά. Η φύση μεταφέρει το αρσενικό από μέρος σε μέρος μέσω της διάβρωσης του βράχου που περιέχει αρσενικό και μέσω των υπόγειων διαδικασιών που εξαρτώνται από τη χημεία και τη σύνθεση των χωμάτων και του βράχου. Καθώς το νερό περνά μέσω των σχηματισμών εδάφους και πετρωμάτων διαλύει πολλές ενώσεις και μεταλλεύματα συμπεριλαμβανομένου και του αρσενικού. Το αποτέλεσμα είναι ότι ποσότητες αρσενικού είναι παρούσες σε πηγές ύδατος. Η πιο κοινή αιτία των συγκεντρώσεων αρσενικού στο υπόγειο νερό είναι η απελευθέρωση του αρσενικού από τα οξείδια σιδήρου.

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα μπορεί να αποδεσμεύσει μεγάλα ποσά αρσενικού με τη διασκόρπιση της ηφαιστειακής τέφρας από τον αέρα στο έδαφος. Ο οργανικός άνθρακας είναι επίσης διαδεδομένος, ως τύρφη. Τα μικρόβια στο έδαφος και στο ίζημα απελευθερώνουν τις ουσίες που περιέχουν το αρσενικό στην ατμόσφαιρα. Το αρσενικό βρίσκεται στο ηφαιστειακό γυαλί, στους ηφαιστειακούς βράχους, ως ενδιάμεση σύνθεση.

Άλλη μια πηγή είναι η καύση ορυκτών καυσίμων και αποβλήτων. Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να εμφανιστεί με την καύση των φυτειών βαμβακιού που ψεκάζονται με το αρσενικό. Όταν ο άνθρακας καίγεται, μπορεί να διαμορφώσει πλούσια τέφρα αρσενικού. Επίσης ποσότητα αρσενικού προέρχεται από τα ορυχεία του άνθρακα με αποτέλεσμα τα επίπεδά του στο νερό να αυξάνονται.

Οι άνθρωποι έχουν δημιουργήσει πηγές αρσενικού από την τήξη των μεταλλευμάτων για να εξαγάγουν το χαλκό, το ασήμι ή το χρυσό. Το αρσενικό μπόρεσε να συλλεχθεί, με καθαρή μορφή, από το εσωτερικό των καπνοδόχων χυτών. Η τήξη, που είναι καθαρισμός μετάλλων στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να αποδεσμεύσει ένα μεγάλο ποσό αρσενικού στην ατμόσφαιρα. Οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με κάρβουνο συμβάλλουν στην παρουσία αρσενικού στον αέρα, στο νερό και στο χώμα.

Στη γεωργική χρήση τα φυτοφάρμακα, τα λιπάσματα, τα ζιζανιοκτόνα αρσενικού αποτελούν μαζί με τα ζωικά απόβλητα τις γεωργικές πηγές ρύπανσης υπόγειου νερού. Η έκχυση των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων, η χρήση των χημικών ουσιών σε μικρές αποστάσεις από ένα φρεάτιο είναι κάποιες από τις αιτίες που δημιουργούν το πρόβλημα.

Τέλος και τα βιομηχανικά απόβλητα οδηγούν στην εισαγωγή του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα μέσω της απόρριψης των βιομηχανικών αποβλήτων. Το αρσενικό και οι ενώσεις του χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες στα συντηρητικά ξύλου, στα χρώματα, στις χρωστικές ουσίες, στα μέταλλα, στα φάρμακα, στα σαπούνια, στους ημιαγωγούς υπολογιστών, στα κεραμικά, στο πετρέλαιο, στα εντομοκτόνα κ.α. [Ζήκου, 2007].

Εφαρμογές Αρσενικού

Οι κυριότερες χρήσεις του Αρσενικού είναι οι εξής:

- I. Για την ενίσχυση κραμάτων του χαλκού και ιδιαίτερα του μόλυβδου
- II. Στις μπαταρίες αυτοκινήτων
- III. Για προσμείξεις σε ημιαγωγικές ηλεκτρονικές συσκευές
- IV. Για οπτοηλεκτρονική ένωση ως αρσενιούχο γάλλιο (GaAs)
- V. Ως χρήση ημιαγωγού, μετά από το πυρίτιο με προσμείξεις για την παραγωγή παρασιτοκτόνων, ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων
- VI. Για προϊόντα συντήρησης ξύλου [Wolf et al., 2005]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πειραματική διαδικασία

3.1. Δείγματα-Βιομάζες και υλικά

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως βιομάζες για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν οι φλοιοί ρυζιού (RH) και η λυματολάσπη (SS). Το δείγμα των φλοιών ρυζιού προέρχεται από ρυζόμυλο της Βόρειας Ελλάδας και το δείγμα της λυματολάσπης από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) στην Ψυττάλεια. Το δείγμα της λυματολάσπης που λήφθηκε ήταν από το ρεύμα ιλύος όπου η ιλύς υπέστη τη

διεργασία της ομογενοποίησης, πάχυνσης με βαρύτητα, αναερόβιας χώνευσης και στη συνέχεια αφυδάτωσης με ταινιοφιλτρόπρεσσα. Η λυματολάσπη που πάρθηκε είναι αφυδατωμένη και σταθεροποιημένη.

Επίσης, η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων έγινε με οξείδιο του γραφενίου που είχε παρασκευαστεί από τον υποψήφιο διδάκτορα Ρεγκούζα Π.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα stock συγκέντρωσης 100ppm με διάλυση των αλάτων: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ σε απιονισμένο νερό. Τα άλατα είναι της εταιρίας Fluka.

3.1.1 Παραγωγή οξειδίου του γραφενίου

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου, με βάση τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από τους Hummers & Offeman, (1958). Οι δύο κύκλοι παραγωγής απέδωσαν συνολικά 45g οξειδίου του γραφενίου (GO). Συνοπτικά, σε κάθε κύκλο αναμείχθηκαν αρχικά 12g γραφίτη με 1440mL H_2SO_4 και 160mL H_2PO_4 για 24h, στις 300rpm. Έπειτα, προστέθηκαν σταδιακά στο μείγμα 72g KMnO_4 ώστε να πραγματοποιηθεί η οξείδωση, σε συνθήκες παγόλουτρου. Έπειτα από 4-5h προστέθηκαν σταδιακά 250mL H_2O_2 ώστε να εξουδετερωθεί το περισσευούμενο KMnO_4 . Μετά το πέρας της διαδικασίας, το δείγμα φυγοκεντρήθηκε προς ανάκτηση του στερεού κλάσματος και πλύθηκε με την προσθήκη 1L HCl 3,6%. Ακολούθησε η διαδικασία της απολέπισης (Exfoliation process), κατά την οποία το δείγμα φυγοκεντρούνταν καθημερινά και πλενόταν εκ νέου με 1L υπερκάθαρο νερό για 12 μέρες. Τέλος, το δείγμα ξηράνθηκε με κρύο-ξηραντήρα (freeze drier) και αποθηκεύτηκε αεροστεγώς σε σκοτεινό μέρος.

3.2. Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

3.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Οι βιομάζες πριν τη διαδικασία υλοποίησης του πειράματος απαιτούν ξήρανση με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας που περιέχουν. Τοποθετούνται σε φούρνο ξήρανσης τύπου Linn High Therm της εταιρίας Termaks στους 60°C για τρεις ημέρες όπου γίνεται η απομάκρυνση μόνο της υγρασίας και όχι της πτητικής ύλης (ήπια ξήρανση). Μετά τη διαδικασία της ξήρανσης οι βιομάζες κονιοροτοποιούνται σε μαχαίρομυλο στο εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων στο Πολυτεχνείο Κρήτης, προκειμένου το μέγεθος

των σωματιδίων τους να μην ξεπερνά τα 0.5mm σε διάμετρο. Τέλος, τα δείγματα αποθηκεύονται αεροστεγώς σε πλαστικούς δειγματολήπτες μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

3.2.2. Πυρόλυση βιομάζας

Μετά την προεπεξεργασία των δειγμάτων βιομάζας ακολουθεί η διαδικασία της πυρόλυσης. Συγκεκριμένες ποσότητες βιομάζας τοποθετούνται σε πορσελάνινες κάψες περίπου 20-30g η κάθε μια. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται στον κλίβανο πυρόλυσης. Ο φούρνος πυρόλυσης είναι σταθερής κλίνης (Linn High Therm) και είναι συνδεδεμένος με φιάλη αζώτου. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε δύο θερμοκρασίες, στους 400°C και 600°C τόσο για τα απλά, όσο και για τα τροποποιημένα δείγματα. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο ειδών βιοεξανθρακωμάτων για κάθε βιομάζα. Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι ίσος με 6°C/min, με συνεχή παροχή καθαρού αζώτου N₂ 99% με ρυθμό 200L/h και διάρκεια πυρόλυσης 1h ώρα από τη στιγμή που δημιουργούνται οι επιθυμητές συνθήκες. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας τα βιοεξανθρακώματα τοποθετούνται σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν και να επέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ξεπλένονται σε κωνικές φιάλες για τον περαιτέρω καθαρισμό τους σε αναλογία βιοεξανθράκωμα:νερό 1:2, διηθούνται σε φίλτρα κυτταρίνης, τοποθετούνται στον ξηραντήρα, όπου στη συνέχεια αποθηκεύονται σε αεροστεγή δοχεία μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

3.2.3. Τροποποίηση βιομάζας

Μετά την παράγωγή των απλών βιοεξανθρακωμάτων με το τέλος της πυρόλυσης υλοποιείται η διαδικασία της τροποποίησής τους, με αποτέλεσμα να παράγουμε προηγμένα βιοεξανθρακώματα από τροποποιημένη βιομάζα.

Η τροποποίηση της βιομάζας έγινε σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1% και 1%, για τα δύο είδη βιομάζας, αλλά και στις δύο θερμοκρασίες 400°C και 600°C. Αρχικά για την τροποποίηση της βιομάζας χρησιμοποιείται ένας υπερηχητικός επεξεργαστής Ultra-Sonation στα 20kHz για 1h, ο οποίος βοηθάει στην ομογενοποίηση του δείγματος με τη βοήθεια υπερήχων, άρα και στην καλύτερη διασκόρπιση του στερεού στο υγρό. Σε ένα ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται 400ml νερό και 0,4g GO για την παρασκευή αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου 0,1%. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθεται 40g βιομάζας με αργό ρυθμό υπό ανάδευση 300rpm. Μετά την τοποθέτηση αναδεύεται για 1h, ξηραίνεται στους 70°C για 3 ημέρες (ήπια ξήρανση), κονιορτοποιείται σε μαχαιρόμυλο για να έχει διάμετρο κόκκων μικρότερη 0,5mm και επαναλαμβάνεται ξανά η διαδικασία της πυρόλυσης. Αντίστοιχα για την τροποποίηση της βιομάζας με αιώρημα οξειδίου του γραφενίου 1% χρησιμοποιούνται 4g GO σε 400ml νερού και προστίθεται 40g βιομάζας με την ίδια διαδικασία.

Συμπερασματικά παράχθηκαν τα δείγματα τροποποιημένα και μη τροποποιημένα και η κωδικοποίηση των δειγμάτων είναι :

Πίνακας 3.1: Βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού (RH) και λυματολάσπης (SS) σε δύο θερμοκρασίες (400°C και 600°C)

Είδος δείγματος	Κωδικός δείγματος
Βιομάζες (φλ.ρυζιού/λυματολάσπη)	RH/ SS
Βιοεξανθρακώματα	
Φλοιοί ρυζιού, 400°C	RH_400
Φλοιοί ρυζιού, 600°C	RH_600
Λυματολάσπη, 400°C	SS_400
Λυματολάσπη, 600°C	SS_600

Πίνακας 3.2: Προηγμένα βιοεξανθρακώματα από τροποποιημένη βιομάζα με γραφένιο (GO) σε δύο περιεκτικότητες και δύο θερμοκρασίες (400°C και 600°C)

Είδος δείγματος	Κωδικός δείγματος
Τροποποιημένα Βιοεξανθρακώματα 0,1%	
Φλοιοί ρυζιού, 400°C	RH_GO0.1_400
Φλοιοί ρυζιού, 600°C	RH_GO0.1_600
Λυματολάσπη, 400°C	SS_GO0.1_400
Λυματολάσπη, 600°C	SS_GO0.1_600
Τροποποιημένα Βιοεξανθρακώματα 1%	
Φλοιοί ρυζιού, 400°C	RH_GO1_400
Φλοιοί ρυζιού, 600°C	RH_GO1_600
Λυματολάσπη, 400°C	SS_GO1_400
Λυματολάσπη, 600°C	SS_GO1_600

3.3. Εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης

3.3.1. Εκτέλεση κινητικών πειραμάτων προσρόφησης

Συγκεκριμένα η ανάλυση της μελέτης των κινητικών πειραμάτων της προσρόφησης των βιοεξανθρακωμάτων στα παρασκευασμένα διαλύματα έχει ως σκοπό τον υπολογισμό του χρονικού διαστήματος που απαιτείται έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία ανάμεσα στην υγρή και στη στερεή φάση. Τα πειράματα της προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 100ml, στις οποίες είχαν τοποθετηθεί 0.15g βιοεξανθρακώματος και 50ml διαλύματος μετάλλων με αναλογία που αντιστοιχεί σε δόση 0.15g/L βιοεξανθρακώματος. Συνεπώς η χρησιμοποιούμενη δόση είναι 3g/L. Στη συνέχεια καταγράφονταν οι τιμές των pH

των δειγμάτων και τοποθετούνταν στην τράπεζα ανάδευσης για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα στα 150rpm. Τα διαστήματα που υπολογίστηκαν ήταν σε λεπτά (min): 5, 30, 60. Μετά την κάλυψη του απαιτούμενου χρόνου, προσδιορίζονταν η νέα τιμή pH. Το μίγμα αρχικά διηθούνταν με υαλόφιλο 47mm GF/C και στη συνέχεια με φίλτρο μεμβράνη PVDF και μέγεθος πόρων 0.45 μm της εταιρίας WHATMAN. Τέλος, το διήθημα οξινιζόταν και αποθηκευόταν στο ψυγείο μέχρι την ανάλυσή του και τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς του σε Ni^{+2} , Pb^{+2} , As^{+5} . Η ποσότητα των μετάλλων που προσροφήθηκε κάθε φορά προκύπτει από τη διαφορά της αρχικής με την τελική συγκέντρωση των μετάλλων στην υγρή φάση.

Τα διαλύματα των μεταλλικών αλάτων Ni^{+2} , Pb^{+2} , As^{+5} (προσρόφημα) που χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση του πειράματος της προσρόφησης προέρχονταν από stock διαλύματα που είχαν παρασκευαστεί σε συγκεντρώσεις 100ppm το καθένα και με ανάμιξή τους και με επιπλέον αραιώσεις που υποβλήθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να καταλήξουν στην επιθυμητή συγκέντρωση, δηλαδή 350-400 ppb για Ni^{+2} και Pb^{+2} και 100-150ppb για το As^{+5} . Μετά το πέρας του χρόνου επαφής κάθε δείγμα οξινιζόταν. Η οξίνιση είναι η διαδικασία με την οποία αποφεύγονται οι κατακρημνίσεις. Η διαδικασία αυτή έγινε με τη χρήση πυκνού HNO_3 έτσι ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2.

3.3.2. Πειράματα έκπλυσης

Τα πειράματα έκπλυσης υλοποιήθηκαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων προσρόφησης και είχαν ως σκοπό τον έλεγχο των βιοεξανθρακωμάτων και ειδικότερα τη δυνατότητά τους να εκπλύουν μέταλλα. Η διαδικασία ήταν ίδια με τη μόνη διαφορά ότι δεν προσθέταμε το διάλυμα μετάλλων, αλλά απιονισμένο νερό. Σε μια κωνική φιάλη τοποθετούσαμε 0.15g βιοεξανθρακώματος και 50ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια αναδεύονταν στους 200rpm σε τράπεζα ανάδευσης για συγκεκριμένους χρόνους, διηθούνταν και αποθηκεύονταν οξινισμένα μέχρι τη χρήση τους.

3.4. Αναλυτικές Μέθοδοι

3.4.1. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού απλών και προηγμένων βιοεξανθρακωμάτων

Μετά την παράγωγή των βιοεξανθρακωμάτων ακολουθεί ο χαρακτηρισμός τους ως προς την απόδοση της πυρόλυσης, την υγρασία, την τέφρα, τα πτητικά στερεά, το pH, την αγωγιμότητα, τη στοιχειακή ανάλυση, το pH του μηδενικού φορτίου, την κατιοανταλλακτική ικανότητα, τον προσδιορισμό της φαινόμενης πυκνότητας, τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων στα στερεά υλικά, τον οργανικό άνθρακα κ.α.

3.4.1.1. Απόδοση πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα

Η απόδοση της πυρόλυσης υπολογίζεται ως το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος ως προς την ξηρή μάζα της βιομάζας πριν την πυρόλυση και εκφράζεται επί τοις 100 από τη σχέση:

$$\text{Απόδοση (Yield)(\%)} = \frac{M_2}{M_1} * 100\%$$

M_1 : ορίζεται η μάζα της βιομάζας που μετρήθηκε πριν την πυρόλυση

M_2 : η μάζα του βιοεξανθρακώματος

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη ζύγιση των δειγμάτων ήταν ζυγός ακριβείας της εταιρίας 'Shimadzu Libor AEG-220'.

3.4.1.2. Προσδιορισμός τέφρας

Ο υπολογισμός της τέφρας υλοποιείται στα ξηραμένα δείγματα των βιομαζών. Τα προζυγισμένα δείγματα τοποθετούνται στον κλίβανο στους 750°C για 6 ώρες. Στη συνέχεια τα δείγματα ζυγίζονται ξανά. Η ποσότητα τέφρας υπολογίζεται επί ξηρού.

$$\text{Τέφρα(Ash)(g)} = \text{Μάζα(εναπομείναντος+κάψα)} - \text{Μάζα κάψας}$$

Το ποσοστό της τέφρας υπολογίζεται:

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

3.4.1.3. Προσδιορισμός πτητικών στερεών

Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών γίνεται επί ξηρού και υπολογίζεται ως:

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

3.4.1.4. Προσδιορισμός pH

Το pH των δειγμάτων υπολογίστηκε σε απιονισμένο νερό με αναλογία 1/20 (g/ml) στερεού προς υγρό και σε συνδυασμό με ανάδευση 90 λεπτών στις 60rpm. Επιπλέον η ίδια διαδικασία έγινε άλλη μια φορά στην ίδια αναλογία μόνο που η ανάδευση έγινε για 24 ώρες. Ο σκοπός της δεύτερης ήταν η αποτελεσματική σύγκριση των τιμών με το σημείο μηδενικού φορτίου που θα αναλύσουμε παρακάτω. Οι δυο τιμές των δειγμάτων (pH) δεν είχαν ιδιαίτερες αποκλίσεις μεταξύ τους. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για να καταγράψει τις τιμές pH είναι τύπου “micropH 2202” της εταιρίας Crison Intruments S.A. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα διαλύματα. Αρχικά ρυθμιζόνταν το pH να είναι 7 και στη συνέχεια με ένα άλλο πρότυπο διάλυμα ρυθμιζόταν η τιμή 4.

3.4.1.5. Προσδιορισμός αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα υπολογίστηκε αντίστοιχα όπως το pH σε απιονισμένο νερό με αναλογία 1/20 (g/ml) στερεού προς υγρού και σε συνδυασμό με ανάδευση 90 λεπτών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για να καταγράψει τις τιμές της αγωγιμότητας είναι τύπου “microCM 2202” της εταιρίας Crison.

3.4.1.6. Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας

Η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού υπολογίζεται από το λόγο που δημιουργεί συγκεκριμένη ξηρή μάζα υλικού ως προς τον συνολικό όγκο της. Ο όγκος του υλικού στη φυσική κατάσταση συμπεριλαμβάνει τον όγκο της μάζας αλλά και το πορώδες. Στην συγκεκριμένη περίπτωση με τη βοήθεια ενός ογκομετρικού σωλήνα υπολογίζεται ο όγκος του υλικού, δηλαδή του βιοεξανθρακώματος και στη συνέχεια ζυγίζεται για να υπολογιστεί η φαινόμενη πυκνότητα. Τη μέθοδο αυτή προτείνουν οι Ahmenda et al., 1997

3.4.1.7. Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Για τον υπολογισμό του Ολικού Οργανικού Άνθρακα αρχικά προσδιορίσαμε τον Ολικό Άνθρακα (TC). Το δείγμα εισέρχεται στο σωλήνα καύσης στους 900°C που περιέχει και έναν καταλύτη Pt/Co, ο συνολικός άνθρακας οξειδώνεται στους 900°C και σχηματίζεται το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Έπειτα το οξυγόνο ρέει στο σωλήνα καύσης, παραλαμβάνει τα προϊόντα της διαδικασίας και τα οδηγεί στον αφυγραντήρα όπου ξηραίνονται. Τέλος το φέρον αέριο, δηλαδή το οξυγόνο, οδηγείται στον ανιχνευτή IR και υπολογίζεται το διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια προσδιορίζεται ο Ανόργανος Άνθρακας (IC) που υπάρχει στα ανθρακικά άλατα των δειγμάτων. Οξινίζοντας το δείγμα με φωσφορικό οξύ (pH<3) για την μετατροπή των ανθρακικών αλάτων σε διοξείδιο του άνθρακα και καίγεται στους 200°C και το όργανο ακολουθεί την ίδια διαδικασία με πριν για να ανιχνεύσει το ποσό καθώς και στις δύο περιπτώσεις το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται με το φέρον αέριο στον ανιχνευτή IR και ανιχνεύεται. Η διαφορά του ολικού άνθρακα και του ανόργανου μας προσδιορίζει τον ολικό οργανικό άνθρακα [TOC=TC-IC]. Στην περίπτωση που το βιοεξανθράκωμα δεν περιέχει ανόργανο άνθρακα (αμελητέο) τότε ισχύει TOC=TC. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μέθοδο είναι το SSM-5000A της Shimadzu.

3.4.1.8. Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των βιομαζών (επί ξηρού) και των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Υδρογονανθράκων και Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Κύριος σκοπός της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των βασικών χημικών στοιχείων όπως άνθρακας, άζωτο, υδρογόνο, θείο στα δείγματα. Η συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκε η ανάλυση CHNS-O Elemental Analysis είναι η Euro Vector EA 3000. Η διαδικασία, η οποία ακολουθείται είναι η εξής: σε μια κάψα κασσιτέρου τοποθετείται μια μικρή ποσότητα δείγματος (2mg), διπλώνεται σε σχήμα κύβου και τοποθετείται στον κυλινδρικό δειγματολήπτη, όπου οδηγείται στο εσωτερικό του οργάνου. Η κάψα καίγεται στη στήλη χαλαζία παρουσία Οξυγόνου και Ηλίου. Τα παραγόμενα συστατικά καύσης ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή θερμικής καύσης.

3.4.1.9. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας BET

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων υλοποιήθηκε με τη μέθοδο υπολογισμού BET. Αρχικά γίνεται απαέρωση του οργάνου υπό κενό για 1 ημέρα στους 200°C. Στη συνέχεια τοποθετείται το υγρό άζωτο στην κυψελίδα και το δείγμα της βιομάζας. Το όργανο υπολογίζει την ειδική επιφάνεια του υλικού με βάση την ικανότητα προσρόφησης του N₂. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το NOVA 2200, Thermo Scientific Surfer gas sorption analyzer. Η ανάλυση BET πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Υάλου της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.4.1.10. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT/IR

Η μέθοδος αυτή υλοποιείται προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων σε ανόργανες ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα στην ανίχνευση ενεργών ομάδων στην επιφάνεια διαφόρων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τους υδρογονάνθρακες, τις αρωματικές ενώσεις, ενώσεις φωσφόρου και αζώτου και κατά πόσο αυτές υπάρχουν στα δείγματα. Ο προσδιορισμός της πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Υδρογονανθράκων και Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και το όργανο είναι η Euro Vector μοντέλο EA 3000.

3.4.1.11. Προσδιορισμός ολικών μετάλλων στα στερεά υλικά

Για το υπολογισμό των μετάλλων στα στερεά, ζυγίζεται 0,25g βιοεξανθρακώματος και στη συνέχεια προστίθεται 9ml πυκνού HNO_3 . Το αιώρημα αναδεύεται για 2 ημέρες. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανάδευσης το μείγμα ανακινείται και αραιώνεται σε 45ml απιονισμένου νερού. Το υπερκείμενο υγρό διηθείται δύο φορές, με δεύτερη αυτή από φίλτρο σύριγγας με μέγεθος πόρων 0.45 μm . Η συγκέντρωση των μετάλλων στο υλικό προσδιορίζεται από το σύστημα φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.4.1.12. Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου(point of zero charge, pH_{PZC})

Για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου η μελέτη ξεκινάει από τα κολλοειδή που είναι διαλυμένα στο νερό και διαφέρουν από διάλυμα σε διάλυμα. Λόγοι που οδηγούν στις διαφορές είναι το επιφανειακό φορτίο που αναπτύσσουν, καθώς και ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς τον όγκο που εμφανίζουν. Η αλληλεπίδραση της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του φορτίου οδηγεί στη δημιουργία διπλοστοιβάδας ανάμεσα στα φορτία της επιφάνειας του σωματιδίου και στην κύρια μάζα του διαλύματος. Τα φορτία της επιφάνειας είναι αυτά που οδηγούν στον σχηματισμό της. Η έλξη των σωματιδίων αντίθετου φορτίου που δημιουργείται, οδηγεί στη συσσώρευσή τους στη διφασική περιοχή προκειμένου να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Το pH του διαλύματος καθορίζει το φορτίο της επιφάνειας με αποτέλεσμα να υπάρχει ένα συγκεκριμένο pH, το οποίο ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου, όπου σε αυτό η επιφάνεια έχει συνολικό μηδενικό φορτίο. Η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη όταν το pH είναι μεγαλύτερο του pH_{PZC} και έλκει κατιόντα, ενώ όταν το pH είναι μικρότερο του pH_{PZC} είναι θετικά φορτισμένη και έλκει ανιόντα. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για αυτόν τον προσδιορισμό είναι η pH drift method. Αρχικά παρασκευάστηκε το διάλυμα CaCl_2 συγκέντρωσης 0,005M, το οποίο θερμαίνεται στους 320°C μέχρι να εξατμιστεί το CO_2 . Στη συνέχεια επέρχεται το διάλυμα σε

θερμοκρασία δωματίου και παρασκευάζονται τα διαλύματα επιθυμητού pH και συγκεκριμένα τιμών 2, 4, 6, 8, 10, 12 ανάλογα με την προσθήκη HCl 1M ή αντίστοιχα 0,5M NaOH για τη δημιουργία διαλυμάτων συγκεκριμένου όγκου με pH ανάμεσα στο 2 και στο 12. Έπειτα τοποθετούνται 0,12g βιοεξανθρακώματος σε μια κωνική φιάλη και 40ml του ρυθμιστικού διαλύματος και αναδεύονται στους 150rpm για 1 ημέρα. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετριέται ξανά το pH και σχεδιάζεται το διάγραμμα pH τελικό και pH αρχικό. Το σημείο μηδενικού φορτίου απεικονίζεται, όταν η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία των pH. Τα διαγράμματα αυτά για κάθε βιοεξανθράκωμα παρατίθενται στο Παράρτημα Β.

3.4.1.13. Προσδιορισμός κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας

Η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα ενός βιοεξανθρακώματος προσδιορίζει το βαθμό δέσμευσης των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται η διαθεσιμότητά τους και ικανότητα δέσμευσής τους από τα φυτά και η ικανότητα έκπλυσής τους στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Οι μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιούμε είναι οι: meq/100g of solid ή cmol/kg of solid (SI). Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για τον υπολογισμό είναι η 9081 της USEPA (1986). Στο πρώτο στάδιο της μεθόδου ζυγίζεται 1g βιοεξανθρακώματος και τοποθετείται σε φυγοκεντρικό σωλήνα (για κάθε βιοεξανθράκωμα έχουμε 2 επιπλέον επαναλήψεις). Στη συνέχεια σε κάθε φυγοκεντρικό σωλήνα προστίθενται 8,25ml NaOAc 1M, το μίγμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης για πέντε λεπτά στα 150rpm και καταλήγει στη φυγόκεντρο για 10 λεπτά με ταχύτητα 4000rpm. Μετά την απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού, η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες τρεις φορές. Το δεύτερο στάδιο της μεθόδου που ακολουθεί είναι η προσθήκη 8,25ml ισοπροπυλικής αλκοόλης στο στερεό που προέκυψε με ανάδευση και φυγοκέντρωση στις ίδιες συνθήκες. Το στάδιο αυτό επαναλαμβάνεται άλλες δυο φορές. Τέλος, το τρίτο στάδιο είναι η προσθήκη 8,25ml NH₄OAc 1M στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε από το δεύτερο στάδιο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές και το υπερκείμενο συλλέγεται (και από τις τρεις φορές) και τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη 50ml, όπου αραιώνεται με διάλυμα NH₄OAc μέχρι τα 50ml. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Na⁺ στα διαλύματα με σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) του οίκου Agilent και μοντέλο CX 7500 series, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

❖ Διάλυμα NaOAc 1M

Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν 136g CH₃COONa σε κρυσταλλική μορφή όπου διαλύονται σε μια ογκομετρική φιάλη 1L και το pH ρυθμίζεται στο 8.5 με ποσότητα CH₃COOH.

❖ Διάλυμα NH₄OAc 1M

Για την παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος αρχικά αναμιγνύονται 57ml CH₃COOH με 69ml NH₄OH. Το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L και αφότου το pH ρυθμίστηκε στο 7 με την προσθήκη NaOH.

3.4.2. Προσδιορισμός Ni^{+2} , Pb^{+2} , As^{+5} στα δείγματα

Η συγκέντρωση των μετάλλων μετρήθηκε στην ατομική απορρόφηση στο όργανο AAS6 Vario, Analytik Jena και χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος γραφίτη (GFAA). Αρχικά για την καμπύλη βαθμονόμησης έγινε χρήση προτύπων διαλυμάτων, καθώς και για τον προσδιορισμό των ορίων ανίχνευσης των μετάλλων. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων έγινε μετά τη διαδικασία της αραίωσης και της οξίνισης με πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) και απιονισμένου νερού. Η μέτρηση για κάθε δείγμα έγινε δύο φορές και η τελική τιμή πρόέκυψε από τον μέσο όρο των μετρήσεων.

Τέλος, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου στην υγρή φάση κάθε δείγματος από τα πειράματα προσρόφησης κατασκευάστηκαν αρκετές καμπύλες βαθμονόμησης, οι οποίες παρουσιάζονται στο παράρτημα Α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα

4.1. Χαρακτηρισμός Απλών και Προηγμένων Βιοεξανθρακωμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των βιοεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν με τη διαδικασία της πυρόλυσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά και την τροποποίηση αυτών με το οξείδιο του γραφενίου σε διαφορετικές αναλογίες έγινε μια σειρά φυσικοχημικών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους. Στους παρακάτω Πίνακες 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται οι ιδιότητες του κάθε δείγματος σχετικά με την απόδοση της πυρόλυσης, το pH, το σημείο μηδενικού φορτίου, την αγωγιμότητα, την τέφρα, τα πτητικά και την φαινόμενη πυκνότητα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται η στοιχειακή ανάλυση κάθε δείγματος, δηλαδή η περιεκτικότητά του σε C, O, H, N, ο προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας S_{BET} , η ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR, καθώς και ο προσδιορισμός μετάλλων στα στερεά δείγματα.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων ρυζιού

Παράμετροι	RH_400	RH_600	RH_GO0.1_400	RH_GO0.1_600	RH_GO1_400	RH_GO1_600
Yield(%)	44.3±1.8	38.4±1.4	47±1.1	39.6±0.7	48.5±0.7	38.3±0.6
pH	6.5±0.1	9.2±0.0	5.8±0.1	8.5±0.0	4.6±0.1	6.7±0.0
pH _{PZC}	6.3	7.2	5.7	6.8	4.4	5.6
EC ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	179.6±3.2	190.5±3.7	110.5±2.6	136.6±5.8	123.8±5.0	101.7±2.8
Ash (%)	37.8±0.3	45.6±0.0	40.8±1.3	45.9±1.0	34.3±0.2	42.4±0.5
VS (%)	62.2±0.4	54.4±0.1	59.2±1.6	54.1±1.2	65.7±0.3	57.6±0.6
Bulk Density ($Kg \cdot m^{-3}$)	303±19	312±8	277±3	284±8	197±1	203±3
$S_{BET}(m^2/g)$	59.45±2.3	214.9±7.1	47.5±2.55	234.2±4.24	86.25±0.92	211.85±8.84
CEC(cmol/kg)	4.56	2.28	26.07	13.36	23.47	9.92
TOC	46,29±5,9	49,15±6,3	50,87±0,08	53,11±0,23	55,08±0,72	56,3±1,4

Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων λάσπης

Παράμετροι	SS_400	SS_600	SS_GO0.1_400	SS_GO0.1_600	SS_GO1_400	SS_GO1_600
Yield (%)	54.9±0.4	46.2±0.4	55.7±1.3	45.8±0.5	54.3±0.1	45.9±0.3
pH	7.9±0.0	8.6±0.1	6.9±0.0	7.8±0.1	6.8±0.0	7.9±0.0
pH _{PZC}	7.1	7.4	7.2	7.7	6.9	7.5
EC ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	333.3±5.0	199.3±2.1	407.7±5.7	226.7±3.5	592.7±2.1	326.3±4.2
Ash (%)	45.7±0.5	64.1±1.8	54.7±0.4	71.1±0.7	53.2±3.2	60.4±0.4
VS (%)	54.3±0.6	35.9±2.2	45.3±0.5	28.9±1.0	46.8±4.5	39.6±0.5
Bulk Density ($Kg \cdot m^{-3}$)	722±8	751±2	642±2	683±9	562±14	530±5
$S_{BET}(m^2/g)$	14.35±0.07	52.5±5.94	21.1±0.57	69.3±1.13	18.8±1.13	55.25±2.62
CEC(cmol/kg)	8.26	5.99	21.78	17.11	22.73	18.24
TOC	33,6±0,03	29,8±0,21	33,5±0,29	27,6±0,18	38,09±0,21	34,2±0,3

Μετά τη συλλογή των αποτελεσμάτων και τη σύγκρισή τους φάνηκε ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν το βιοεξανθράκωμα είναι τρεις: η θερμοκρασία πυρόλυσης, το υλικό του

βιοεξανθρακώματος και ο εμπλουτισμός του με οξείδιο του γραφενίου. Η απόδοση της πυρόλυσης του βιοεξανθρακώματος προσδιορίζεται από το yield. Τα δείγματα που προέρχονται από φλοιούς ρυζιού (RH) κυμαίνονται μεταξύ 38.3 και 48.5% ενώ τα δείγματα της λυματολάσπης (SS) έχουν λίγο καλύτερη απόδοση που κυμαίνεται από 45.8% μέχρι 55.7%. Η απόδοση του βιοεξανθρακώματος επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Για αυτό το λόγο τα βιοεξανθρακώματα στους 400°C έχουν καλύτερη απόδοση σε σχέση με αυτά στους 600°C. Είναι γνωστό ότι το yield μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του ότι στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες απελευθερώνονται πτητικές ενώσεις όπου μειώνουν την παραγωγή κλάσματος. Η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών πυρόλυσης είναι περίπου 8-10% μειωμένη από τους 400°C στους 600°C. Επίσης τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης έχουν καλύτερη απόδοση της τάξης του 7-8% σε σχέση με αυτά του ρυζιού λόγω του υλικού από το οποίο προέρχονται [Liu et al., 2015].

Οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 4.6-9.2 για τα βιοεξανθρακώματα των ρυζιών RH και 6.8-8.6 για τη λυματολάσπη SS. Τα δείγματα που πυρολύθηκαν στους 400°C έχουν κυρίως pH όξινο και ουδέτερο ενώ τα βιοεξανθρακώματα στους 600°C έχουν ουδέτερο προς αλκαλικό. Το pH επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, αλλά και από τον εμπλουτισμό του δείγματος με GO. Η αυξημένη θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνει και το pH περίπου 1-3 μονάδες, ενώ ο εμπλουτισμός με GO οδηγεί στη μείωση του pH για τα δείγματα ρυζιού RH από 0.7 μέχρι 2.5 μονάδες και στη λυματολάσπη SS από 0.9 μέχρι 1.1, το οποίο εξηγείται από το pH του GO που είναι όξινο [Regkousas et al., 2019].

Σύμφωνα με την ανάλυση του σημείου μηδενικού φορτίου, τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού έχουν όξινο και ουδέτερο pH με τιμές ανάμεσα σε 4.4 και 7.2. Τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης έχουν κυρίως ουδέτερο pH 6.9-7.7. Ο εμπλουτισμός τους με οξείδιο του γραφενίου μειώνει το σημείο μηδενικού φορτίου κατά 0,1-2 μονάδες ανάλογα με το είδος της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα η λυματολάσπη έχει μικρότερες μεταβολές στις τιμές ανάμεσα στο αρχικό pH και το pH_{PZC} [Uchimiya et al., 2011]. Αναλυτικά τα σχεδιαγράμματα από τα οποία προέκυψε το pH_{PZC} και οι τιμές απεικονίζονται στο παράρτημα Β.

Επιπλέον η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε μεταξύ $101.7 \mu S cm^{-1}$ - $190.5 \mu S cm^{-1}$ για τα βιοεξανθρακώματα των ρυζιών και $199.3 \mu S cm^{-1}$ - $592.7 \mu S cm^{-1}$ για τη λυματολάσπη. Η μεγαλύτερη τιμή εντοπίστηκε στο δείγμα SS_GO1_400 με την τιμή $592.7 \mu S cm^{-1}$ και η μικρότερη τιμή στο δείγμα RH_GO1_600 με $101.7 \mu S cm^{-1}$. Ο παράγοντας που καθόρισε τις μεγαλύτερες διαφορές για την αγωγιμότητα ανάμεσα στα δείγματα είναι ο τύπος της βιομάζας. Συγκεκριμένα, τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης εμφανίζουν περίπου 70% μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα των φλοιών ρυζιού.

Άλλη μια μέτρηση που υλοποιήθηκε είναι το περιεχόμενο της τέφρας στα δείγματα. Αυτό κυμαίνεται μεταξύ 34.3%-45.9% για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιών, ενώ για τα δείγματα από λυματολάσπη είναι μεταξύ 45.7% και 71.1%. Συνεπώς έχει τα αντίθετα αποτελέσματα από τις τιμές των πτητικών που κυμαίνονται μεταξύ 54.1- 65.7% για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και 28.9-54.3% για τη λυματολάσπη [Zhang et al., 2020]. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν κυρίως το βιοεξανθράκωμα σε αυτούς τους υπολογισμούς είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης και ο τύπος βιομάζας. Τα βιοεξανθρακώματα στους 600°C παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές σε τέφρα και τις χαμηλότερες σε πτητικά στερεά, το οποίο οφείλεται στη διαδικασία ανθρακοποίησης και των μεταλλικών στοιχείων του, που εμπεριέχονται. Επιπλέον, οι τιμές για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης έχουν μεγαλύτερες τιμές τέφρας εξαιτίας του υψηλού ανόργανου φορτίου τους [Oh et al., 2020].

Ακόμη δύο παράγοντες χαρακτηρισμού είναι η φαινόμενη πυκνότητα και η ειδική επιφάνεια (S_{BET}), όπου παρατηρούμε ότι τα δείγματα από φλοιούς ρυζιών έχουν τιμές από 197-312 $Kg\,m^{-3}$ και 47.5-234 $m^2\,g^{-1}$ αντίστοιχα, ενώ της λυματολάσπης από 530-751 $Kg\,m^{-3}$ και 14.3-69.3 $m^2\,g^{-1}$. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν ως απόδειξη τη φυσικοχημική υπεροχή των βιοεξανθρακωμάτων από φλοιούς ρυζιού σε σχέση με αυτών της λυματολάσπης. Η φαινόμενη πυκνότητα επηρεάζεται αρχικά από τον τύπο της βιομάζας όπου οι φλοιοί ρυζιού έχουν χαμηλότερες τιμές κατά 50% από τη λυματολάσπη και στη συνέχεια από την θερμοκρασία πυρόλυσης, όπου οι υψηλές θερμοκρασίες έχουν ελάχιστα μεγαλύτερες τιμές. Οι υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούν πορώδες και βελτιώνουν την επιφάνεια του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα οδηγούν στις βελτιωμένες επιφάνειες των δειγμάτων των φλοιών ρυζιού που παράχθηκαν στους 600°C και απέδωσαν τις μεγαλύτερες τιμές. Επίσης, μπορεί να αναφερθεί ότι ο εμπλουτισμός των βιοεξανθρακωμάτων με οξείδιο του γραφενίου δεν επιδρά στις τιμές της φαινόμενης πυκνότητας και της ειδικής επιφάνειας [Tripathi et al., 2016]. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας S_{BET} είναι μια παράμετρος που μπορεί να προβλέψει την προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων για αυτό το λόγο τα βιοεξανθρακώματα υψηλών θερμοκρασιών παρουσιάζουν καλύτερη προσρόφηση [Swat et al., 2017].

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) είναι μια ακόμα μέθοδος χαρακτηρισμού των βιοεξανθρακωμάτων. Είναι ευρέως γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στη μείωση της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας, όπως απεικονίζεται και στον Πίνακα 4.1 και 4.2. Τα βιοεξανθρακώματα των 400°C εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτά των 600°C [Kim et al., 2010] [Song et al., 2012]. Η μικρότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα βιοεξανθρακώματα των 400°C οφείλεται στη μείωση της λειτουργικότητας της επιφάνειας εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας [Lehmann et al., 2007]. Επιπλέον φαίνεται ότι η τροποποίηση βοηθάει στην αύξηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων κάτι που καθιστά το βιοεξανθράκωμα πιο αποδοτικό.

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) αποτελεί την τελευταία μέθοδο χαρακτηρισμού. Τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε άνθρακα σε σχέση με αυτά της λυματολάσπης. Το βιοεξανθράκωμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι το RH_GO1_600 με 56% για τους φλοιούς ρυζιού και το SS_GO1_400 για τη λυματολάσπη με 38,01%. Η διαφορά μεταξύ τους είναι της τάξης του 18%. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι η τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων αυξάνει το περιεχόμενο τους σε άνθρακα 2-4% εξαιτίας του οξειδίου του γραφενίου που περιέχει μεγάλο ποσοστό άνθρακα, καθώς και η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές άνθρακα περίπου κατά 3%. Ωστόσο η βιομάζα κατέχει το σημαντικότερο ρόλο, διότι τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε άνθρακα επειδή είναι λιγνοκυτταρινούχα προϊόντα και διαθέτουν υψηλά ποσοστά άνθρακα από τη φύση τους [Zhang et al., 2021].

Πινάκας 4.3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων.

Sample ID	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	O/C	H/C
RH_400	38.1±0.3	1.8±0.1	0.5±0.0	BDL	21.8	0.43	0.57
RH_600	43.9±0.1	1.1±0.1	0.5±0.0	BDL	8.9	0.15	0.30
RH_GO0.1_400	41.5±2.1	1.9±0.1	0.5±0.0	0.1±0.0	15.2	0.27	0.55
RH_GO0.1_600	42.9±0.6	1.1±0.1	0.4±0.1	BDL	9.7	0.17	0.31
RH_GO1_400	45.4±0.2	1.5±0.0	0.6±0.0	0.4±0.0	17.8	0.29	0.40
RH_GO1_600	48.2±3.9	0.9±0.0	0.6±0.0	0.4±0.1	7.5	0.12	0.22
SS_400	30.9±1.6	2.1±0.0	3.8±0.0	0.9±0.0	16.6	0.40	0.82
SS_600	24.2±0.2	0.8±0.0	3.0±0.0	0.9±0.0	7	0.22	0.40
SS_GO0.1_400	26.9±1.3	1.8±0.0	3.7±0.1	1.2±0.1	11.7	0.33	0.80
SS_GO0.1_600	23.1±0.8	0.7±0.0	2.7±0.1	0.9±0.0	6.2	0.20	0.36
SS_GO1_400	30.8±0.3	1.8±0.0	3.7±0.0	1.5±0.1	11.7	0.28	0.70
SS_GO1_600	26.5±1.9	0.8±0.0	2.6±0.1	1.2±0.2	8.5	0.24	0.36

*BDL: Below Detection Limit

Στον Πίνακα 4.3 αναφέρονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που υλοποιήθηκε στα βιοεξανθρακώματα. Το κύριο στοιχείο ενδιαφέροντος είναι ο άνθρακας, C, και κυμαίνεται μεταξύ 38.1%-48.2% για τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιών και 23.1%-30.9% για τη λυματολάσπη. Γενικά οι υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης αναμένεται να παρέχουν μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα εξαιτίας των καλύτερα οργανωμένων δόμων άνθρακα C που σχηματίζονται και λόγω των αρωματικών ενώσεων που σχηματίζονται, το οποίο επιβεβαιώνεται για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Τέλος ο εμπλουτισμός των δειγμάτων με οξειδίο του γραφένιου αυξάνει την ποσότητα των δειγμάτων σε άνθρακα σε πολύ μικρό ποσοστό [Kong et al., 2019] [Wang et al., 2019] [Fan et al., 2020].

Όσον αφορά στα υπόλοιπα στοιχεία, το υδρογόνο H εντοπίζεται σε μικρές ποσότητες σε όλα τα δείγματα σε ποσοστά περίπου 0.7%-2.1%. Το θείο S εντοπίζεται σε πολύ μικρότερα ποσοστά που δεν ξεπερνούν το 1.5%, ενώ το άζωτο N κυμαίνεται μεταξύ 0.4%-0.6% για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και 2.6%-3.8% για τη λυματολάσπη, το οποίο οφείλεται στο αυξημένο περιεχόμενο των δειγμάτων λυματολάσπης σε άζωτο N. Η θερμοκρασία πυρόλυσης εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά σε αυτά τα στοιχεία όπως στον άνθρακα C. Το περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων σε οξυγόνο O για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού είναι περίπου 7.5%-21.8%, ενώ για τη λυματολάσπη εμφανίζει ελάχιστα μικρότερες τιμές, που κυμαίνονται μεταξύ 6.2% and 16.6%. Επιπλέον ο λόγος O/C and H/C υπολογίζεται από τις μέσες τιμές των στοιχείων που εμφανίζονται στον πίνακα. Για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιών έχουμε λόγους O/C και H/C που βρίσκονται μεταξύ 0.12-0.43 και 0.22-0.57, αντίστοιχα για τη λυματολάσπη 0.20-0.40 και 0.36-0.82. Και οι δύο λόγοι επηρεάζονται από την υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης και μειώνονται κατά 14.2%-

51.2%. Αυτό είναι φυσιολογικό από τη στιγμή που στις υψηλές θερμοκρασίες το οργανικό μέρος της βιομάζας μετατρέπεται πολύ καλύτερα και ανθρακοποιείται. Τέλος, ένα γενικό συμπέρασμα για όλα τα παραπάνω είναι το γεγονός ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης αποτελεί τον κύριο λόγο που επηρεάζονται τα βιοεξανθρακώματα, καθώς και η φυσικοχημική τους φύση [Zheng et al., 2019].

Σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε μεταλλικά στοιχεία, οι τιμές τους απεικονίζονται στους Πίνακες 4.4 και 4.5. Όπως γίνεται αντιληπτό, τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης έχουν αρκετά μεγαλύτερο περιεχόμενο σε μέταλλα, το οποίο είναι απολύτως φυσιολογικό, διότι η λυματολάσπη είναι ανθρωπογενές απόβλητο και περιέχει ίχνη μετάλλων στη δομή της βιομαζας. Από την άλλη πλευρά τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού αποτελούν ένα αγρονομικό απόβλητο με κύριο συστατικό τη λιγνοκυτταρίνη και δεν αναμένεται να περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων.

Πίνακας 4.4: Μέταλλα από τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού

Μέταλλα (mg metal · kg ⁻¹ sample)	RH_400	RH_600	RH_GO0.1_400	RH_GO0.1_600	RH_GO1_400	RH_GO1_600
B	2.7±0.1	2.3±0.1	3.3±0.4	3.5±0.8	4.8±0.0	5.8±0.2
Na	82±31	60±5	156±48	123±17	120±1	177±71
Mg	470±5	277±20	562±91	416±99	490±1	606±4
Al	100±20	128±14	110±13	145±21	145±3	151±5
K	2074±83	2136±86	2078±269	2109±259	2214±3.8	1857±75
Ca	833±225	520±97	1371±243	1446±510	663±54	1027±9
Cr	1.2±0.4	0.9±0.1	1.1±0.2	1.0±0.2	1.2±0.0	1.3±0.0
Mn	202±12	161±8	263±19	206±31	315±1	402±1
Fe	44±1	73±12	103±12	145±56	123±1	134±3
Co	<0.35±0.0	<0.35±0.0	<0.35±0.0	<0.35±0.0	<0.35±0.0	<0.35±0.0
Ni	0.6±0.2	2.1±0.5	0.5±0.1	1.8±0.2	0.9±0.1	1.9±0.1
Cu	4.5±0.0	4.6±0.2	21±1	36±4	15±1	17±1
Zn	31±8	24±2	84±4	86±3	124±0	151±5
As	0.2±0.0	0.1±0.0	0.3±0.0	0.2±0.0	0.3±0.0	0.3±0.0
Se	<1.44±0.0	<1.44±0.0	<1.44±0.0	<1.44±0.0	<1.44±0.0	<1.44±0.0
Mo	0.2±0.0	0.3±0.0	0.3±0.0	0.5±0.0	0.3±0.0	0.6±0.0
Cd	<0.28±0.0	<0.28±0.0	<0.28±0.0	<0.28±0.0	<0.28±0.0	<0.28±0.0
Hg	0.9±0.1	0.6±0.0	0.7±0.0	0.7±0.1	0.7±0.0	0.7±0.0
Pb	0.6±0.3	0.6±0.2	2.0±0.0	2.1±0.2	1.9±0.1	2.2±0.2

Πίνακας 4.5: Μέταλλα από τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσσης

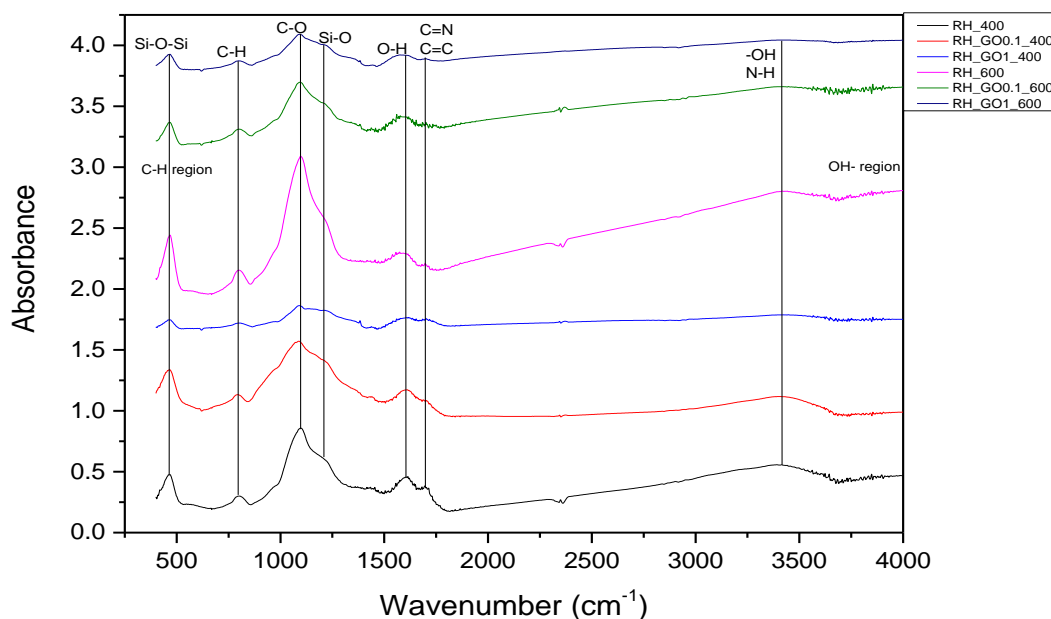
Μέταλλα (mg metal · kg ⁻¹ sample)	SS_400	SS_600	SS_GO0.1_400	SS_GO0.1_600	SS_GO1_400	SS_GO1_600
B	8.8±0.0	8.2±0.9	15±5	11±0	10±0	10±1
Na	700±8	890±102	1186±323	1017±49	894±43	887±15
Mg	3838±7	4423±505	4947±723	5273±22	3811±129	4275±71
Al	7293±116	8074±844	8985±1328	9885±47	6911±141	7612±213
K	992±8	1181±128	1390±342	1349±34	1081±49	1170±13
Ca	51945±411	55461±6504	60027±7967	64791±206	47081±717	51976±1806
Cr	237±5	191±19	265±33	243±2	219±4	192±7
Mn	102±1	107±11	112±15	119±1	129±2	145±5
Fe	2862±82	3027±175	2710±409	2713±7	2200±5	2355±98
Co	0.4±0.0	0.4±0.2	0.7±0.2	0.8±0.1	0.4±0.0	0.5±0.0
Ni	34±1	28±4	41±7	34±1	33±1	29±1
Cu	225±2	205±17	225±22	227±1	188±1	194±7
Zn	705±2	688±63	827±92	858±1	704±9	717±15
As	1.9±0.0	1.7±0.1	2.1±0.2	1.9±0.0	1.8±0.0	1.7±0.0
Se	0.3±0.0	0.1±0.0	0.6±0.2	0.5±0.0	0.4±0.0	0.2±0.0
Mo	4.9±0.0	4.7±0.5	6.0±0.8	5.2±0.0	5.4±0.1	5.3±0.0
Cd	0.9±0.0	0.9±0.1	1.0±0.2	1.0±0.0	0.9±0.0	0.8±0.1
Hg	0.5±0.0	0.7±0.1	0.4±0.1	0.3±0.0	0.4±0.0	0.4±0.1
Pb	148±1	148±17	149±1	158±1	139±1	145±1

Συγκεκριμένα το Ca και K είναι τα κύρια μέταλλα που περιέχονται στη δομή των βιοεξανθρακώματος φλοιών ρυζιού, καθώς κυμαίνονται μεταξύ 520mgkg⁻¹-1446 mgkg⁻¹ και 1857mgkg⁻¹ to 2214mgkg⁻¹ αντίστοιχα. Τα μέταλλα που ακολουθούν σε περιεκτικότητα είναι Mn, Mg and Al και τα υπόλοιπα σε μικρότερες ποσότητες. Τα δείγματα των βιοεξανθρακωμάτων λάσσης έχουν μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων λόγω της ανθρωπογενούς τους φύσης. Πιο συγκεκριμένα, το Ca και το Al κατέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα και κυμαίνονται μεταξύ 47081mgkg⁻¹- 64791mgkg⁻¹ και 6911mgg⁻¹- 9885 mgkg⁻¹. Τα Mg, Fe, K και Na επίσης υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες. Ο εμπλουτισμός των βιοεξανθρακωμάτων με οξείδιο του γραφενίου GO, καθώς και η θερμοκρασία πυρόλυσης δεν εμφανίζουν σημαντική επίδραση στο περιεχόμενο των μετάλλων [Buss et al.,2016].

Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης αυξάνουν ελάχιστα το ποσοστό των μετάλλων στο δείγμα, αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό. Ο κύριος λόγος αύξησης της περιεκτικότητας των μετάλλων στα βιοεξανθρακώματα είναι η βιομάζα από την οποία προέρχονται και κυρίως η φυσικοχημική δομή τους [Regkouzas et al., 2019].

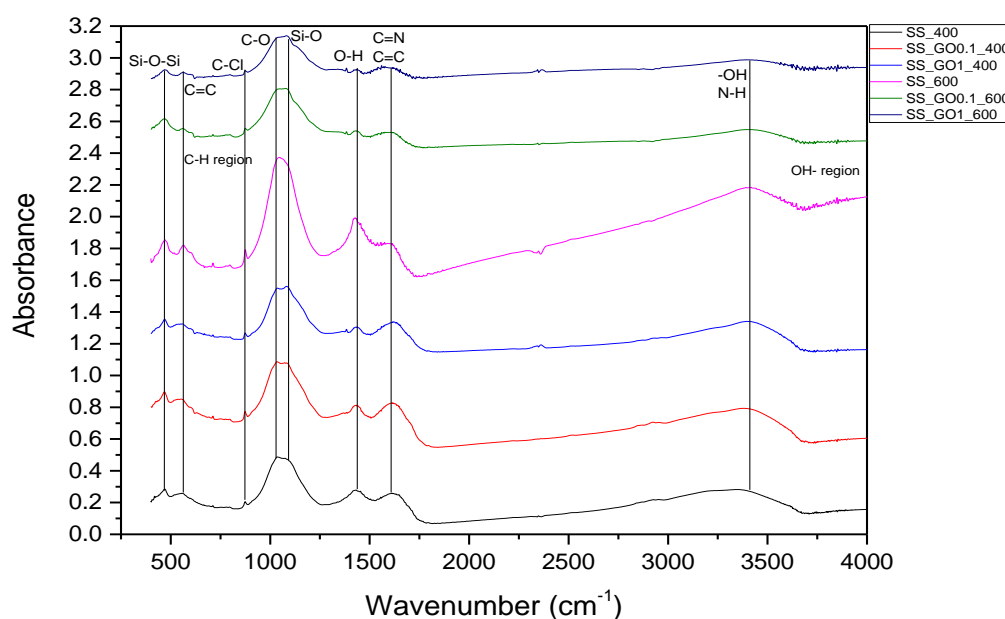
Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές των μετάλλων (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg και Cr) από όλα τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσσης δεν ξεπερνάν τα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Νόμος: 86/278/EEC) για την εφαρμογή στο έδαφος. Επιπλέον η μετατροπή της βιομάζας σε βιοεξανθράκωμα είναι μια αποτελεσματική μέθοδος επαναχρησιμοποίησης της

λυματολάσπης, καθώς αποδίδει υψηλό περιεχόμενο σε μέταλλα στο βιοεξανθράκωμα χωρίς να εκπλύονται σημαντικές ποσότητες [Mendez et al., 2012].



Σχήμα 4.1: Φάσμα FTIR από βιοεξανθράκωμα φλοιών ρυζιού (RH)

Η ανάλυση της μεθόδου FTIR απεικονίζεται στο Σχήμα 1 και παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μεθόδου για τα βιοεξανθράκωμα των φλοιών ρυζιού. Η μέθοδος υλοποιείται προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων σε ανόργανες ενώσεις, πιο συγκεκριμένα στην ποιοτική ανίχνευση των ενεργών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων. Τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι αρκετά αξιόπιστα, ειδικά όταν χρησιμοποιείται το βιοεξανθράκωμα ως προσροφητής. Τα βιοεξανθράκωμα από φλοιούς ρυζιού αποτελούνται από ποικίλες λειτουργικές ομάδες, με κυρίαρχες τις C-O (1038cm^{-1}), C=N και C=C (1599cm^{-1}). Άλλες ενεργές ομάδες που εντοπίζονται στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων RH είναι C-H groups (887cm^{-1}), Si-O-Si (1038cm^{-1}) and Si-O (1100cm^{-1}) groups, O-H (1544cm^{-1}), καθώς και -OH και amide ομάδες σε $3440\text{-}3700\text{cm}^{-1}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεγαλύτερες δονήσεις και πιο συγκεκριμένα για τα C-O και -OH groups παρατηρούνται για τα δείγματα που παράχθηκαν στους 600°C . Αυτό επιβεβαιώνει την καλύτερη ανθρακοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες [Ahmed et al., 2016] [Rajapaksha et al., 2016].



Σχήμα 4.2: Φάσμα FTIR από βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης (SS)

Παρόμοιες λειτουργικές ομάδες εντοπίζονται και στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης (SS), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 2. C-O (1038cm^{-1}), C=N (1599cm^{-1}) και C=C (665cm^{-1} και 1599cm^{-1}) είναι οι κυρίαρχες ομάδες και σε αυτή την περίπτωση. Επίσης παρατηρούνται κορυφές στα 1599cm^{-1} , οι οποίες είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις N ενώσεις στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης SS, καθώς παρέχουν ισχυρές C=N λειτουργικές ομάδες. Αναμένεται ότι τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης έχουν περισσότερες N-περιεχόμενες λειτουργικές ομάδες εξαιτίας του περιεχομένου τους, γεγονός που δεν ήταν ξεκάθαρο σε αυτή την εργασία. Επιπλέον, οι -OH και -O λειτουργικές ομάδες εντοπίζονται σε μεγάλες ποσότητες, συγκρίνοντας τα βιοεξανθρακώματα ρυζιών. Άλλες λειτουργικές ομάδες που παρατηρούνται στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης είναι C-H ομάδες (887cm^{-1}), Si-O-Si (1038cm^{-1}), C-Cl (800cm^{-1}), Si-O (1100cm^{-1}) και οι O-H (1544cm^{-1}) ομάδες [Fan et al.,2020] [Hossain et al.,2011].

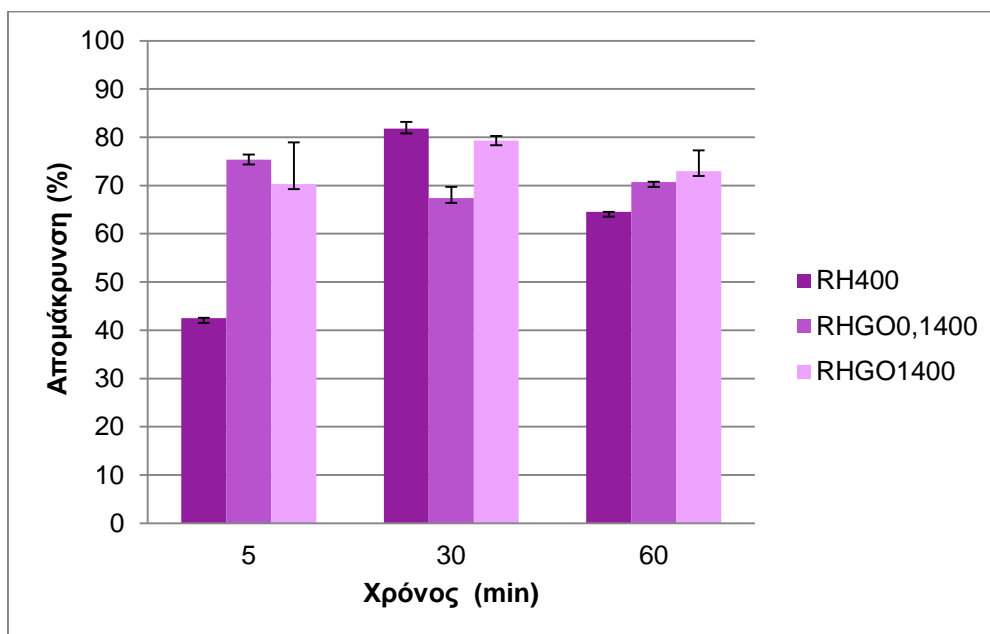
4.2. Κινητική Προσρόφησης

4.2.1 Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων

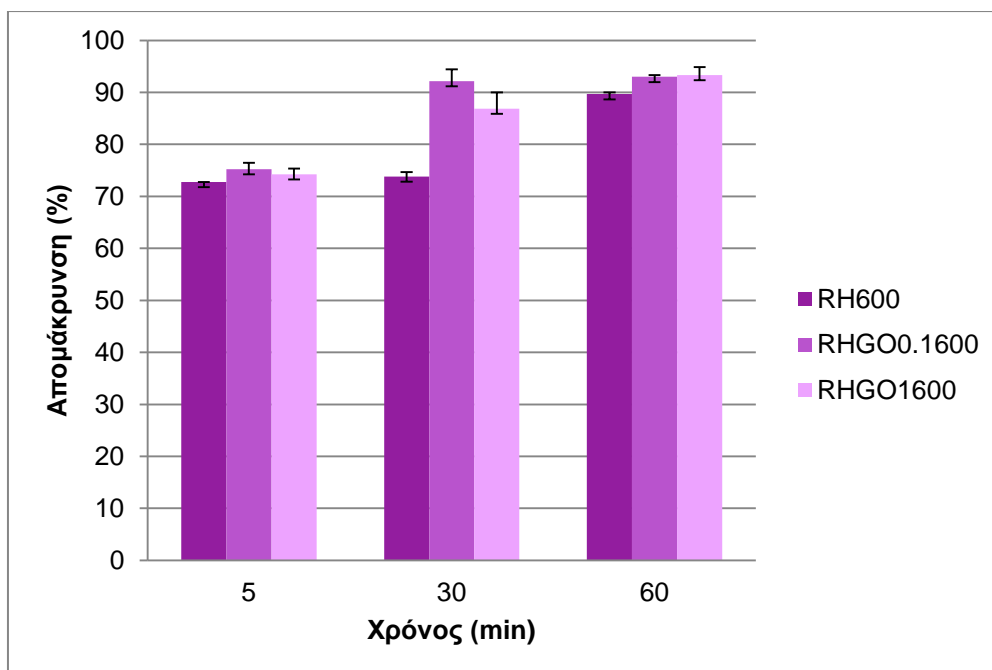
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι απομακρύνσεις των βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα με τη χρήση των βιοεξανθρακωμάτων, δηλαδή τα mg μέταλλου που προσροφήθηκαν ανά g βιοεξανθρακώματος. Ανάλογα με τους χρόνους ανάδευσης και την ποσοστιαία απομάκρυνση κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα με άξονες την απομάκρυνση (%) με τον χρόνο. Ο δεύτερος τύπος διαγραμμάτων είναι αυτά που αφορούν στην επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος με άξονες μg/g με τον χρόνο. Η χρησιμοποιούμενη δόση βιοεξανθρακώματος ήταν 3g/L.

Αποτελέσματα Νικελίου Ni^{2+}

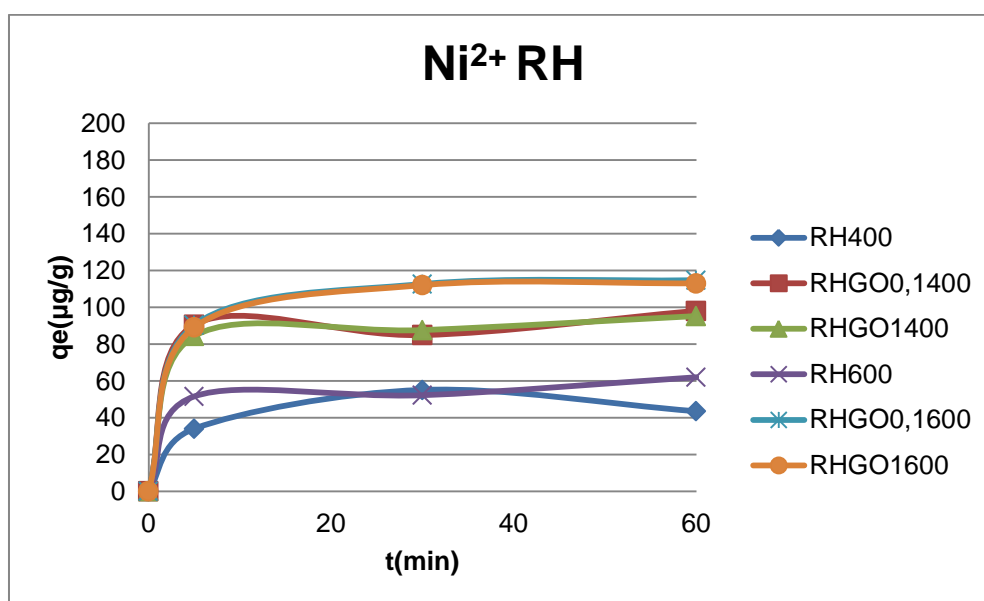
Τα διαγράμματα που ακολουθούν αφορούν στα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού για την απομάκρυνση Νικελίου και στις δύο θερμοκρασίες 400°C και 600°C. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα φόρτισης του μετάλλου ξεχωριστά για κάθε βιομάζα. Αντίστοιχα διαγράμματα ακολουθούν και για τα δείγματα της λυματολάσπης.



Σχήμα 4.3: Προσρόφηση Ni^{2+} για τα biochar RH στους 400°C



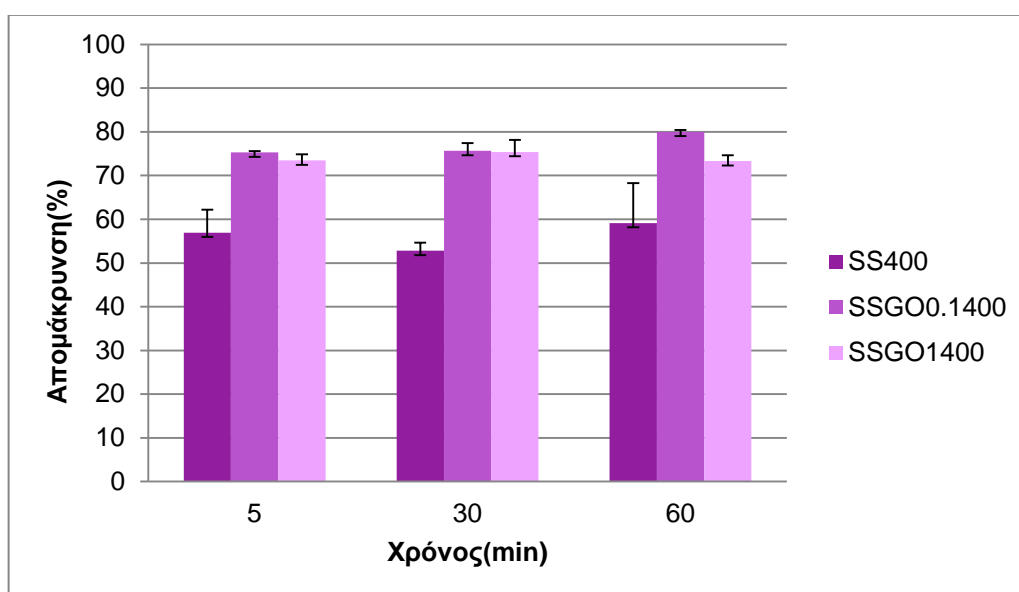
Σχήμα 4.4: Προσρόφηση Ni^{2+} για τα biochar RH στους 600°C



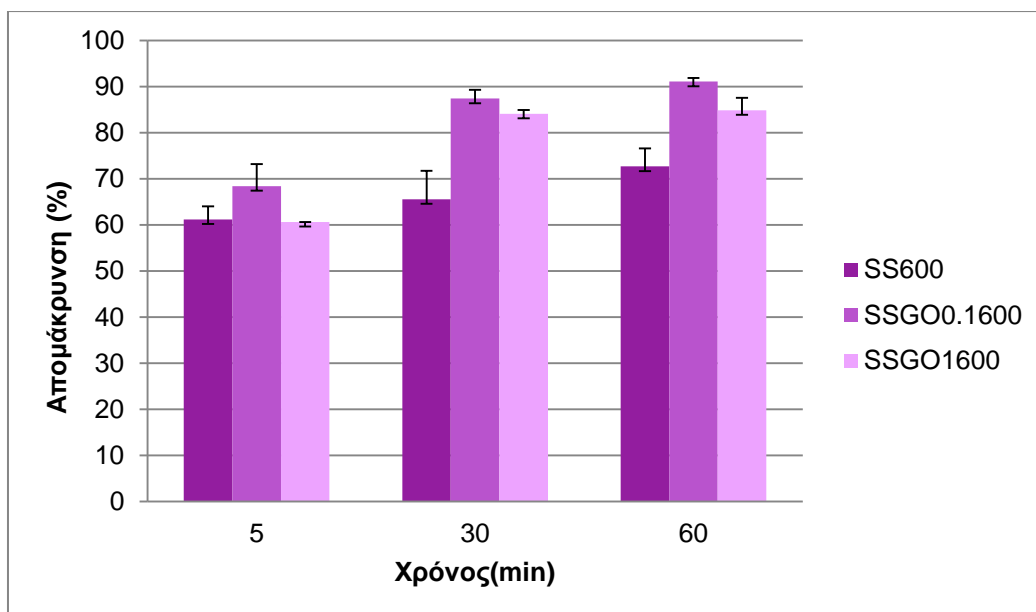
Σχήμα 4.5: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars από φλοιούς ρυζιού (RH)

Όσον αφορά στο Νικέλιο για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού στα Σχήματα 4.3 και 4.4 φαίνεται ότι όλα τα βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν στους 600°C έχουν από τα πέντε πρώτα λεπτά απομάκρυνση μεγαλύτερη του 70%, ενώ τα βιοεξανθρακώματα των 400°C εμφανίζουν μια διαφορά μεταξύ του απλού και του τροποποιημένου στα πέντε λεπτά, αλλά μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης καταλήγουν να έχουν κοντινές απομακρύνσεις της τάξης του 70%. Συνεπώς καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διαφορά στη δόση GO δεν επέφερε διαφορετικά αποτελέσματα, αλλά σε σχέση με το μη

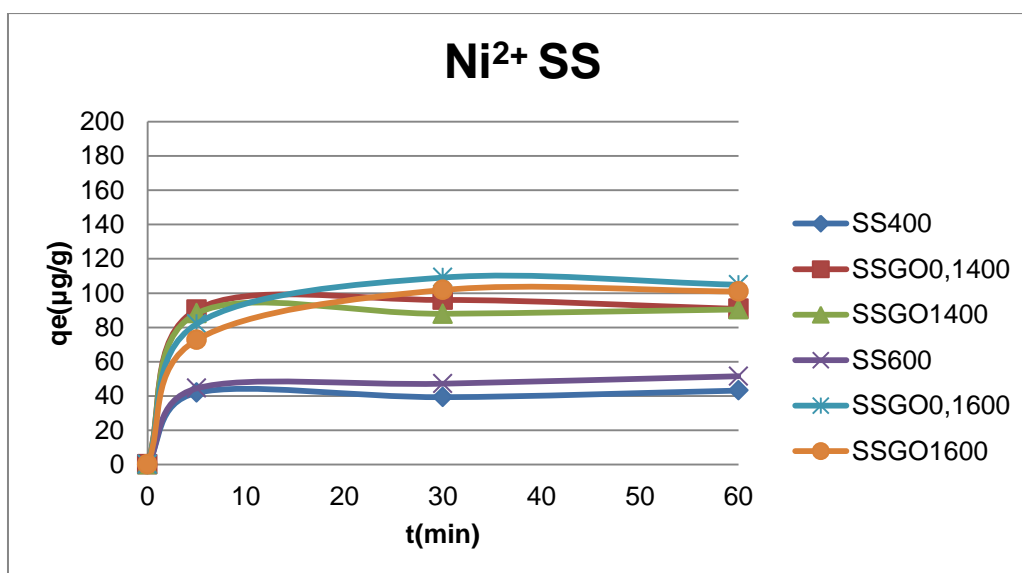
τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα λειτούργησε άμεσα. Βέβαια με το πέρας του χρόνου βλέπουμε ότι όλα τα βιοεξανθράκωμα τροποποιημένα και μη έχουν μια αρκετά καλή απομάκρυνση της τάξης του 75-80%. Επίσης από τα διαγράμματα qe με το χρόνο (Σχήμα 4.5) φαίνεται η διαφορά ανάμεσα στα απλά και στα τροποποιημένα βιοεξανθράκωμα από τα πέντε πρώτα λεπτά, όπου η φόρτιση είναι σχεδόν διπλάσια για τα τροποποιημένα. Τα καλύτερα βιοεξανθράκωμα είναι το RH_GO0.1_600 και το RH_GO1_600, επιδεικνύοντας απομάκρυνση που πλησιάζει το 93%. Άλλα πειράματα με τροποποίηση με KMnO_4 έδειξαν ότι η απόδοση και τα βιοεξανθράκωμα ήταν εξίσου καλά και αποτελεσματικά σε σχέση με αυτά που τροποποιήθηκαν με οξείδιο του γραφενίου [Μπουλούγαρη, 2019]. Τέλος, βιοεξανθράκωμα που παράχθηκαν από κελύφη καρύδας στους 800°C και τροποποιήθηκαν με υδροχλωρικό οξύ (HCl) έδειξαν απομάκρυνση της τάξης του 60% [Liu et al., 2021].



Σχήμα Σχήμα 4.6: Προσρόφηση Ni^{2+} για τα biochar SS στους 400°C



Σχήμα 4.7: Προσρόφηση Ni^{2+} για τα biochar SS στους 600°C



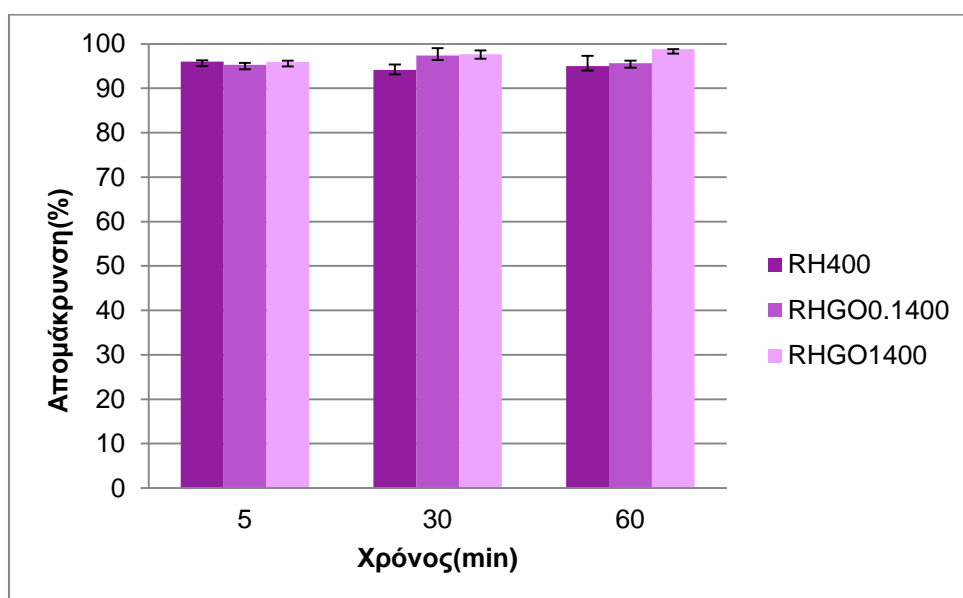
Σχήμα 4.8: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars λυματολάσπης (SS)

Στα Σχήματα 4.6 και 4.7 απεικονίζονται τα βιοεξανθράκωματα της λυματολάσπης στους 400°C και στους 600°C να έχουν μια ξεκάθαρη διαφορά στην απομάκρυνση ανάμεσα στο απλό βιοεξανθράκωμα και τα τροποποιημένα. Συνεπώς η τροποποίηση και ο εμπλουτισμός με οξείδιο του γραφενίου βελτίωσε την απομάκρυνση. Το βιοεξανθράκωμα που παράχθηκε στους 400°C χωρίς εμπλουτισμό έχει 20% λιγότερη απομάκρυνση σε σχέση με αυτά που εμπλουτίστηκαν, σε αντίθεση με τη λυματολάσπη στους 600°C που έχει αρκετά μικρότερες διαφορές στα ποσοστά. Συγκεκριμένα όμως το βιοεξανθράκωμα της λυματολάσπης SS_GO0.1_600 αγγίζει το 90% απομάκρυνσης για το διάστημα της μιας ώρας με αποτέλεσμα να ρίχνει τη συγκέντρωση του Ni κάτω από το νομοθετικό όριο για νερό επαναχρησιμοποίησης. Η διαφορά μεταξύ των τροποποιημένων βιοεξανθράκωμάτων

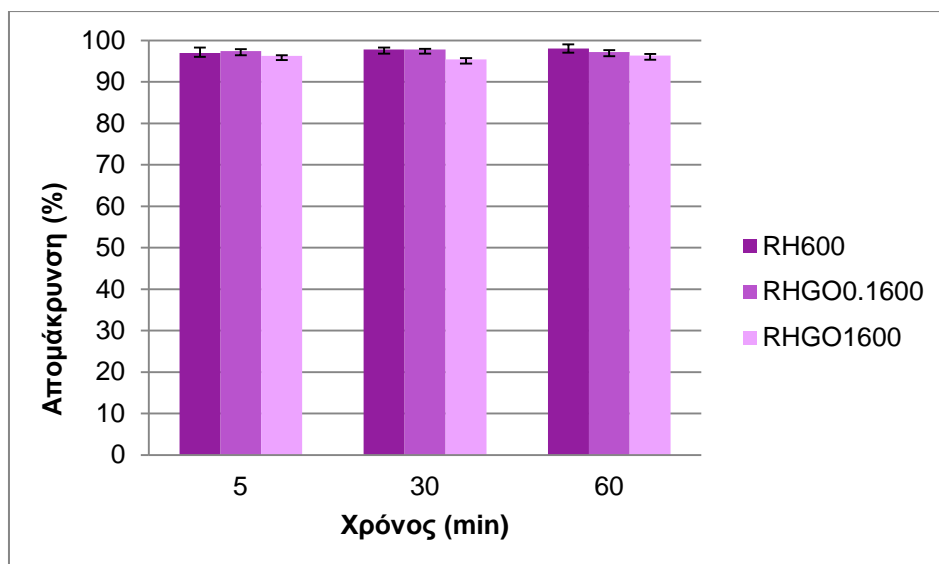
ανάμεσα στους 400°C και στους 600°C είναι της τάξης του 10%, άρα η αύξηση της θερμοκρασίας συντέλεσε στην παραγωγή ενός σχετικά πιο αποτελεσματικού βιοεξανθρακώματος. Ακόμη η διαφορετική δόση του GO έδειξε μια ελάχιστη βελτίωση για τα βιοεξανθρακώματα. Τα βιοεξανθρακώματα με το 0.1% GO και για τις δύο θερμοκρασίες είναι λίγο καλύτερα από τα βιοεξανθρακώματα με 1% GO. Το Σχήμα 4.8 δείχνει τη διαφορά ανάμεσα στα μη τροποποιημένα και στα τροποποιημένα, καθώς η φόρτιση των δεύτερων είναι σχεδόν δυόμισι φορές καλύτερη. Τέλος καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για την καλύτερη δυνατή απομάκρυνση Νικελίου τα βιοεξανθρακώματα από τους φλοιούς ρυζιού είναι καλύτερα για τους 600°C, ενώ για τη λυματολάσπη είναι αυτά των 400°C.

Αποτελέσματα Μολύβδου Pb^{2+}

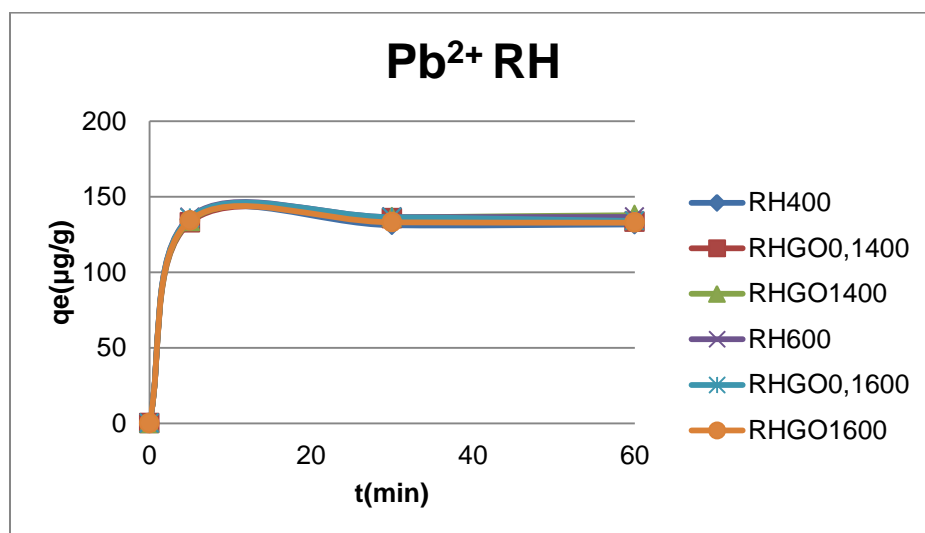
Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα αποτελέσματα απομάκρυνσης του Μολύβδου για τα βιοεξανθρακώματα φλοιών ρυζιού και της λυματολάσπης, καθώς και τα διαγράμματα του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος.



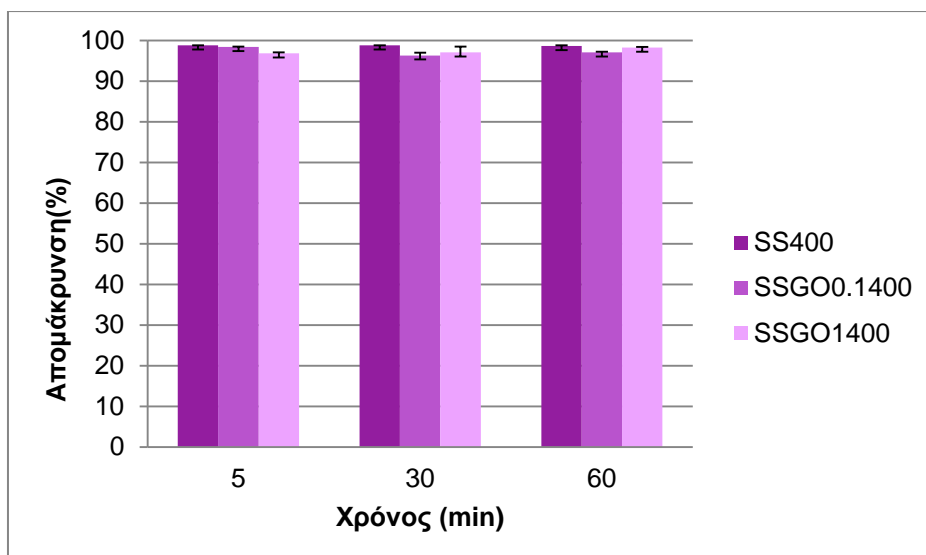
Σχήμα 4.9: Προσρόφηση Pb^{2+} για τα biochar RH στους 400°C



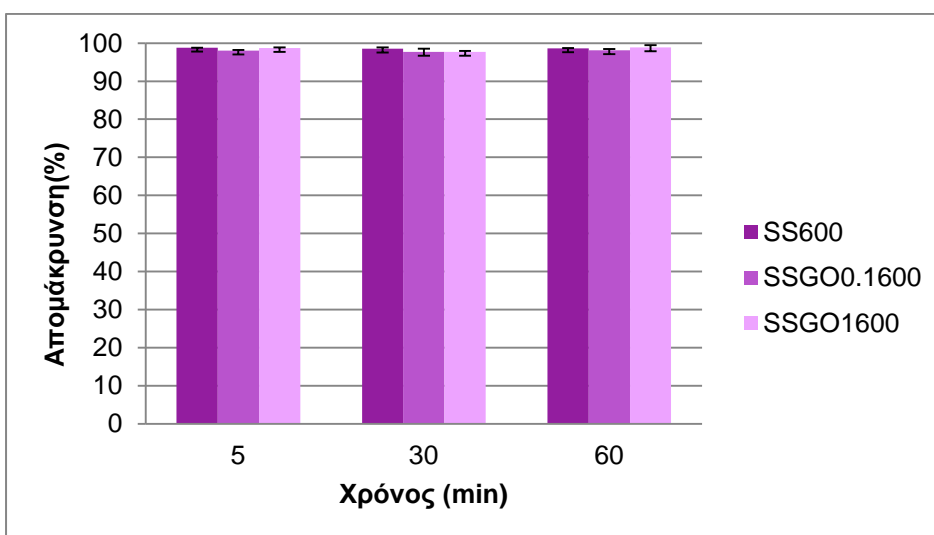
Σχήμα 4.10: Προσρόφηση Pb^{2+} για τα biochar RH στους $600^{\circ}C$



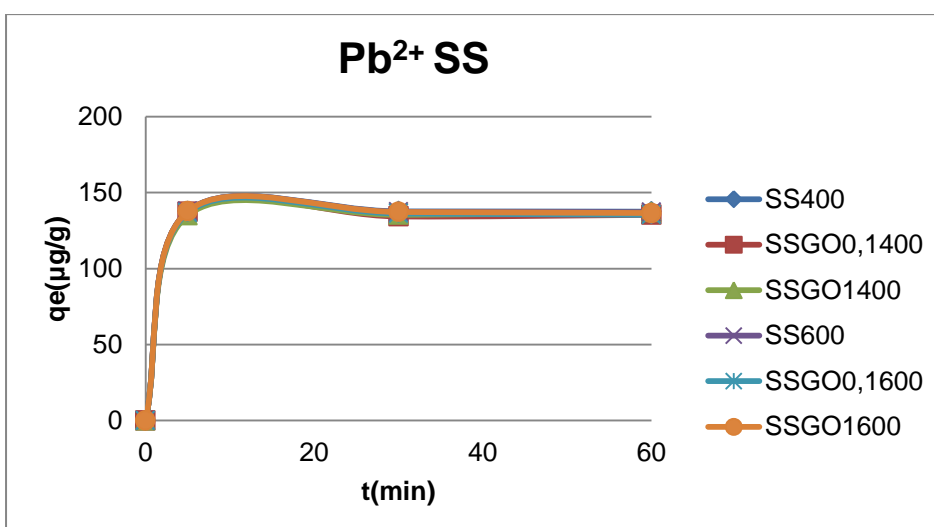
Σχήμα 4.11: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των RH biochars



Σχήμα 4.12: Προσρόφηση Pb^{2+} για τα biochar SS στους 400°C



Σχήμα 4.13: Προσρόφηση Pb^{2+} για τα biochar SS στους 600°C

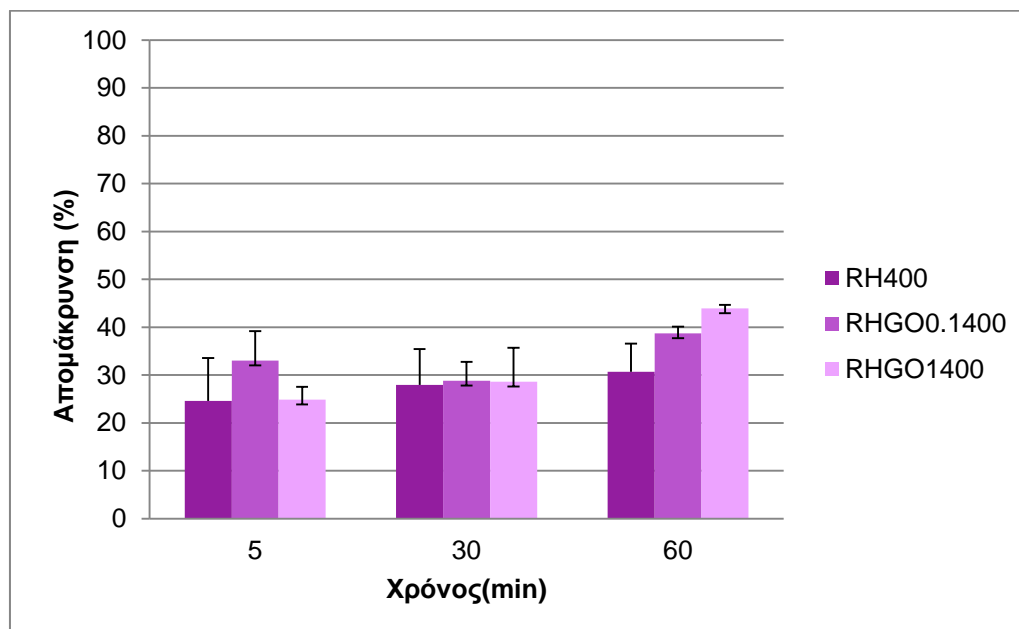


Σχήμα 4.14: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars λυματολάσπης (SS)

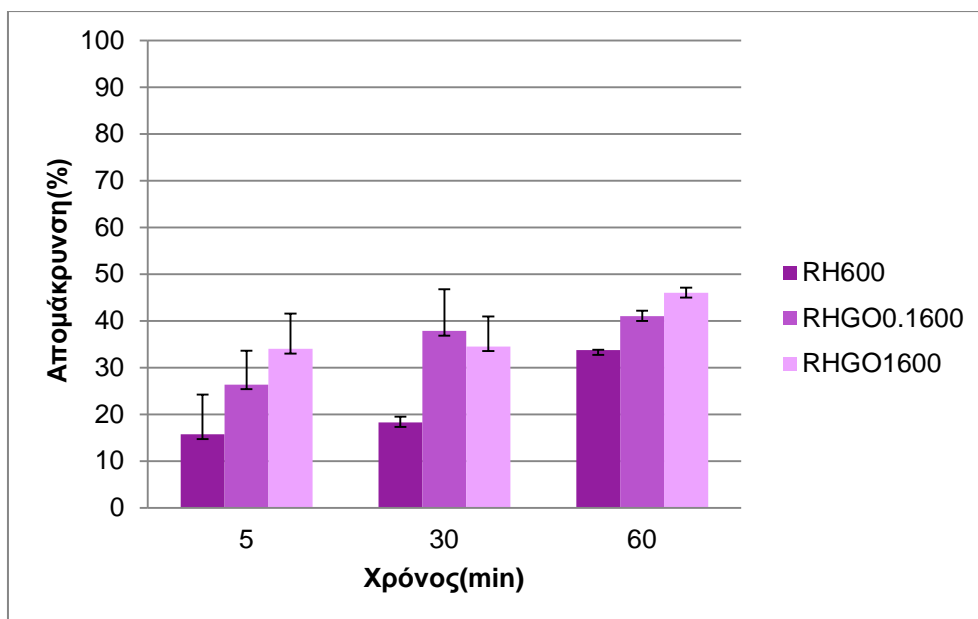
Στην περίπτωση απομάκρυνσης του μόλυβδου, όπως δείχνουν τα Σχήματα 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 και 4.14, όλα τα βιοεξανθρακώματα επιτυγχάνουν τεράστιες απομακρύνσεις. Από τα πέντε πρώτα λεπτά οι απομακρύνσεις είναι μεγαλύτερες του 92% και πλησιάζουν μέχρι και το 98%. Αυτό το γεγονός οφείλεται στο ότι ο μόλυβδος έχει μικρό ατομικό βάρος, οπότε απορροφάται πιο εύκολα σε σχέση με το Νικέλιο. Ο μόλυβδος, ως κατιόν, έχει μεγάλη τάση να προσροφηθεί και να απομακρυνθεί άμεσα. Σε αντίστοιχες έρευνες η απομάκρυνση του μολύβδου ήταν εξίσου μεγάλη. Συγκεκριμένα, βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν από υπολείμματα πεύκου και τροποποιήθηκαν με MnO_2 αύξησαν την απομάκρυνση κατά 45% περισσότερο σε σχέση με τα μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα [Qiu et al., 2021]. Άλλα πειράματα που έγιναν σε βιοεξανθρακώματα λάσπης, είχαν ως αποτέλεσμα σχεδόν την ολοκληρωτική απομάκρυνση του μολύβδου, αφήνοντας στο δείγμα λιγότερο από 4μg/l, δηλαδή εντός των επιτρεπτών ορίων [Mortaza et al., 2021]. Τέλος, συγκρίνοντας την απορρόφηση του μολύβδου με την απορρόφηση του νικελίου γίνεται κατανοητό ότι το είδος του μεταλλικού στοιχείου συμβάλει σε ποιο βαθμό είναι πιθανή η απομάκρυνση. Στην περίπτωση του μολύβδου και τα διαγράμματα φόρτισης δείχνουν ότι δεν παίζει σημαντικό ρόλο η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος, η διαφορετική δόση και ούτε η διαφορά στη θερμοκρασία παραγωγής του.

Αποτελέσματα Αρσενικού As^{5+}

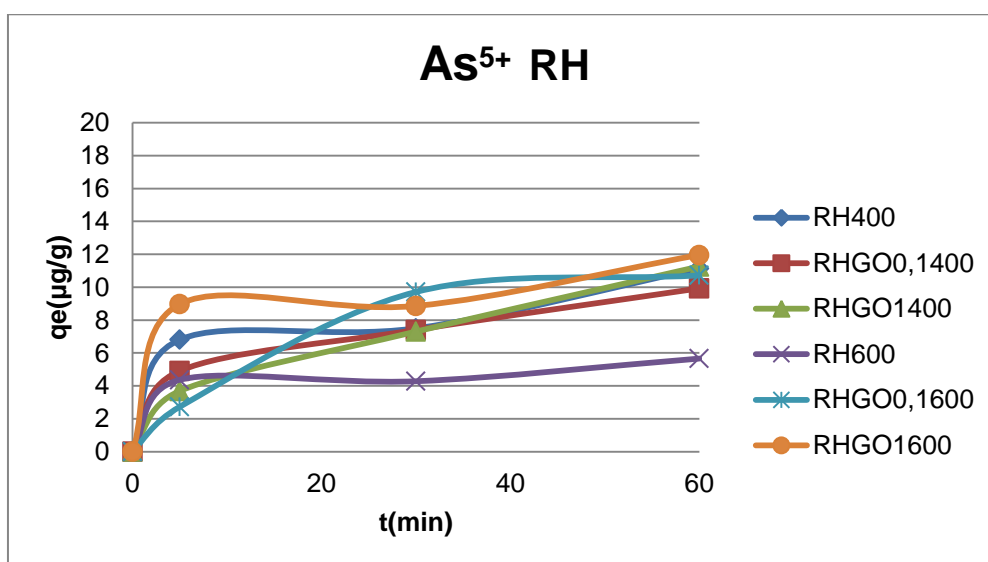
Στα Σχήματα 4.15, 4.16 και 4.17 εμφανίζονται τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση του αρσενικού από τα βιοεξανθρακώματα, καθώς και τα διαγράμματα φόρτισης.



Σχήμα 4.15: Προσρόφηση As^{5+} για τα biochar RH στους 400°C



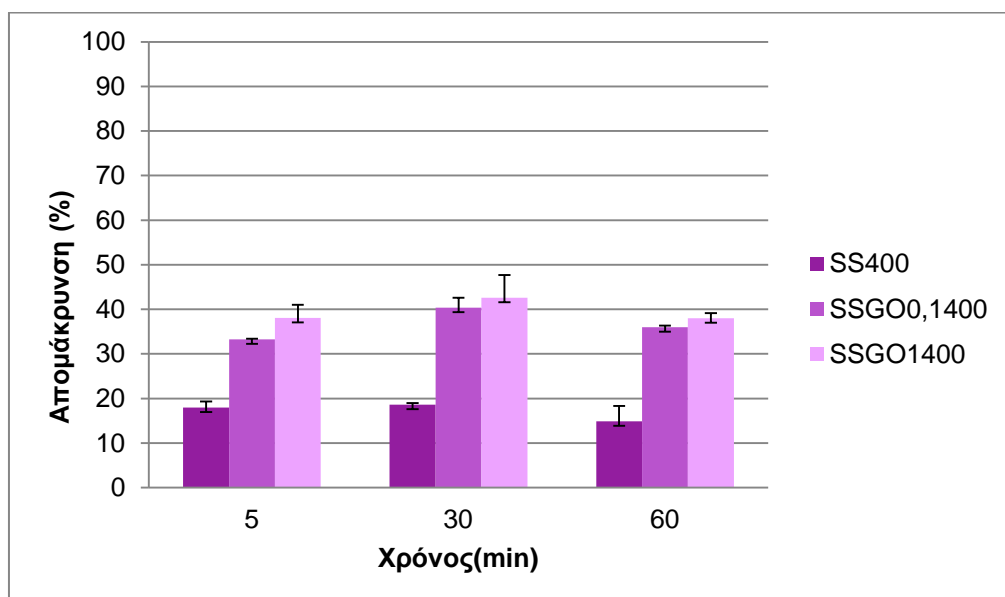
Σχήμα 4.16: Προσρόφηση As^{5+} για τα biochar RH στους 600°C



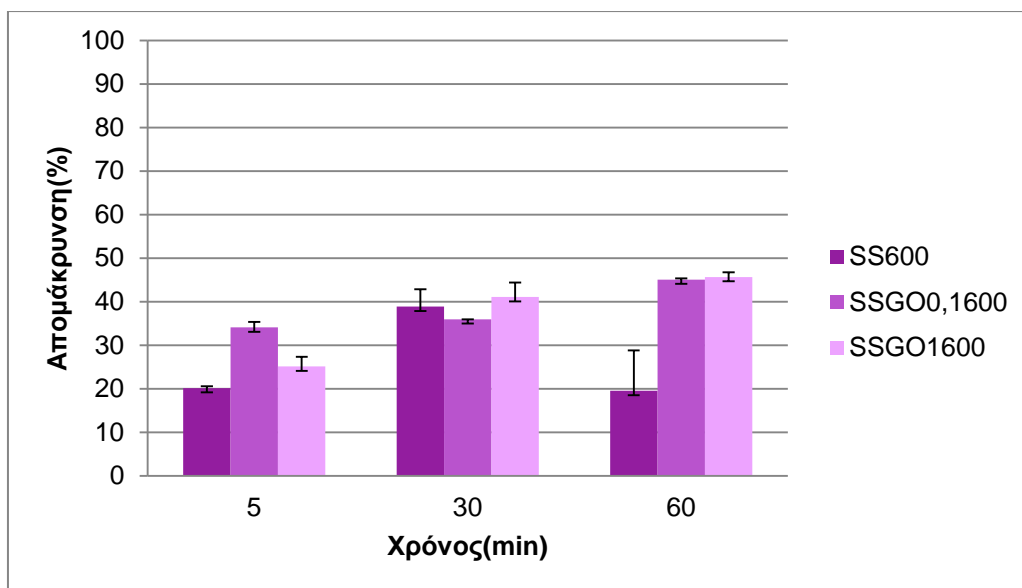
Σχήμα 4.17: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars φλοιών ρυζιού (RH)

Τα Σχήματα 4.15 και 4.16 απεικονίζουν την απομάκρυνση του αρσενικού για τα βιοεξανθρακώματα από τους φλοιούς ρυζιού. Το αρσενικό χρησιμοποιήθηκε στην ανιονική του μορφή και εξαιτίας της φύσης του είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθεί. Τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού απλά και τροποποιημένα για την απομάκρυνση του αρσενικού εμφανίζουν αρκετές διαφορές μεταξύ τους. Για τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν στους 400°C οι διαφορές είναι μικρές, αλλά σημαντικές. Πιο συγκεκριμένα το RH_400 απομακρύνει το 30% σε 1 ώρα σε σχέση με το τροποποιημένο RH_GO1_400 που αγγίζει το 45%. Η διαφορά στη δόση του γραφενίου δεν οδηγεί σε διαφορετικά αποτελέσματα αλλά η τροποποίηση βελτιώνει αρκετά το βιοεξανθρακώμα. Το διάγραμμα φόρτισης 4.17 δεν ξεκαθαρίζει η διαφορά μεταξύ απλών και τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων. Από την άλλη πλευρά τα βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν στους 600°C έχουν εμφανή διαφορά

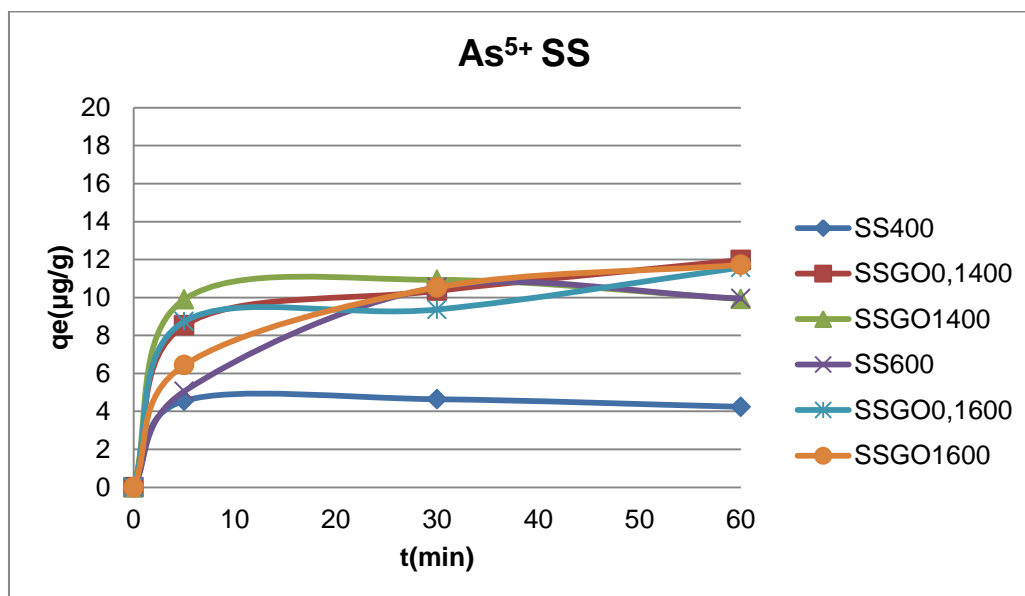
από τα μη τροποποιημένα σχεδόν από τα πέντε πρώτα λεπτά, όπου είναι διπλάσια η απομάκρυνση. Και το RH_GO0.1_600 και το RH_GO1_600 έχουν απομάκρυνση σχεδόν 40-45% για το διάστημα της μιας ώρας, γεγονός που τα κάνει αρκετά αποδοτικά σχετικά με το μη τροποποιημένο. Επιπλέον είναι εμφανής η διαφορά που προκύπτει από τη διαφορετική ποσότητα GO. Τα βιοεξανθρακώματα με 1% GO παρουσιάζουν απομάκρυνση περίπου 10% καλύτερη από τα βιοεξανθρακώματα με 0.1% από τα πέντε πρώτα λεπτά της προσρόφησης. Σε σύγκριση με άλλες μελέτες που έχουν γίνει στην απομάκρυνση του αρσενικού από βιοεξανθράκωμα που παράχθηκε από φλοιούς ρυζιού, η απομάκρυνση είναι αρκετά μεγαλύτερη. Επίσης βιοεξανθρακώματα που τροποποιήθηκαν με KMnO_4 δεν είχαν καλύτερη απομάκρυνση από τα μη τροποποιημένα, η διαφορά τους ήταν στο 5-10%, ενώ η τροποποίηση με οξείδιο του γραφενίου σχεδόν διπλασιάζει την απόδοση του βιοεξανθρακώματος. Ακόμη σε πειράματα που έγιναν στον ίδιο τύπο βιομάζας και τροποποιήθηκαν για να προσροφήσουν As^{5+} , έδειξαν ότι τα τροποποιημένα έχουν 25% καλύτερη απομάκρυνση συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα [Agrafioti et al., 2014].



Σχήμα 4.18: Προσρόφηση As^{5+} για τα biochar SS στους 400°C



Σχήμα 4.19: Προσρόφηση As^{5+} για τα biochar RH στους $600^{\circ}C$



Σχήμα 4.20: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα των biochars λυματολάσπης (SS)

Για τα βιοεξανθρακώματα της λυματολάσπης, Σχήματα 4.18, 4.19, γίνεται εμφανής η διαφορά μεταξύ των απλών και των τροποποιημένων και στις δυο θερμοκρασίες παραγωγής. Τα απλά βιοεξανθρακώματα SS_400 και SS_600 έχουν τη μισή απομάκρυνση σε σχέση με όλα τα τροποποιημένα σχεδόν σε όλους τους χρόνους. Συνεπώς καταλαβαίνουμε ότι η τροποποίηση βοήθησε αρκετά στην απόδοση απομάκρυνσης του αρσενικού. Η διαφορετική ποσότητα GO δεν οδηγεί όμως σε διαφορετικά αποτελέσματα, καθώς οι τιμές απομάκρυνσης έχουν μικρές διαφορές. Τα SS_GO0.1_600 και SS_GO1_600 είναι αυτά με την καλύτερη απόδοση σχεδόν 45-47% αντίστοιχα, ενώ το SS600 πλησιάζει μόνο το 20% για το διάστημα της μιας ώρας. επίσης, η διαφορά στα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης οφείλεται και στη θερμοκρασία πυρόλυσης. Τα βιοεξανθρακώματα που

παράχθηκαν στους 600°C είναι πολύ καλύτερα από αυτά στους 400°C και πιο συγκεκριμένα τα τροποποιημένα είναι καλύτερα από τα απλά, όπως προαναφέρθηκε. Τα συγκεκριμένα βιοεξανθρακώματα σε σύγκριση με βιοεξανθρακώματα ίδιας βιομάζας σε παρόμοιες συνθήκες πυρόλυσης αλλά με εμπλουτισμό με KMnO_4 έχουν σχεδόν 15% καλύτερη απομάκρυνση [Μπουλούγαρη, 2020]. Επιπλέον σε πειράματα που έγιναν σε βιοεξανθρακώματα λάσπης που ήταν τροποποιημένα με KOH τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση του μετάλλου αυξήθηκε κατά 5% [Qiu et al., 2021]. Τέλος, τα βιοεξανθρακώματα από τους φλοιούς ρυζιού έχουν απομακρύνει λίγο καλύτερα το αρσενικό σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα.

Συνοψίζοντας η απομάκρυνση του αρσενικού ήταν και η πιο δύσκολη σε σχέση με αυτήν του νικελίου και του μολύβδου. Αυτό όπως προαναφέρθηκε, οφείλεται στην ανιονική του μορφή, ενώ το νικέλιο και ο μολύβδος που είναι κατιονικές μορφές έχουν τη δυνατότητα να προσροφώνται πιο εύκολα. Κατά την υλοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιούνταν μίγμα μετάλλων, όπου το βέλτιστο βιοεξανθράκωμα που έχει την καλύτερη απομάκρυνση και για τα τρία μέταλλα ταυτόχρονα είναι το RH_GO1_600.

4.2.1. Κινητικά Μοντέλα

Στους Πίνακες 4.6, 4.7, 4.8 και 4.9 παρουσιάζονται τα κινητικά μοντέλα της ψευδο-1^{ης} τάξης και ψευδο-2^{ης} τάξης και για τα τρία μέταλλα που εξετάστηκαν.

Η μορφή της ψευδο-1^{ης} τάξης είναι: $\frac{dqt}{dt} = -k_1 * (qe - qt)$

Η μορφή της ψευδο-2^{ης} τάξης είναι: $\frac{dqt}{dt} = -k_{p2} * (qe - qt)^2$

Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Sigma plot για μη γραμμική παλινδρόμηση καθώς αποδίδει πιο ρεαλιστική προσομοίωση. Ωστόσο και οι δυο προσομοιώσεις μη γραμμικών μοντέλων παρουσιάζουν αρκετά καλά αποτελέσματα και συντελεστές κοντά στο $R^2 \approx 0,9-1$. Ίσως την καλύτερη απεικόνιση έχουν τα μοντέλα ψευδο-2^{ης} τάξης με τιμές του R^2 να αγγίζει το 1, δίνοντας πολύ υψηλούς συντελεστές συσχέτισης. Επίσης τα πειραματικά αλλά και τα θεωρητικά Q_e είναι αρκετά κοντά, κάτι που καθιστά τα μοντέλα προσομοίωσης λειτουργικά. Τέλος, πρέπει να γίνει κατανοητό ότι και οι δύο τύποι προσομοιώσεων είναι αρκετά κοντά και δεν μπορεί να επιλεγεί ξεκάθαρα ο τύπος του μοντέλου.

Πίνακας 4.6: Κινητικά μοντέλα απομάκρυνσης Νικελίου (Ni²⁺)

Sample RH	q _{exp}	Ψευδό 1 ^{ης} -τάξης				Ψευδό 2 ^{ης} -τάξης			
		a	b	R ²	Q1	a	b	R ²	Q2
RH400	55,89	67,71	0,1403	0,9947	49,22	76,61	5,936	0,9892	47,83
RH600	52,61	67,39	0,2913	0,9934	57,09	70,135	1,781	0,9929	57,02
RHGO0.1400	84,87	88,07	6269,7	0,9964	91,47	86,285	3,62	0,9981	91,69
RHGO1400	112,61	91,40	0,5119	0,9840	113,66	92,16	3,04	0,9831	112,24
RHGO0.1600	87,99	112,23	0,3262	0,9993	91,41	116,02	0,2397	0,9986	91,20
RHGO1600	112,71	111,93	0,3181	0,9989	112,51	115,99	0,4350	0,9985	111,06
Sample SS	q _{exp}	Ψευδό 1 ^{ης} -τάξης				Ψευδό 2 ^{ης} -τάξης			
		a	b	R ²	Q1	a	b	R ²	Q2
SS400	39,28	67,20	0,1951	0,9982	41,42	72,085	3,62	0,9929	41,18
SS600	47,94	67,22	0,2166	0,996	49,32	72,086	3,047	0,9978	49,16
SSGO0.1400	96,84	93,38	0,6863	0,9975	93,39	94,01	0,2165	0,9977	93,12
SSGO1400	109,07	89,59	0,1529	0,7764	106,96	89,27	0,0568	0,9980	105,23
SSGO0.1600	87,95	107,09	0,2907	0,9962	89,21	112,01	1,83	0,9974	86,22
SSGO1600	101,81	101,389	0,2529	0,9632	101,34	107,11	2,335	0,9627	99,33

Πίνακας 4.7: Κινητικά μοντέλα απομάκρυνσης Μολύβδου (Pb²⁺)

Sample RH	q _{exp}	Ψευδό 1 ^{ης} -τάξης				Ψευδό 2 ^{ης} -τάξης			
		a	b	R ²	Q1	a	b	R ²	Q2
RH400	101,17	132,5867	13,94	0,9994	132,59	130,97	0,1448	0,9988	130,34
RH600	136,53	136,58	1,3499	0,9980	136,58	136,6058	0,007	0,9998	136,57
RHGO0.1400	135,8	133,32	95074,7	0,9994	133,32	134,7948	0,067	0,9999	134,49
RHGO1400	136,41	136,82	0,8767	0,9998	136,53	137,5772	0,1435	0,9999	134,84
RHGO0.1600	136,28	136,53	6,98	0,9996	136,82	135,0109	0,0382	0,9998	136,92
RHGO1600	133,08	135,4	452447,1	0,9991	135,4	132,7703	0,0579	1	132,51
Sample SS	q _{exp}	Ψευδό 1 ^{ης} -τάξης				Ψευδό 2 ^{ης} -τάξης			
		a	b	R ²	Q1	a	b	R ²	Q2
SS400	137,67	137,61	28,2337	0,9998	137,61	137,5688	0,0036	1	137,55
SS600	137,36	137,38	7,4314	0,9999	137,58	137,1675	0,0182	1	137,08
SSGO0.1400	134,33	134,1	17,84	0,9992	134,1	134,564	0,0965	0,9999	134,13
SSGO1400	136,29	136,62	0,8995	0,9998	136,4	136,4288	0,0534	0,9999	135,48
SSGO0.1600	135,39	136,4	48,56	0,9997	136,62	135,6667	0,041	1	136,19
SSGO1600	137,27	135,9	12508,65	0,9992	135,9	136,8046	0,0325	1	136,66

Πίνακας 4.8: Κινητικά μοντέλα απομάκρυνσης Αρσενικού (As^{5+})

Ψευδό 1 ^{ης} -τάξης						Ψευδό 2 ^{ης} -τάξης			
Sample RH	q_{exp}	a	b	R^2	Q1	a	b	R^2	Q2
RH400	7,3	7,1551	0,4059	0,7173	9,32	7,3458	0,9503	0,7188	9,25
RH600	4,38	6,4350	0,8541	0,8476	4,97	7,6495	0,4272	0,8476	4,97
RHGO0.1400	7,4	8,7506	0,1571	0,9478	8,67	10,0681	5,9345	0,9363	9,06
RHGO1400	7,3	11,1370	0,0628	0,9478	9,45	14,3386	17,421	0,9408	4,38
RHGO0.1600	9,91	11,9892	0,0392	0,9251	8,25	14,4041	21,230	0,9392	10,41
RHGO1600	8,86	11,9892	0,0392	0,9031	10,41	10,8090	1,1649	0,9095	9,73
Ψευδό 1 ^{ης} -τάξης						Ψευδό 2 ^{ης} -τάξης			
Sample SS	q_{exp}	a	b	R^2	Q1	a	b	R^2	Q2
SS400	4,28	4,2033	15,208	0,9324	4,48	4,0273	0,4824	0,9394	8,6
SS600	4,64	7,3067	0,2328	0,6907	10,14	7,4510	1,8859	0,6650	8,41
SSGO0.1400	10,35	11,1724	0,288	0,9825	11,17	11,7731	1,9807	0,9883	11,04
SSGO1400	10,93	10,475	0,6166	0,9676	10,48	10,6324	0,3807	0,9691	10,43
SSGO0.1600	9,37	10,427	0,3699	0,9808	10,43	10,6579	1,0391	0,9781	10,38
SSGO1600	10,53	11,177	0,1699	0,9859	11,11	12,4601	4,7527	0,9924	10,75

Στον Πίνακα 4.9 απεικονίζεται η επιλογή του καλύτερου μοντέλου για κάθε μέταλλο.

Πίνακας 4.9: Επιλογή Κινητικού Μοντέλου (τάξης)

Sample RH	Ni^{2+}	Pb^{2+}	As^{5+}	Sample SS	Ni^{2+}	Pb^{2+}	As^{5+}
RH400	1 ^{ης}	2 ^{ης}	2 ^{ης}	SS400	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}
RH600	2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}	SS600	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}
RHGO0.1400	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}	SSGO0.1400	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}
RHGO1400	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	SSGO1400	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}
RHGO0.1600	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}	SSGO0.1600	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}
RHGO1600	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	2 ^{ης}	SSGO1600	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}	1 ^{ης} /2 ^{ης}

Συνοψίζοντας, στην κινητική προσομοίωσης που ακολουθούν τα περισσότερα βιοεξανθρακώματα λειτουργούν και τα δύο είδη μοντέλων, καθώς οι τιμές R^2 ήταν πάρα πολύ κοντινές. Στην περίπτωση που και τα δύο μοντέλα προσομοιώνουν εξίσου καλά τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι ξεκάθαρη η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου [El-Khaiary et al., 2010]. Τέλος, εμπειρικά ισχύει ότι στην περίπτωση που ένα μέταλλο συμπεριφέρεται αρκετά καλά και στα δυο μοντέλα, καταλήγουμε να επιλέγουμε το ψευδο-2^{ης} τάξης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων είναι δύο: οι φλοιοί ρυζιού και η λυματολάσπη. Με βάση τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού, αλλά και των προσροφήσεων, γίνεται κατανοητό ότι οι φλοιοί ρυζιού περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα και βελτιωμένες ιδιότητες σε ότι συνδέεται με αυτό εξαιτίας της λιγνοκυτταρινούχας φύσης τους, ενώ η λυματολάσπη είναι οργανικό προϊόν υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα με αποτέλεσμα να έχει συνήθως μεγαλύτερη δυναμική στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων.
- ❖ Και οι δύο τύποι βιοεξανθρακωμάτων τροποποιήθηκαν με οξείδιο του γραφενίου σε δύο δόσεις 0,1% και 1% γεγονός που συνετέλεσε στην αποτελεσματικότητα των βιοεξανθρακωμάτων. Η χρήση διαφορετικής δόσης του γραφενίου δεν οδήγησε σε διαφορετικά αποτελέσματα, καθώς οι απομακρύνσεις απέδιδαν παρόμοιες τιμές. Αντίθετα τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα σε σχέση με τα μη τροποποιημένα βελτιώνουν αρκετά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, αλλά και αυξάνουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.
- ❖ Η απομάκρυνση του Ni^{2+} είναι αρκετά ικανοποιητική. Τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού έχουν ποσοστό απομάκρυνσης στη μια ώρα 65-75% (απλά-τροποποιημένα) για τους 400°C, ενώ έφθασαν στο 90-93% για τους 600°C. Αντίστοιχα για τη λυματολάσπη κυμάνθηκαν στο 75-80% και 90%. Συνεπώς γίνεται κατανοητό ότι η απομάκρυνση βελτιώνεται με την τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος στους 400°C, ενώ στους 600°C αρκεί μόνο η αύξηση της θερμοκρασίας για να γίνουν πιο αποδοτικά τα βιοεξανθρακώματα.
- ❖ Η απομάκρυνση του μολύβδου Pb^{2+} γίνεται άμεσα εξαιτίας της ελαφριάς του φύσης. Σχεδόν από τα πέντε πρώτα λεπτά της προσρόφησης έχουν ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα του 95% και για τα δύο είδη βιοεξανθρακωμάτων και στις δυο θερμοκρασίες και για τα απλά και για τα μη τροποποιημένα. Μετά το πέρας της μισής ώρας τα ποσοστά αγγίζουν το 98%.
- ❖ Η απομάκρυνση του As^{5+} ήταν και η πιο ιδιαίτερη και με τη μικρότερη απόδοση (συγκριτικά με Ni^{2+} και Pb^{2+}) και οφείλεται στην ανιονική του μορφή. Η ποσοστιαία απομάκρυνση άγγιξε το περίπου 45% για τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού και για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης στη μια ώρα. Το πιο σημαντικό κομμάτι στην απομάκρυνση του αρσενικού είναι η τροποποίηση που βελτιώνει αρκετά το ποσοστό απομάκρυνσης, έως και το διπλασιάζει, σε σχέση με τα μη τροποποιημένα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το βιοεξανθράκωμα SS600 με το SS_GO0.1600 και το SS_GO1_600 για τη μια ώρα προσρόφησης.
- ❖ Τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν την κινητική προσρόφησης είναι τα μοντέλα Ψευδο-πρώτης τάξης και Ψευδο-δεύτερης τάξης. Ελαφρά καλύτερη προσομοίωση παρουσιάζουν τα μοντέλα της Ψευδο-δεύτερης τάξης, καθώς οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές των q_e είναι πολύ κοντά και δίνουν υψηλούς συντελεστές συσχέτισης.

5.1 Προοπτικές μελλοντικής έρευνας

Λαμβάνοντας υπόψη την κατεύθυνση του ενδιαφέροντος και της επιστημονικής κοινότητας, η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα μπορούσε να επεκταθεί περαιτέρω και να εξελιχθεί :

- ❖ Παραγωγή βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιώντας ένα μείγμα βιομαζών ως πρώτη ύλη.
- ❖ Μελέτη ενίσχυσης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιοεξανθρακωμάτων.
- ❖ Μελέτη διαφορετικών δόσεων βιοεξανθρακώματος στα πειράματα προσρόφησης.
- ❖ Μελέτη διαφορετικών δόσεων οξειδίου του γραφενίου στα βιοεξανθρακώματα.
- ❖ Τροποποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με την προσθήκη και άλλων χημικών στοιχείων θα μπορούσε να συμβάλει στην ενίσχυση της προσροφητικής τους ικανότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

Metcalf & Eddy (2007), «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση». Τόμος Β', 4η έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα. Αθήνα

Άγγελος Φ. (2009). «Διαχείριση ιλύων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ευρώπη με έμφαση στην Ελλάδα.» Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ε.Μ.Π.

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

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

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

Γιδάρκος Ε. (2013), «Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων.» Πολυτεχνείο Κρήτης

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

Ζήκου Α. (2007), «Η επίδραση των βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία». Διπλωματική Εργασία, ΤΕΙ Κρήτης.

Κατσαγιαννάκης Ν. (2013), «Ορυκτολογική-πετρογραφική μελέτη και δυνατότητες εμπλουτισμού του νικελιούχου λατεριτικού σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Νομε». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μουργελά Ρ.Ν. (2018), «Προσρόφηση Ni(II) σε βιοεξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας». Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μπουλούγαρη Α. (2020), «Παραγωγή τροποποιημένων με KMnO₄ 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.

Διεθνής Βιβλιογραφία

Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.

Ahmad, M., Lee, S.S, Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Zhang, M., Cho, J.S., Lee, S.-E., Ok, Y.S., 2013. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*. 143, 615-622.

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

Ahmad, M., Usman, A.R.A., Lee, S.S, Kim, S.-C., Joo, J.-H., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012b. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18, 198-204.

Ahmed, B, Zhou J L, Ngo H H, Guo W & Chen M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology* 2016; 214; 836-851.

Ahmedna, M., Johns, M. M., Clarke, S. J., Marshall, W. E., & Rao, R. M. 1997. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75(1), 117-124.

Ali Aghababai, Beni Akbar Esmaeil, 2019. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 2352-1864

Beesley, L., Jiménez, E.M., Clemente, R., Lepp, N., Dickinson, N., 2010b. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Pollution*. 158, 155-160.

Beesley, L., Jiménez, E.M., Eyles, J.L.G., 2010a. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*. 158, 2282-2287.

Brassard, P., Godbout, S., & Raghavan, V. 2016. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of Environmental Management*, 181, 484-497 73

Buss W, Graham M C, Shepherd . G & Mašek O. Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment. *Science of the Total Environment* 2016. 314-322.

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.

Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., Harris, W., 2011. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology*. 45, 4884-4889.

Chen, B.L., Chen, Z.M., Lv, S., 2011b. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*. 102, 716-723.

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.

Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*. Article in Press.

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., 2011a. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 8877-8884.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72, 1598-1610.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, C.D., Engelhard, M.H., 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*. 37, 1477-1488. 74

Demirbas, A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from Pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Applied Pyrolysis* 72, 243 – 248.

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.

Fan J, Li Y, Yu H, Li Y, Yuan Q, Xiao H, Li F & Pan B. Using sewage sludge with high ash content for biochar production and Cu (II) sorption. *Science of The Total Environment* 2020. 136663

Ghaffar A & Younis M N. Adsorption of organic chemicals on graphene coated biochars and its environmental implications. *Green Processing and Synthesis* 2014; 3(6); 479-487.

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.

Hossain, M.K., Strezov, V., Nelson, P.F., 2009. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 442-446.

Huang D, Wang X, Zhang C, Zeng G, Peng Z, Zhou J, Cheng M, Wang R, Hu Z, & Qin X. Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene

oxide-coated biochar nanocomposites: influencing factors and mechanism. *Chemosphere* 2017; 186; 414-421.

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

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.

Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource technology*, 110, 50-56.

Inyang M, Gao B, Zimmerman A, Zhang M & Chen H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 2014; 236; 39-46.

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.

Kim, P., Johnson, A.M., Essington, M.E., Radosevich, M., Kwon, W.-T., Lee, S.-H., Rials, T.G., Labbé, N., 2010. Effect of pH on surface characteristics of switchgrass-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Chemosphere*. 90, 2623-2630.

Kim, Y., Parker, W., 2008. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*. 99, 1409-1416.

Kołtowski, M., & Oleszczuk, P. 2016. Effect of activated carbon or biochars on toxicity of different soils contaminated by mixture of native polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(5), 1321-1328.

Kong L, Liu J, Zhou Q, Sun Z & Ma Z. Sewage sludge derived biochars provoke negative effects on wheat growth related to the PTEs. *Biochemical Engineering Journal* 2019. 107386

Kumar, K. V. 2006. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1538-1544.

Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 1812 – 1836.

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.

Li H, Dong X, da Silva E B, de Oliveira L M, Chen Y & Ma L Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 2017; 178; 466-478.

Lin, D., Zhou, Q., 2009. Effects of Soil Amendments on the Extractability and Speciation of Cadmium, Lead, and Copper in a Contaminated Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83, 136 – 140.

Lin, T.-Y., Kuo, C.-P., 2012. Study of pyrolysis yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 96, 203-209. 77

Liu M., Almatrafi E., Y. Zhang, et al., A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations, *Science of the Total Environment* (2018)

Liu, N., Charrua, A. B., Weng, C. H., Yuan, X., & Ding, F. 2015. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. *Bioresource Technology*, 198, 55-62.

Liu T, Gao B, Fang J, Wang B, & Cao X. Biochar-supported carbon nanotube and graphene oxide nanocomposites for Pb (II) and Cd (II) removal. *RSC Advances* 2017; 6(29); 24314-24319

Liu, T., Liu, B., & Zhang, W., 2014. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(1), 271-275.

Lv X, Zhang T, Luo Y, Zhang Y, Wang Y, & Zhang G. Study on carbon nanotubes and activated carbon hybrids by pyrolysis of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2020; 146; 104717

Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J., Gascó, G., 2012. Effects of sewage sludge biochar on metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*. 89, 1354-1359.

Méndez, A., Tarquis, A.M., Saa-Requejo, A., Guerrero, F., Gascó, G., 2014. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere*. 93, 668-676.

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.

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.

Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu H. Ngo, Wenshan Guo, Mengfang Chen, 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*. 0960-8524

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.

- Mortaza G., Xun H, 2021. Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism- *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2213-3437
- Oh T K, Choi B, Shinogi Y & Chikushi J. Effect of pH conditions on actual and apparent fluoride adsorption by biochar in aqueous phase. *Water, Air, & Soil Pollution* 2012; 223(7); 3729-3738.
- Ok Y. S., Uchimiya S. M., Chang S. X., Bolan N., 2016. *Biochar Production, Characterization, and Applications*, CRC Press, NW.
- Park, J.H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., Chung, J.-W., 2010. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 185, 549 – 574.
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., & Huhnke, R. L., 2012. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource technology*, 114, 663-669.
- Pérez-Marín A.B., Meseguer Zapata V., J.F. Ortuño, M.Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials B139*, 122-131. 79
- Qiu B, Tao X, Wang H, Li W, Ding X, Chu H, Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal: A Review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2021)
- Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., Sheng, G.D., 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology*. 100, 5348-5351.
- Rajapaksha A.U, Chen SS, Tsang DC, Zhang M, Vithanage M, Mandal S, Gao B, Bolan NS & Ok YS. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 2016, 148; 276-291.
- Regkouzas P & Diamadopoulos E. Adsorption of selected organic micro-pollutants on sewage sludge biochar. *Chemosphere* 2019; 224; 840-851.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*. 14, 777-793.
- Sneath, H.E., Hutchings, T.R., A.A.M. de Leij, F., 2013. Assessment of biochar and iron filling amendments for the remediation of a metal arsenic and phenanthrene co-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 178, 361-366.
- Song, W., Guo, M., 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 138-145. 80
- Song, Z., Lian, F., Yu, Z., Zhu, L., Xing, B., Qiu, W., 2014. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 242, 36-42.

Spokas, K.A., Reicosky, D.C. 2009. Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science*. 3, 179-193.

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.

Sunderman, F. W., & Oskarsson, H., 1991. Nickel. *Metals and their compounds in the environment*. Merian ed.

Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, Xu Y, Zeng G M, Hu X J, Liu S B, Wang X, Liu S M & Li J. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. *Bioresource Technology* 2016; 212; 318-333.

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.

Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S.C., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., 2010. Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by Broiler Litter Derived Biochars in Water and Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 5538 – 5544.

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.

Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R., 2010. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy*, 35(1), 232-242.

Volesky, B., & Holan, Z. R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11(3), 235- 250.

Volesky, K. D., Maki, A., Scherf, C., Watson, L. M., Cassol, E., & Villeneuve, P. J., 2016. Characteristics of e-cigarette users and their perceptions of the benefits, harms and risks of ecigarette use: survey results from a convenience sample in Ottawa, Canada. *Health promotion and chronic disease prevention in Canada: research, policy and practice*, 36(7), 130.

Wang L, Wang Y, Ma F, Tankpa V, Bai S, Guo X, & Wang X. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. *Science of the Total Environment* 2019; 668; 1298-1309.

Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann J., Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*.1, 1-9.

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.

Xiao-fei Tan, Yun-guo Liu, Yan-ling Gu, Yan Xu, Guang-ming Zeng, Xin-jiang Hu, Shao-bo Liu, Xin Wang, Si-mian Liu, Jiang Li, 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*.0960-8524/0

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, Yao Y, Xue Y & Inyang M. Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar. *Science of the Total Environment* 2012; 435; 567-572.

Zhang S., Cui J., Wu H., Zheng Q., Song D., Wang X., Zhang S., Organic carbon, total nitrogen, and microbial community distributions within aggregates of calcareous soil treated with biochar. *Argiculture, Ecosystems & Environment* 2021;107408

Zhang X, Zhang P, Yuan X, Li Y & Han L. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. *Bioresource Technology* 2020; 296; 122318.

Διαδίκτυο

International Biochar Initiative: www.biochar-international.org

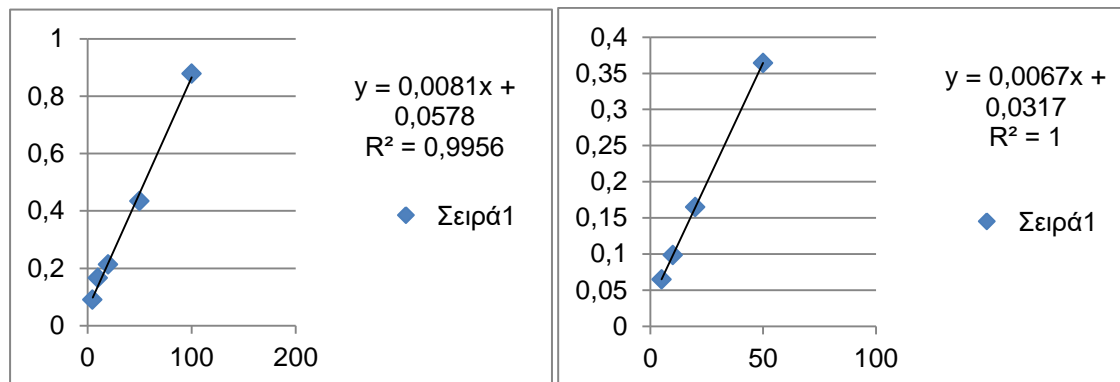
US EPA, 2007. The Use of Soil Amendments for Remediation, Revitalization and Reuse. <http://www.clu-in.org/download/remed/epa-542-r-07-013.pdf>

Καραμπά Σ., 2016. Μόλυβδος : Δημόσια και περιβαλλοντική υγεία. Επιστημονική εργασία.

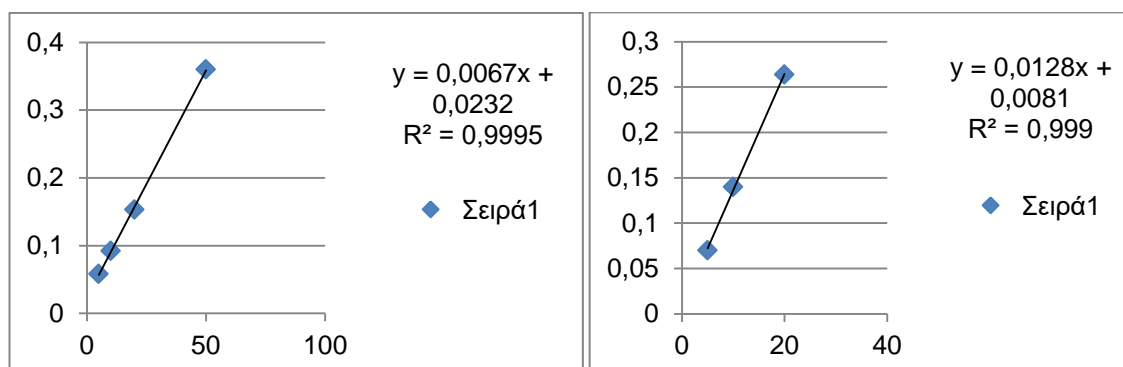
Παράρτημα Α

Καμπύλες Βαθμονόμησης (ενδεικτικά)

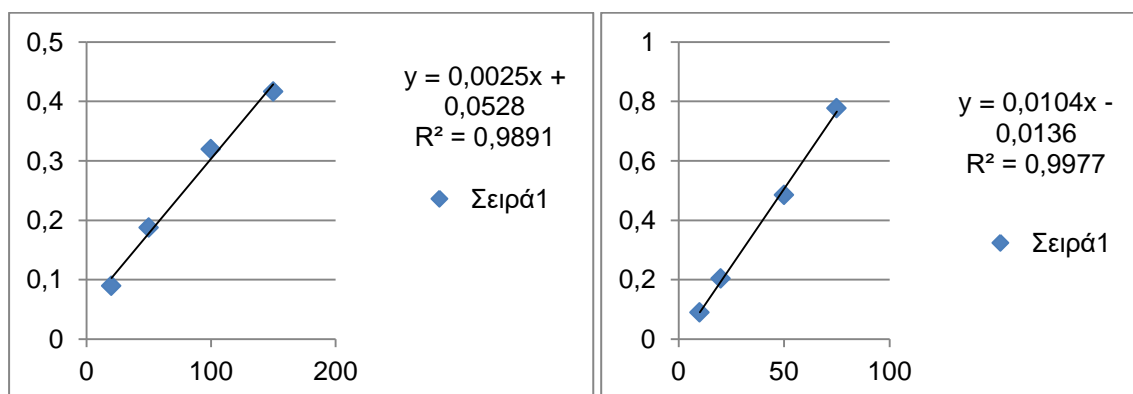
Νικέλιο Ni^{2+} Απλά και τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα



Μόλυβδος Pb^{2+} Απλά και τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα



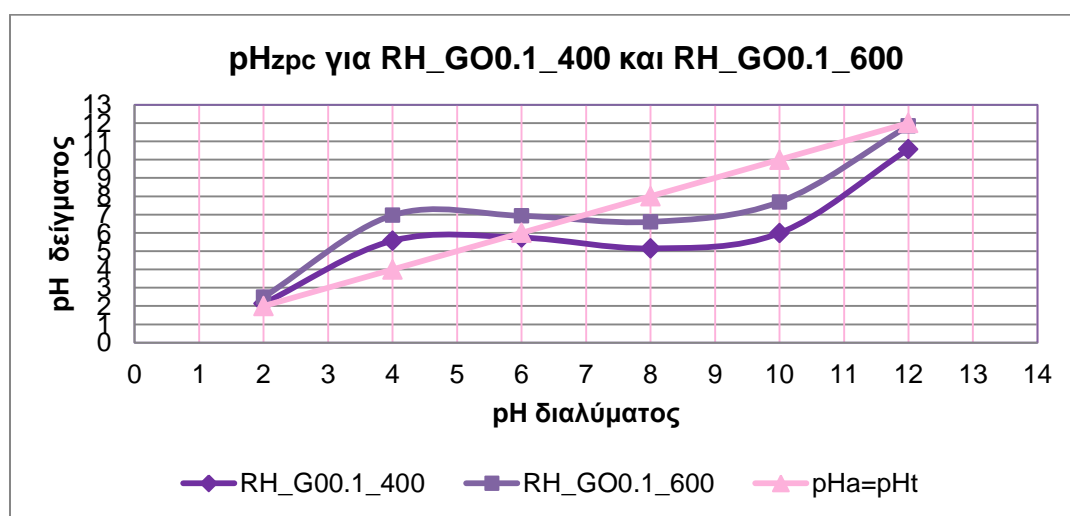
Αρσενικό As^{5+} Απλά και τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα



Παράρτημα Β

Πίνακες Β1 : Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}

Sample ID	pH_I	pH_F	pH
RH_GO0.1_400	1,99	2,14	2
RH_GO0.1_400	4,02	5,57	4
RH_GO0.1_400	6	5,74	6
RH_GO0.1_400	7,99	5,15	8
RH_GO0.1_400	10,02	5,99	10
RH_GO0.1_400	12,02	10,58	12
RH_GO0.1_600	1,99	2,49	2
RH_GO0.1_600	4,02	6,96	4
RH_GO0.1_600	6	6,93	6
RH_GO0.1_600	7,99	6,6	8
RH_GO0.1_600	10,02	7,69	10
RH_GO0.1_600	12,02	11,85	12

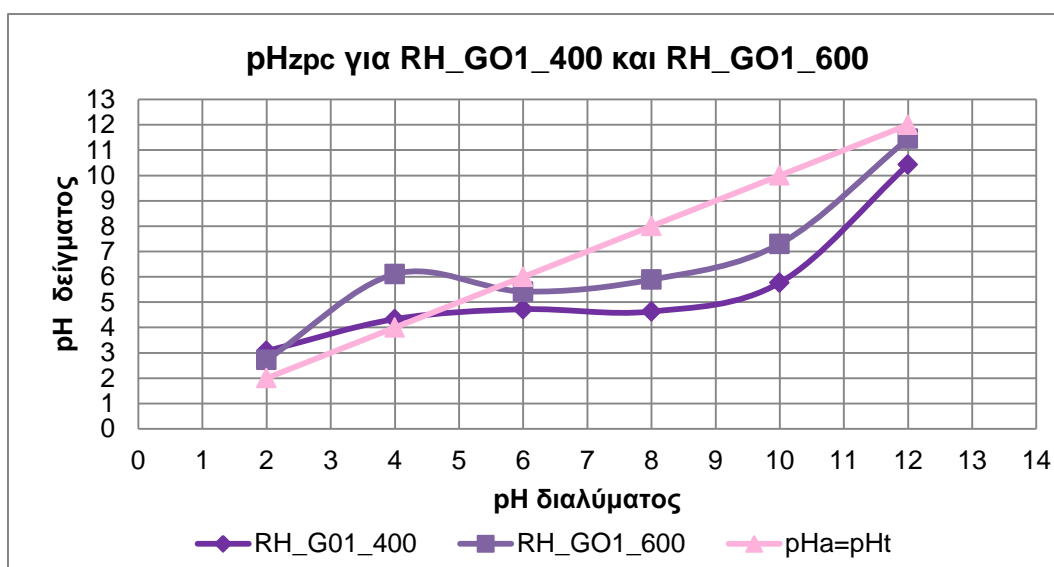


Σχήμα Β1: Βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού για pH_{ZPC}

Πίνακες Β2 : Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}

Sample ID	pH_I	pH_F	pH
RH_GO1_400	1,99	3,07	2
RH_GO1_400	4,02	4,33	4
RH_GO1_400	6	4,72	6
RH_GO1_400	7,99	4,63	8
RH_GO1_400	10,02	5,77	10
RH_GO1_400	12,02	10,43	12

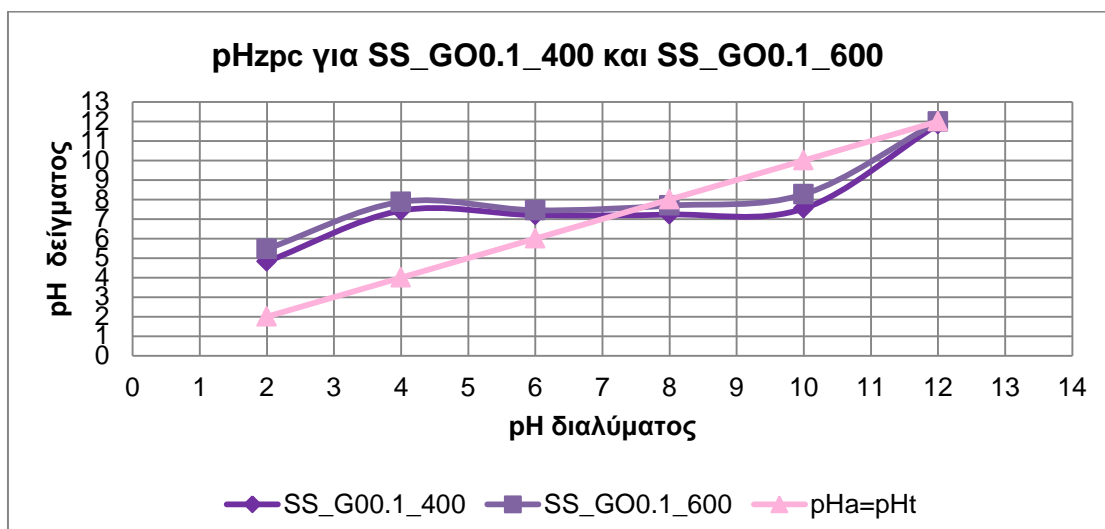
RH_GO1_600	1,99	2,72	2
RH_GO1_600	4,02	6,11	4
RH_GO1_600	6	5,42	6
RH_GO1_600	7,99	5,89	8
RH_GO1_600	10,02	7,3	10
RH_GO1_600	12,02	11,45	12



Σχήμα Β2: Βιοεξανθρακώματα από φλοιούς ρυζιού για pH_{ZPC}

Πίνακες Β3 : Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}

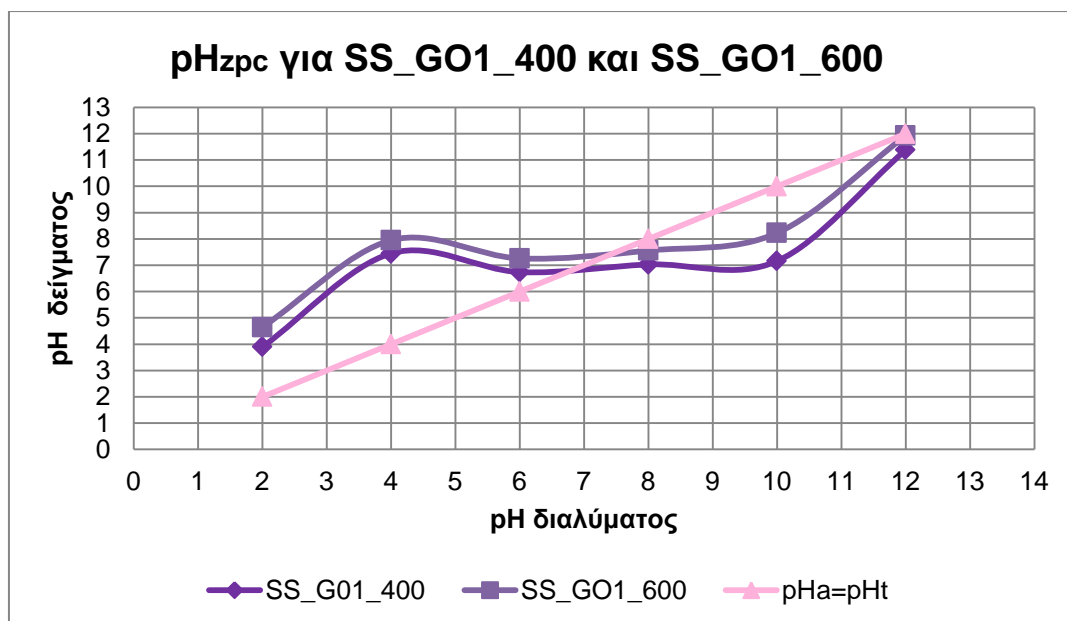
Sample ID	pH _I	pH _F	pH
SS_GO0.1_400	2,02	4,82	2
SS_GO0.1_400	4	7,43	4
SS_GO0.1_400	6,03	7,2	6
SS_GO0.1_400	7,99	7,23	8
SS_GO0.1_400	9,98	7,54	10
SS_GO0.1_400	12,01	11,85	12
SS_GO0.1_600	2,02	5,47	2
SS_GO0.1_600	4	7,88	4
SS_GO0.1_600	6,03	7,45	6
SS_GO0.1_600	7,99	7,69	8
SS_GO0.1_600	9,98	8,27	10
SS_GO0.1_600	12,01	11,99	12



Σχήμα Β3: Βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη για pH_{ZPC}

Πίνακες Β4 : Πειραματικές Μετρήσεις για το pH_{ZPC}

Sample ID	pH _I	pH _F	pH
SS_GO1_400	2,02	3,9	2
SS_GO1_400	4	7,45	4
SS_GO1_400	6,03	6,74	6
SS_GO1_400	7,99	7,03	8
SS_GO1_400	9,98	7,16	10
SS_GO1_400	12,01	11,38	12
SS_GO1_600	2,02	4,65	2
SS_GO1_600	4	7,95	4
SS_GO1_600	6,03	7,26	6
SS_GO1_600	7,99	7,56	8
SS_GO1_600	9,98	8,23	10
SS_GO1_600	12,01	11,93	12



Σχήμα Β4: Βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη για pH_{ZPC}

Παράρτημα Γ

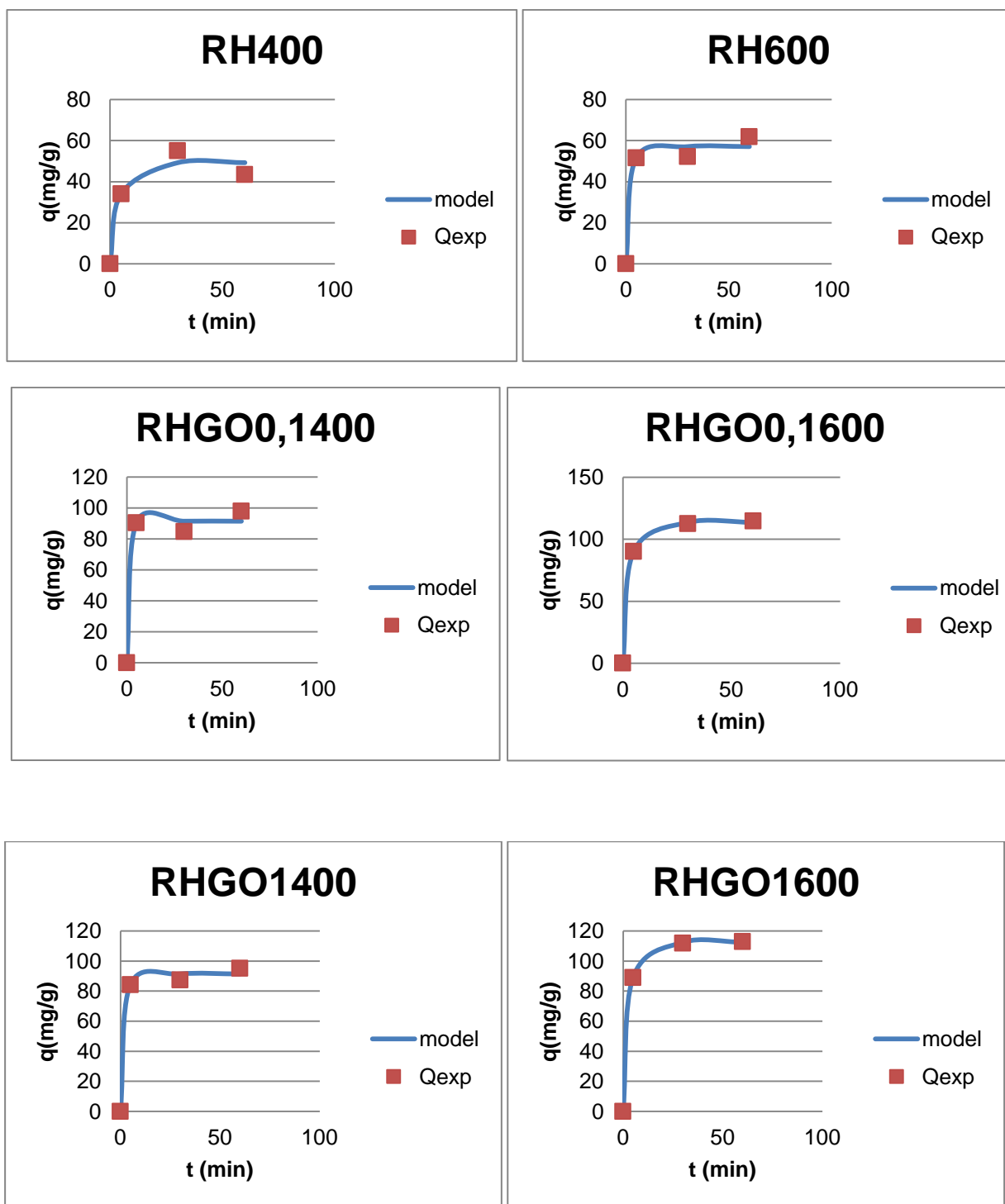
Οι τιμές των διαλυμάτων πριν και μετά την προσρόφηση ενδεικτικά για την 1h

Sample	pH πριν	pH μετά
RH400	6,1	5,7
RH600	7,1	6,8
SS400	7,2	6,8
SS600	7,7	7
RHGO0,1400	5,6	6
RHGO1400	6,3	6,6
RHGO0,1600	5,8	6,9
RHGO1600	6	6,8
SSGO0,1400	6,4	7,1
SSGO1400	7	7,3
SSGO0,1600	6,5	7,1
SSGO1600	6,9	7,2

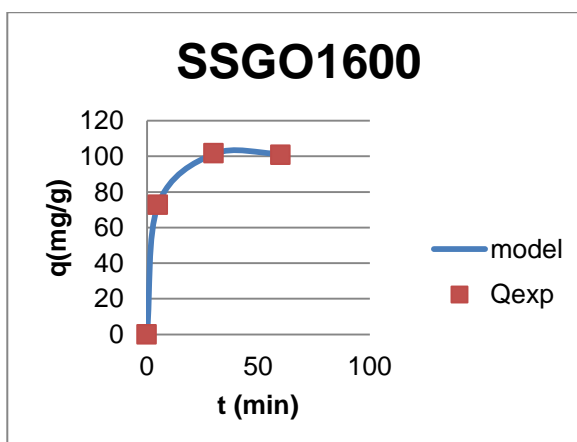
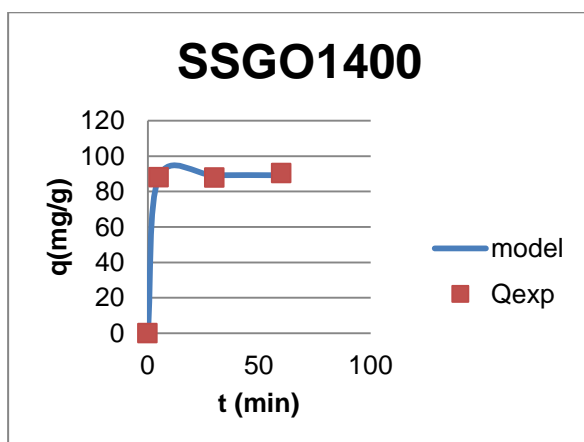
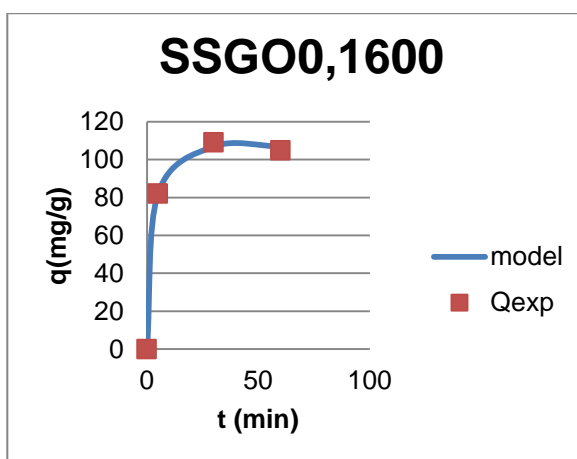
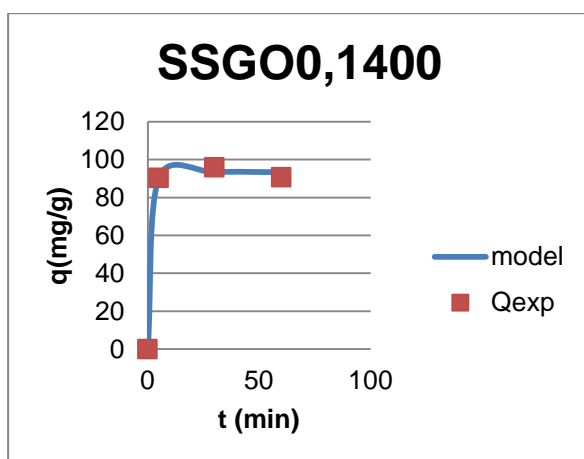
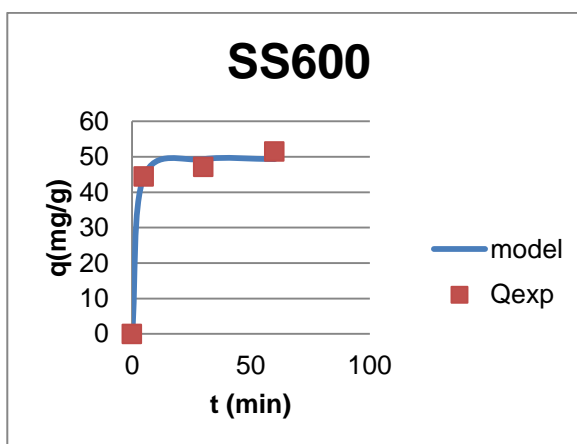
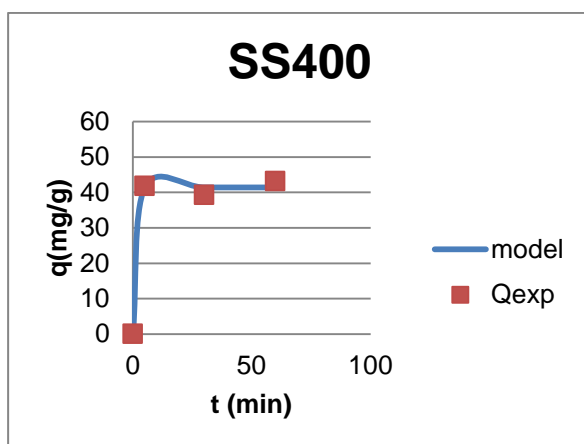
pH διαλύματος: 5,8

Παράρτημα Δ

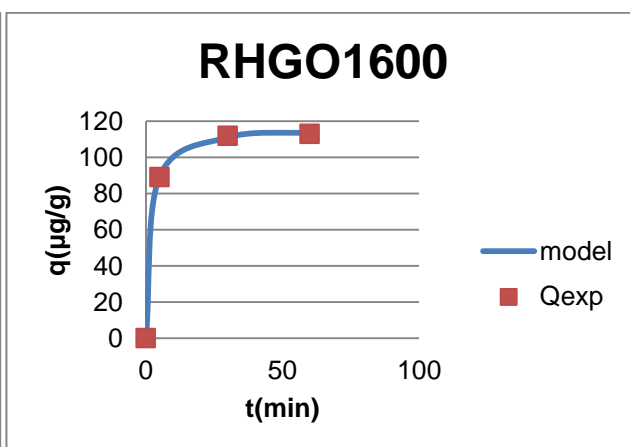
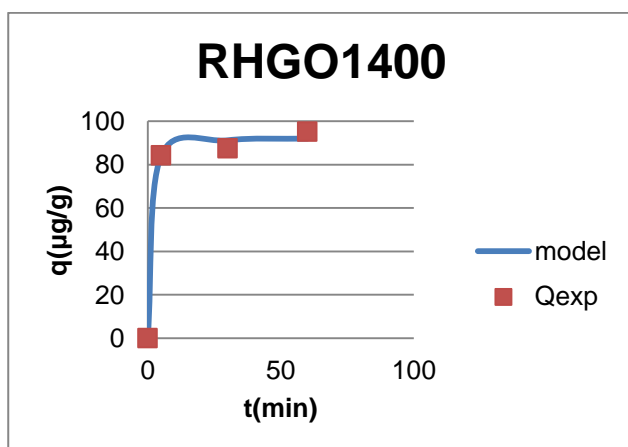
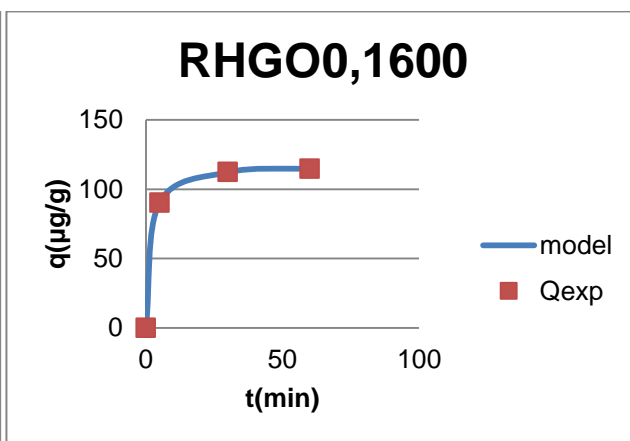
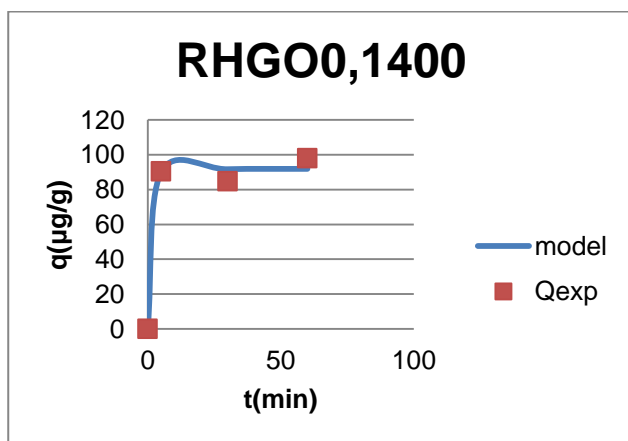
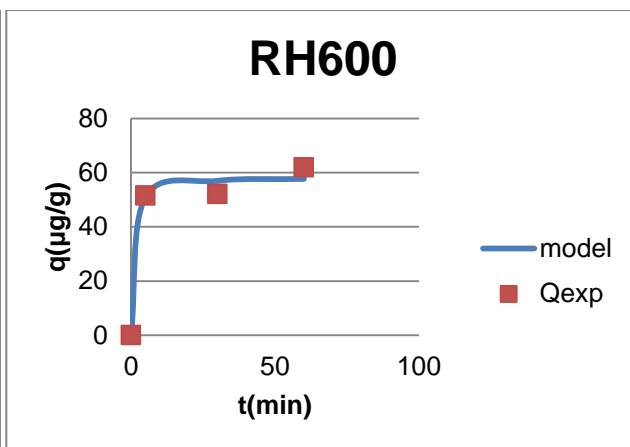
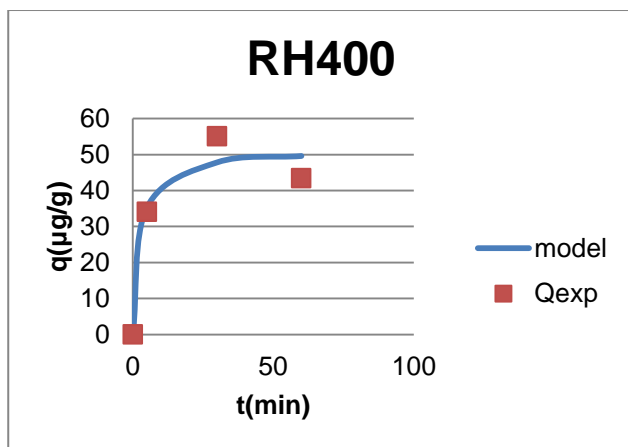
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού του μοντέλου 1^{ης} ψευδό-κινητικής για Νικέλιο



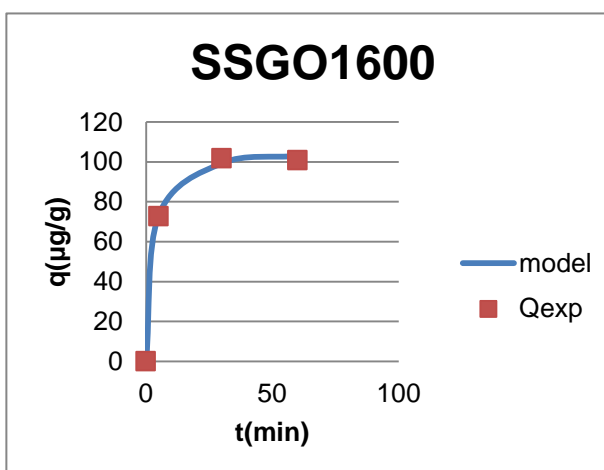
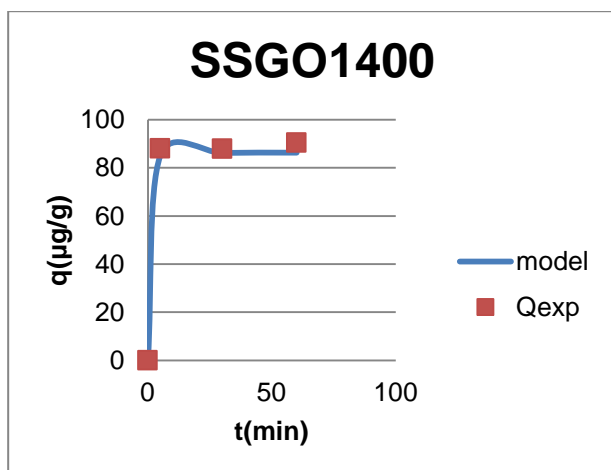
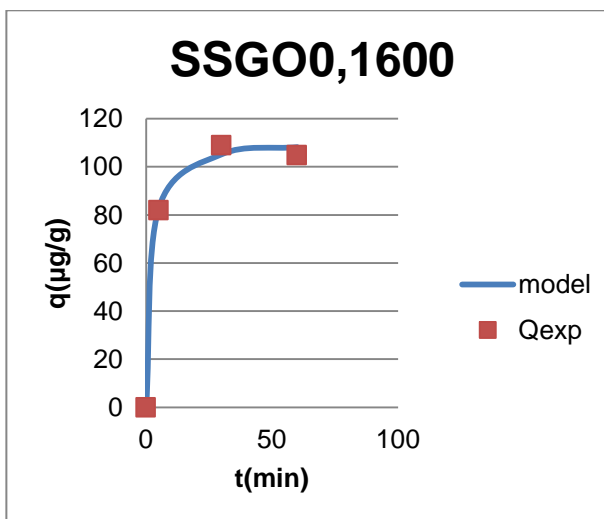
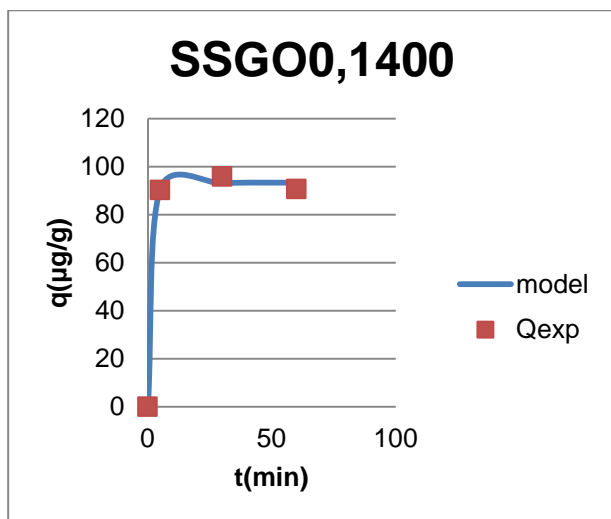
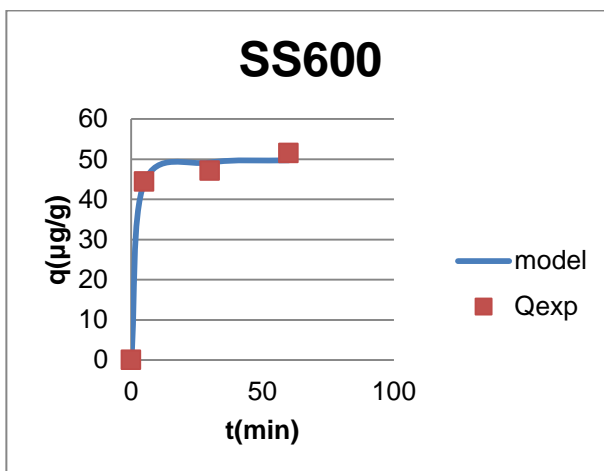
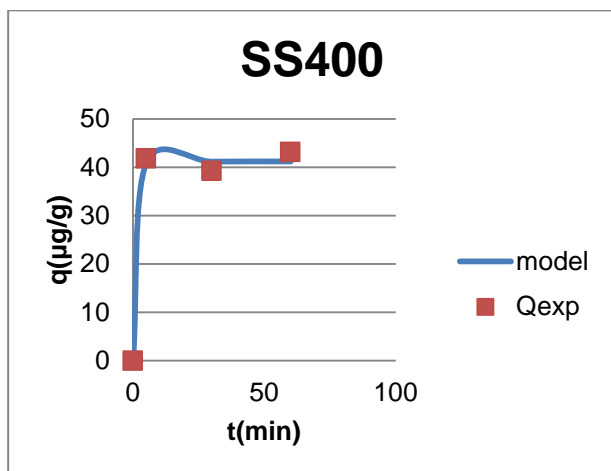
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης του μοντέλου 1^{ης} ψευδό-κινητικής για Νικέλιο



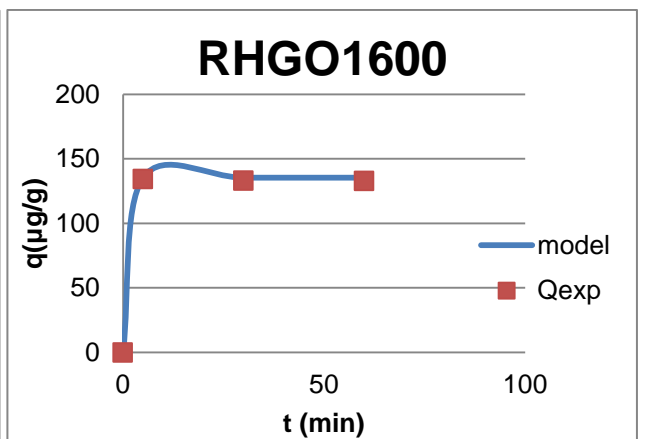
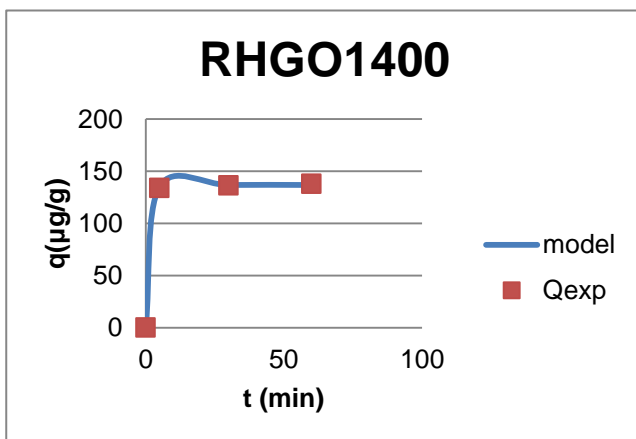
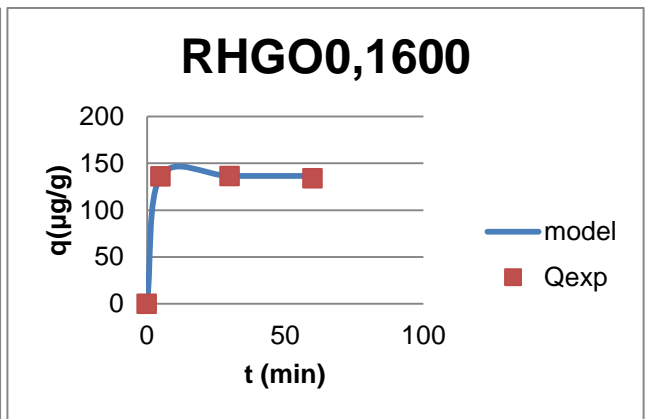
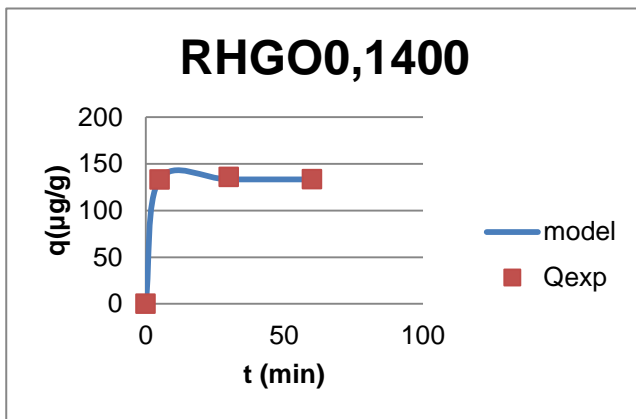
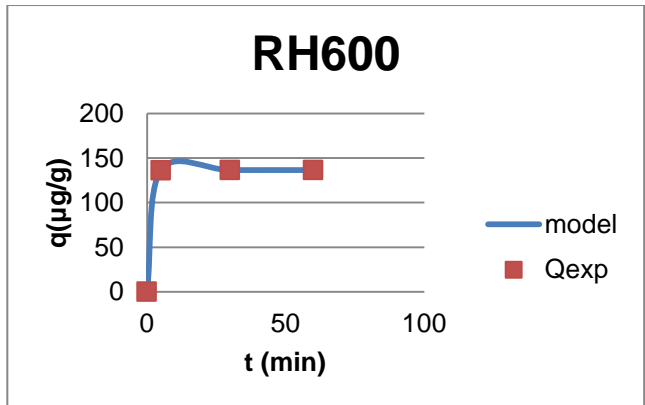
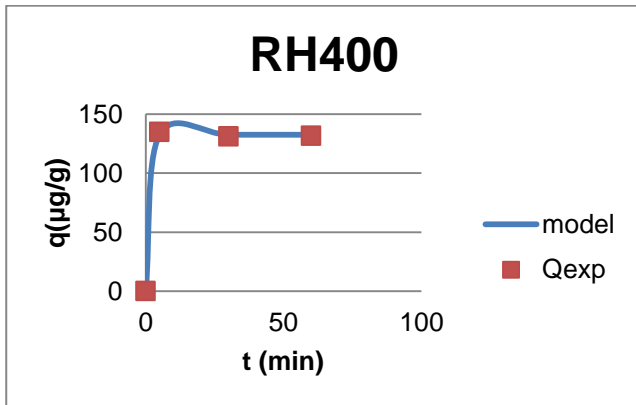
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού του μοντέλου 2^{ης} ψευδό-κινητικής για Νικέλιο



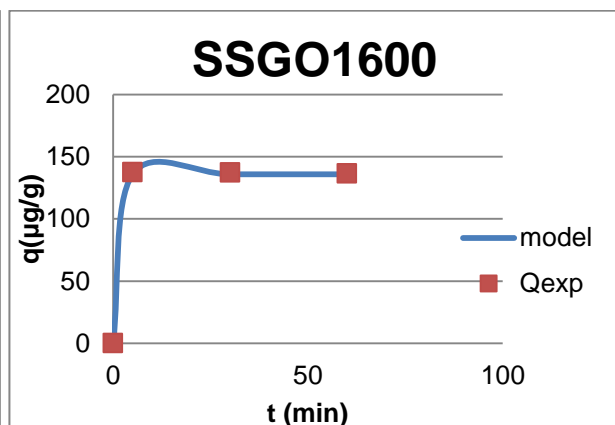
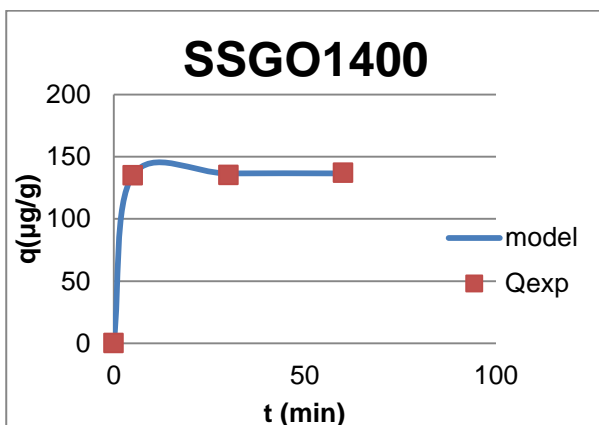
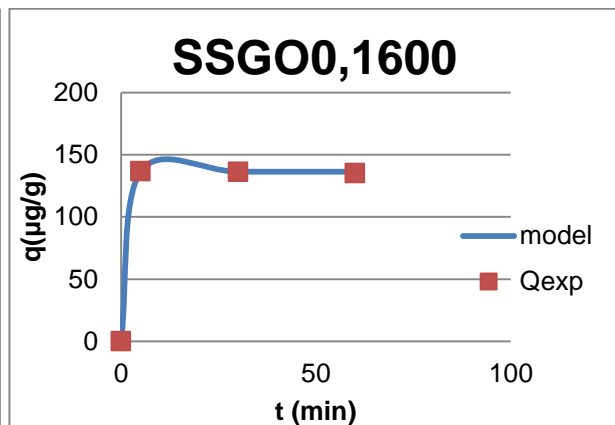
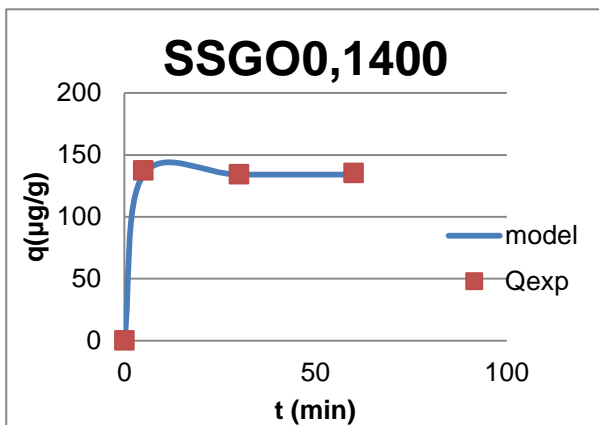
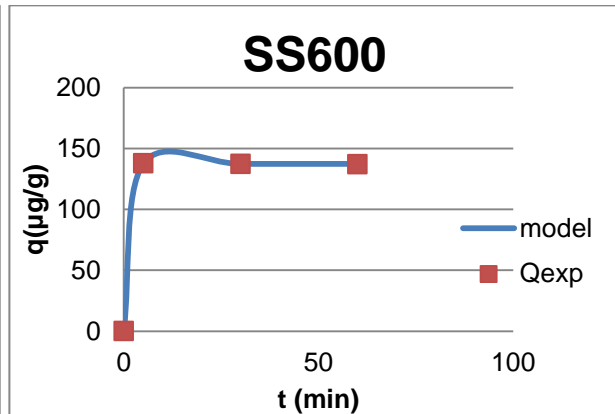
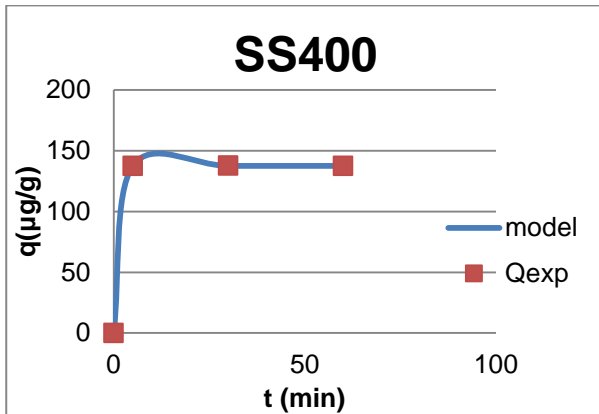
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης του μοντέλου 2^{ης} ψευδο-κινητικής για Νικέλιο



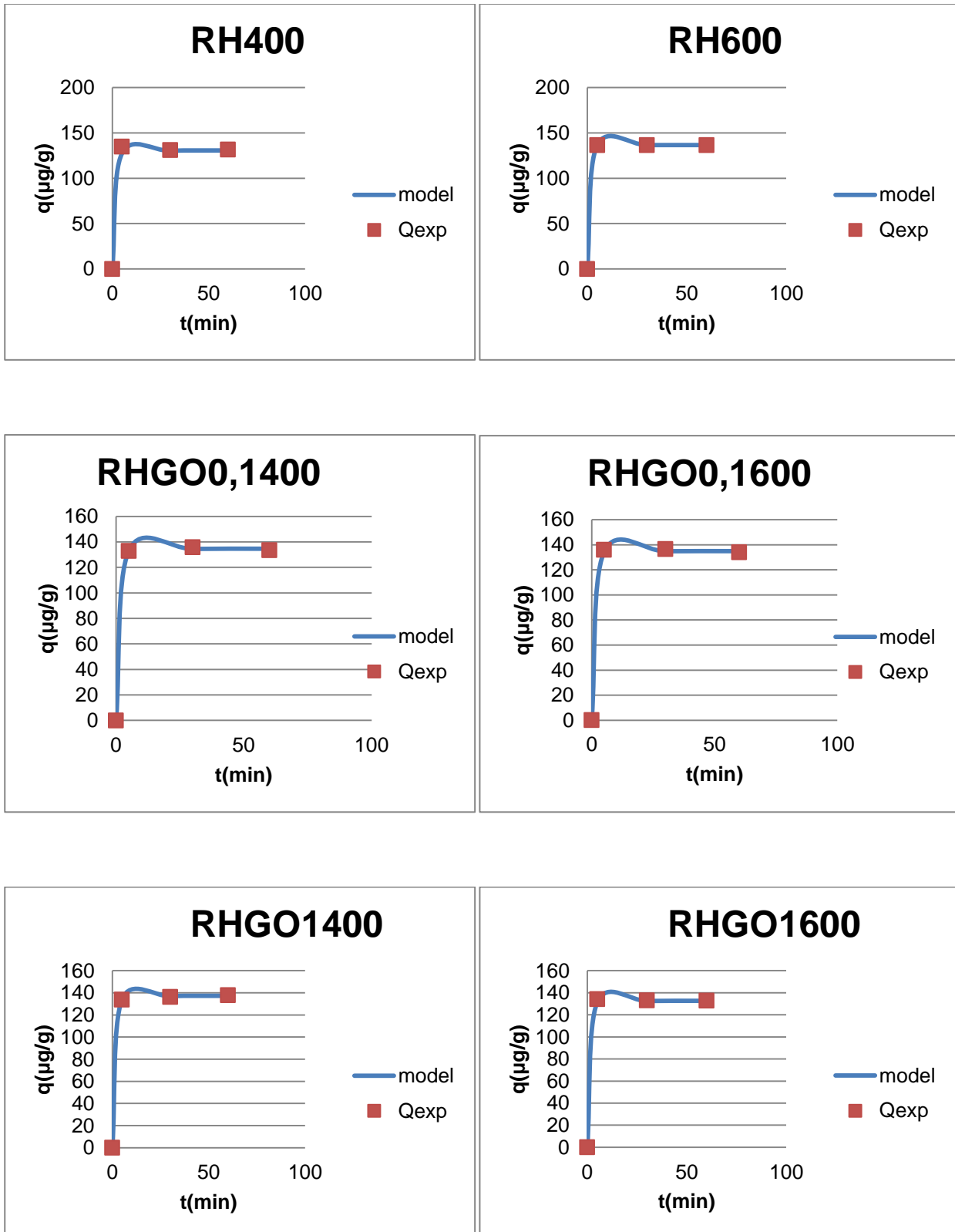
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού του μοντέλου 1^{ης} ψευδο-κινητικής για Μόλυβδο



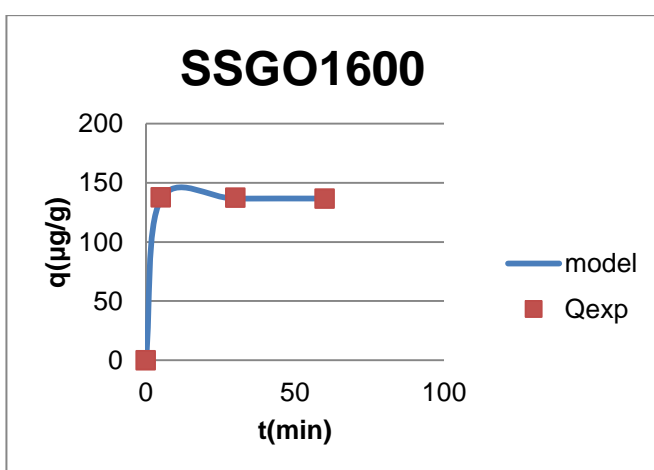
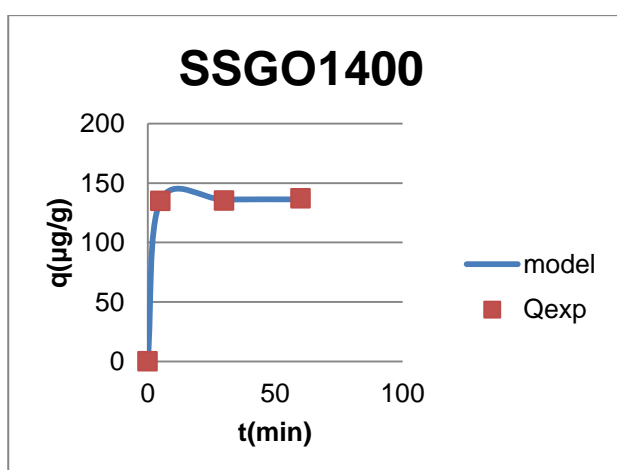
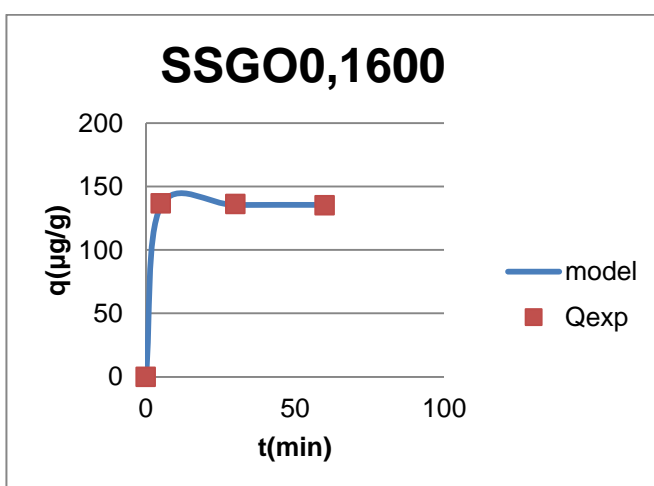
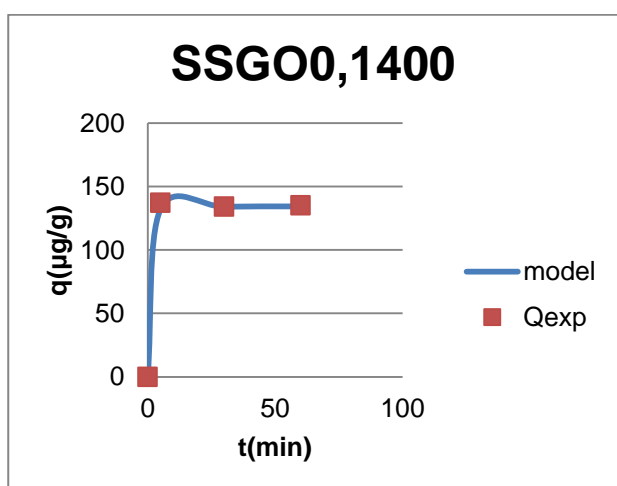
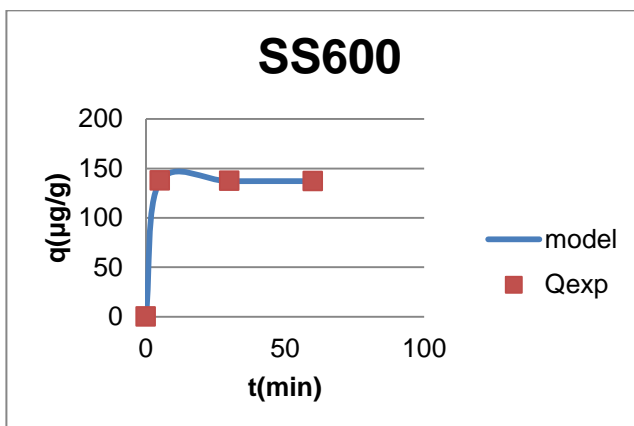
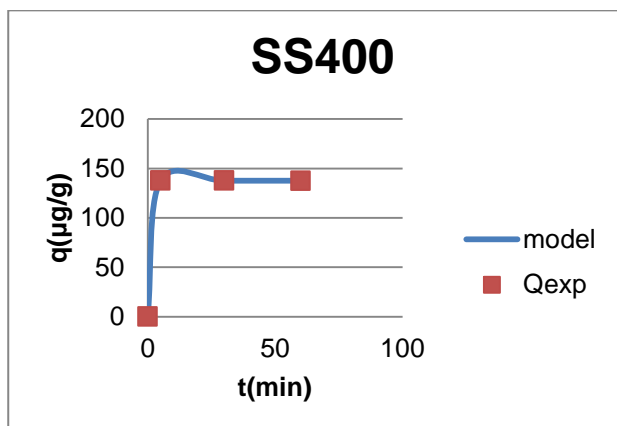
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης του μοντέλου 1^{ης} ψευδό-κινητικής για Μόλυβδο



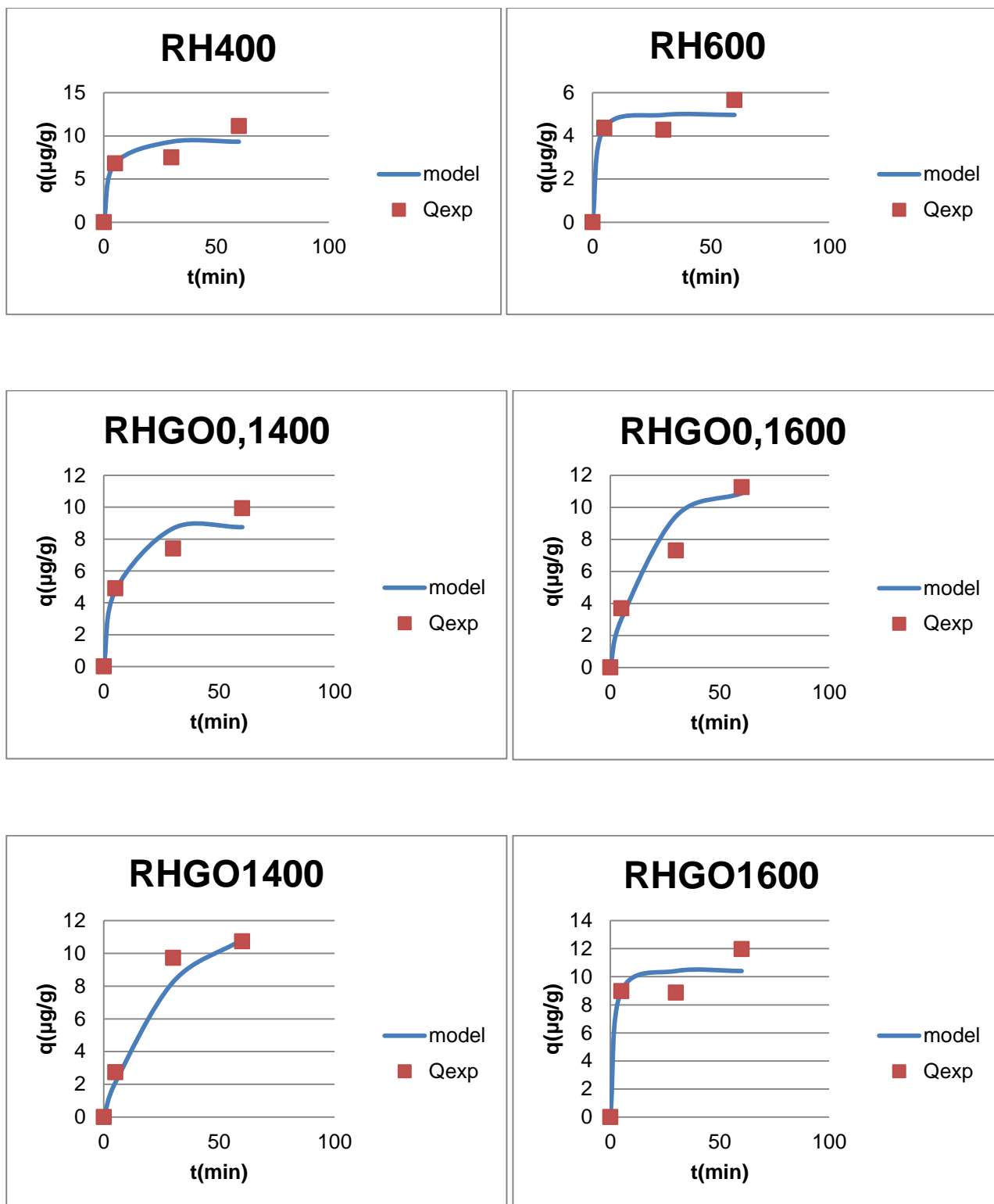
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού του μοντέλου 2^{ης} ψευδο-κινητικής για Μόλυβδο



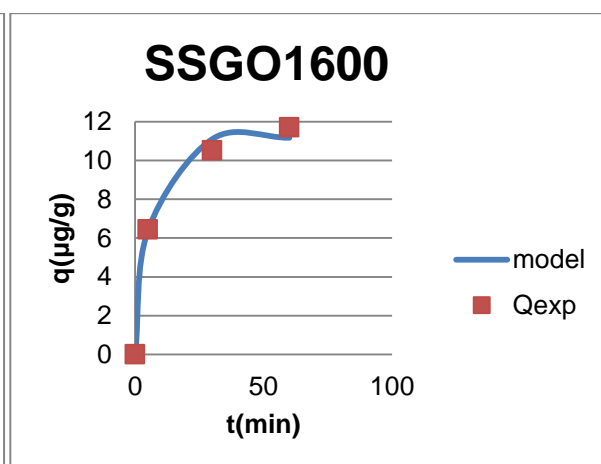
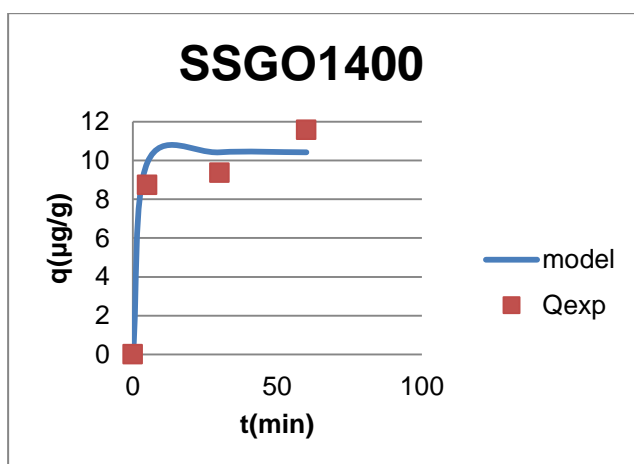
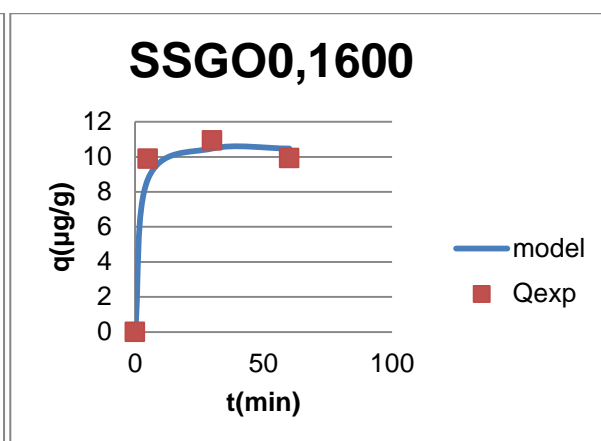
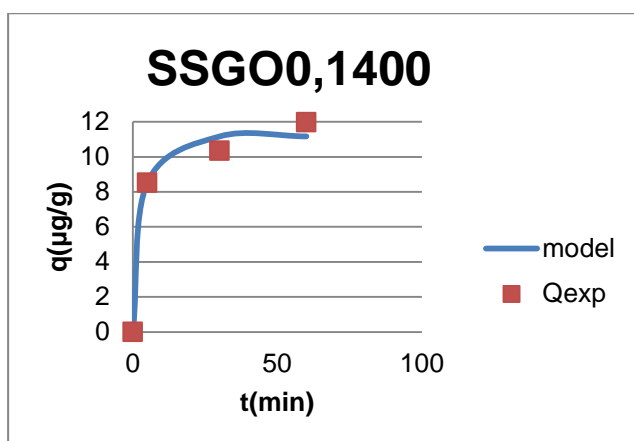
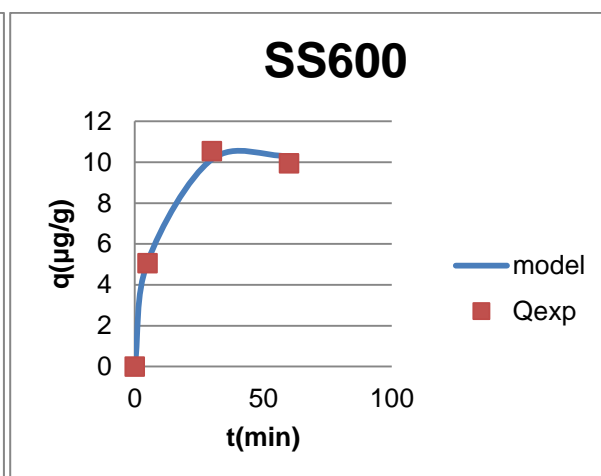
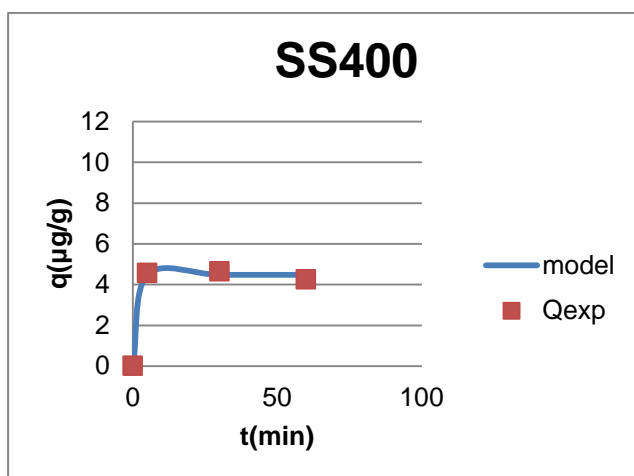
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης του μοντέλου 2^{ης} ψευδό-κινητικής για Μόλυβδο



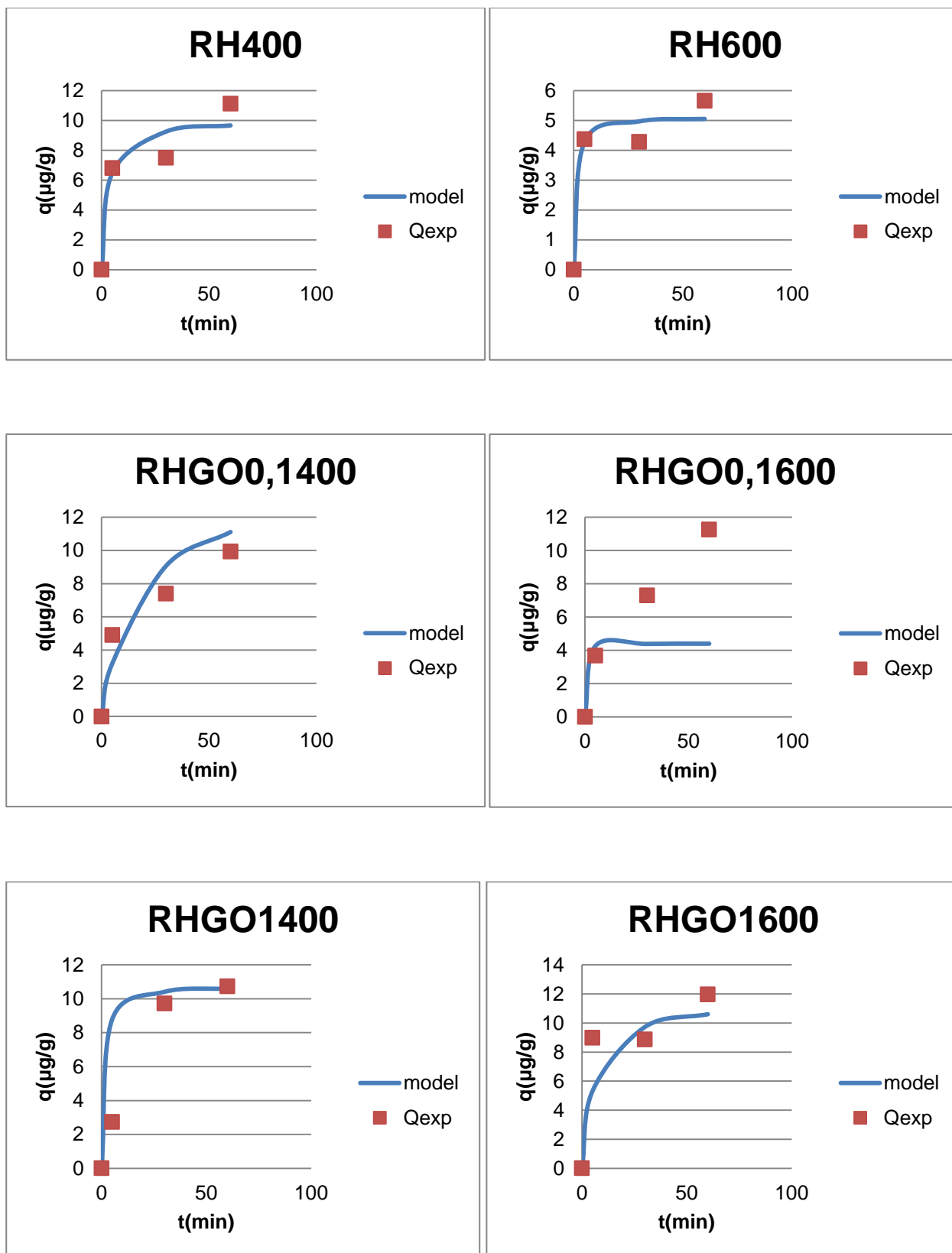
Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού του μοντέλου 1^{ης} ψευδό-κινητικής για Αρσενικό



Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης του μοντέλου 1^{ης} ψευδό-κινητικής για Αρσενικό



Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα ρυζιού του μοντέλου 2^{ης} ψευδό-κινητικής για Αρσενικό



Διαγράμματα για τα βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης του μοντέλου 2^{ης} ψευδό-κινητικής για Αρσενικό

