



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική εργασία

Απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα
μέσω προσρόφησης σε τροποποιημένα και ενεργοποιημένα
με ατμό εξανθρακώματα αγροτικών υπολειμμάτων

Εξεταστική Επιτροπή

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (Επιβλέπουσα)

Επίκουρη Καθ. Πεντάρη Δέσποινα

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός (ΕΔΙΠ)

Κωνσταντίνος Στεργίου

Χανιά, 2023

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα, μέσω τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενων από αγροτικά υπολείμματα, και πιο συγκεκριμένα κελύφη αμυγδάλου. Τα βιοεξανθρακώματα υποβλήθηκαν σε πυρόλυση σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 700 °C έως 750 °C, απουσία οξυγόνου, και στη συνέχεια ενεργοποιήθηκαν με ατμό. Αρχικά, παρασκευάστηκε μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα μόνο από την βιομάζα. Εν συνεχεία, παρασκευάστηκε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, το οποίο εμποτίστηκε με $MgCl_2$ και τέλος, παρασκευάστηκαν έξι τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, εκ των οποίων τα δύο προήλθαν από μίξη βιομάζας-μπεντονίτη σε αναλογία 3:1 και 1:1, και τα άλλα τέσσερα από μίξη βιομάζας-δολομίτη σε αναλογία 19:1, 9:1, 3:1 και 1:1. Για την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα φωσφορικών ιόντων συγκεντρώσεων: 10, 50, 100, 200, 300 και 400 ppm και αφού ρυθμίστηκε το pH, έγινε ανάμιξη των διαλυμάτων με κάθε προσροφητή σε συγκέντρωση 4 g/L. Η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητας PO_4^{3-} από τα βιοεξανθρακώματα πραγματοποιήθηκε με χρήση χρωματόμετρου (Smart 3 Colorimeter). Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων προσαρμόστηκαν στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich, με το μοντέλο Langmuir να είναι το επικρατέστερο στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, ενώ από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), προσδιορίστηκαν οι πιθανοί μηχανισμοί δέσμευσης των φωσφορικών ιόντων. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, το μη τροποποιημένο δείγμα παρουσίασε τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα 27.5 mg/g, ενώ το τροποποιημένο δείγμα με $MgCl_2$ κατέγραψε σχεδόν διπλάσια προσροφητική ικανότητα, 58.8 mg/g. Το τροποποιημένο δείγμα με μπεντονίτη 50% ανέδειξε προσροφητική ικανότητα 41 mg/g, ενώ η μεγαλύτερη σημειώθηκε από το τροποποιημένο δείγμα με δολομίτη 10% στα 73 mg/g, σημειώνοντας σε αρκετές περιπτώσεις ποσοστό προσρόφησης φωσφορικών ιόντων 100% από τα υδατικά διαλύματα.

Ευχαριστίες

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια μου, κα. Βάμβουκα Δέσποινα για την δυνατότητα της συνεργασίας που μου προσέφερε, την καθοδήγηση, τις προτάσεις, τη βοήθεια και κυρίως για την κατανόηση που έδειξε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Στυλιανό Σφακιωτάκη και την επίκουρη καθηγήτρια Δέσποινα Πεντάρη για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και τις διορθώσεις στο τελικό κείμενο, αλλά και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Όλγα Παντελάκη για την βοήθεια που μας παρείχε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού , την κα. Ελένη Χαμηλάκη, του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, για την καθοδήγηση της και τέλος τον κ. Αντώνιο Στρατάκη που μας παρείχε τη τεχνογνωσία και βοήθεια του στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας.

Ξεχωριστά ευχαριστώ τους φίλους μου για τη συμπαράσταση τους, τις μοναδικές και νέες εμπειρίες που μου χάρισαν στο ταξίδι αυτό, μετατρέποντας το σε εμπειρία ζωής. Μα πάνω από όλα ευχαριστώ την οικογένεια μου, η οποία τη στήριξη και κατανόηση της όλα αυτά τα χρόνια μου έδωσε τη δυνατότητα της πραγματοποίησης του στόχου αυτού.

Περιεχόμενα

Περίληψη	ii
Ευχαριστίες	iii
Κεφάλαιο 1	1
Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 2	2
2.1. Αγροτική Βιομάζα	2
2.1.1. Είδη, αφθονία και διαθεσιμότητα	2
2.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες	5
2.1.3 Χρήσεις	7
2.2. Βιοεξανθρακώματα από Αγροτική βιομάζα	9
2.2.1. Πυρόλυση και ενεργοποίηση	9
2.2.2. Ιδιότητες και χρήσεις	11
2.3. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για απορρόπηση υδάτων και εδάφους	16
2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους.	17
2.3.2. Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα	19
Κεφάλαιο 3	22
3.1. Επεξεργασία και Αναλύσεις Αρχικού Δείγματος	22
3.1.1. Άλεση	22
3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	22
3.1.3 Ανάλυση φυσικής δομής	24
3.2. Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	26
3.3. Μέθοδοι παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων	28
3.3.1. Πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό	28
3.3.2. Τροποποίηση με $MgCl_2 + H_2O$ – ενεργοποίηση	28
3.3.3. Τροποποίηση με μπεντονίτη – ενεργοποίηση	29
3.3.4. Τροποποίηση με δολομίτη – ενεργοποίηση	29
3.4. Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων – Πειραματική διαδικασία	29
3.4.1. Κινητική προσρόφησης	29
3.4.2. Πειράματα ισορροπίας	30
Κεφάλαιο 4	32
4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος	32
4.2 Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης/Ενεργοποίησης με Ατμό	32
4.3 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων	34

4.4 Προσρόφηση PO_4^{3-} από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα	35
4.4.1. Δείγμα ενεργοποιημένο με ατμό	35
4.4.2. Δείγμα τροποποιημένο με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και ενεργοποιημένο με ατμό.	39
4.4.3. Δείγμα τροποποιημένο με Μπεντονίτη και ενεργοποιημένο με ατμό.	42
4.4.4. Δείγμα τροποποιημένο με Δολομίτη και ενεργοποιημένο με ατμό.	46
Κεφάλαιο 5	50
Συμπεράσματα	50
Βιβλιογραφία	51
Παράρτημα	61

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Παρά το γεγονός ότι ο φώσφορος (P) είναι ζωτικής σημασίας για τη θρέψη των φυτών και συνεπώς για την επισιτιστική ασφάλεια, η περίσσεια φώσφορου ευθύνεται κυρίως για το φαινόμενο του ευτροφισμού, βλάπτοντας το έδαφος και τα υδάτινα οικοσυστήματα. Πρόσφατα, η εφαρμογή τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων για την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα, καθώς αυτά έχουν αποδειχθεί πολύ υποσχόμενα υλικά λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Τα εξανθρακώματα παράγονται μέσω πυρόλυσης οργανικών υλικών, όπως αγροτικά υπολείμματα, σε υψηλές θερμοκρασίες και απουσία οξυγόνου. Αυτή η βιώσιμη προσέγγιση όχι μόνο παρέχει ένα μέσο για τη διαχείριση των αγροτικών υπολειμμάτων, αλλά δημιουργεί επίσης έναν πολύτιμο παράγοντα για περιβαλλοντικές εφαρμογές, ενώ το κόστος παραγωγής τους είναι συγκριτικά μικρότερο από άλλα προσροφητικά μέσα.

Ωστόσο, για την βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας, το εξανθράκωμα μπορεί να τροποποιηθεί ή να ενισχυθεί περαιτέρω μέσω μεθόδων, όπως η χημική ενεργοποίηση, ή ο εμποτισμός με ορισμένα πρόσθετα. Οι τροποποιήσεις αυτές βελτιώνουν σημαντικά την επιφανειακή σύσταση, το πορώδες και την αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος, ενισχύοντας την καταλληλότητά του για στοχευμένη απομάκρυνση ρύπων.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα, μέσω τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων προερχόμενων από αγροτικά υπολείμματα, και πιο συγκεκριμένα κελύφη αμυγδάλου. Τα βιοεξανθρακώματα υποβλήθηκαν σε πυρόλυση σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 700 έως 750 °C, απουσία οξυγόνου, και στη συνέχεια γινόταν ενεργοποίηση με ατμό.

Το πειραματικό κομμάτι χωρίστηκε σε δύο μέρη, στην παρασκευή των βιοεξανθρακωμάτων και στα πειράματα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων. Αρχικά, παρασκευάστηκε μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα μόνο από την βιομάζα. Στο δείγμα αυτό πραγματοποιήθηκε το πείραμα της κινητικής της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων για τον προσδιορισμό του χρόνου ισορροπίας. Εν συνεχεία, παρασκευάστηκε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, το οποίο εμποτίστηκε με $MgCl_2$ και τέλος, παρασκευάστηκαν έξι τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα, εκ των οποίων τα δύο προήλθαν από μίξη βιομάζας – μπεντονίτη σε αναλογία 3:1 και 1:1, και τα άλλα τέσσερα από μίξη βιομάζας δολομίτη σε αναλογία 19:1, 9:1, 3:1 και 1:1. Για την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα φωσφορικών ιόντων συγκεντρώσεων: 10, 50, 100, 200, 300 και 400 ppm και αφού ρυθμίστηκε το pH, έγινε ανάμιξη των διαλυμάτων με κάθε προσροφητή σε συγκέντρωση 4 g/L. Τα δείγματα μετά την ανάδευση διηθούνταν, λαμβάνονταν η νέα μέτρηση του pH και τέλος προσδιορίζονταν το ποσοστό που προσροφήθηκε από το βιοεξανθράκωμα, με τη χρήση Χρωματομέτρου. Τέλος, τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων προσαρμόστηκαν στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich, για τον προσδιορισμό του μοντέλου που ερμήνευσε καλύτερα τη ρόφηση, ενώ από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) προσδιορίστηκαν οι πιθανοί μηχανισμοί δέσμευσης των φωσφορικών ιόντων.

Κεφάλαιο 2

2.1. Αγροτική Βιομάζα

2.1.1. Είδη, αφθονία και διαθεσιμότητα

Ως βιομάζα ορίζεται το οργανικό και βιοαποδομήσιμο κλάσμα που προέρχεται από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Περιέχεται σε προϊόντα και γεωργικά υπολείμματα, υπολείμματα από τη δασοκομία και συναφείς βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και των υδατοκαλλιεργειών, καθώς και στα βιοαποδομήσιμα κλάσματα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων [1].

Οι τύποι βιομάζας διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις υπολειμματικές μορφές και τις ενεργειακές καλλιέργειες.

Ενεργειακές καλλιέργειες

- a. Γεωργικές ετήσιες: Ελαιοκράμβη (*Brassica napus* L and *brassica carinata* L. Braun), Ηλίανθος (*Helianthus annuus* L.), Γλυκό και κυτταρινούχο σόργο (*Sorghum bicolor* L. Moench), Σιτάρι-Κριθάρι (*Triticum aestivum* L and *Hordeum sativum/Vulgare* L), Ζαχαρότευτλα, Αραβόσιτος (*Zea mays* L), Κενάφ (*Hibiscus cannabinus* L).
- b. Γεωργικές Πολυετείς: Καλάμι (*Arundo Donax* L), Μίσχανθος (*Miscanthus x giganteus* GREEF et DEU), Αγριοαγκινάρα (*Cynara cardunculus* L), Switchgrass (*Panicum Virgatum* L).
- c. Δασικές ενεργειακές καλλιέργειες: Ευκάλυπτος (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. and *E. globules* Labill.), Ψευδακακία (*Robinia pseudoacacia* L).

Υπολειμματικές μορφές βιομάζας

Παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει, τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, απόβλητα βιομηχανιών και δημοτικά απόβλητα.

- a. *Αγροτικά υπολείμματα*: Χωρίζονται στις εξής κατηγορίες. (α) υπολείμματα τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, όπως φύλλα, στελέχη, καρποί κ.α. Υπολείμματα ετήσιων καλλιεργειών, όπως χειμερινά δημητριακά, ρύζι, αραβόσιτος, βαμβάκι, καπνός και ζαχαρότευτλα. (β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών, όπως κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ. (γ) υπολείμματα ζωικής προέλευσης, τα οποία περιλαμβάνουν κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία.
- b. *Δασικά υπολείμματα*: Υπολείμματα υλοτομίας, υπό τη μορφή φλοιών, κορυφών δένδρων, κλαδιών, φύλλων και βελονών κωνοφόρων, υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δένδρων και υλικό προερχόμενο από απομάκρυνση υπό-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές.
- c. *Βιομηχανικά απόβλητα*: Βασικότερα αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα υπό μορφή φλοιών, κελυφών, πυρήνων. Μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων ξύλου από μονάδες παραγωγής χάρτου, τριονιστήρια και μονάδες κατασκευής επίπλων. Τέλος, απόβλητο ξύλο από αστικές κατασκευαστικές εργασίες, κατεδαφίσεις, καθώς και από συσκευασίες ξύλου.

d. **Δημοτικά απόβλητα:** Τα δημοτικά στερεά απόβλητα, και πιο συγκεκριμένα, το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, το ξύλο, απορρίμματα από κήπους και τα υπολείμματα τροφών. Τα βίο-στερεά, δηλαδή απόβλητα ύδατα από οικιακές πηγές, τη βιομηχανία, τη διήθηση των επίγειων υδάτων και την απορροή των υδάτων των καταιγίδων.

Στον παγκόσμιο χάρτη η διαθεσιμότητα της αγροτικής βιομάζας ποικίλει ανά τις διάφορες ηπείρους. Αναμφίβολα, στην πρώτη θέση σε παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων βρίσκεται η Ασία. Σύμφωνα με έκθεση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας [7], η συνολική παραγωγή γεωργικών αποβλήτων στην Ασία υπερβαίνει τους 2 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως. Αυτό περιλαμβάνει υπολείμματα από τη συγκομιδή των καλλιεργειών, την επεξεργασία και την κτηνοτροφία. Κάθε χρόνο, εκτιμάται ότι στην Ευρώπη παράγονται 956 εκατομμύρια τόνοι γεωργικής βιομάζας. Το 54% είναι πρωτογενή προϊόντα, όπως δημητριακά, φρούτα, ρίζες, ενώ το υπόλοιπο 46% είναι υπολείμματα, όπως φύλλα και στελέχη. Τα δημητριακά είναι η καλλιέργεια που συμβάλλει περισσότερο τόσο στην οικονομική παραγωγή όσο και στην παραγωγή υπολειμμάτων στην Ε.Ε., με μερίδιο 50% και 74% αντίστοιχα [4]. Χώρες όπως η Γερμανία, η Δανία και η Σουηδία τοποθετούνται σε ηγετικές θέσεις τόσο στην παραγωγή, όσο και στην αξιοποίηση της βιομάζας. Στις ΗΠΑ, η διαθεσιμότητα γεωργικής βιομάζας είναι επίσης σημαντική. Έρευνα που διεξήχθη από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ [2] αποκάλυψε ότι η συνολική παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων στις ΗΠΑ υπερβαίνει τα 500 εκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως, με τους μεγαλύτερους συνεισφέροντες να είναι οι καλλιέργειες καλαμποκιού, σιταριού και σόγιας.

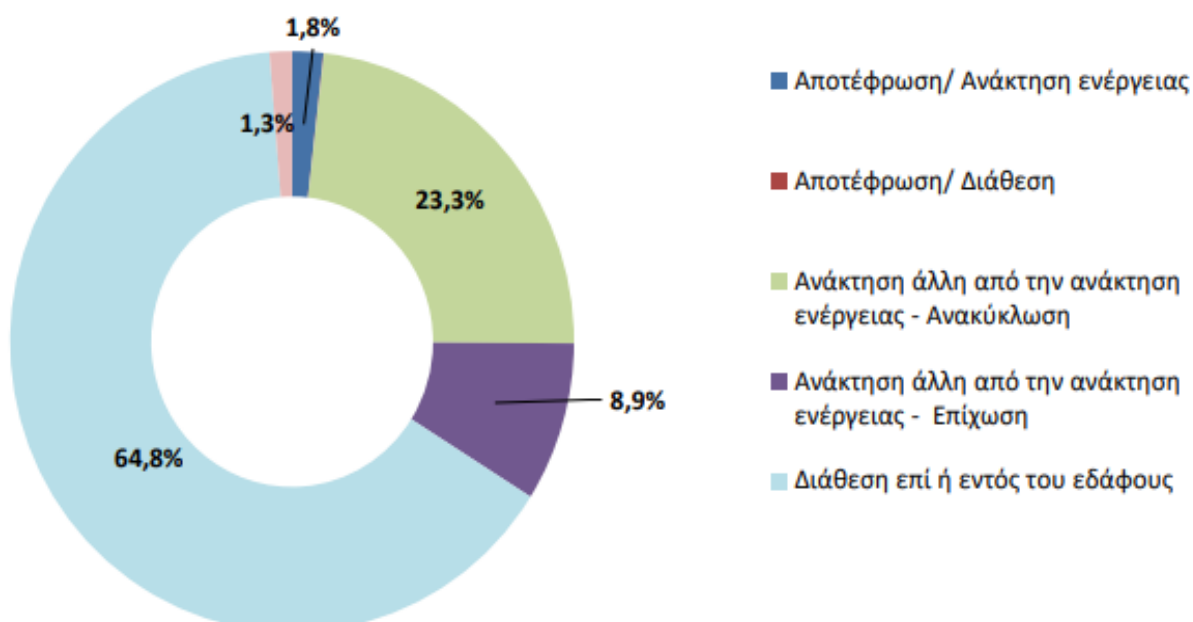


Εικόνα 2.1: Ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων βάση της ετήσιας παραγωγής [5].

Η καλλιεργούμενη γεωργική γη στην Ελλάδα ανέρχεται κατά μέσο όρο στα 32 εκατομμύρια στρέμματα, παράγοντας ετησίως περίπου 2,3 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων από καλλιέργειες και 1,9 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων ζωικής προελεύσεως. Αναλυτικά τα ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων ανά είδος απεικονίζονται στην Εικόνα 2.1. Οι περιοχές στις οποίες παράγονται οι κύριες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων είναι η Θεσσαλία, η ανατολική Θεσσαλονίκη, η Πελοπόννησος και η Κρήτη. Ο γεωργικός τομέας της Ελλάδας χαρακτηρίζεται από μικρές, διασκορπισμένες αγροτικές

μονάδες και έλλειψη σύγχρονων πρακτικών διαχείρισης αποβλήτων. Τα υπολείμματα είναι συνήθως ογκώδη, μη βρώσιμα και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα περιλαμβάνουν υποπροϊόντα με διαφορετικές συνθέσεις, βασιζόμενες στα προϊόντα που λαμβάνονται κατά τις διεργασίες παρασκευής τους. Αυτά τα απόβλητα έχουν θρεπτική αξία σε ποικίλες συγκεντρώσεις επιτρέποντας τη χρήση σε διάφορες βιώσιμες προσεγγίσεις. Είναι γνωστό ότι τα εν λόγω υπολείμματα είναι κυρίως ακατέργαστα ή δεν χρησιμοποιούνται επαρκώς και ως εκ τούτου, διατίθενται κυρίως με απόρριψη, απρογραμματίστη επιχωμάτωση, καύση κ.λπ. [12]. Αυτά τα ακατέργαστα απόβλητα αποτελούν σοβαρή απειλή για το περιβάλλον, αυξάνοντας τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, όπως το CO₂, το CH₄ και άλλα. Ανασταλτικό παράγοντα αποτελεί επίσης το χρονικό περιθώριο χρησιμοποίησης των αγροτικών υπολειμμάτων, το οποίο περιορίζεται σε ένα στενό χρονικό διάστημα μετά τη παραγωγή τους. Τέλος, το πρόβλημα της αποθήκευσης τους, η οποία αποτελεί μεγάλες εγκαταστάσεις είναι ένα ακόμα γεγονός που δημιουργεί προκλήσεις για την αποτελεσματική αξιοποίηση των γεωργικών αποβλήτων [3]. Τα δασικά απόβλητα κάθε χρόνο ανέρχονται σε περίπου 1 εκατομμύριο κυβικά μέτρα δασικών υπολειμμάτων. Τα δασικά υπολείμματα αποτελούν πρωτογενή πηγή ενέργειας σε αγροτικές περιοχές της Ελλάδας και συμβάλουν στη παραγωγή ενέργειας, κυρίως με την καύση ξύλου. Ο ελληνικός δασικός τομέας αντιμετωπίζει περιορισμούς στη συλλογή και μεταφορά των αποβλήτων λόγω της δύσκολης τοπογραφίας της χώρας, που περιλαμβάνει πολλά νησιά και δύσβατη περιοχή [6].

Στην Ελλάδα εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη γνώσης και πληροφόρησης, όχι μόνο από τους αγρότες, αλλά από τις βιομηχανίες και το ευρύ κοινό σχετικά με τις χρήσεις, τα πλεονεκτήματα και τις δυνατότητες ενεργειακής αξιοποίησης των αποβλήτων βιομάζας. Για παράδειγμα, η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται ως μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων και δεν συνοδεύεται από παραγωγή βιοαερίου και ενέργειας, ενώ οι κύριες ανάγκες της χώρας εξαρτώνται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα [5]. Η ανάγκη για εκσυγχρονισμό παρατηρείται στην Εικόνα 2.2, όπου διακρίνεται πως το μεγαλύτερο ποσοστό των στερεών αποβλήτων καταλήγει αναξιοποίητο εντός του εδάφους.



Εικόνα 2.2: Ποσοστιαία διάρθρωση διαχείρισης αποβλήτων ανά κατηγορία [126].

2.1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η αγροτική βιομάζα, ως ζωτικός ανανεώσιμος πόρος, διαθέτει τεράστιες δυνατότητες για βιώσιμη παραγωγή ενέργειας και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της γεωργικής βιομάζας παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των πιθανών χρήσεων της και των διαδικασιών με τις οποίες μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμα προϊόντα, όπως το βιοεξανθράκωμα. Έτσι, καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική η κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων για την αποτελεσματική αξιοποίηση της για διάφορες εφαρμογές.

Μια από τις πρωταρχικές φυσικές ιδιότητες της βιομάζας είναι η μορφολογία της, η οποία περιλαμβάνει το μέγεθος, το σχήμα και την επιφάνεια. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την επεξεργασία, το χειρισμό και τη μετατροπή της βιομάζας σε διάφορα προϊόντα [8]. Για παράδειγμα, τα μικρότερα μεγέθη σωματιδίων μπορούν να διευκολύνουν ταχύτερες και αποτελεσματικότερες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια θερμικών διεργασιών μετατροπής, όπως η πυρόλυση ή η αεριοποίηση.

Μια άλλη βασική φυσική ιδιότητα της γεωργικής βιομάζας είναι η χύδην πυκνότητά της, η οποία αναφέρεται στη μάζα του υλικού ανά μονάδα όγκου και αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη μεταφορά, την αποθήκευση και το χειρισμό των πρώτων υλών βιομάζας [9]. Χαμηλότερες πυκνότητες όγκου μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλότερο κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης, ενώ υψηλότερες πυκνότητες όγκου μπορούν να βελτιώσουν την ενεργειακή απόδοση των διεργασιών μετατροπής [10].

Η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι μια άλλη κρίσιμη φυσική ιδιότητα της γεωργικής βιομάζας, καθώς επηρεάζει σημαντικά το ενεργειακό περιεχόμενο και την ποιότητα της βιομάζας. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο κόστος μεταφοράς και μειωμένη ενεργειακή απόδοση κατά τις διεργασίες μετατροπής, καθώς ένα μέρος της ενέργειας καταναλώνεται για την εξάτμιση της υγρασίας [11]. Ως εκ τούτου, οι πρώτες ύλες βιομάζας συχνά ξηραίνονται για να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε υγρασία πριν από την επεξεργασία. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται το εύρος των ποσοστών που συναντώνται στα διαφορετικά είδη βιομάζας.

Πίνακας 2.1: Ποσοστό υγρασίας ανά είδος βιομάζας [12].

Πηγή βιομάζας	Υγρασία (%)	Αναφορά
Άχυρο σίτου	7-15	Nizami et al., 2017
Άχυρο ρυζιού	10-20	Kumar et al., 2016
Υπολείμματα καλαμποκιού	10-25	Zhang et al., 2020
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	40-50	Gnansounou et al., 2019
Μίσχανθος	15-25	Hastings et al., 2021
Τεμάχια ευκάλυπτου	35-45	Silva et al., 2016
Ροκανίδια πεύκου	30-40	Yates et al., 2018
Κλαδοδέματα ελιάς	15-25	Fernández-López et al., 2017
Κέλυφος αμυγδάλου	6-12	Mir-Bel et al., 2021
Κέλυφος φιστικιών	6-10	Xu et al., 2017

Η αγροτική βιομάζα αποτελείται από ένα πολύπλοκο μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών, τα οποία καθορίζουν τις χημικές της ιδιότητες. Τα πρωταρχικά οργανικά συστατικά της ξυλώδους

βιομάζας είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, συλλογικά γνωστά ως λιγνοκυτταρινούχα υλικά και η αναλογία των συστατικών αυτών, ανά είδος βιομάζας, παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2.

Η **κυτταρίνη**, το πιο άφθονο οργανικό συστατικό της βιομάζας, παρέχει μηχανική αντοχή και αντίσταση στη χημική αποικοδόμηση. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, οι μακριές αλυσίδες των μορίων κυτταρίνης υφίστανται αποπολυμερισμό και αφυδάτωση, διασπώνται σε μικρότερες, πτητικές ενώσεις. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αυτά τα πτητικά προϊόντα μπορούν να υποστούν περαιτέρω αποσύνθεση, παράγοντας μια ποικιλία άλλων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων αερίων (CO , CO_2 και CH_4), βιοέλαιο και στερεό άνθρακα [13] [14].

Η **ημικυτταρίνη** από την άλλη πλευρά, είναι μια ετερογενής ομάδα πολυσακχαριτών που αποτελείται από διαφορετικά μονομερή σάκχαρα, όπως ξυλόζη, μαννόζη, γαλακτόζη και αραβινόζη. Η ημικυτταρίνη είναι πιο δραστική από την κυτταρίνη λόγω της διακλαδισμένης δομής της και του χαμηλότερου βαθμού πολυμερισμού της. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, αποσυντίθεται γρήγορα, σχηματίζοντας πτητικές ενώσεις οι οποίες μπορούν να υποστούν περαιτέρω θερμική αποσύνθεση, παράγοντας αέρια, βιοέλαιο και εξανθράκωμα [15] [16].

Η **λιγνίνη** είναι ένα πολύπλοκο, άμορφο και πολύ διακλαδισμένο πολυμερές που αποτελείται από μονάδες φαινυλοπροπανίου, με αποτέλεσμα να της δίνει υψηλότερη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, οι μονάδες φαινυλοπροπανίου στη λιγνίνη διασπώνται και το πολυμερές υφίσταται αποπολυμερισμό, αποδίδοντας διάφορα πτητικά προϊόντα, όπως φαινόλες, γουαϊακόλες και συρινγκόλες. Η λιγνίνη συμβάλλει σημαντικά στον σχηματισμό εξανθρακώματος κατά την πυρόλυση λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε άνθρακα και της ανθεκτικής φύσης της [17] [18].

Πίνακας 2.2: Λιγνοκυτταρινική σύσταση ανά είδος βιομάζας [17].

Πηγή βιομάζας	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη (%)	Αναφορά
Ευκάλυπτος	45	19.8	24.5	Gominho et al., 2018
Μίσχανθος	37.8	24	21	Kostidou et al., 2015
Υπολείμματα καλαμποκιού	33.6	24.9	17.8	Sun et al., 2015
Άχυρο σίτου	32.4	27.9	15.3	Huang et al., 2016
Μπαγάσα ζαχαροκάλαμου	38.9	23.3	20.3	Silveira et al., 2015
Άχυρο ρυζιού	31.4	23.1	12.5	Kumar et al., 2017
Κέλυφος αμυγδάλου	36.7	29.8	20.2	Miranda et al., 2015
Κέλυφος φυστικιού	34.9	29.2	21.9	Kumar et al., 2018

Εκτός από τα λιγνοκυτταρινούχα συστατικά, η αγροτική βιομάζα περιέχει και άλλα οργανικά συστατικά, όπως πρωτεΐνες, λιπίδια και διαλυτά σάκχαρα, καθώς και ανόργανα στοιχεία, συμπεριλαμβανομένης της τέφρας, η οποία είναι το υπόλειμμα που παραμένει μετά την καύση της βιομάζας [19]. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα ποικίλλει ανάλογα με το είδος του φυτού, τις συνθήκες ανάπτυξης και το τμήμα του φυτού που χρησιμοποιείται ως βιομάζα. Τα συστατικά της τέφρας, όπως το διοξείδιο του πυριτίου, τα αλκαλικά και τα αλκαλικά μέταλλα γης, μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά της βιομάζας κατά τις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής και μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα, όπως σκωρίαση, ρύπανση και διάβρωση στα συστήματα καύσης [20].

Απαραίτητη είναι η γνώση της στοιχειακής σύνθεσης της βιομάζας, καθώς επηρεάζει άμεσα διεργασίες, όπως τη πυρόλυση, την αεριοποίηση, την καύση, αλλά και την ποιότητα των τελικών προϊόντων, όπως τα βιοκαύσιμα, τα βιοεξανθρακώματα και το αέριο σύνθεσης [19]. Τα κύρια στοιχεία που απαντώνται στην αγροτική βιομάζα είναι ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο (O), το άζωτο (N) και το θείο (S), μαζί με ίχνη άλλων στοιχείων.

Ο άνθρακας είναι το κύριο στοιχείο που ευθύνεται για το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας, καθώς αποτελεί τη βάση των οργανικών μορίων της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης [21]. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι συνήθως της τάξης του 40-50% και όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα τόσο υψηλότερη και η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας [19]. Το υδρογόνο και το οξυγόνο, με 3-5% και 35-45% αντίστοιχα, είναι επίσης απαραίτητα στοιχεία, τα οποία βρίσκονται κυρίως στις υδροξυλομάδες της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης [14]. Η παρουσία τους επηρεάζει την αντιδραστικότητα της βιομάζας και τον σχηματισμό νερού κατά την καύση και την πυρόλυση [19].

Το άζωτο και το θείο είναι παρόντα στη βιομάζα σε μικρότερες ποσότητες, αλλά η παρουσία τους είναι καίρια, διότι μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων εκπομπών κατά τις διεργασίες μετατροπής της βιομάζας, όπως NO_x και SO_x [14]. Η περιεκτικότητα σε άζωτο στη βιομάζα είναι συνήθως μεταξύ 0.2-2% και βρίσκεται κυρίως στις πρωτεΐνες, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο είναι συνήθως μικρότερη από 0.1% και συνδέεται με ενώσεις που περιέχουν θείο, όπως τα αμινοξέα και η λιγνίνη [12]. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο μπορεί να απαιτεί πρόσθετα στάδια επεξεργασίας ή τη χρήση ειδικών τεχνολογιών για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διεργασιών μετατροπής βιομάζας [19].

Άμεσα με τη στοιχειακή σύνθεση της βιομάζας συνδέεται η θερμογόνος δύναμη. Ο όρος θερμογόνος δύναμη αναφέρεται στην ποσότητα θερμότητας που παράγεται από την καύση μιας μονάδας μάζας μιας ουσίας, η οποία συνήθως εκφράζεται σε μονάδες όπως J/g ή BTU/lb [11]. Η θερμογόνος δύναμη είναι μια ουσιαστική παράμετρος κατά την αξιολόγηση του ενεργειακού δυναμικού των πρώτων υλών βιομάζας για εφαρμογές όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η θέρμανση και τα καύσιμα μεταφοράς.

Υπάρχουν δύο τύποι θερμογόνου δύναμης: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Α.Θ.Δ.) και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Κ.Θ.Δ.). Η κύρια διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τιμών είναι η επεξεργασία των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση. Η ανώτερη υπολογίζεται με την παραδοχή ότι οι υδρατμοί συμπυκνώνονται και απελευθερώνουν τη λανθάνουσα θερμότητά τους, ενώ η κατώτερη υποθέτει ότι οι υδρατμοί παραμένουν σε αέρια κατάσταση και δεν συμβάλλουν στην απελευθέρωση θερμότητας. Στην πράξη, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη χρησιμοποιείται συχνότερα για ενεργειακούς υπολογισμούς, καθώς αντιπροσωπεύει καλύτερα την πραγματική απόδοση ενέργειας στις περισσότερες συνθήκες καύσης [22].

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των διαφόρων πηγών βιομάζας ποικίλλει ανάλογα με τη χημική σύνθεση, την υγρασία και την περιεκτικότητα σε τέφρα της συγκεκριμένης πρώτης ύλης. Γενικά, η λιγνοκυτταρινική βιομάζα, όπως το ξύλο, το άχυρο και τα χόρτα, έχει ανώτερη θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται από 18 έως 22 MJ/kg, ενώ η μη λιγνοκυτταρινική, συμπεριλαμβανομένης της ζωικής κοπριάς και των αστικών στερεών αποβλήτων, τείνει να έχει χαμηλότερες τιμές, περίπου 10 έως 15 MJ/kg [12] [23]. Ορισμένες ενεργειακές καλλιέργειες, όπως ο μίσχανθος και το switchgrass, διαθέτουν υψηλότερες τιμές, περίπου 17 έως 19 MJ/kg, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε υγρασία και τέφρα και της υψηλής συγκέντρωσης κυτταρίνης και λιγνίνης [24].

2.1.3 Χρήσεις

Η βιομάζα έχει κερδίσει σημαντική προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω των δυνατοτήτων της ως ανανεώσιμη και βιώσιμη πηγή ενέργειας. Μπορεί να αξιοποιηθεί με διάφορους τρόπους, μεταξύ άλλων για θέρμανση, παραγωγή ενέργειας και ηλεκτρισμού, βελτίωση του εδάφους, παραγωγή βιοκαυσίμων, και άλλα.

Θέρμανση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Μία από τις κύριες εφαρμογές της βιομάζας είναι για σκοπούς θέρμανσης. Η βιομάζα μπορεί να καεί απευθείας ως καύσιμο σε παραδοσιακές σόμπες και σε σύγχρονους λέβητες για την παροχή θερμότητας σε οικιστικά, εμπορικά και βιομηχανικά κτίρια. Παραδείγματα βιομάζας που χρησιμοποιούνται για θέρμανση περιλαμβάνουν κορμούς ξύλου, ροκανίδια ξύλου και συσσωματώματα ξύλου (pellets), τα οποία μπορούν να προέρχονται από δασικά υπολείμματα ή ειδικές ενεργειακές καλλιέργειες. Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ενέργειας μέσω διαφόρων θερμοχημικών και βιοχημικών διεργασιών μετατροπής, όπως η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η αναερόβια χώνευση. Αυτές οι διεργασίες μετατρέπουν τη βιομάζα σε θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια ή σε συνδυασμό και των δύο, γνωστό ως συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας [25]. Η αεριοποίηση μετατρέπει τη βιομάζα σε καύσιμο αέριο σύνθεσης με θέρμανση σε περιβάλλον χαμηλού οξυγόνου. Το αέριο σύνθεσης μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για την παραγωγή πολύτιμων χημικών ουσιών. Ένα παράδειγμα αεριοποίησης είναι η μετατροπή φλοιών ρυζιού σε αέριο σύνθεσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μικρής κλίμακας αεριοποιητές [26]. Η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει τη διάσπαση της βιομάζας από μικροοργανισμούς σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, παράγοντας βιοαέριο (μείγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Βιοκαύσιμα

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε διάφορα βιοκαύσιμα, όπως βιοαιθανόλη, βιοντίζελ και βιοαέριο, μέσω ζύμωσης, μετεστεροποίησης και αναερόβιας χώνευσης, αντίστοιχα. Αυτά τα βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές λύσεις των ορυκτών καυσίμων στις μεταφορές και στις βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η βιοαιθανόλη, που παράγεται κυρίως από βιομάζα πλούσια σε ζάχαρη και άμυλο, μπορεί να αναμειχθεί με βενζίνη για την τροφοδοσία οχημάτων. Το βιοντίζελ, που προέρχεται από ελαιούχες καλλιέργειες και απόβλητα φυτικών ελαίων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του ντίζελ σε κινητήρες [30]. Τα βιώσιμα αεροπορικά καύσιμα (SAF), έχουν κερδίσει σημαντική προσοχή τα τελευταία χρόνια ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση στα συμβατικά καύσιμα αεριωθούμενων αεροσκαφών, με στόχο τη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα της αεροπορικής βιομηχανίας και της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Παράγονται από βιώσιμες πρώτες ύλες, όπως βιομάζα, χρησιμοποιημένα έλαια, αστικά απόβλητα/απορρίμματα, ή με δέσμευση CO₂ και παραγωγή ηλεκτρισμού από ανανεώσιμες πηγές, τα οποία εν συνεχεία αναμιγνύονται με συμβατικά ορυκτά αεροπορικά καύσιμα (Jet A/A-1 Fuel).

Βελτιωτικό εδάφους

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί για τη βελτίωση του εδάφους, ιδίως με τη μορφή βιοεξανθρακώματος. Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα υλικό πλούσιο σε άνθρακα που παράγεται μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας σε συνθήκες χαμηλού οξυγόνου. Μπορεί να βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους, να αυξήσει τη συγκράτηση νερού, να μειώσει την έκπλυση θρεπτικών στοιχείων και να ενισχύσει τη μικροβιακή δραστηριότητα, συμβάλλοντας στην αύξηση των αποδόσεων των καλλιεργειών και στη δέσμευση άνθρακα στο έδαφος [27].

Η χρήση της βιομάζας στην καθημερινή ζωή έχει θετικό αντίκτυπο, καθώς αντικαθιστά σε ένα βαθμό τα ορυκτά καύσιμα, υποστηρίζει τη βιώσιμη διαχείριση της γης, μειώνει τα απόβλητα μέσω μιας κυκλικής οικονομίας και ενισχύει τη δέσμευση του άνθρακα. Χρησιμεύει ως εναλλακτική πηγή ενέργειας που συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθώς απορροφά εκ νέου διοξείδιο του άνθρακα κατά την ανάπτυξη των φυτών. Η αξιοποίηση γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, καθώς και οργανικών αποβλήτων, για την παραγωγή βιομάζας προωθεί την αποδοτικότητα των πόρων και τη μείωση των αποβλήτων. Επιπλέον, η χρήση βιοεξανθρακωμάτων, μπορεί να ενισχύσει τη γονιμότητα του εδάφους και τη μακροπρόθεσμη αποθήκευση άνθρακα, συμβάλλοντας σε ένα πιο βιώσιμο μέλλον με χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [27].

2.2. Βιοεξανθρακώματα από Αγροτική βιομάζα

Ως βιοεξανθράκωμα καλείται το στερεό υλικό, πλούσιο σε άνθρακα, που λαμβάνεται είτε από τη βιοχημική είτε από τη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, σε περιβάλλον περιορισμένης παρουσίας ή απουσίας οξυγόνου. Η βιοχημική επεξεργασία περιλαμβάνει τη βιολογική αποσύνθεση της βιομάζας υπό ελεγχόμενες συνθήκες, όπως η αναερόβια χώνευση, η κομποστοποίηση και η ζύμωση [29]. Από την άλλη πλευρά, η θερμοχημική επεξεργασία περιλαμβάνει την πυρόλυση, την αεριοποίηση και την καύση. Τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από υπολειμματικές μορφές βιομάζας παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των δυνατοτήτων τους για την ανακύκλωση γεωργικών αποβλήτων, τη μείωση της ρύπανσης των υδάτων και τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους [28]. Οι θερμοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των βιοχημικών που τις κάνουν πιο δημοφιλείς. Για παράδειγμα, έχουν μεγαλύτερη παραγωγικότητα, κάνουν πλήρη χρήση της αρχικής βιομάζας, εφαρμόζονται για μία ευρεία γκάμα βιομαζών, είναι ανεξάρτητες των κλιματικών συνθηκών και παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας [62].

2.2.1. Πυρόλυση και ενεργοποίηση

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε περιβάλλον περιορισμένου οξυγόνου, που οδηγεί στο σχηματισμό βιοεξανθρακώματος, βιοελαίου και αερίου σύνθεσης [15]. Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3, η πυρόλυση χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, (α) την αργή πυρόλυση (slow pyrolysis), (β) την ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis) και (γ) την γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis). Η κάθε διεργασία διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής, τα οποία επηρεάζουν την κατανομή και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Η αργή πυρόλυση, που χαρακτηρίζεται από χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μεγάλους χρόνους παραμονής, παράγει γενικά μεγαλύτερα ποσοστά βιοεξανθρακώματος. Ακολουθεί η ενδιάμεση πυρόλυση, η οποία επίσης χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής, όμως με ταχύτερους ρυθμούς θέρμανσης, παράγοντας μεγαλύτερη ποσότητα βιοελαίου σε σύγκριση με την αργή. Η γρήγορη πυρόλυση, από την άλλη πλευρά, με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μικρούς χρόνους παραμονής, οδηγεί στη μεγαλύτερη παραγωγή βιοελαίου. Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι διαφορετικές μέθοδοι και συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βιοεξανθρακωμάτων συναρτήσει της πρώτης ύλης.

Πίνακας 2.3: Κατηγορίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων [127].

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν
-----------	-------------	------------------	--------

			Υγρό (Βιοέλαιο)	Στερεό (Βιοεξανθράκωμα)	Αέριο (Syngas)
Slow pyrolysis	~550 °C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%
Intermediate pyrolysis	400-600 °C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Fast pyrolysis	450-550 °C	μικρός (~1 s)	75%	12%	13%

Μετά την πυρόλυση, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να τροποποιηθεί περαιτέρω μέσω μεθόδων ενεργοποίησης, οι οποίες βελτιώνουν τις φυσικοχημικές του ιδιότητες και αυξάνουν την απόδοσή του σε διάφορες εφαρμογές [34]. Οι συνήθεις μέθοδοι ενεργοποίησης περιλαμβάνουν τη φυσική και τη χημική ενεργοποίηση. Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την έκθεση του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως άνω των 800 °C, παρουσία αερίου, όπως ο ατμός ή το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο οδηγεί στην ανάπτυξη πορώδους δομής και αυξημένης επιφάνειας [35]. Η χημική ενεργοποίηση, από την άλλη πλευρά, περιλαμβάνει τον εμποτισμό του βιοεξανθρακώματος με χημικές ουσίες όπως το φωσφορικό οξύ, το υδροξείδιο του καλίου, το χλωριούχο μαγνήσιο ή το χλωριούχο ψευδάργυρο πριν από τη πυρόλυση, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ακόμη υψηλότερες επιφάνειες και πορώδη [33].

Τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, οι συνθήκες επεξεργασίας, η εφαρμογή του τελικού προϊόντος, η δυνατότητα εφαρμογής σε ευρεία κλίμακα, η λειτουργική πολυπλοκότητα τις διαδικασίας για εμπορική χρήση, αλλά και όλα τα παραπάνω πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή του κατάλληλου μέσου για την διεργασία της πυρόλυσης [15]. Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για πυρόλυση βιομάζας σε ευρύτερη κλίμακα είναι οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες, ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, πυρόλυσης σε κενό, περιστρεφόμενου κώνου, αφαιρετικής πυρόλυσης κ.λπ. Στην παρούσα εργασία, για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων, χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, ο οποίος θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως απλός, αξιόπιστος και αποτελεσματικός για την πυρόλυση βιομάζας, καθώς δίνει τη δυνατότητα συνεχούς ελέγχου της διαδικασίας πυρόλυσης και επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό του βιοεξανθρακώματος από τα άλλα προϊόντα πυρόλυσης, όπως το βιοέλαιο και το αέριο σύνθεσης [31].

Τα τελευταία χρόνια, οι ανάγκες για ενεργειακά αποδοτικές και ταυτοχρόνως φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας υποσχόμενης διεργασίας, την λεγόμενη πυρόλυση με μικροκύματα (microwave pyrolysis) ή πυρόλυση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (microwave-assisted pyrolysis), η οποία αναφέρεται στη θέρμανση της βιομάζας με τη συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος [32]. Έχει αποδειχθεί σε αρκετές έρευνες ότι προσφέρει πληθώρα πλεονεκτημάτων όπως, η εξοικονόμηση χρόνου, η υψηλή απόδοση θέρμανσης και η υψηλή ποιότητα των προϊόντων, παρόλα αυτά είναι μια τεχνολογία που απαιτεί περαιτέρω έρευνα για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε ευρύτερη κλίμακα και να είναι ανταγωνιστική όσον αφορά το κόστος για εμπορική χρήση [36].

Πίνακας 2.4: Μέθοδοι παρασκευής βιοεξανθρακωμάτων από διάφορες πρώτες ύλες [32].

Πρώτη ύλη	Συνθήκη παραγωγής	Ποσοστό άνθρακα	Αναφορά
Switchgrass	Πυρόλυση, 425 °C, 1 min	67.75%	Essandoh et al. (2017)
Φλοιός σιταριού	Πυρόλυση, 500 °C, 20 min	50.5%	Kalderis et al. (2017)
Αραβόσιτος	Πυρόλυση, 1200 °C, 40 min	56.1%	Lydia et al. (2017)
Άχυρο	Αεριοποίηση, 700-750 °C	48.4%	Hansen et al. (2016)
Πριονίδι πεύκου	Πυρόλυση, 650 °C	86.82%	Reguyal et al. (2017)
Κέλυφος φοινικέλαιου	Πυρόλυση, 700 °C, 1-4 h	82.6-89.41%	Hamza et al. (2016)
Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου	Πυρόλυση, 700 °C, 1 h	73%	Melo et al. (2016)
Κοπριά χοίρων	Πυρόλυση, 400 °C, 1 h	44.13%	Kołodziejńska et al. (2016)
Κοπριά αγελάδων	Πυρόλυση, 400 °C, 1 h	60.2 %	Kołodziejńska et al. (2016)
Ιλύς λυμάτων	Πυρόλυση, 300-700 °C,	20.2-25.6%	Hossain et al. (2011)
Υπολείμματα σόγιας	Πυρόλυση, 300,700 °C, 3 h	68.81, 81.98%	Ahmad et al. (2012)
Ροκανίδια ξύλου	Πυρόλυση, 620 °C, 20 min	81.2 %	Chen et al. (2011a)
Υπολείμματα ζαχαρότευτλων	Πυρόλυση, 450 °C, 6 h	50.78%	Yao et al. (2011)
Laminaria japonica	Πυρόλυση, 700 °C, 1 h	26.7%	Jung et al. (2016b)
Άλγη	Πυρόλυση, 450 °C, 2 h	59.88%	Nautiyal et al. (2016)
Μπαμπού	Πυρόλυση, 700 °C, 3h	86%	Yang et al. (2016)

2.2.2. Ιδιότητες και χρήσεις

Ιδιότητες

Τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος έχουν καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της αντίστοιχης λειτουργίας του, καθώς ορίζουν την καταλληλότητά του για διάφορες εφαρμογές. Βάσει των ιδιοτήτων τους, ορισμένα βιοεξανθρακώματα καθίστανται ιδανικά ως λίπασμα για την ενίσχυση της ανάπτυξης των καλλιεργειών, άλλα καταλληλότερα για την απομάκρυνση εδαφικών ρύπων, ενώ ορισμένα για την απορρύπανση των υδάτων. Η χημική σύσταση και η δομή της βιομάζας συνδέονται εγγενώς με τη χημική σύσταση και τη δομή του βιοεξανθρακώματος, ενώ ο βαθμός των φυσικοχημικών αλλαγών που υφίσταται η βιομάζα κατά την πυρόλυση, εξαρτάται από τις συνθήκες της. Η διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων μπορεί να παρατηρηθεί στον Πίνακα 2.5. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δομή του βιοεξανθρακώματος κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.3.

Η θερμοκρασία πυρόλυσης παίζει καταλυτικό ρόλο στον καθορισμό των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του βιοεξανθρακώματος. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κατά την πυρόλυση, λαμβάνουν χώρα διάφοροι μετασχηματισμοί στη βιομάζα, οι οποίοι τελικά επηρεάζουν τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος [27]. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, συνήθως κάτω από 300°C, το βιοεξανθράκωμα διατηρεί μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές ομάδες [37]. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες συνδέονται με μεγαλύτερη αντιδραστικότητα και ιδιότητες

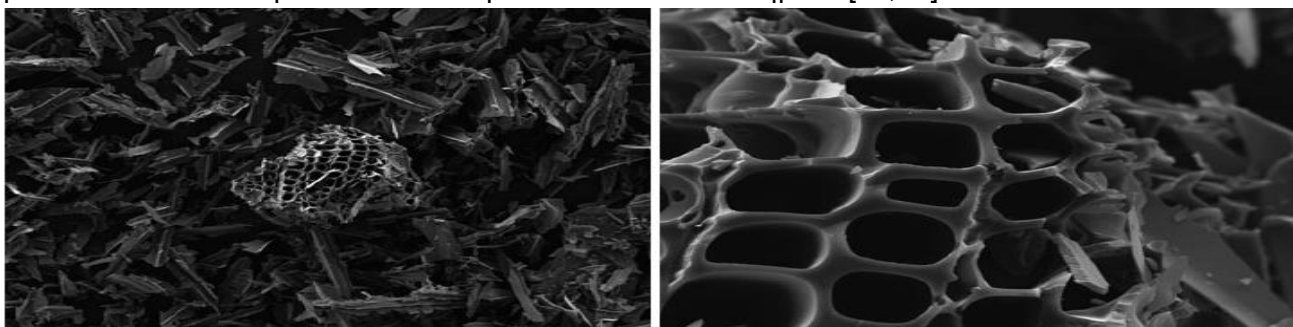
προσρόφησης, οι οποίες μπορεί να είναι επωφελείς για εφαρμογές όπως η ενίσχυση του εδάφους και η απομάκρυνση ρύπων [38]. Για παράδειγμα, μια μελέτη των Wang et al. (2017) εξέτασε τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες βιοεξανθρακώματος από άχυρο ρυζιού που παράγεται στους 200°C και 500°C και βρήκε ότι το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη στους 200°C περιείχε υψηλότερες ποσότητες καρβοξυλικών, υδροξυλικών και καρβονυλικών ομάδων σε σύγκριση με το άλλο που παρήχθη στους 500°C. Οι εν λόγω λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και να αλληλεπιδράσουν με πολικούς ρύπους, ενισχύοντας την ικανότητα προσρόφησης του για ουσίες όπως βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, η αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο γίνεται πιο χαρακτηριστική, οδηγώντας σε μείωση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Ταυτόχρονα, αυξάνεται η αρωματοποίηση και η απανθράκωση της βιομάζας, με αποτέλεσμα υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και πιο γραφιτική δομή [27]. Σε μια μελέτη των Yuan et al. (2011), διερευνήθηκαν οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος από άχυρο σιταριού που παράγεται σε θερμοκρασίες πυρόλυσης που κυμαίνονται από 300°C έως 700°C. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να μειώσει τη προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, η αυξημένη απανθράκωση και αρωματοποίηση που συμβαίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης οδηγούν επίσης σε αύξηση της επιφάνειας και του πορώδους του βιοεξανθρακώματος [41]. Αυτές οι αλλαγές μπορούν να ενισχύσουν την ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος για μη πολικούς ρύπους και πτητικές οργανικές ενώσεις, καθιστώντας το πιο κατάλληλο για μακροχρόνια δέσμευση άνθρακα και ενίσχυση του εδάφους [42].

Τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, όπως η λιγνοκυτταρινική σύνθεση, το μέγεθος των κόκκων της τροφοδοσίας, η παρουσία ανόργανων στοιχείων και η περιεκτικότητα σε υγρασία έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην ποιότητα και τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος [27]. Οι σχετικές αναλογίες των λιγνοκυτταρινικών συστατικών επηρεάζουν ιδιότητες όπως, την επιφάνεια, το πορώδες και την περιεκτικότητα σε άνθρακα [43]. Βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, όπως υπολείμματα καλαμποκιού και άχυρο σιταριού, τείνουν να έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα και άνθρακα, σε σύγκριση από εκείνα με υψηλότερη αναλογία λιγνίνης, όπως τα υπολείμματα σκληρού και μαλακού ξύλου [44]. Επίσης, η υψηλή περιεκτικότητα της βιομάζας σε λιγνίνη, συνήθως οδηγεί σε μεγάλης απόδοσης βιοεξανθράκωμα και σε ενίσχυση της φυσικής δομής του [45]. Όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας, μικρότερα μεγέθη οδηγούν γενικά σε πιο ομοιογενές βιοεξανθράκωμα με μεγαλύτερη επιφάνεια και πορώδες, βελτιώνοντας την ικανότητα προσρόφησης και τη χημική αντιδραστικότητα του. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι τα μικρότερα σωματίδια μπορεί να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας κατά την πυρόλυση λόγω αύξησης των ρυθμών μεταφοράς θερμότητας [27]. Η παρουσία μετάλλων και ιχνοστοιχείων μπορεί να επηρεάσει τις πιθανές εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος, ιδίως στους τομείς της αποκατάστασης του εδάφους και της απομάκρυνσης ρύπων. Σε μια μελέτη των Park et al. (2011), χρησιμοποιώντας βιοεξανθρακώματα από πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλα, όπως φλοιοί ρυζιού, μπόρεσαν να πετύχουν υψηλά ποσοστά προσρόφησης βαρέων μετάλλων, όπως Cd, Cu και Pb, από μολυσμένα εδάφη. Επιπλέον, η παρουσία αζώτου, φώσφορου και καλίου μπορεί να επηρεάσει την περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε θρεπτικά συστατικά, καθιστώντας το πιο κατάλληλο για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα. Ζωικής προελεύσεως βιοεξανθρακώματα τείνουν να έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά, σε σύγκριση με εκείνα που παράγονται από φυτικές πρώτες ύλες [47]. Τέλος, το υψηλό ποσοστό υγρασίας στη βιομάζα μπορεί να προάγει το σχηματισμό

βιοεξανθρακώματος με υψηλότερη υδρόφιλη σύσταση, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα προσρόφησης και τη συγκράτηση θρεπτικών συστατικών [48].

Το pH είναι το μέτρο της οξύτητας ή της αλκαλικότητας μιας ουσίας και είναι μια σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση των πιθανών επιδράσεων του βιοεξανθρακώματος, κυρίως στις ιδιότητες του εδάφους και των φυτών. Μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τη πρώτη ύλη και τις συνθήκες πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του [38]. Συνήθως, βιοεξανθρακώματα από υψηλές θερμοκρασίες τείνουν να έχουν πιο αλκαλικό pH, ενώ από χαμηλότερες θερμοκρασίες πιο όξινο [27]. Ένα αλκαλικό βιοεξανθράκωμα, μπορεί να αυξήσει το pH όξινων εδαφών, ενισχύοντας τη μικροβιακή δραστηριότητα και βελτιώνοντας τη διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά, κάτι που είναι ιδιαίτερα επωφελές σε περιοχές όπου τα όξινα εδάφη περιορίζουν τη γεωργική παραγωγή.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ή αλλιώς CEC (cation exchange capacity) είναι το μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να προσελκύει και να ανταλλάσσει κατιόντα, όπως ασβέστιο (Ca^{2+}), κάλιο (K^+) και μαγνήσιο (Mg^{2+}), με το περιβάλλον. Είναι μια κρίσιμη ιδιότητα του βιοεξανθρακώματος, που επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις του με τα θρεπτικά συστατικά και τους ρύπους του εδάφους [38]. Επηρεάζεται κυρίως από τη φύση της βιομάζας, τις συνθήκες πυρόλυσης και τις επεξεργασίες μετά την πυρόλυση [49]. Για παράδειγμα, βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από πρώτες ύλες πλούσιες σε ανόργανα και οργανικά συστατικά, όπως η κοπριά ή το κομπόστ, παρουσιάζουν γενικά υψηλότερες τιμές CEC από εκείνα που προέρχονται από ξυλώδη ή λιγνοκυτταρινούχα υλικά [47]. Γενικότερα, παρατηρείται ότι βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης (300-400°C) τείνουν να έχουν υψηλότερες τιμές CEC σε σύγκριση με εκείνα που παράγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (500-700°C). Οι υψηλότερες τιμές CEC σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να αποδοθούν στην υψηλότερη περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξυλικές, φαινολικές και υδροξυλικές ομάδες, καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η αποσύνθεση της βιομάζας είναι ατελής, αφήνοντας πίσω το μεγαλύτερο ποσοστό των ομάδων αυτών. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνεται, λαμβάνει χώρα η θερμική αποικοδόμηση αυτών των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, οδηγώντας στο σχηματισμό πιο συμπυκνωμένων δομών άνθρακα και σε μείωση της CEC, παρόλο που το πορώδες και η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος συνήθως αυξάνονται με υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, οι αλλαγές αυτές δεν αντισταθμίζουν την απώλεια τους [37,49,50]. Μια υψηλότερη CEC υποδηλώνει μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης και ανταλλαγής βασικών φυτικών θρεπτικών στοιχείων, βελτιώνοντας τη γονιμότητα του εδάφους. Αυτό είναι ιδιαίτερα ευεργετικό σε αμμώδη ή έντονα αποσαθρωμένα εδάφη, τα οποία συνήθως έχουν χαμηλή ικανότητα συγκράτησης θρεπτικών στοιχείων. Επιπλέον, τα βιοεξανθρακώματα με υψηλή CEC μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης, καθώς η ικανότητά τους να προσροφούν και να ανταλλάσσουν κατιόντα μπορεί να διευκολύνει την ακινητοποίηση ή την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων από εδαφικά και υδάτινα συστήματα [27,52].



Εικόνα 2.3: Δομή βιοεξανθρακώματος όπως φαίνεται από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [122].

Πίνακας 2.5: Επίδραση θερμοκρασίας και χρόνου πυρόλυσης στα χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων [53].

Βιομάζα	Χρόνος παραμονής (h)	500 °C			700 °C		
		Απόδοση (%) ^a	Τέφρα (%)	pH ^b	Απόδοση (%)	Τέφρα (%)	pH
Ξύλο μπαμπού	4	25.3	2.3	10	23	2.5	8.9
	8	26.1	2.4	9.6	22.2	3.1	9.6
	16	25.6	2.8	8.9	21.5	3.1	10.1
Άχυρο ρυζιού	4	37.6	27.9	10.7	33.7	31.8	11.1
	8	32.6	32.2	10.6	25.9	32.6	11.1
	16	31.5	31.6	10.8	21.3	40.3	11.1
Άχυρο σίτου	4	30.6	14.5	9.2	26.8	17.9	10.7
	8	27.5	17.4	9.3	21.1	18.6	10.7
	16	19	22.2	9.7	20.5	28.9	10.6
Αραβόσιπος	4	32.3	30	10.3	26.1	29.4	10.7
	8	31	25.6	10.1	26.2	31.1	11
	16	27.3	28.8	10.2	25.6	34.1	10.8
Φλοιός ρυζιού	4	37.6	37.9	10	33.7	40.4	10.8
	8	34.6	37.6	9.9	32.6	43	10.5
	16	33.8	40.7	10	31	46.8	10.6
Φλοιός καρύδας	4	32.7	7.3	10.3	27.8	8.7	10.8
	8	31.9	7.4	10.5	27.5	7.7	10.5
	16	32.8	7.3	10.4	25.7	7.2	10.4
Ξύλο φτελιάς	4	32.7	7.3	7.8	27.8	8.7	9.2
	8	31.9	7.4	8	27.5	7.7	9.8
	16	32.8	7.3	8.1	25.7	7.2	10.1

^a Όλα τα ποσοστά είναι % κ.β. επί ξηρού, ^b Μετρημένο σε απιονισμένο νερό σε αναλογία 10% βάρους κατ' όγκο (w/v).

Χρήσεις

Η γεωργία είναι ένας από τους πρωταρχικούς τομείς που επωφελούνται από τις εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος. Η ενσωμάτωση του στο έδαφος ενισχύει τη γονιμότητα του αυξάνοντας την ικανότητα συγκράτησης νερού, τη συγκράτηση θρεπτικών στοιχείων και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, οδηγώντας σε βελτίωση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών. Επιπλέον, μπορεί να λειτουργήσει ως λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης, μειώνοντας την έκπλυση θρεπτικών στοιχείων και προωθώντας την αποτελεσματική χρήση λιπασμάτων. Η κτηνοτροφία έχει επίσης διαπιστώσει τα οφέλη της χρήσης βιοεξανθρακωμάτων, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο ζωοτροφών για τη βελτίωση της υγείας των ζώων, τη μείωση των οσμών και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε συστήματα διαχείρισης κοπριάς.

Εκτός από τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα έχει αποδείξει τις δυνατότητές του στον μετριασμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, όπως το οξείδιο του αζώτου (NO_x) και το μεθάνιο (CH_4) από τα γεωργικά εδάφη [54]. Οι υποκείμενοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν ενισχυμένες διαδικασίες νιτροποίησης, απονιτροποίησης και οξειδωσης του μεθανίου, οι οποίες συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου [56].

Μια άλλη εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι στη περιβαλλοντική αποκατάσταση, ιδίως στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό και το έδαφος. Η υψηλή επιφάνεια και η πορώδης δομή του, του επιτρέπουν να προσροφά ένα ευρύ φάσμα ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, των φυτοφαρμάκων και των οργανικών ρύπων [34]. Έχει γίνει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών σε βιομηχανικές περιοχές και σε τοποθεσίες με εξορυκτική δραστηριότητα. Ως εκ τούτου, τα βιοεξανθρακώματα έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, βιομηχανικών λυμάτων και μολυσμένου εδάφους, μειώνοντας την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων και μετριάζοντας τις δυσμενείς επιπτώσεις τους στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία [55].

Οι εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος επεκτείνονται και στην κτηνοτροφία, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο ζωοτροφών για τα ζώα. Μελέτες έχουν δείξει ότι η ενσωμάτωση του στις ζωοτροφές μπορεί να βελτιώσει την υγεία και την παραγωγικότητα των ζώων, μειώνοντας τις εκπομπές αμμωνίας από την κοπριά, μετριάζοντας τις εντερικές εκπομπές μεθανίου και ενισχύοντας τη χρήση των θρεπτικών συστατικών [27]. Επιπλέον, μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των εκπομπών οσμών από την κοπριά των ζώων, συμβάλλοντας στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα και στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της κτηνοτροφίας [59].

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναδειχθεί νέες εφαρμογές και στον τομέα της ενέργειας, κυρίως σε τεχνολογίες αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μεγάλη επιφάνεια και η πορώδης δομή καθιστά τα βιοεξανθρακώματα ιδανικά για χρήση σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές και κυψέλες καυσίμου [57]. Τα ηλεκτρόδια με βάση τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν βελτιωμένη ηλεκτροχημική απόδοση, υψηλή ειδική χωρητικότητα και σταθερότητα στους κύκλους φόρτισης. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να προσφέρει υποστήριξη ως καταλύτης στη μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, ενισχύοντας την απόδοση και ποιότητα της παραγωγής βιοντίζελ. Επίσης, βελτιώνει την αποδοτικότητα της υδρόλυσης της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, ευνοώντας τη παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων και κατά συνέπεια αυξάνει την απόδοση της παραγόμενης βιοαιθανόλης [58].

Τέλος, το βιοεξανθράκωμα έχει διερευνηθεί για πιθανή χρήση στον κατασκευαστικό κλάδο ως βιώσιμο δομικό υλικό. Μπορεί να ενσωματωθεί σε δομικά υλικά όπως τούβλα, σκυρόδεμα και σύνθετα υλικά, βελτιώνοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες και τη θερμομόνωσή τους, μειώνοντας δυνητικά την κατανάλωση ενέργειας στα κτίρια [61]. Επιπρόσθετα, η ενσωμάτωση του βιοεξανθρακώματος στα δομικά υλικά μπορεί να βοηθήσει στη δέσμευση του άνθρακα, καθώς ο άνθρακας που αποθηκεύεται στο βιοεξανθράκωμα εγκλωβίζεται στη δομή του κτιρίου [60].



Εικόνα 2.4: Οι ποικίλες εφαρμογές των βιοεξανθρακωμάτων [116].

2.3. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για απορρύπανση υδάτων και εδάφους

Η ρύπανση του νερού και του εδάφους αποτελεί ολοένα και μεγαλύτερη ανησυχία παγκοσμίως, λόγω της αυξανόμενης απελευθέρωσης ποικίλων οργανικών και ανόργανων ρύπων στο περιβάλλον. Η παρουσία τους στο έδαφος και το νερό μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις τόσο για την ανθρώπινη φύση, όσο και για το ευρύτερο οικοσύστημα. Ως αποτέλεσμα, πέραν των συμβατικών μεθόδων, οι ερευνητές έχουν στρέψει τη προσοχή τους σε εναλλακτικές και πιο βιώσιμες προσεγγίσεις, μελετώντας τη χρήση τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων. Φιλικά προς το περιβάλλον βιοεξανθρακώματα, που δημιουργούνται κυρίως από υπολειμματικές μορφές βιομάζας υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου, προωθούνται ως οικονομικά αποδοτικά και αποτελεσματικά προσροφητικά μέσα.

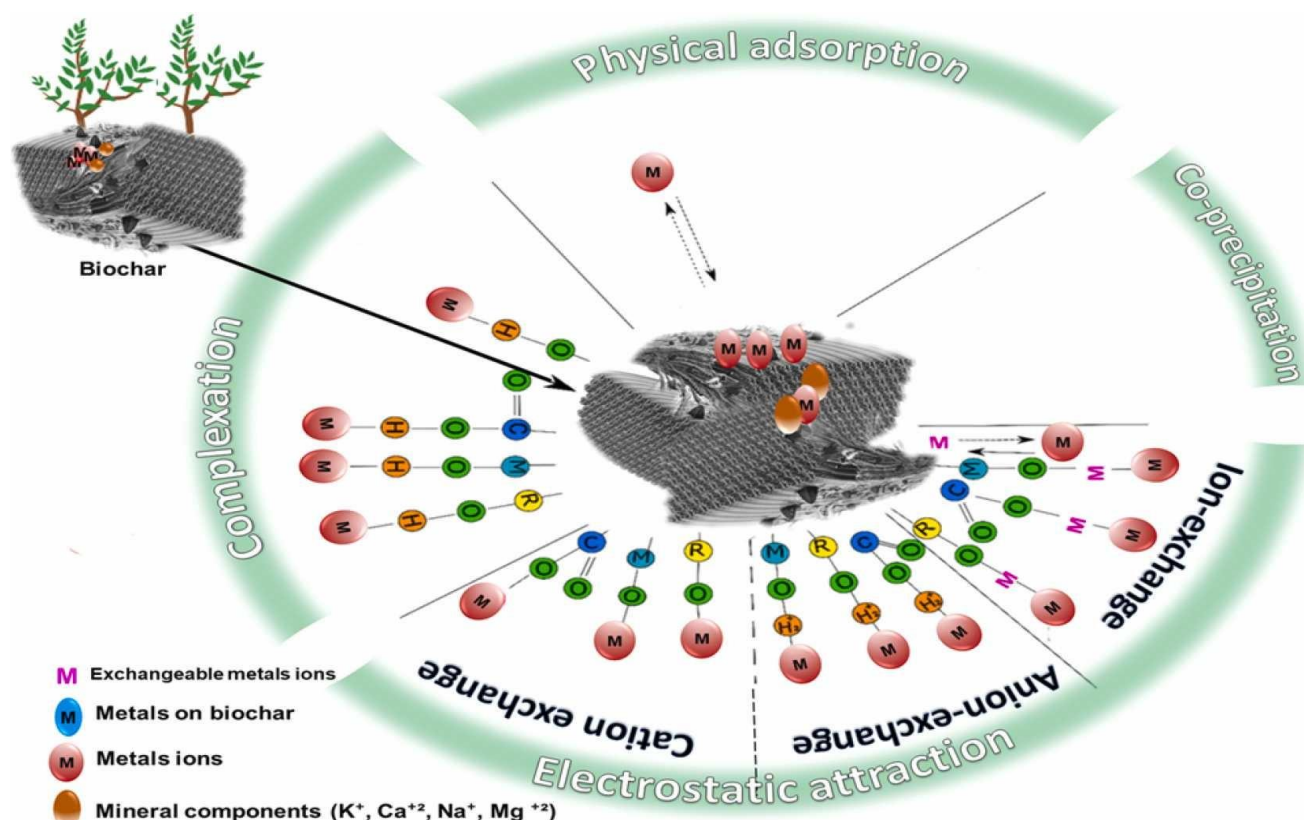
2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους.

Ως ρύπανση του περιβάλλοντος μπορεί να χαρακτηριστεί η χημική, φυσική και βιολογική υποβάθμιση της ποιότητας των περιβαλλοντικών χαρακτηριστικών [87]. Οργανικοί ρύποι, όπως τα αντιβιοτικά, οι οργανικές βαφές, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες και φθαλικοί εστέρες μπορεί να μολύνουν το περιβάλλον και τα γεωργικά εδάφη. Διαφορετικοί τύποι βιοεξανθρακωμάτων, έχουν διαφορετικά επιφανειακά χαρακτηριστικά και λειτουργικές ομάδες, καθώς και διαφορετικές μεθόδους πρόσληψης οργανικών ρύπων. Οι κύριοι μηχανισμοί που συμβάλουν στη διαδικασία δέσμευσης των ρύπων αυτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.5.

Τα φυτοφάρμακα είναι επικίνδυνα για τους ζωντανούς οργανισμούς, λόγω της εισροής τοξικών ουσιών (βιομηχανικά και ραδιενεργά απόβλητα) στο περιβάλλον και ο ρόλος τους στον έλεγχο των εντόμων, των αγριόχορτων και των ασθενειών, αυξάνει τη χρήση τους ολοένα και περισσότερο. Τα ίχνη τους μπορούν να εισέλθουν στα επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα μέσω απορροής, έκπλυσης του εδάφους ή τυχαίων διαρροών, επηρεάζοντας κατά συνέπεια την υγεία των καταναλωτών [88]. Τα φυτοφάρμακα επίσης καλύπτουν ένα φάσμα μοριακών, μορφολογικών και βιοχημικών αλλαγών στα φυτά, τα οποία επηρεάζουν αρνητικά την παραγωγικότητά τους με την αύξηση της ανθεκτικότητας των παρασίτων σε αυτά [89]. Η αποδόμηση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος απαιτεί συνήθως βιοαποικοδόμηση, οξειδωση, φωτόλυση και υδρόλυση. Μελέτες έχουν δείξει ότι η καταπολέμηση των φυτοφαρμάκων με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων δίνει μοναδικά αποτελέσματα [90]. Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί σημαντικό μέσο τροποποίησης των φυτοφαρμάκων για την μείωση της αποικοδόμησης τους στα εδάφη, λόγω του φαινομένου της προσρόφησης. Επιπλέον, η ενσωμάτωση βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένο μικροβιακό πληθυσμό και σε ενίσχυση της ρίζας των φυτών [91]. Η διακύμανση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης ρύπων από φυτοφάρμακα, οφείλεται στη διαφοροποίηση του μέσου πυρόλυσης του βιοεξανθρακώματος, το ρυθμό της εφαρμογής, τον τύπο της πρώτης ύλης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπου διεξήχθη το πείραμα [89].

Η απόρριψη φαρμακευτικών προϊόντων και αχρησιμοποίητων φαρμάκων, η επεξεργασία του εδάφους με κοπριά και βιοστερεά από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οδηγούν σε μόλυνση του εδάφους και του περιβάλλοντος. Διάφοροι τύποι αντιβιοτικών, όπως οι τετρακυκλίνες, οι σουλφοναμίδες, τα μακρολίδια και οι κινολόνες, μετά τη χορήγηση τους στα ζώα, αποβάλλονται στο περιβάλλον σε ποσοστό 30-90% και παραμένουν στη ριζόσφαιρα του εδάφους [90]. Τα αντιβιοτικά αυτά ενέχουν περιβαλλοντικούς κινδύνους λόγω της ανθεκτικής τοξικότητάς τους στα μικρόβια και μπορούν να εξαπλωθούν σε οικοσυστήματα, προκαλώντας πιθανές απειλές για τη δημόσια υγεία [92]. Η επίδραση τους στο περιβάλλον εξαρτάται από τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά, τα οποία καθορίζουν τη διαθεσιμότητά τους. Για παράδειγμα, η ανθεκτικότητα, ο μετασχηματισμός και η απορρόφηση εξαρτώνται ουσιαστικά από τον τύπο του εδάφους, το pH, την υγρασία, τη θερμοκρασία και την ποσότητα της οργανικής ύλης που υπάρχει στο έδαφος. Ένα βιοεξανθράκωμα για να μπορέσει να είναι αποτελεσματικό, ώστε να καλύψει ένα ευρύ φάσμα αντιβιοτικών ρύπων πρέπει να διαθέτει λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του, μικροπορώδη δομή, μεγάλη επιφάνεια και αρνητικά φορτία [93]. Σε μια μελέτη αποδείχθηκε ότι βιοεξανθρακώματα τα οποία πυρολύθηκαν σε θερμοκρασίες πάνω από 500°C, προσρόφησαν υψηλότερα ποσοστά αντιβιοτικών ρύπων (κεφτιοφούρη και φλορφενικόλη), σε σύγκριση με βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [94,95].

Μεταξύ των διαφόρων ρύπων της ατμόσφαιρας, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), είναι από τους πιο επιβλαβείς και ανθεκτικούς ρυπαντές στη φύση, που αναστέλλουν την απόδοση των καλλιεργειών [97]. Λόγω της υδρόφοβης φύσης τους, έως και 90% του συνόλου των ΠΑΥ συσσωρεύονται στο έδαφος, γεγονός που διευκολύνει την ταχεία επαφή με τα στερεά σωματίδια του εδάφους και τη διείσδυσή τους σε χαμηλά ιζήματα. Η μόλυνση του εδάφους επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όπως το pH, την ογκομετρική πυκνότητα και την περιεκτικότητα του σε θρεπτικά συστατικά. Για παράδειγμα, η μόλυνση οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας του εδάφους, η οποία με τη σειρά της παρεμποδίζει την μεταφορά του νερού, των ανόργανων στοιχείων και των θρεπτικών συστατικών. Ορισμένοι αυτόχθονες μικροοργανισμοί στο έδαφος μπορεί να επηρεαστούν από την τοξική επίδραση των ΠΑΥ, η οποία τελικά οδηγεί σε μείωση της μικροβιακής ποικιλότητας και δραστηριότητας [99], καθώς η έκθεση σε ΠΑΥ καταστρέφει τις κυτταρικές μεμβράνες, μεταβάλλει το μετασχηματισμό των πρωτεϊνών και αναστέλλει την ενζυμική δραστηριότητα των μικροοργανισμών [98]. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στο μικροβιακό περιβάλλον, μεταβάλλοντας τη χημική του σύνθεση. Μελέτη έδειξε πως, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος προερχόμενο από πευκοβελόνες, που παράχθηκε στους 300 °C και 400°C, ελαχιστοποίησε σημαντικά την απορρόφηση φαινανθρενίου κατά 90% και 98% αντίστοιχα [100]. Ομοίως, σε ένα άλλο πείραμα, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος από άχυρο σιταριού, που πυρολύθηκε στους 450°C, μείωσε τους ΠΑΥ κατά 30,34% και τους συνολικούς πετρελαιο-υδρογονάνθρακες κατά 45,83% [101].



Εικόνα 2.5: Οι διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος όπως, η ιοντοανταλλαγή, η αναγωγή, η ηλεκτροστατική έλξη και η συμπλοκοποίηση, οι οποίοι μετατρέπουν τους οργανικούς ρύπους του εδάφους σε μη τοξικές μορφές, ενισχύοντας την εδαφική χλωρίδα και τη γεωργική παραγωγή [90].

Ποικίλες βιομηχανίες χρησιμοποιούν πληθώρα βαφών για τη δημιουργία διαφόρων προϊόντων, όπως κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, δερμάτων, καλλυντικών, καυσίμων, χαρτικών, τροφίμων και άλλων [102]. Οι Gupta et al. (2013), αναφέρουν πως 100 τόνοι ετησίως, χρωστικών και βαφών,

απελευθερώνονται στα λύματα. Η παρουσία αυτών των ουσιών στην υδρόσφαιρα αποτελεί κίνδυνο για την υδρόβια και ανθρώπινη ζωή, καθώς ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να επιφέρουν σημαντικές μολύνσεις. Έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν τη διείσδυση του ηλιακού φωτός και παρεμποδίζουν τις φωτοχημικές αντιδράσεις. Τα βιομηχανικά λύματα βαφών περιέχουν ρυπαντές όπως βάσεις και οξέα, διαλυμένα στερεά και τοξικές χημικές ουσίες, καθιστώντας δύσκολη τη διαχείριση τους [104]. Η χρήση βιοεξανθρακωμάτων είναι γνωστή ως το παλαιότερο προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς η διαδικασία προσρόφησης επιτρέπει στους ρύπους να μεταβούν από τη φάση του διαλύματος στο προσροφητικό υλικό, χωρίς να παράγουν επιβλαβή ενδιάμεσα προϊόντα [105,106].

2.3.2. Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα

Από το 2011 που οι Chen et al. [80] ξεκίνησαν να εξετάζουν βιοεξανθρακώματα για την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων, η επιστημονική έρευνα για απομάκρυνση φωσφορικών με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων και σύνθετων υλικών αυξάνεται ετησίως. Αυτό αποδίδεται κυρίως στη χαμηλή τιμή του, στη μεγάλη ποικιλία πρωτογενών υλικών και στην ευκολία τροποποίησης του. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορων ειδών πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με σκοπό την ανάκτηση φωσφορικών ιόντων, συμπεριλαμβανομένων των ζωικών αποβλήτων, των στερεών αποβλήτων, της γεωργικής και της φυτικής βιομάζας [81-85]. Από περιβαλλοντικής απόψεως, τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα αποβλήτων μειώνουν τη ρύπανση του περιβάλλοντος, και από την άλλη πλευρά, τα εξασθενημένα βιοεξανθρακώματα μετά την απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά για την αποκατάσταση του εδάφους ως λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης/απελευθέρωσης, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα για τα βιοεξανθρακώματα μεταξύ άλλων διαθέσιμων προσροφητικών μέσων. Έτσι, οι φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φωσφορικών ιόντων και βιοεξανθρακωμάτων είναι αυτές που καθορίζουν την απομάκρυνση τους από τα υδατικά διαλύματα, καθιστώντας απαραίτητη τη κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης. Οι μηχανισμοί αυτοί, όπως φαίνονται και στην Εικόνα 2.6, μπορεί να ποικίλουν και χωρίζονται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, μηχανισμοί ανταλλαγής ιόντων, επιφανειακή κατακρήμνιση, σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας [114].

Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα

Η μορφή του φωσφορου στο νερό ($\text{PO}_4\text{-P}$), εμφανίζεται σε διάφορες ανιονικές μορφές, όπως H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} , ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος. Σύμφωνα με παρατηρήσεις, τα φωσφορικά ανιόντα απωθούνται συνήθως από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του βιοεξανθρακώματος. Ως αποτέλεσμα, οι ικανότητες προσρόφησης των μη τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων για ανόργανο P είναι γενικά χαμηλές [107]. Οι Cui et al. (2016), στη μελέτη τους σύγκριναν 22 βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από φυτά υγροτόπων, ως προς την ικανότητα προσρόφησης $\text{PO}_4\text{-P}$, και διαπίστωσαν ότι μόνο 4 βιοεξανθρακώματα, παρουσίασαν θετική απομάκρυνση $\text{PO}_4\text{-P}$ από την υδατική φάση [115]. Οι περισσότεροι επιστήμονες συμφωνούν πως η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από βιοεξανθρακώματα εξαρτάται περισσότερο από τη στοιχειακή σύνθεση, όπως η παρουσία των στοιχείων Mg, Ca, Fe ή Al, παρά από την επιφάνεια. Επίσης, η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να προσροφά φαίνεται να εξαρτάται από τη βιομάζα. Για παράδειγμα βιοεξανθράκωμα που προήλθε από κελύφη φιστικιών, πυρολυμένο στους 700°C , είχε πολύ μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης $\text{PO}_4\text{-P}$ ($2,0 \text{ mg P/g}$ στους 20°C), από βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν στην ίδια θερμοκρασία, αλλά προέρχονταν από ξύλο βελανιδιάς, σόγιας και μπαμπού, ενώ μάλιστα 2 από αυτά αντί να προσροφήσουν P, τον απελευθέρωσαν [108]. Στην ίδια έρευνα, η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και ασβέστιο βρέθηκε να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την προσρόφηση P. Διαπιστώθηκε ότι το βιοεξανθράκωμα από κελύφη φιστικιών είχε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Mg και Ca σε σύγκριση

με αυτά από σόγια και μπαμπού. Μεταξύ άλλων μη τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, η λυματολάσπη και σόγια παρουσίασαν δύο από τις υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης. Οι Yin et al. (2019) κατέγραψαν ρόφηση $303,49 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g}$ για το βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη, πυρολυμένο στους 600°C . Η ικανότητα προσρόφησης αποδόθηκε στη χημική του σύνθεση, η οποία είναι πλούσια σε οξείδια μετάλλων και λειτουργικές ομάδες [109]. Σχετικά με το βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα σόγιας, η προσροφητική του ικανότητα ανήλθε στα $90,9 \text{ mg P/g}$ και αποδόθηκε στην υψηλή επιφάνεια και την κατακρήμνιση από το Ca και το Mg που βρέθηκαν στη δομή του.

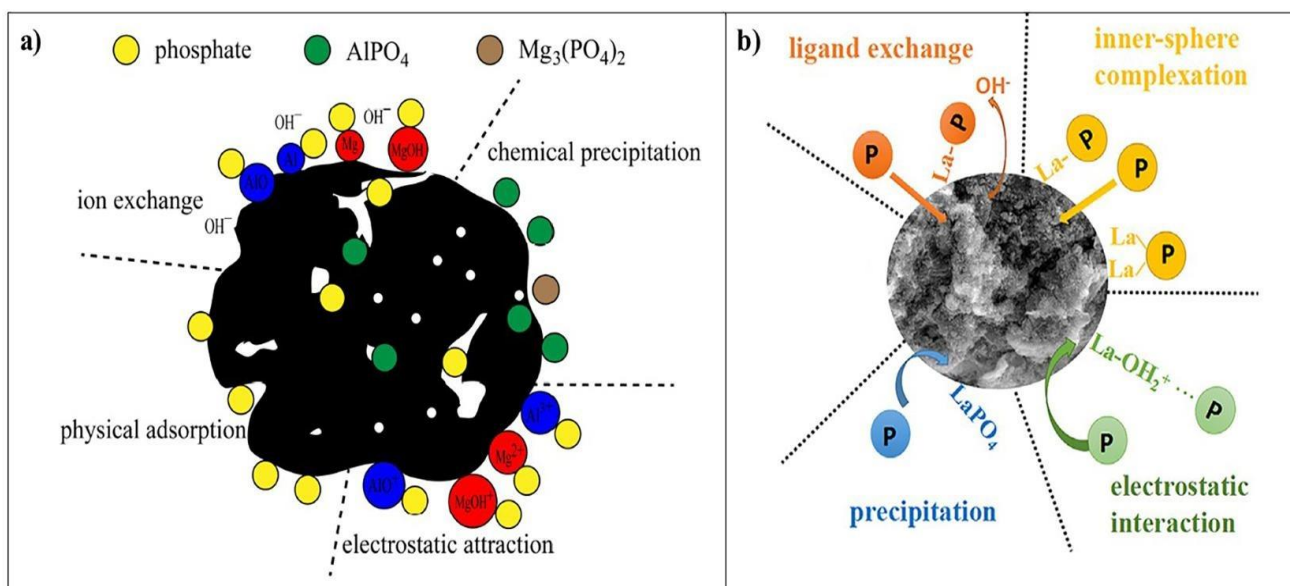
Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα

Διάφορα χημικά στοιχεία όπως Ca, Mg, Al, Fe, La, Si, Zn, Cu, Ce, Bi, και Mn έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων για την ενίσχυση της απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων. Τέτοιες μέθοδοι τροποποίησης μπορεί να είναι :

1. Με εμποτισμό, πριν και μετά τη πυρόλυση
2. Με ηλεκτροχημική τροποποίηση
3. Με εμπλουτισμό της βιομάζας με μέταλλα με τη χρήση διαλυμάτων (βιοσυσσώρευση)

Επίσης, η ανάμιξη της πρώτης ύλης με φυσικά υλικά πλούσια σε Mg και Ca, όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο δολομίτης, ο φωσφογύψος και ο μπεντονίτης και στη συνέχεια η πυρόλυση της είναι μια μέθοδος τροποποίησης. Η τροποποίηση με μέταλλα έχει την ικανότητα να τροποποιεί της επιφανειακές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, όπως το επιφανειακό φορτίο, τη διάμετρο των πόρων και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Παρόλο που πολλές μελέτες ανέφεραν μείωση της επιφάνειας του πορώδους και της επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων, λόγω της φραγής των πόρων με μεταλλικά ιόντα, διάφορες μελέτες ανέφεραν αντίθετα αποτελέσματα όπου, σημειώθηκαν περισσότερες θέσεις προσρόφησης για τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα με Ca-, Mg-, La- και Al- [111]. Είτε η επιφάνεια μειωνόταν είτε αυξανόταν, η ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων βρέθηκε να ενισχύεται σημαντικά με την τροποποίηση. Ο επιφανειακός χαρακτηρισμός των τροποποιημένων με Mg βιοεξανθρακωμάτων έδειξε ότι το Mg είναι δεσμευμένο στην επιφάνεια ως MgO ή Mg(OH)_2 . Η ύπαρξη νανοσωματιδίων Mg μετατοπίζει το σημείο μηδενικού φορτίου (Point Zero Charge ή PZC) σε υψηλές αλκαλικές τιμές. Αυτό διευκολύνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων φωσφορικών ιόντων και των τροποποιημένων με Mg βιοεξανθρακωμάτων, που οδηγούν σε αναφερόμενες ικανότητες προσρόφησης που φτάνουν τα 620 mg P/g , για ηλεκτροχημικά τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα [112]. Επίσης το Mg ευνοεί σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων, λόγω της ισχυρής γεφύρωσης του δισθενούς κατιόντος μεταξύ του Mg και του P [108,110] και αποτελεί το πιο ευρέως μελετημένο στοιχείο. Σε μια μελέτη από τους Zhang Zhang et al. 2012, το τροποποιημένο με MgO βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ζαχαρότευτλων που είχαν εμποτιστεί με MgCl_2 στους 600°C , κατέγραψε ποσοστό προσρόφησης 835 mg P/g [117].

Πρόσθετα μέταλλα όπως το La και το Al έχουν μελετηθεί, ενισχύοντας την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στο βιοεξανθράκωμα. Η ικανότητα προσρόφησης $\text{PO}_4\text{-P}$ βιοεξανθρακώματος από πριονίδι βελανιδιάς (500°C) ενισχύθηκε από $10,44 \text{ mg P/g}$, για μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, σε $46,57 \text{ mg P/g}$ για τροποποιημένο με La βιοεξανθράκωμα [113]. Οι Novais et al. (2018), διαπίστωσαν πως τα τροποποιημένα με Al βιοεξανθρακώματα, από κοπριά πουλερικών και άχυρο ζαχαροκάλαμου (350°C), σημείωσαν τιμές μέγιστης προσρόφησης $701,65 \text{ mg P/g}$ και $758,96 \text{ mg P/g}$, αντίστοιχα [114].



Εικόνα 2.6: Μηχανισμοί προσρόφησης φωσφορικών α) σε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με Mg/Al και β) σε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με La [114].

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.6, η διαδικασία προσθήκης Al μπορεί να καλύψει αποτελεσματικά την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος, σχηματίζοντας παράλληλα θετικές θέσεις προσρόφησης $\text{PO}_4\text{-P}$, λειτουργώντας ως «γέφυρες-Al» μεταξύ τους, διευκολύνοντας τη προσρόφηση/κατακρήμνιση των φωσφορικών ιόντων [114].

Κεφάλαιο 3

3.1. Επεξεργασία και Αναλύσεις Αρχικού Δείγματος

3.1.1. Άλεση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε ήταν κέλυφος αμυγδάλου. Αρχικά το δείγμα αλέστηκε σε μαχαιρόμυλο (Pulverisette 15), της εταιρείας FRITSCH, στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, όπου στη συνέχεια λειοτριβήθηκε, κοσκινίστηκε και λήφθηκε κλάσμα <250 μm .



Εικόνα 3.1: Δείγμα αμυγδάλου.



Εικόνα 3.2: Αμύγδαλο -250 μm .



Εικόνα 3.3: Μπεντονίτης -100 μm .



Εικόνα 3.4: Δολομίτης -100 μm .

Εκτός από τα κελύφη αμυγδάλων πραγματοποιήθηκε θραύση και επεξεργασία δείγματος μπεντονίτη και δολομίτη. Τα δύο δείγματα λειοτριβήθηκαν στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού στον πλανητικό μύλο από όπου ανακτήθηκαν, ύστερα από κοσκίνιση, κλάσματα <100 μm και για τα δύο υλικά.

3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση είναι δύο διαδικασίες που πραγματοποιούνται προκειμένου να προσδιοριστούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων. Στην προσεγγιστική ανάλυση γίνεται προσδιορισμός της κατά βάρους περιεκτικότητας του δείγματος σε υγρασία, τέφρα,

πτητικά συστατικά και μόνιμο άνθρακα. Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.

♦ Προσδιορισμός υγρασίας

Η διαδικασία του προσδιορισμού της υγρασίας έγινε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Αρχικά ζυγίστηκαν 2g δείγματος βιομάζας, σε αναλυτικό ζυγό, και τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 110°C για 2 ώρες. Στη συνέχεια, το δείγμα παρέμεινε στο πυριαντήριο, σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, ζυγίστηκε ξανά και με την παρακάτω σχέση υπολογίστηκε το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας :

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left[\frac{W_{\alpha\rho\chi} - W_{\tau\epsilon\lambda}}{W_{\alpha\rho\chi}} \right] * 100 \quad (3.1)$$

όπου $W_{\alpha\rho\chi}$ είναι το βάρος του δείγματος (g) πριν την τοποθέτηση του στον φούρνο και $W_{\tau\epsilon\lambda}$ το βάρος του δείγματος (g) αφού αφαιρέθηκε από τον φούρνο.

♦ Προσδιορισμός τέφρας

Βάση του ευρωπαϊκού πρότυπου CEN/TC 335, το κάθε δείγμα μετά την ξήρανση του τοποθετήθηκε στο φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και κάηκε σε θερμοκρασία 550°C. Έπειτα παρέμεινε στο πυριαντήριο για 30 λεπτά ακόμα, σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου και ξανά ζυγίστηκε. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left[\frac{F}{W_{\tau\epsilon\lambda}} \right] * 100 \quad (3.2)$$

όπου $W_{\tau\epsilon\lambda}$ το βάρος του ξηρού δείγματος (g) πριν την καύση και F το βάρος του δείγματος (g) μετά την καύση του, δηλαδή το βάρος της τέφρας.

♦ Προσδιορισμός πτητικής ύλης

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών έγινε σειρά πειραμάτων πυρόλυσης με χρήση του θερμοζυγού TGA – 6 της εταιρείας Perkin Elmer. Αφού τοποθετήθηκε ποσότητα δείγματος, περίπου 25 mg, έγινε αύξηση της θερμοκρασίας σταδιακά μέχρι τους 110°C και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 15 λεπτά, ώστε να αφαιρεθεί όλη η υγρασία. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, μέχρι τους 850°C όπου και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 10 λεπτά.

$$\text{Πτητικά (\%)} = \left[\frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} \right] * 100 \quad (3.3)$$

όπου W_{110} είναι το βάρος του ξηρού δείγματος (mg) στους 110°C και W_{850} το βάρος του δείγματος (mg) στους 850°C.

Τέλος το ποσοστό του περιεχόμενου μόνιμου άνθρακα υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\%)} = 100 - [\text{Τέφρα (\%)} + \text{Πτητικά (\%)}] \quad (3.4)$$

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων και έγινε προσδιορισμός των ακόλουθων στοιχείων: C, H, N, S, O, ακολουθώντας τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289, με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, Flash 2000 series (Thermo Fisher Scientific). Αρχικά, γίνεται εισαγωγή οξυγόνου στον στοιχειακό αναλυτή για την καύση του δείγματος. Τα προϊόντα της καύσης (CO₂, H₂O, N₂, SO₂) διαχωρίζονται και στη συνέχεια ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας δίνει τα ποσοστά επί τοις εκατό του C, H, N, S. Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$O (\% \text{ επι ξηρού}) = 100 - [\text{Τέφρα (\%)} + C (\%) + H (\%) + S (\%) + N (\%)] \quad (3.5)$$

3.1.3 Ανάλυση φυσικής δομής

Ειδική επιφάνεια και πορώδες

Το πιο κοινώς αποδεκτό μέσο χαρακτηρισμού της επιφάνειας είναι η ανάλυση επιφάνειας B.E.T., η οποία πήρε το όνομά της από τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett και Edward Teller. [Brunauer et al. 1938] Το έργο τους επέκτεινε την έννοια της προσρόφησης Langmuir σε πολλαπλά μοριακά στρώματα, επιτρέποντας τη συσχέτιση των μετρήσεων του φαινομένου της προσρόφησης ενός υλικού, όπως η συνολική επιφάνεια, η κατανομή μεγέθους πόρων, η ανάλυση μικροπόρων και το πορώδες. Η γενικευμένη εξίσωση BET για την προσρόφηση αερίου μπορεί τότε να περιγραφεί ως εξής :

$$\frac{P}{V * (P - P_o)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_o} \quad (3.6)$$

όπου V είναι ο προσροφημένος όγκος του αερίου, V_m όγκος μονού στρώματος, P η πίεση ισορροπίας του αερίου, P_o η πίεση κορεσμού και C η σταθερά B.E.T.

Σε ένα διάγραμμα του $\frac{P}{V * (P - P_o)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_o}$ η εξίσωση (3.7) είναι μία ευθεία γραμμή, που τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο $\frac{1}{V_m * C}$ και έχει κλίση $\frac{C - 1}{V_m * C}$. Έτσι υπολογίζουμε τα C και V_m. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ss_w χρησιμοποιούμε την παρακάτω σχέση [63]:

$$SS_w = \frac{V_m * N * A}{M_v * m} \quad (3.7)$$

όπου N ο αριθμός Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A το εμβαδόν επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου (στην περίπτωση του αζώτου $16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), M_V ο γραμμομοριακός όγκος (22.410 mL) και m το βάρος του δείγματος (g).

Για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε ξηρή ποσότητα παραγόμενου βιοεξανθρακώματος, κοντά στα 0.5 g , η οποία τοποθετήθηκε σε ειδικά φιαλίδια. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε από την προσρόφηση N_2 στους 77K , με τη χρήση μιας αυτόματης ογκομετρικής συσκευής, τύπου Nova 2200 (Quantachrome Instruments). Η μέθοδος B.E.T. εφαρμόζει τα δεδομένα προσρόφησης N_2 για διάφορες σχετικές πιέσεις, που κυμαίνονται σε ένα εύρος τιμών από 0.03 - 0.3 , όπου τίθεται η εφαρμογή κάλυψης της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος από ένα μονομοριακό στρώμα N_2 . Τα δείγματα απαερώθηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα 8 - 10 ωρών στους 150°C , σε συνθήκες κενού και πίεσης 10^{-6} torr , πριν από κάθε μέτρηση προσρόφησης. Οι όγκοι των μικροπόρων υπολογίστηκαν μέσω της χρήσης της t -μεθόδου στα δεδομένα προσρόφησης N_2 , ενώ το μέγεθος των μεσοπόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με την BJH θεωρία.

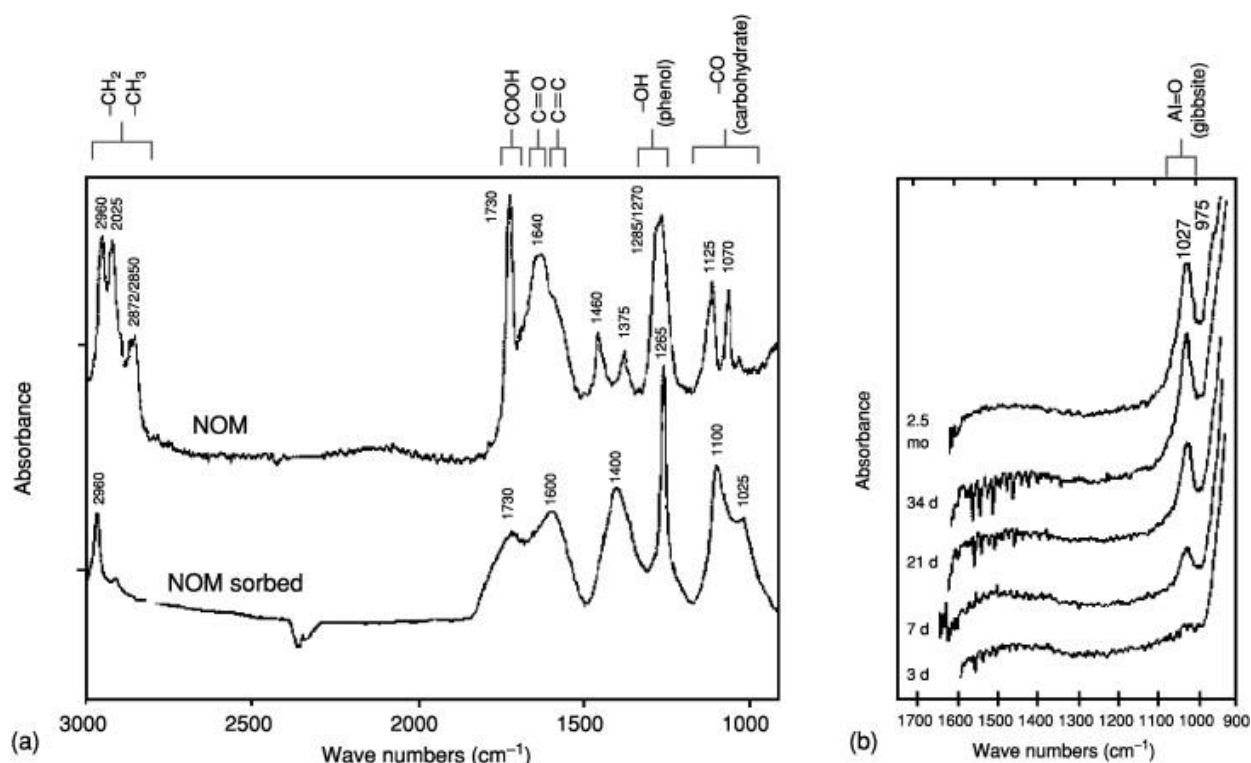
Ανάλυση φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier είναι μια μορφή φασματοσκοπίας δονήσεων, η οποία προσφέρει πληθώρα εφαρμογών στους τομείς της επιστήμης. Όλες οι φασματοσκοπικές μέθοδοι υπέρυθρου λειτουργούν με βάση την αρχή ότι όταν η υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία διέρχεται από ένα δείγμα, μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται [71]. Η ακτινοβολία που διέρχεται από το δείγμα καταγράφεται. Έτσι, το φάσμα υπέρυθρου μετασχηματισμού αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα ενός δείγματος που περιέχει κορυφές απορρόφησης, οι οποίες αντιστοιχούν στις συχνότητες δόνησης των δεσμών των ατόμων που υπάρχουν στο υλικό. Δεδομένου ότι κάθε υλικό έχει συγκεκριμένο συνδυασμό ατόμων, δεν υπάρχουν δύο υλικά με παρόμοιο φάσμα IR. Χρησιμοποιώντας την ανάλυση φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, μπορούμε να προσδιορίσουμε τους δεσμούς μεταξύ διαφόρων ατόμων που υπάρχουν στο υλικό. Η FTIR είναι η προτιμώμενη μέθοδος φασματοσκοπίας υπέρυθρου, καθώς δεν καταστρέφει το δείγμα, είναι ταχύτερη από τις παλαιότερες τεχνικές και προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια λόγω της ευαισθησίας των οργάνων.

Για τη διεξαγωγή της διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο, FT-IR Spectrometer Spectrum 1000 της εταιρείας PerkinElmer. Τα στοιχεία το οργάνου αποτελούνταν από πηγή φωτός, μια υποδοχή δείγματος, ένα συμβολόμετρο και έναν ανιχνευτή. Η υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή φωτός και κατευθύνεται πάνω στο δείγμα που ήταν τοποθετημένο στη θήκη δείγματος. Ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από το δείγμα, με αποτέλεσμα την απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος, ενώ η εναπομένουσα ακτινοβολία διέρχεται από ένα συμβολόμετρο, όπου χωρίζεται σε δύο ξεχωριστές δέσμες. Η μία από τις δέσμες κατευθύνεται στο δείγμα, ενώ η άλλη δέσμη χρησιμεύει ως αναφορά. Στη συνέχεια, οι δύο δέσμες συγχωνεύονται και κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή, ο οποίος προσδιορίζει την ένταση του υπέρυθρου φάσματος. Αυτό το φάσμα χαρακτηρίζει το επίπεδο ενέργειας που απορροφάται από το δείγμα σε διαφορετικές συχνότητες και χρησιμοποιείται για να διακρίνει τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο δείγμα.

Για την επεξεργασία των δεδομένων είναι απαραίτητη η χρήση του μετασχηματισμού Fourier. Ο μετασχηματισμός Fourier είναι ένα μαθηματικό μοντέλο που βοηθά στο μετασχηματισμό των σημάτων μεταξύ δύο διαφορετικών πεδίων, όπως ο μετασχηματισμός σήματος από το πεδίο της συχνότητας στο πεδίο του χρόνου ή αντίστροφα. Η έξοδος του συμβολόμετρου δεν είναι το φάσμα της φασματοσκοπίας που χρησιμοποιείται, αλλά ένα γράφημα γνωστό ως συμβολογράφημα. Ο

μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει το συμβολογράφημα στο γράφημα του φάσματος υπέρυθρου που αναγνωρίζουμε και χρησιμοποιούμε.



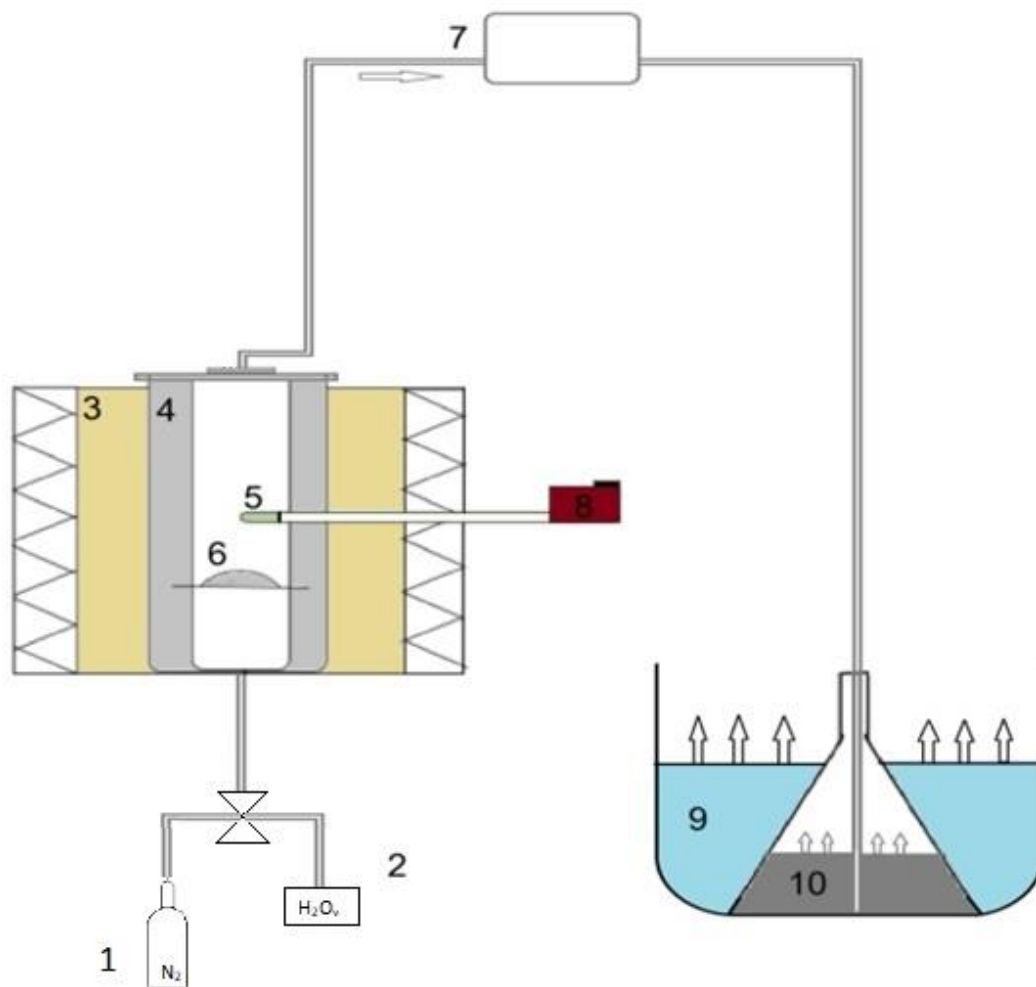
Εικόνα 3.5: Παράδειγμα διάγραμμα φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Με τη βοήθεια του υπολογιστή το συμβολογράφημα μετασχηματίζεται κατά Fourier σε τυπικό φάσμα IR, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5.

3.2. Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Η πειραματική διαδικασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με κατάλληλη διάταξη όπως εμφανίζεται στην **Εικόνα 3.6**. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, κυλινδρικού σχήματος και σφραγίζονταν με καπάκι αφού είχε τοποθετηθεί ειδική πυρίμαχη φλάντζα. Το σύστημα αποτελούνταν από δύο οπές. Μέσω της κάτω οπής πραγματοποιούνταν η εισροή του αερίου (N_2), για τη δημιουργία περιβάλλοντος απουσίας οξυγόνου, ενώ από την άλλη είχε συνδεθεί το θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κλίνης, κάθε δεδομένη στιγμή. Τέλος, το καπάκι του αντιδραστήρα το οποίο διαθέτει σωλήνα εξόδου είχε συνδεθεί με σωλήνα για την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών. Τα βαρέα συμπυκνωμένα συστατικά, που απελευθερώνονταν συλλέγονταν σε φιάλη, η οποία περιείχε ισοπροπανόλη, και βρίσκονταν τοποθετημένη μέσα σε παγόλουτρο.

Όλα τα δείγματα πυρολύθηκαν στους 700 °C με μέσο ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας τους 10 °C ανά λεπτό και ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στον αντιδραστήρα, αφού έφταναν την τελική θερμοκρασία πυρόλυσης, ήταν 30 λεπτά. Για την ενεργοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε N_2 και H_2O , το οποίο εισέρχονταν σε υγρή μορφή και ατμοποιούνταν μέσα στον αντιδραστήρα. Η παροχή ατμού για το κάθε δείγμα γίνονταν ασταμάτητα για 60 λεπτά, ενώ με το πέρας του χρόνου ξεκινούσε η παροχή αζώτου έως την ψύξη του αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο [39].

1. Φιάλη αερίου N_2
2. Εμβολοφόρος αντλία νερού
3. Φούρνος
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης
5. Θερμοστοιχείο
6. Βιομάζα
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων αερίων
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά
11. Αντλία εισαγωγής H_2O

3.3. Μέθοδοι παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή διαφορετικών ειδών βιοεξανθρακωμάτων, όλα χρησιμοποιώντας ως βασική βιομάζα τα κελύφη αμυγδάλων, καθώς και οι τεχνικές τροποποίησης που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας φωσφορικών ιόντων, από υδατικά διαλύματα διαφόρων περιεκτικότητων.

3.3.1. Πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό

Η διαδικασία ξεκίνησε ζυγίζοντας περίπου 15g δείγματος αλεσμένου αμυγδάλου, το οποίο τοποθετήθηκε σε βάση με ειδικά διαμορφωμένη σίτα μέσα στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε με καπάκι και τοποθετήθηκε στο φούρνο. Η μια οπή συνδέθηκε με το σωλήνα εισαγωγής αζώτου και η άλλη με πλαστικό σωληνάκι εξόδου που κατέληγε σε δοχείο με διάλυμα ισοπροπανόλης, βυθισμένο μέσα σε παγόλουτρο. Ορίστηκε ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 700 °C, όπου και παρέμεινε σταθερή για 30 min. Παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρεχόταν σταθερή ροή αζώτου 200ml/min προκειμένου να επιτευχθούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Έπειτα, έκλεισε η βάνα παροχής N₂ για να ξεκινήσει η διαδικασία ενεργοποίησης. Με χρήση εμβολοφόρου αντλίας, για να διατηρηθεί σταθερή η παροχή, εισήχθη στον αντιδραστήρα απιονισμένο νερό το οποίο κατά την είσοδο του μετατρέπεται σε ατμό. Μετά την πάροδο των 60 λεπτών ενεργοποίησης με ατμό, έσβησε ο φούρνος πυρόλυσης για τη ψύξη του αντιδραστήρα, η οποία πραγματοποιήθηκε υπό σταθερή παροχή αζώτου. Τέλος, αφαιρέθηκε το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με προσοχή από τον αντιδραστήρα, τοποθετήθηκε στο ξηραντήρα και αφού είχε κρυώσει ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε για περαιτέρω χρήση.

3.3.2. Τροποποίηση με MgCl₂ + H₂O – ενεργοποίηση

Το MgCl₂ χρησιμοποιείται συχνά στον εμποτισμό της βιομάζας για παραγωγή βιοεξανθρακώματος με ενισχυμένη ικανότητα προσρόφησης PO₄. Πιο συγκεκριμένα, η πρόσμιξη αυτή εισάγει θετικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια, οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με αρνητικά φορτισμένα ιόντα PO₄³⁻ [64]. Αυτές οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες μπορούν επίσης να ενισχύσουν την επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, γεγονός που αυξάνει τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για τα ιόντα PO₄ [65]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση MgCl₂ στο βιοεξανθράκωμα μπορεί να αυξήσει το pH του και να μειώσει τη συγκέντρωση των ανταλλάξιμων ιόντων H⁺. Αυτή η αλλαγή στο pH και στη συγκέντρωση H⁺ μπορεί να αυξήσει την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και των αρνητικά φορτισμένων ιόντων PO₄³⁻ [66].

Για τη παραγωγή του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος, προστέθηκε βιομάζα, σε αναλογία στερεό/υγρό 1/10, σε διάλυμα 2M MgCl₂·6H₂O. Το μείγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες σε θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα στα 200 rpm. Στη συνέχεια, το στερεό διαχωρίστηκε με διήθηση και τοποθετήθηκε στο φούρνο για ξήρανση, περίπου στους 100 °C. Μετά την ξήρανση ακολούθησε η διαδικασία πυρόλυσης και ενεργοποίησης, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο 3.3.1. Για την χρήση του ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος στα πειράματα προσρόφησης, έγινε πλύση του με απιονισμένο νερό και ξήρανση.

3.3.3. Τροποποίηση με μπεντονίτη – ενεργοποίηση

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό υλικό, το οποίο υπάρχει σε αφθονία και έχει αποδειχθεί από μελέτες ότι ενισχύει τις ιδιότητες προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος, ιδίως για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων από το νερό και το έδαφος. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος μέσω της ενσωμάτωσης μπεντονίτη αποδίδεται στην υψηλή επιφάνεια του μπεντονίτη, η οποία παρέχει περισσότερες θέσεις προσρόφησης για τη δέσμευση των ρύπων [67]. Επιπλέον, η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του μπεντονίτη επιτρέπει την ανταλλαγή κατιόντων στην επιφάνειά του με ρύπους στο διάλυμα, οδηγώντας σε ενισχυμένη προσρόφηση [68]. Η αφθονία επιφανειακών λειτουργικών ομάδων στον μπεντονίτη, όπως οι ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου, συμβάλλει επίσης στην ικανότητά του να προσροφά ρύπους σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς με αυτούς [69]. Σε μια έρευνα οι Xiongfang An et al., 2020, κατέγραψαν μέγιστη ικανότητα προσρόφησης φωσφορικών με τιμή 245.56 mg/g. Από την μελέτη του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος, η αποτελεσματικότητα του αποδόθηκε στην παρουσία Ca και Mg στον μπεντονίτη, που οδηγεί στο σχηματισμό επιθυμητής πορώδους δομής στο εσωτερικό των παρασκευασμένων βιοεξανθρακωμάτων, το μειωμένο αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του και το σχηματισμό κατακρημνισμάτων που σχετίζονται με Ca και Mg.

Για την πειραματική διαδικασία, προετοιμάστηκαν ξηρά δείγματα μίξης βιομάζας με μπεντονίτη σε αναλογία 3:1 και 1:1 αντίστοιχα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο για πυρόλυση και ενεργοποίηση, ακολουθώντας τη διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω.

3.3.4. Τροποποίηση με δολομίτη – ενεργοποίηση

Η παρουσία CaCO_3 στο δολομίτη παρέχει επίσης μια πηγή ανθρακικών ιόντων, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με πρωτόνια για να σχηματίσουν διττανθρακικά ιόντα, οδηγώντας σε αύξηση του θετικού επιφανειακού φορτίου του βιοεξανθρακώματος. Αυτό το αυξημένο επιφανειακό φορτίο ενισχύει την προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων ιόντων, όπως τα φωσφορικά. Ως εκ τούτου, η τροποποίηση με δολομίτη μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητά του ως εδαφοβελτιωτικό για την ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων και τη συγκράτηση θρεπτικών συστατικών [70].

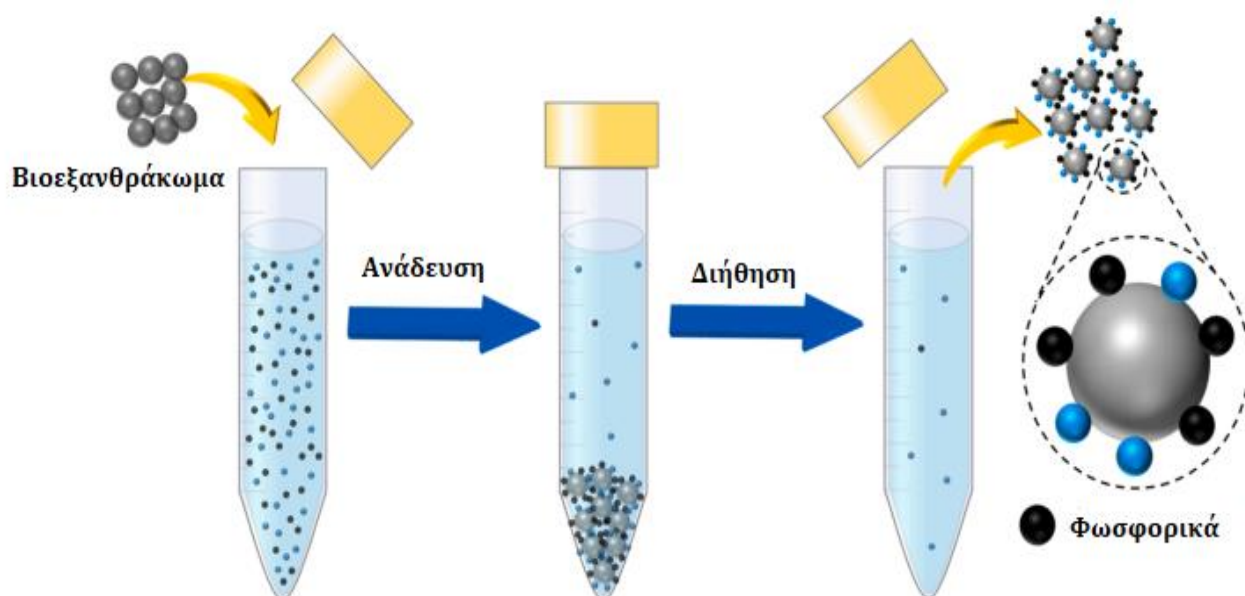
Σε ποτήρια ζέσεως προστέθηκε μείγμα 25 g βιομάζας-δολομίτη, αναλογιών 19:1, 9:1, 3:1 και 1:1 αντίστοιχα, μαζί με 75 mL απιονισμένο νερό. Τοποθετήθηκαν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα για ήπια ανάδευση στα 120 rpm για 12 ώρες και στη συνέχεια για άλλες 2 ώρες υπό θέρμανση στους 80 °C. Τα δύο μείγματα, πλέον υπό μορφή πολφών, οδηγήθηκαν στον ξηραντήρα, όπου παρέμειναν ολονυχτίς. Αφού τα μείγματα είχαν πλέον ξηραθεί, λειοτριβήθηκαν στον αχάτη και τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα για τη διαδικασία πυρόλυσης, η οποία έγινε στους 750 °C για τη διαπύρωση του δολομίτη.

3.4. Προσρόφηση φωσφορικών ιόντων – Πειραματική διαδικασία

3.4.1. Κινητική προσρόφησης

Η διερεύνηση της κινητικής της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί η διάρκεια που απαιτείται για να φθάσουν σε ισορροπία η στερεή και η υγρή φάση, καθώς τα δεδομένα αυτά είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης σε ισορροπία. Όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής, επιτυγχάνεται ισορροπία και κορεσμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, προκαλώντας μείωση του ρυθμού αύξησης της προσροφητικής ικανότητας.

Για τον προσδιορισμό του χρονικού διαστήματος χρησιμοποιήθηκε το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα αμυγδάλου (προσροφητής) και 100ppm διαλύματος PO_4^{3-} (προσρόφημα). Η επιλογή της συγκέντρωσης των 100ppm έγινε με σκοπό να είναι αρκετά υψηλότερη από τα όρια που θέτει η US EPA και η Ε.Ε. για το πόσιμο νερό. Τα όρια απαγορεύουν συγκέντρωση PO_4^{3-} μεγαλύτερη από: 0.1 mg/L για ρέματα που δεν εκβάλλουν σε ταμιευτήρες, 0.05 mg/L για ρέματα που εκβάλλουν σε ταμιευτήρες και 0.024 mg/L για ταμιευτήρες [2]. Σε πλαστικό φιαλίδιο, μέγιστης χωρητικότητας 200 mL, προστέθηκαν 25 mL προσροφήματος που εμπεριείχαν 4 g/L προσροφητή. Αφού μετρήθηκε το pH, σφραγίστηκε με καπάκι και τοποθετήθηκε σε τράπεζα δονήσεως στα 150 rpm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, περίπου 20 °C. Για κάθε ένα από τα παρακάτω χρονικά διαστήματα: 30', 60', 180', 720' και 1440', η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: λήψη ποσότητας 3 mL από το δείγμα με χρήση σιφωνίου, διήθηση μέσω φίλτρων Whatman (No 1001-090) και μεταφορά σε νέα φιαλίδια, καταγραφή νέου pH και μέτρηση ποσότητας PO_4^{3-} που προσροφήθηκε από το εξανθράκωμα με χρήση χρωματόμετρου, της εταιρείας LaMotte (Smart 3 Colorimeter). Η διαδικασία παρατηρείται συνοπτικά στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7: Τα στάδια της διαδικασίας ρόφησης φωσφορικών ιόντων.

3.4.2. Πειράματα ισορροπίας

Με σκοπό των προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισορροπίας. Η εφαρμογή των αποτελεσμάτων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς παρέχει πληροφορίες που βοηθάνε στη πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και στη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή.

Όπως διαπιστώθηκε από προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η ρύθμιση του pH του διαλύματος σε 7, παρουσίασε τα μεγαλύτερα ποσοστά ρόφησης. Έτσι, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα φωσφορικών ιόντων των παρακάτω συγκεντρώσεων: 10, 50, 100, 200, 300 και 400 ppm, των οποίων το αρχικό pH ρυθμίστηκε σε 7. Σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας μετρήθηκε ποσότητα παραγόμενου βιοεξανθρακώματος, από κάθε δείγμα, ενώ στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη

του εκάστοτε υδατικού διαλύματος με καθέναν προσροφητή συγκέντρωσης 4 g/L. Τα μίγματα αναδεύτηκαν σε τράπεζα δονήσεως στα 150 rpm, όπου και παρέμειναν για το χρονικό διάστημα που ήταν απαραίτητο μέχρι να επέλθει ισορροπία, όπως προέκυψε από τα πειράματα κινητικής. Τέλος, το κάθε δείγμα διηθούνταν μέσω φίλτρων και μεταφέρονταν σε μικρότερα φιαλίδια για καταγραφή του νέου pH και τον προσδιορισμό του ποσοστού PO_4^{3-} που προσροφήθηκε από το βιοεξανθράκωμα. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα πειράματα ισορροπίας που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.1: Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων κινητικής και προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν.

<u>Κινητική προσρόφησης</u>			
100 ppm PO_4^{3-}	+	4 g/L Εξανθράκωμα κελυφών αμυγδάλου - ενεργοποιημένο με ατμό.	} Ανάδευση και διήθηση για διάφορα χρονικά διαστήματα (30', 60', 180', 720', 1440')
<u>Πειράματα ισορροπίας</u>			
10, 50, 100, 200, 300, 400 ppm PO_4^{3-}	+	4 g/L Εξανθράκωμα κελυφών αμυγδάλου και βιοεξανθρακώματα τροποποιημένα με MgCl_2 , μπεντονίτη, δολομίτη – ενεργοποιημένα με ατμό.	} Ανάδευση και διήθηση για διάστημα ισορροπίας (720')

Κεφάλαιο 4

4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα της βιομάζας, σε μόνιμο άνθρακα, τέφρα, ανώτερη θερμογόνο δύναμη και η σύσταση σε C, H, N, O, S.

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού).

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	C	H	N	O	S	Τέφρα	ΑΘΔ ¹ (MJ/kg)
Κέλυφος Αμυγδάλου	72.9	26.8	53.6	6.1	0.3	39.7	-	0.3	21.3

¹Ανώτερη θερμογόνος δύναμη.

Όπως παρατηρείται, το δείγμα παρουσιάζει υψηλό ποσοστό πτητικής ύλης και χαμηλό ποσοστό τέφρας, 72.9% και 0.3% επί ξηρού, αντίστοιχα. Το δείγμα διακρίνεται από υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, το οποίο συνδέεται άμεσα με την τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, η οποία παρουσιάζει υψηλότερες τιμές στις ξυλώδεις βιομάζες. Η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι εντός των επιτρεπτών ορίων όσον αφορά αναμενόμενες σε καύση εκπομπές NO_x [72], ενώ η περιεκτικότητα σε θείο είναι αμελητέα, υποδηλώνοντας αμελητέες εκπομπές κατά τη θερμική επεξεργασία του δείγματος.

4.2 Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης/Ενεργοποίησης με Ατμό

Η πυρόλυση βιομάζας παράγει εξανθράκωμα, αέρια, ελαφρά και βαρέα υγρά και νερό σε διάφορες ποσότητες. Η απόδοση σε κάθε είδος προϊόντος εξαρτάται από τη σύνθεση της τροφοδοσίας και τις διαστάσεις των σωματιδίων τροφοδοσίας, το ρυθμό παροχής της θερμότητας, τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης [72].

Η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι ένας από τους πιο κρίσιμους συντελεστές που επηρεάζουν την απόδοση του βιοεξανθρακώματος. Γενικότερα, έχει παρατηρηθεί ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης οδηγούν σε χαμηλότερη απόδοση, λόγω αυξημένης θερμικής αποσύνθεσης του υλικού. Ωστόσο, η βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από τη συγκεκριμένη πρώτη ύλη και την προβλεπόμενη εφαρμογή. Οι Lehmann and Joseph et al., 2015 [27], παρατήρησαν ότι τα σκληρά ξύλα, όπως η δρυς και ο σφένδαμος, τείνουν να παράγουν τις υψηλότερες αποδόσεις σε θερμοκρασίες γύρω στους 500-600°C, ενώ τα αγροτικά υπολείμματα, όπως το καλαμπόκι και το άχυρο σιταριού, τείνουν να παράγουν υψηλότερες αποδόσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γύρω στους 350-450°C.

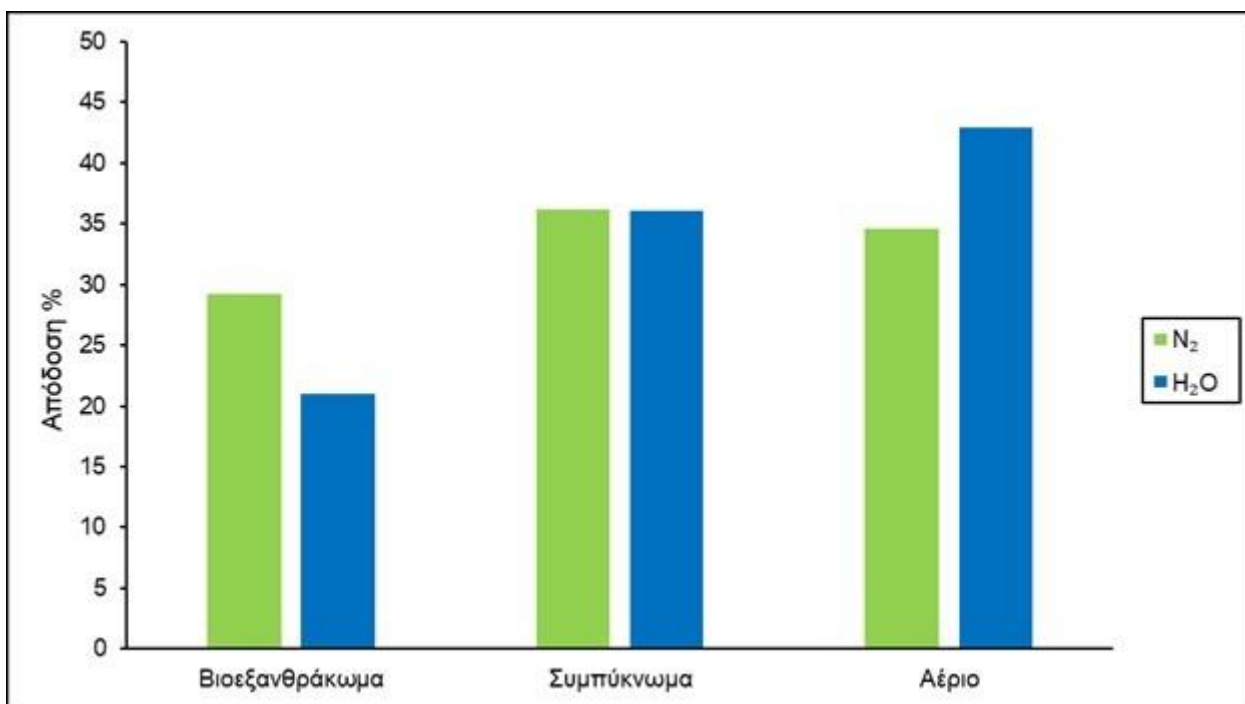
Αναφορικά με τον χρόνο παραμονής του δείγματος στο φούρνο πυρόλυσης, οι διαφορές στην απόδοση χαρακτηρίζονται από αμελητέες έως μεγάλες. Για παράδειγμα, σε μια μελέτη η απόδοση του βιοεξανθρακώματος μειώθηκε από 37.5% σε 18.6% καθώς ο χρόνος παραμονής αυξήθηκε από 20 σε 120 λεπτά [123]. Ομοίως, σε άλλη μελέτη αναφέρθηκε μείωση της απόδοσης από 47.6% σε 30.9% καθώς ο χρόνος παραμονής αυξήθηκε από 10 λεπτά σε 60 λεπτά [124]. Σε αντίθεση έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές η αμελητέα επίδραση του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος [73,74]. Ως εκ τούτου, ο βέλτιστος χρόνος παραμονής θα πρέπει να καθορίζεται με βάση την ισορροπία μεταξύ της απόδοσης και της ποιότητας του βιοεξανθρακώματος και να σημειωθεί ότι η επίδραση μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης και των υπόλοιπων συνθηκών πυρόλυσης.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση είναι το μέσο ενεργοποίησης. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν οι περιπτώσεις ενεργοποίησης με άζωτο και ατμό. Αν και έχει διαπιστωθεί σε αρκετές έρευνες ότι το N_2 μειώνει την απόδοση του βιοεξανθρακώματος, έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τον ατμό, καθώς μπορεί να μειώσει τον σχηματισμό όξινων λειτουργικών ομάδων στο βιοεξανθράκωμα, γεγονός που μπορεί να βελτιώσει τη σταθερότητά του και να μειώσει τον κίνδυνο έκπλυσης επιβλαβών χημικών ουσιών στο έδαφος [75,76]. Από την άλλη πλευρά, ο ατμός μπορεί να βελτιώσει την απόδοση του βιοεξανθρακώματος και την ανάπτυξη βασικών λειτουργικών ομάδων, οι οποίες μπορούν να ενισχύσουν την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και τη ρυθμιστική ικανότητα του pH [76,77]. Ωστόσο, η περίσσεια του κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό μεγάλων πόρων και να μειώσει την επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να μειώσει την ικανότητα προσρόφησης [76].

Πίνακας 4.2: Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης και ενεργοποίησης με ατμό στους 700 °C.

	N_2	H_2O_v
Βιοεξανθράκωμα (%)	29.2	21
Συμπύκνωμα (%)	36.2	36.1
Αέριο (%)	34.6	42.9

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.2, η απόδοση του βιοεξανθρακώματος έναντι του αερίου παρουσιάζει διαφορές ως προς το μέσο ενεργοποίησης. Από την μια μεριά η ενεργοποίηση με ατμό μας δίνει χαμηλότερης απόδοσης βιοεξανθράκωμα, έναντι της ενεργοποίησης με N_2 , ενώ από την άλλη το παραγόμενο αέριο παρουσιάζει αύξηση στην ενεργοποίηση με ατμό και μείωση όταν ενεργοποιείται με N_2 . Να σημειωθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις η διαφορά στην απόδοση είναι μικρότερη του 9%. Όσο αφορά το συμπύκνωμα, το αποτέλεσμα και με τα δύο μέσα ενεργοποίησης ήταν σχεδόν ίδιο, 36.1% και 36.2% αντίστοιχα. Ακολουθεί η γραφική αναπαράσταση της απόδοσης των προϊόντων πυρόλυσης στο Σχήμα 4.1, για το αρχικό δείγμα και τα μέσα ενεργοποίησης.



Σχήμα 4.1: Γραφική αναπαράσταση απόδοσης των προϊόντων πυρόλυσης στους 700 °C.

4.3 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων

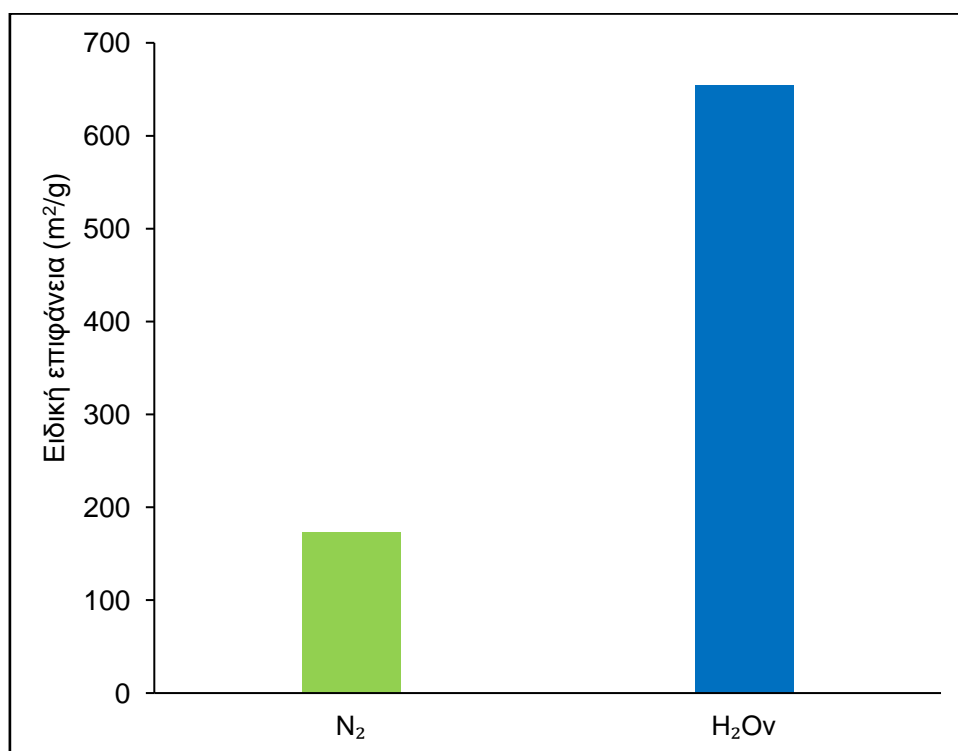
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του εξανθρακώματος αμυγδάλου. Όπως παρατηρείται, σχεδόν όλο το ποσοστό του δείγματος αποτελείται από οργανική ύλη. Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη και το ποσοστό σε άνθρακα είναι αυξημένα, ενώ σε χαμηλότερα ποσοστά βρίσκεται το οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο.

Πίνακας 4.3: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένου εξανθρακώματος στους 700°C (% επί ξηρού).

Δείγμα	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
Βιοεξανθράκωμα (AMY)	98.7	1.3	83.8	1.4	1	12.5	-	28.4

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων αποτελούν καταλυτικούς παράγοντες στον καθορισμό της ποιότητας του εξανθρακώματος, όταν προβλέπεται να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό. Στο Σχήμα 4.2 παρατηρείται η διαφορά της τιμής της ειδικής επιφάνειας, ως προς το μέσο ενεργοποίησης του βιοεξανθρακώματος. Η ενεργοποίηση με ατμό απέδωσε ειδική επιφάνεια 654.6 m²/g, έναντι της ενεργοποίησης με άζωτο που ήταν 172.7 m²/g. Αυτό οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις και φυσικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την ενεργοποίηση με ατμό. Η ενεργοποίηση με ατμό περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ατμού και της δομής του άνθρακα του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανθρακούχων ενώσεων, την απελευθέρωση πτητικών και τη δημιουργία νέων πόρων και κενών στη δομή του βιοεξανθρακώματος.

[78]. Ο ατμός αντιδρά με τον άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλώντας αεριοποίηση και τον επακόλουθο σχηματισμό μικροπόρων και μεσοπόρων εντός του βιοεξανθρακώματος [79].



Σχήμα 4.2: Ειδική επιφάνεια παραγόμενου βιοεξανθρακώματος στους 700°C.

Από την άλλη πλευρά, η ενεργοποίηση με άζωτο είναι κυρίως μια φυσική διαδικασία ενεργοποίησης, που περιλαμβάνει την απομάκρυνση πτητικών συστατικών και προσμίξεων από το βιοεξανθράκωμα χωρίς σημαντικό σχηματισμό νέων πόρων. Το αέριο άζωτο δρα ως αδρανές μέσο και βοηθά στην απομάκρυνση των πτητικών ουσιών, αλλά δεν έχει την ίδια επίδραση αεριοποίησης και σχηματισμού πόρων όπως η ενεργοποίηση με ατμό με αποτέλεσμα, η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος που ενεργοποιείται με άζωτο είναι γενικά χαμηλότερη [79].

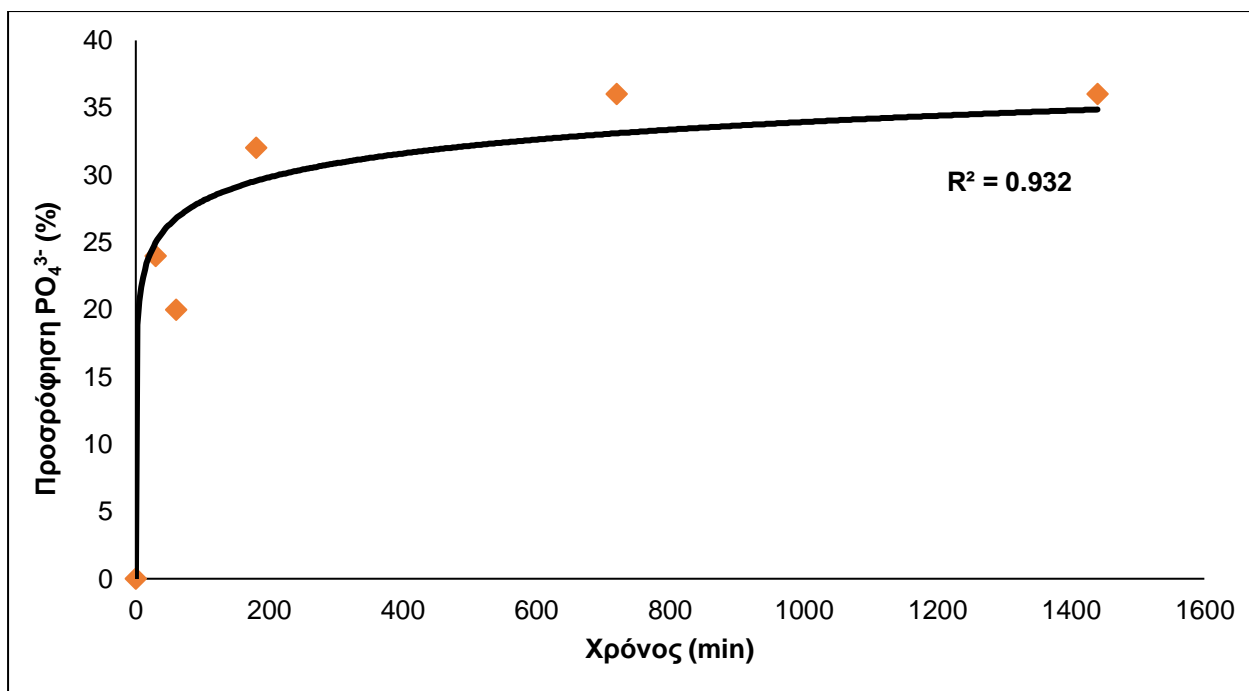
4.4 Προσρόφηση PO_4^{3-} από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα

4.4.1. Δείγμα ενεργοποιημένο με ατμό

Κινητική της προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατανόηση της αποδοτικότητας και της αποτελεσματικότητας των διεργασιών προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος. Περιλαμβάνει την εξέταση του ρυθμού με τον οποίο διαλυμένες ουσίες ή συστατικά προσλαμβάνονται και προσροφώνται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, το οποίο χρησιμεύει ως προσροφητικό υλικό. Η μελέτη της κινητικής βοηθά στον προσδιορισμό της ταχύτητας και του μηχανισμού της διαδικασίας προσρόφησης με την πάροδο του χρόνου.

Για το μη τροποποιημένο δείγμα αμυγδάλου, η ισορροπία της αντίδρασης επετεύχθη στα 720 min. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, η μέτρηση στα 720 λεπτά είχε το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης φωσφορικών ιόντων, όπου το ποσοστό αυτό παρέμεινε ίδιο και κατά την μέτρηση των 1440 min.



Σχήμα 4.3: Κινητική της προσρόφησης του δείγματος αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό.

Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης βασίστηκε στα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Λέγοντας ισόθερμη ρόφησης εννοούμε τη μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης (πληθυσμό) ενός ροφημένου είδους πάνω σε ένα στερεό, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του είδους που επικρατεί πάνω από την επιφάνεια του στερεού, υπό σταθερή θερμοκρασία [86]. Παρακάτω θα παραθέσουμε τα δύο μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τα φαινόμενα ρόφησης, κατά την ισορροπία, που παρατηρήθηκαν πειραματικά.

Ισόθερμη Langmuir

Είναι ένα μοντέλο που περιγράφει ποσοτικά την περίπτωση μονοστιβαδικής ρόφησης πάνω σε στερεές, καθορισμένων ενεργών κέντρων, επιφάνειες [86]. Χρησιμοποιείται πλατιά σήμερα για την περιγραφή της χημική ρόφησης και υπόκειται στις παρακάτω παραδοχές:

- i. Όλες οι θέσεις ρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμες.
- ii. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων ειδών.
- iii. Ο μηχανισμός ρόφησης είναι ίδιος για όλα τα μόρια και κάθε σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο (ροφημένο είδος – επιφανειακή θέση) έχει την ίδια δομή.
- iv. Η έκταση της ρόφησης είναι αυστηρά μονοστιβαδική

Η μορφή της εξίσωσης είναι η παρακάτω :

$$q_e = \frac{Q * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (4.1)$$

όπου q_e (mg/g) η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού αφού έχει επιτευχθεί ισορροπία, Q (mg/g) αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ποσότητα ουσίας που μπορεί

να προσροφήσει ο προσροφητής, ώστε να σχηματιστεί μονοστρωματική επιφάνεια, b (L/mg) παράμετρος της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του προσροφητή και C_e η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

Η εξίσωση 4.2 μπορεί να γραμμικοποιηθεί όπως παρακάτω:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (4.2)$$

όπου οι τιμές των Q και b υπολογίζονται από τη γραφική παράσταση του $C_e/q_e - C_e$.

Ισόθερμη Freundlich

Χρησιμοποιείται κυρίως για την περιγραφή της ρόφησης, κυρίως σε χαμηλές και ενδιάμεσες συγκεντρώσεις και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- i. Η επιφάνεια του προσροφητή είναι ετερογενής.
- ii. Η προσρόφηση στην επιφάνεια πραγματοποιείται σε πολλές στιβάδες (πολυστρωματική προσρόφηση).
- iii. Η συγκέντρωση της ουσίας που προσροφάται αυξάνεται με την αύξηση της ουσίας στο διάλυμα.

$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

όπου q_e η ποσότητα που ροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού προσροφητή, C_e η συγκέντρωση στην υγρή φάση σε ισορροπία, K και n σταθερές της ισόθερμης που παίρνουν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας [86].

Η εξίσωση είναι ημι-εμπειρικής προέλευσης και προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα γραμμένη υπό λογαριθμική μορφή:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (4.4)$$

Από τη γραφική παράσταση $\log q_e - \log C_e$ υπολογίζονται οι τιμές K και $1/n$.

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα ποσοστά του πειράματος προσρόφησης και οι τιμές του pH του διαλύματος μετά τη ρόφηση, για το δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό, σε χρόνο 720 min όπως προσδιορίστηκε από το πείραμα κινητικής της προσρόφησης. Το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης φωσφορικών σημειώθηκε στα 300 ppm αρχικής συγκέντρωσης και ήταν 37%. Γενικότερα τα ποσοστά προσρόφησης ήταν χαμηλά, κάτι όμως που έχει διαπιστωθεί και βιβλιογραφικά ότι είναι σύνηθες για μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα [107,108,109,111,115].

Πίνακας 4.4: Προσρόφηση PO_4^{3-} και τιμές pH, για το ενεργοποιημένο με ατμό δείγμα.

Αρχική συγκέντρωση (ppm)	Προσρόφηση PO_4^{3-} (%)	pH ^a
10	10	10.2
50	28	9.95
100	36	9.08
200	36	8.69
300	37	8.1
400	22.8	8.18

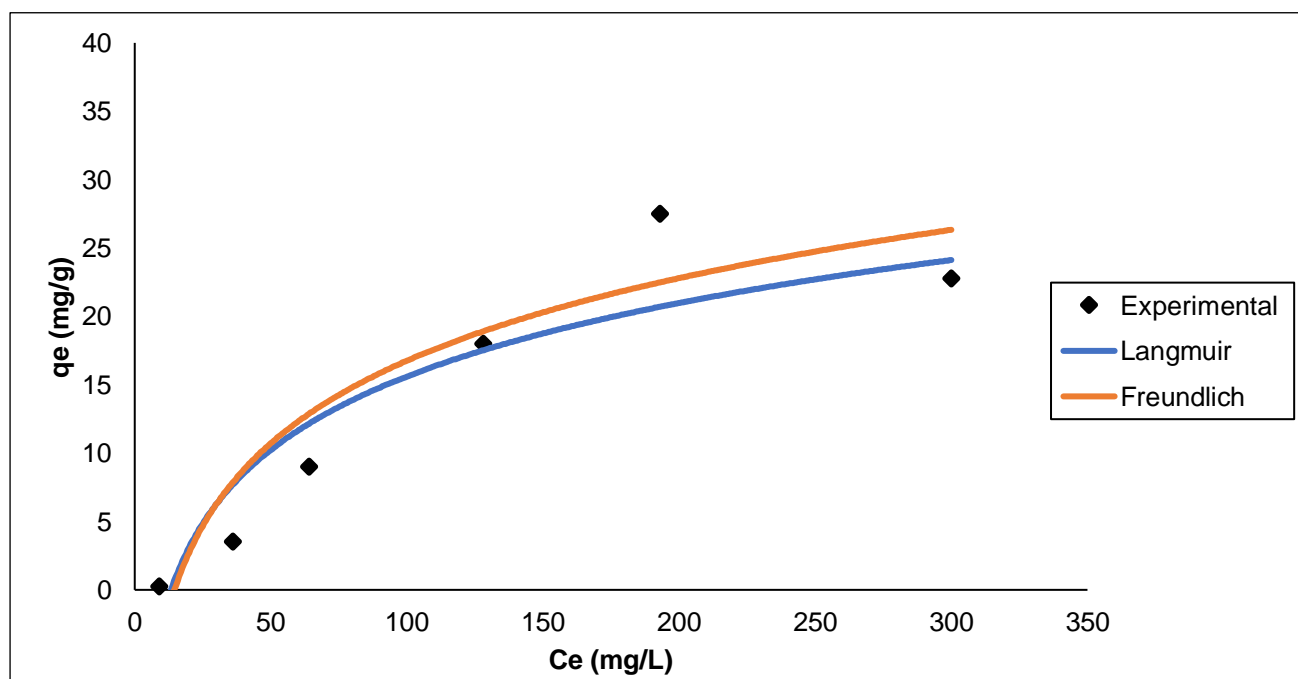
^aΤιμή pH μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης και οι σταθερές που προέκυψαν από τις εξισώσεις 4.4 και 4.6, για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα. Η προσαρμογή των ισόθερμων στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4. Όπως παρατηρείται το μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τις ισόθερμες προσρόφησης είναι του Freundlich, με τιμή συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.917$.

Πίνακας 4.5: Σταθερές μοντέλων Langmuir και Freundlich δείγματος βιοεξανθράκωματος κελύφους αμυγδάλου.

Προσροφητής	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	<i>Q</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>K</i>	<i>1/n</i>	<i>R</i> ²
Βιοεξανθράκωμα (AMY)	106.38	0.0012	0.1926	0.1404	0.9618	0.917

Η καμπύλη του Langmuir, στο Σχήμα 4.4, δεν είχε μεγάλη απόκλιση από αυτή του Freundlich, παρόλα αυτά η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ήταν πολύ χαμηλότερη. Η αστοχία αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική και όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ισόθερμη Freundlich βασίζεται στην παραδοχή αυτή.



Σχήμα 4.4: Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης.

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.3.2., τα αποτελέσματα της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από μη τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Παρόλα αυτά μπορούμε να παρατηρήσουμε μια αύξηση στο ποσοστό ρόφησης στο δείγμα η οποία μπορεί να σχετίζεται με το pH, καθώς όσο αυτό μειώνεται το ποσοστό ρόφησης αυξάνεται, πλην των 400 ppm όπου παρουσιάζεται μια απότομη πτώση. Όσο το pH πλησιάζει το 10 τα υδροξύλια ανταγωνίζονται τα φωσφορικά ιόντα με αποτέλεσμα να μην υπάρχει υψηλό ποσοστό ρόφησης. Ενδεχομένως, ο μηχανισμός ρόφησης που εντοπίζεται είναι η ιοντοανταλλαγή, μεταξύ των φωσφορικών ιόντων και των καρβοξυλικών ομάδων που βρίσκονται στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος [107].

4.4.2. Δείγμα τροποποιημένο με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και ενεργοποιημένο με ατμό.

Πίνακας 4.7: Απόδοση προσρόφησης από πείραμα ισορροπίας δείγματος AMY - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Αρχική συγκέντρωση (ppm)	Προσρόφηση PO_4^{3-} (%)	pH ^a
50	46	10.02
100	43	9.89
200	40	9.64
300	58.4	10.07
400	58.8	10.18

^aΤιμή pH μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.

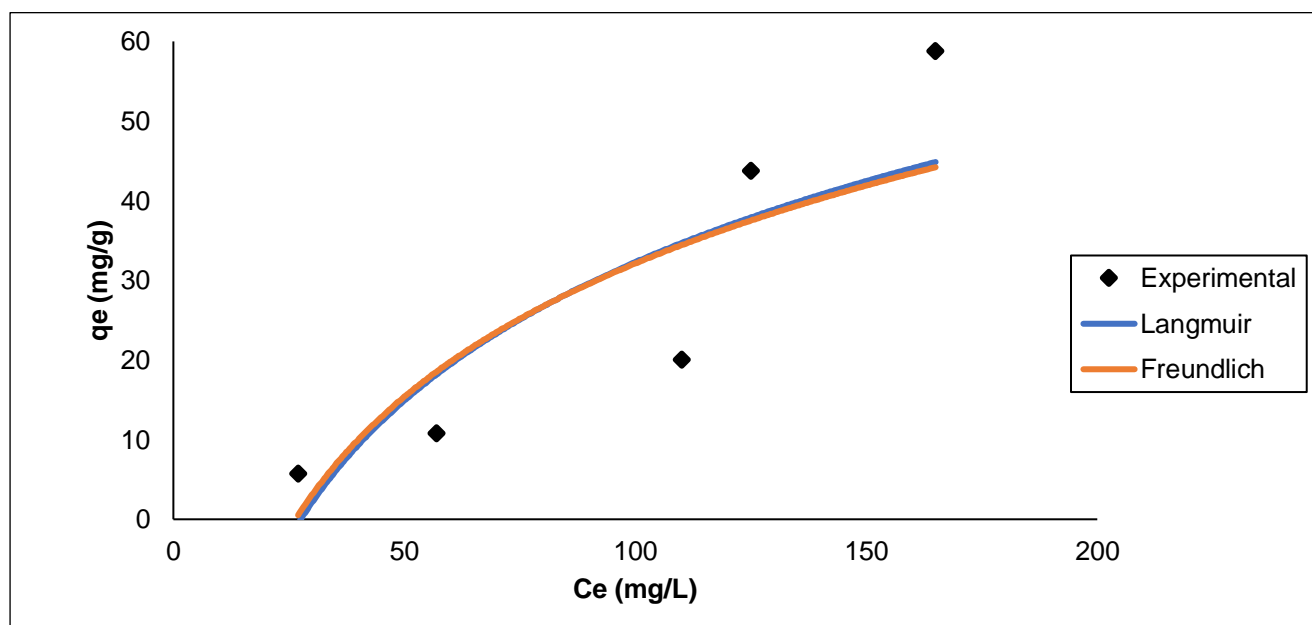
Στο τροποποιημένο με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ δείγμα τα αποτελέσματα της προσρόφησης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7, ήταν πιο ικανοποιητικά σε σύγκριση με το δείγμα σκέτου αμυγδάλου που εξετάστηκε. Στα 300 ppm και 400 ppm εκδηλώθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης που ήταν 58.4% και 58.8%, αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η προσθήκη μετάλλων τείνει να μεταβάλει τις επιφανειακές ιδιότητες, τη διάμετρο των πόρων και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες αυξάνοντας την ικανότητα προσρόφησης [111]. Παρατηρείται επίσης, πως σημειώνεται αυξητική τάση στη ρόφηση η οποία συνδέεται με την αύξηση του pH και όχι με την αρχική συγκέντρωση που προσροφάται. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος και το σημείο μηδενικού φορτίου (Point Zero Charge ή PZC) του προσροφητικού. Έτσι, εμφανίζονται ελκτικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όταν το pH του διαλύματος είναι χαμηλότερο από την τιμή του PZC [111]. Το Mg που βρίσκεται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ως θετικά φορτισμένο οξείδιο του μαγνησίου (MgO), δημιουργεί ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων φωσφορικών ιόντων και του βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 4.8: Σταθερές μοντέλων Langmuir και Freundlich βιοεξανθρακώματος AMY - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Προσροφητής	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	<i>Q</i>	<i>B</i>	<i>R</i> ²	<i>K</i>	<i>1/n</i>	<i>R</i> ²
AMY - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	-59.88	-0.0029	0.6005	0.071	1.2886	0.9445

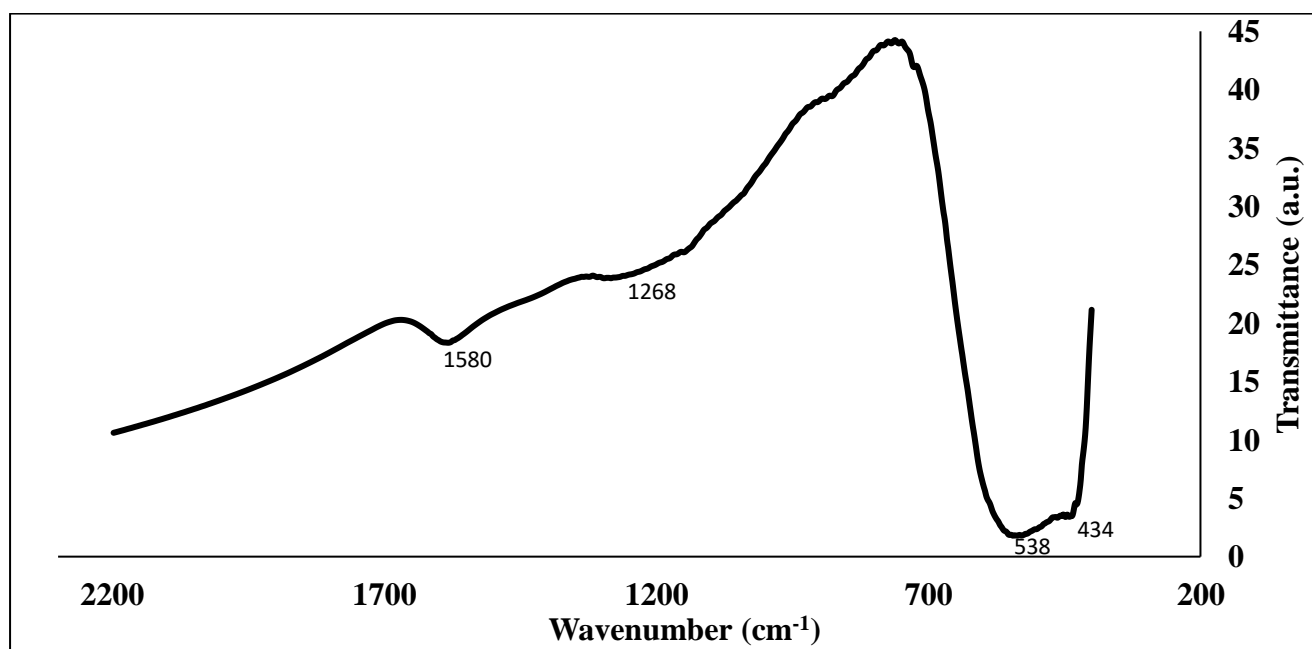
Στο Σχήμα 4.5 παρατηρείται πως οι καμπύλες του Langmuir και Freundlich σχεδόν ταυτίζονται η μια με την άλλη, παρόλα αυτά το μοντέλο Freundlich είναι αυτό που προσομοιάστηκε καλύτερα στο μοντέλο ρόφησης με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.9445$, υποδηλώνοντας πολυστρωματική ρόφηση και όχι μονοστρωματική (Πίνακας 4.8). Αξίζει να σημειωθεί πως, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το

μοντέλο προσρόφησης που προσαρμόζεται συνήθως καλύτερα, στα τροποποιημένα με Mg βιοεξανθρακώματα, είναι αυτό του Langmuir [118-120]. Η τιμή της μέγιστης ικανότητας ρόφησης q_e 58.85 mg/g του δείγματος συμφωνεί με αυτή της βιβλιογραφίας, η οποία για ξυλώδη δείγματα βιομάζας τροποποιημένα με $MgCl_2$ κυμαίνονταν από 0.1 mg/g – 370 mg/g [128,129].

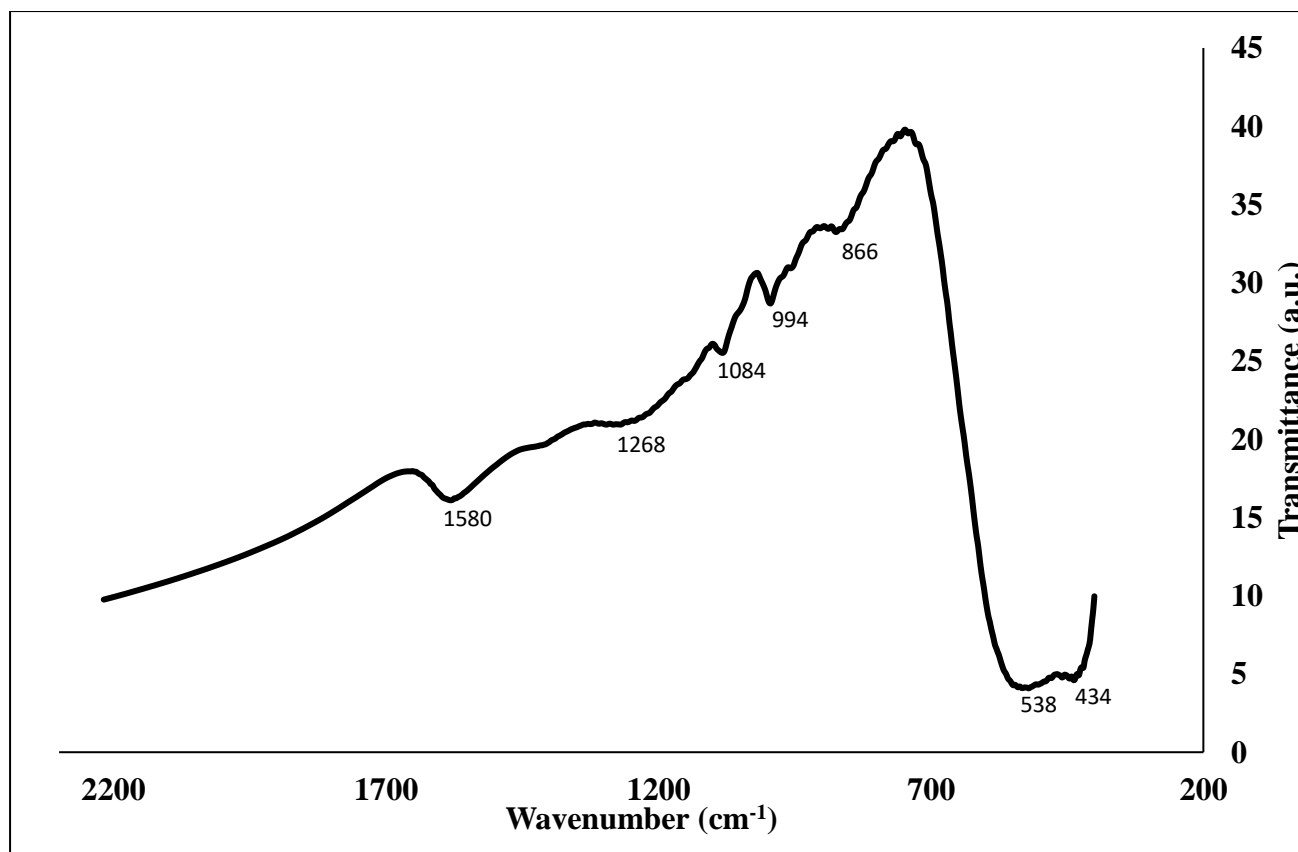


Σχήμα 4.5: Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης δείγματος AMY – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Στα Σχήματα 4.6 και 4.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα FTIR πριν και μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων, για το τροποποιημένο δείγμα AMY - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.7 διακρίνεται η εμφάνιση νέων κορυφών στο εύρος μεταξύ 700 cm^{-1} και 1200 cm^{-1} μετά τη ρόφηση των φωσφορικών ιόντων. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας για το τροποποιημένο με $MgCl_2$ βιοεξανθράκωμα ήταν $107.2\text{ m}^2/\text{g}$, πολύ μικρότερη από αυτή του βιοεξανθρακώματος βιομάζας ενεργοποιημένο με ατμό που ήταν $654.6\text{ m}^2/\text{g}$. Η μείωση πιθανότατα οφείλεται στο ότι η επιφάνεια καλύφθηκε από οξείδια του μαγνησίου.



Σχήμα 4.6: FTIR AMY - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ πριν τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.



Σχήμα 4.7: FTIR AMY - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μετά.

Πίνακας 4.9: Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR για βιοξανθρακώματα AMY - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Χημικοί δεσμοί	Αριθμός κύματος (cm^{-1})	
	Πριν τη ρόφηση	Μετά τη ρόφηση
500 – 600 C – X, X αλογόνα, Mg – O	434 538	434 538
700 – 1000 P – O – Mg, σύμπλοκα στην επιφάνεια με MgO		866 994
1020 – 1250 C – N, αμίνες		1084
1250 – 1310 C – O, αρωματικοί εστέρες C – N, αρωματικές αμίνες	1268	1268
1560 – 1650 C=C, κυκλοαλκάνια N – H, αμίνες	1580	1580

Οι χημικοί δεσμοί που εντοπίζονται στα τροποποιημένα με MgCl_2 βιοεξανθρακώματα, πριν και μετά τη ρόφηση, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9. Στο μεγαλύτερο εύρος δεν εντοπίζεται μετατόπιση στους αριθμούς κύματος πριν και μετά τη ρόφηση. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κορυφές που εμφανίζονται μετά τη ρόφηση, στα 866 cm^{-1} και 994 cm^{-1} , όπου επιβεβαιώνονται δεσμοί φωσφόρου οξυγόνου μαγνησίου (P-O-Mg), υποδηλώνοντας δημιουργία συμπλόκων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος μεταξύ του MgO και των φωσφορικών ιόντων.

4.4.3. Δείγμα τροποποιημένο με Μπεντονίτη και ενεργοποιημένο με ατμό.

Πίνακας 4.10: Απόδοση προσρόφησης από πειράματα ισορροπίας για AMY – Μπεντονίτης 25% και 50%.

Αρχική συγκέντρωση (ppm)	Προσρόφηση PO_4^{3-}			
	Μπεντονίτης 25% (%)	pH ^a	Μπεντονίτης 50% (%)	pH ^a
50	100	10.9	100	10.6
100	76	10	80	10.16
200	71.5	9	75.2	9.5
300	39.4	8.25	43.4	8.65
400	38	8.2	41	8.6

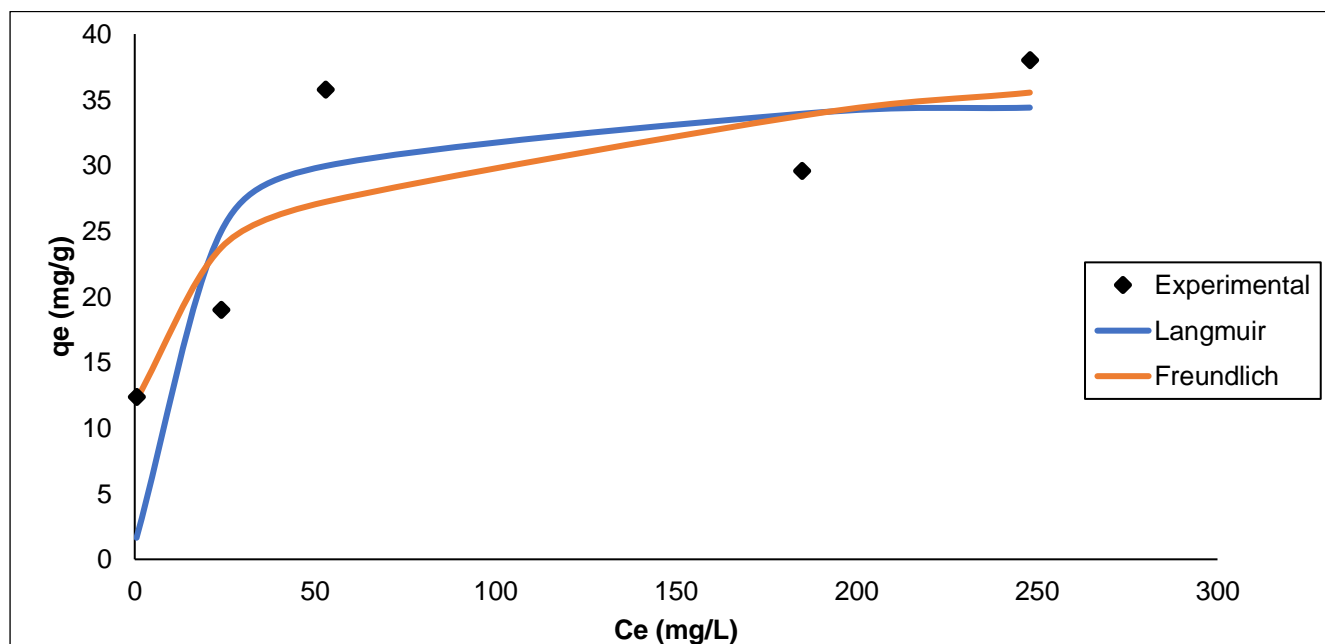
^a Τιμή pH μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.

Η τροποποίηση με μπεντονίτη χωρίστηκε σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη περιεκτικότητα που προστέθηκε στο αρχικό δείγμα αμυγδάλου. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.10, παρατηρείται πως η προσρόφηση ευνοείται στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων. Για αρχική συγκέντρωση 50 ppm, τόσο στα 25% όσο και στα 50% περιεκτικότητας μπεντονίτη η προσρόφηση ήταν πλήρης. Στα 100 ppm και 200 ppm τα ποσοστά παρέμειναν ικανοποιητικά παρουσιάζοντας μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους, ενώ στα 300 ppm και 400 ppm το ποσοστό προσρόφησης φωσφορικών ιόντων μειώθηκε σχεδόν στο μισό. Αναφορικά με το pH του διαλύματος μετά τη ρόφηση, παρατηρείται ότι αυξήθηκε με το ποσοστό της προσρόφησης και στις δύο περιπτώσεις. Τέλος, το δείγμα τροποποιημένο με μπεντονίτη 50% παρουσίασε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, με διαφορά περίπου 4% για κάθε αρχική συγκέντρωση, συγκριτικά με το μπεντονίτη 25%.

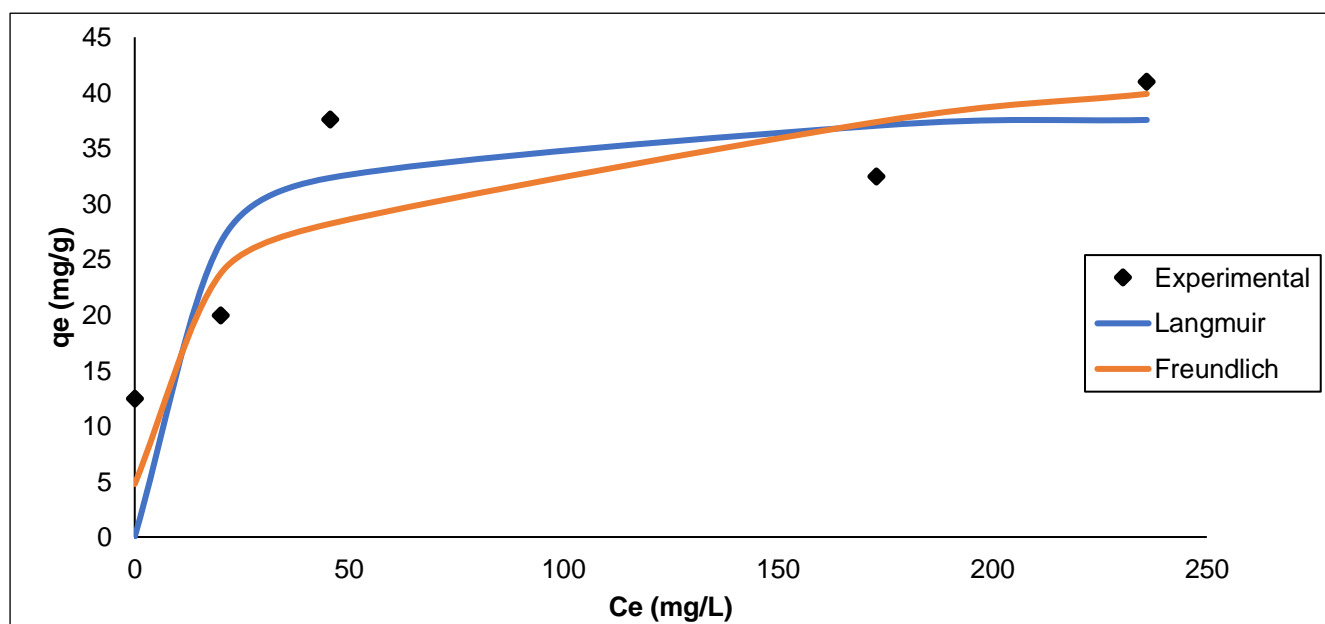
Πίνακας 4.11: Σταθερές μοντέλων Langmuir και Freundlich για δείγματα AMY – Μπεντονίτης 25%, 50%.

Προσροφητής	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q	B	R	K	1/n	R ²
AMY – Μπεντονίτης 25%	35.842	0.096	0.9556	13.7151	0.1727	0.8132
AMY – Μπεντονίτης 50%	39.0625	0.1055	0.9641	12.6037	0.2109	0.8466

Από τις γραφικές παραστάσεις στα Σχήματα 4.8 και 4.9, προκύπτουν οι συντελεστές συσχέτισης στο Πίνακα 4.11 για τα δείγματα AMY – Μπεντονίτης 25% και 50%. Βάσει των συντελεστών αυτών παρατηρείται πως και για τα δύο δείγματα καλύτερη προσομοίωση των ισόθερμων προέκυψε από το μοντέλο του Langmuir, από το οποίο συμπεραίνεται ότι η ρόφηση είναι μονοστρωματική. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_e για το δείγμα με μπεντονίτη 50% ήταν τα 41 mg/g, χαμηλότερη σε σύγκριση με παρόμοια μελέτη όπου δείγμα βιομάζας από κέλυφος φιστικιού αναμειγμένο με μπεντονίτη σε αναλογία 3:1 ανέδειξε μέγιστη προσροφητική ικανότητα 132.2 mg/g [125].



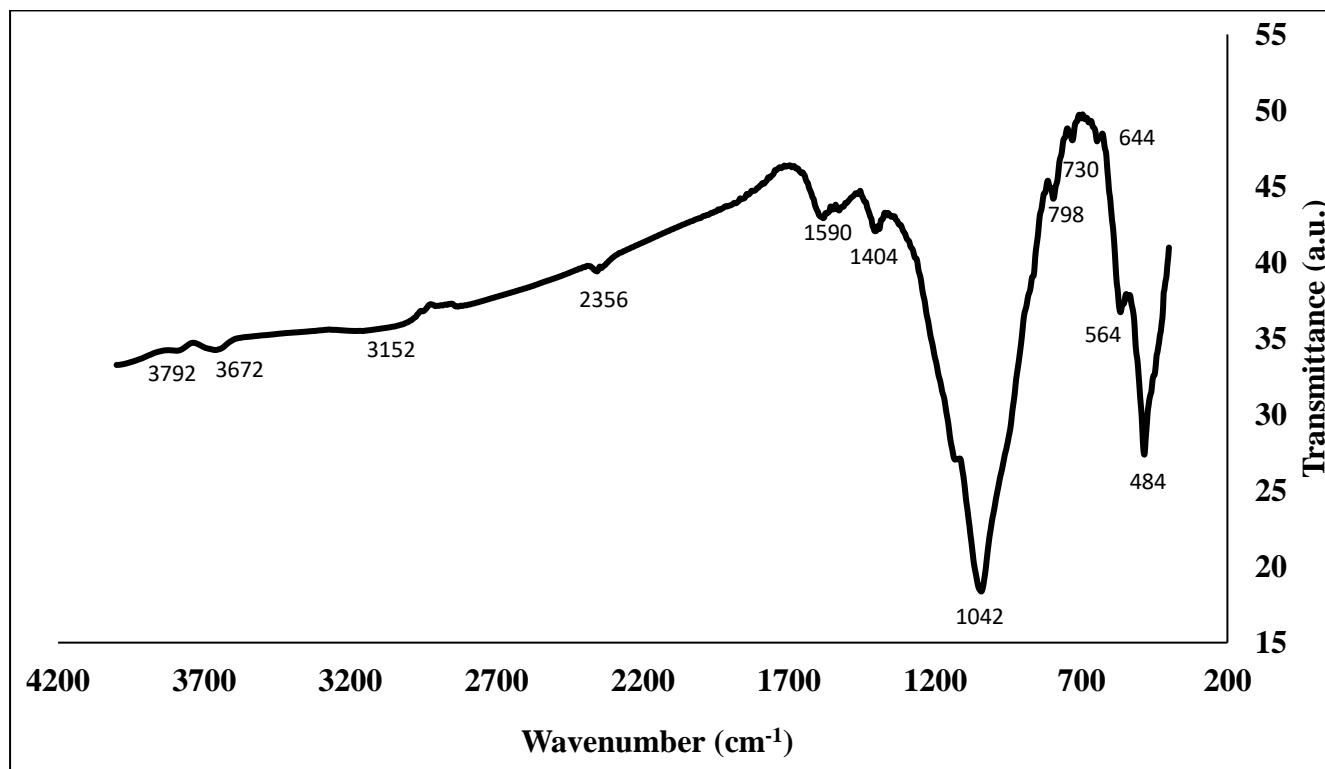
Σχήμα 4.8: Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης AMY – Μπεντονίτης 25%.



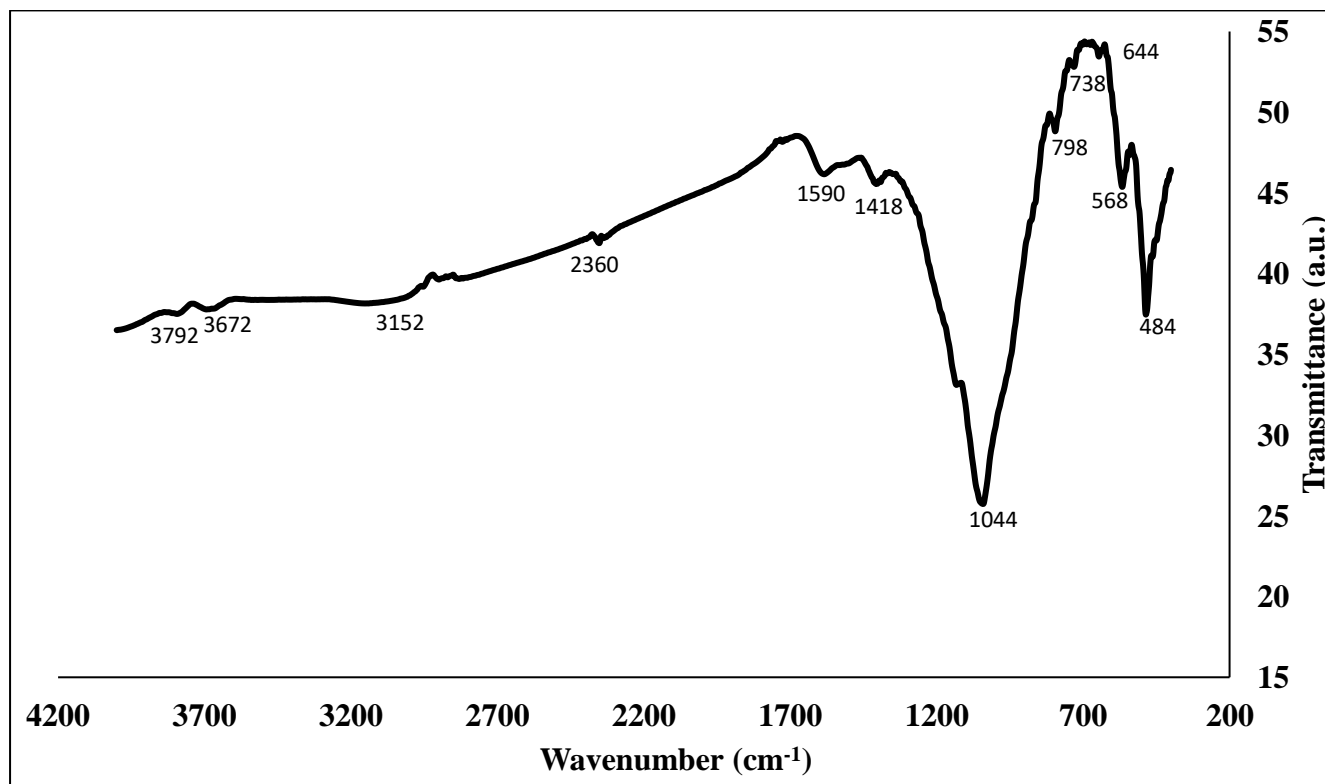
Σχήμα 4.9: Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης AMY – Μπεντονίτης 50%.

Λόγω της υψηλότερης προσροφητικής ικανότητας φωσφορικών ιόντων που απέδωσε το τροποποιημένο δείγμα AMY – Μπεντονίτης 50%, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με FTIR. Παρατηρώντας τα διαγράμματα των Σχημάτων 4.10 και 4.11 διακρίνεται μια μικρή μετατόπιση, προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, στις κορυφές του δείγματος μετά τη ρόφηση. Είναι πιθανό η μετατόπιση

αυτή να οφείλεται σε χημική συμπλοκοποίηση ή/και σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φωσφορικών ιόντων και της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος [125], όμως απαιτείται περαιτέρω ανάλυση του δείγματος για την καλύτερη ερμηνεία του μηχανισμού προσρόφησης. Τέλος, η μείωση της ειδικής επιφάνειας, του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος με μπεντονίτη 50%, δείχνει ότι καλύφθηκε από ορυκτά μπεντονίτη.



Σχήμα 4.10: FTIR AMY – Μπεντονίτης 50% πριν τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.



Σχήμα 4.11: FTIR AMY – Μπεντονίτης 50% μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.

Πίνακας 4.12: Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR για βιοεξανθράκωμα AMY – Μπεντονίτης 50%.

Χημικοί δεσμοί	Αριθμός κύματος (cm ⁻¹)	
	Πριν τη ρόφηση	Μετά τη ρόφηση
500 – 600 C – X, X αλογόνα	484 564 644	484 564 644
700 – 980 C – H, υποκατεστημένο παράγωγο βενζολίου	730 798	730 798
1000 – 1050 Si – O, μοντμοριλλονίτης	1042	1042
1400 – 1440 O – H, αλκοόλες C – O, καρβοξύλια	1404	1404
1566 – 1650 C=C, κυκλοαλκάνια N – H, αμίνες	1590	1590
2000 – 2400 O=C=O, διοξειδίο του άνθρακα	2356	2356
3000 – 4000 O – H, αλκοόλες	3152 3672 3792	3152 3672 3792

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.12 δεν υπάρχει διαφοροποίηση στις τιμές των αριθμών κύματος πριν και μετά τη ρόφηση. Τα χαμηλά μήκη κύματος 500-600 cm⁻¹ διακρίνονται από δεσμούς X αλογόνων, ενώ στα 700-980 cm⁻¹ εμφανίζονται ενώσεις με υποκατεστημένο παράγωγο βενζολίου. Στη κορυφή 1042 cm⁻¹ εντοπίστηκε μοντμοριλλονίτης, το οποίο είναι το κύριο ορυκτό που συναντάται στο μπεντονίτη, κάτι που υποδεικνύει την δέσμευση του μπεντονίτη στην επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος. Στα 1404 cm⁻¹ εμφανίζονται υδροξύλια και καρβοξύλια, ενώ κορυφές αμίνων, κυκλοαλκανίων στα 1590 cm⁻¹ και διοξειδίου του άνθρακα στα 2356 cm⁻¹. Τέλος, στα μήκη κύματος 3000-4000 cm⁻¹ υπάρχει πληθώρα κορυφών υδροξυλίων από αλκοόλες

4.4.4. Δείγμα τροποποιημένο με Δολομίτη και ενεργοποιημένο με ατμό.

Πίνακας 4.13: Απόδοση προσρόφησης από πειράματα ισορροπίας για δείγματα AMY – Δολομίτης 5%, 10%.

Αρχική συγκέντρωση (ppm)	Προσρόφηση PO_4^{3-}			
	Δολομίτης 5% (%)	pH ^a	Δολομίτης 10% (%)	pH ^a
50	100	12	100	12
100	92	10.76	100	12
200	86	10.6	96	10.7
300	46.7	9.86	75	10.54
400	45	9.82	73	10.5

^a Τιμή pH μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, παρασκευάστηκαν δείγματα βιομάζας-δολομίτη, αναλογιών 19:1, 9:1, 3:1 και 1:1 αντίστοιχα. Τα δείγματα που περιείχαν 25% και 50% δολομίτη, προσρόφησαν πλήρως τα φωσφορικά ιόντα ανεξαρτήτου αρχικής συγκέντρωσης και δεν μελετήθηκαν περαιτέρω. Κάτι παρόμοιο παρατηρήθηκε και σε μια μελέτη των Jing Li et. al. (2019), όπου το τροποποιημένο με δολομίτη βιοεξανθράκωμα παρουσίασε προσροφητική ικανότητα της τάξης του 99% [70].

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.13, συμπεραίνουμε πως το τροποποιημένο δείγμα με 10% δολομίτη απέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης φωσφορικών ιόντων. Παρατηρείται πως και στις δύο περιπτώσεις έχουμε πλήρη ρόφηση στα 50 ppm, ενώ στο δείγμα με δολομίτη 10% έχουμε πλήρη προσρόφηση στα 100 ppm και σχεδόν πλήρη στα 200 ppm. Όσον αφορά το δείγμα με δολομίτη 5%, η προσροφητική του ικανότητα παρουσιάζει ραγδαία πτώση για τις συγκεντρώσεις των 300 και 400 ppm. Τέλος, παρατηρείται πως σε όλες τις περιπτώσεις πλήρους ρόφησης η τιμή του pH ήταν 12. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διαπύρωση του δολομίτη, η οποία γίνεται κατά την πυρόλυση σε θερμοκρασίες πάνω από 700 °C, δημιουργούνται οξείδια του ασβεστίου και μαγνησίου, όπου ένα μέρος τους αντιδράει με το νερό για τη δημιουργία βάσεων $\text{Ca}(\text{OH}_2)$ και $\text{Mg}(\text{OH}_2)$ που αυξάνουν το pH του διαλύματος.

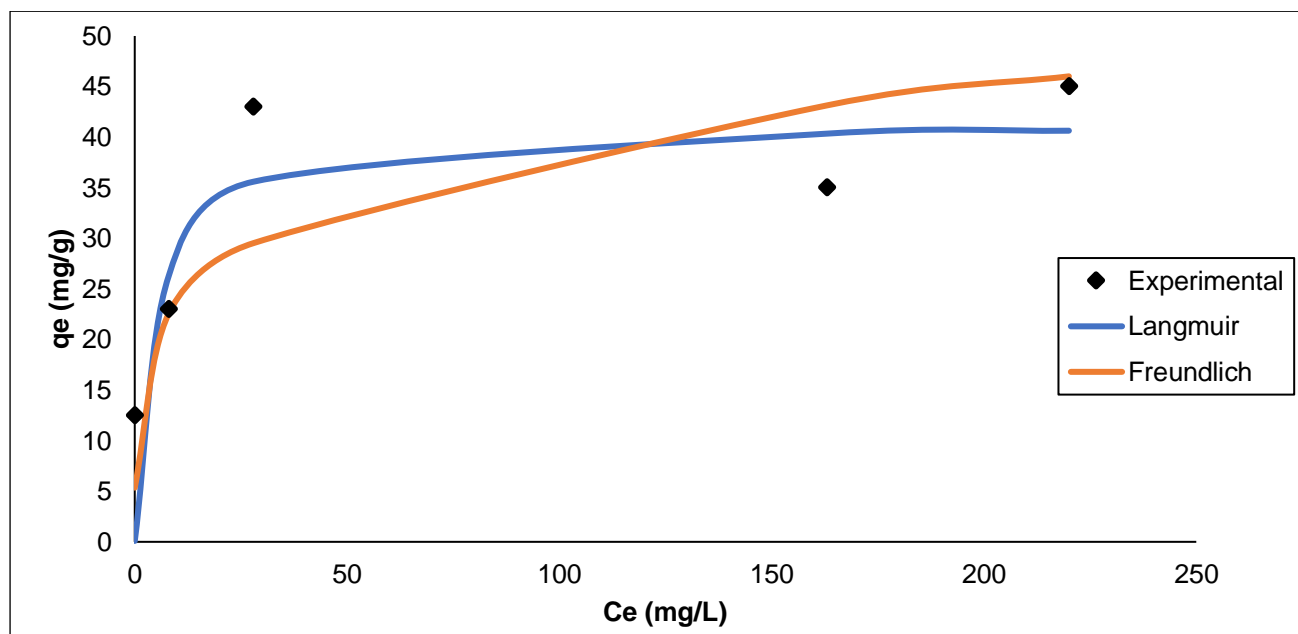
Πίνακας 4.14: Σταθερές μοντέλων Langmuir και Freundlich για δείγματα AMY – Δολομίτης 5%, 10%.

Προσροφητής	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	<i>Q</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>K</i>	<i>1/n</i>	<i>R</i> ²
AMY – Δολομίτης 5%	41.4937	0.2157	0.9662	14.4211	0.2151	0.8102
AMY – Δολομίτης 10%	68.0272	0.3972	0.9699	31.2895	0.1691	0.9628

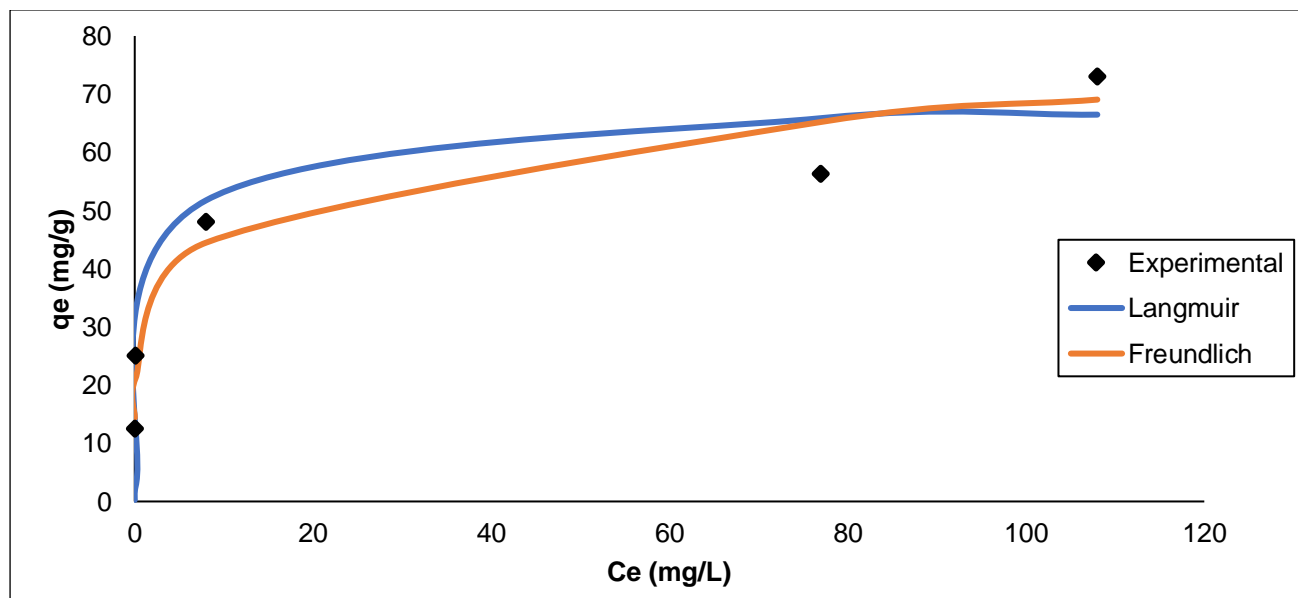
Σύμφωνα με τους συντελεστές συσχέτισης του Πίνακα 4.14, και στα δύο δείγματα το μοντέλο του Langmuir είχε καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων, άρα όπως και στην περίπτωση του δείγματος τροποποιημένο με μπεντονίτη η ρόφηση ήταν μονοστρωματική. Ωστόσο,

αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση του AMY – Δολομίτης 10%, ο συντελεστής συσχέτισης ήταν πάρα πολύ κοντά και στα δύο μοντέλα ($0.9699 > 0.9628$).

Η προσροφητική ικανότητα q_e των δειγμάτων, όπως παρατηρείται στα Σχήματα 4.12 και 4.13, έφτασε στα 45 mg/g για το δείγμα AMY – Δολομίτης 5%, ενώ για το AMY – Δολομίτης 10% σημείωσε μέγιστη τιμή 73 mg/g. Σε παρόμοια βιβλιογραφική μελέτη δείγματος βιομάζας από λυματολάσπη τροποποιημένη με δολομίτη, ενώ το μοντέλο Langmuir επίσης προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα, έδειξε μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης φωσφορικών ιόντων 29.18 mg/g, συγκριτικά μικρότερη από τα δείγματα που εξετάστηκαν [70].



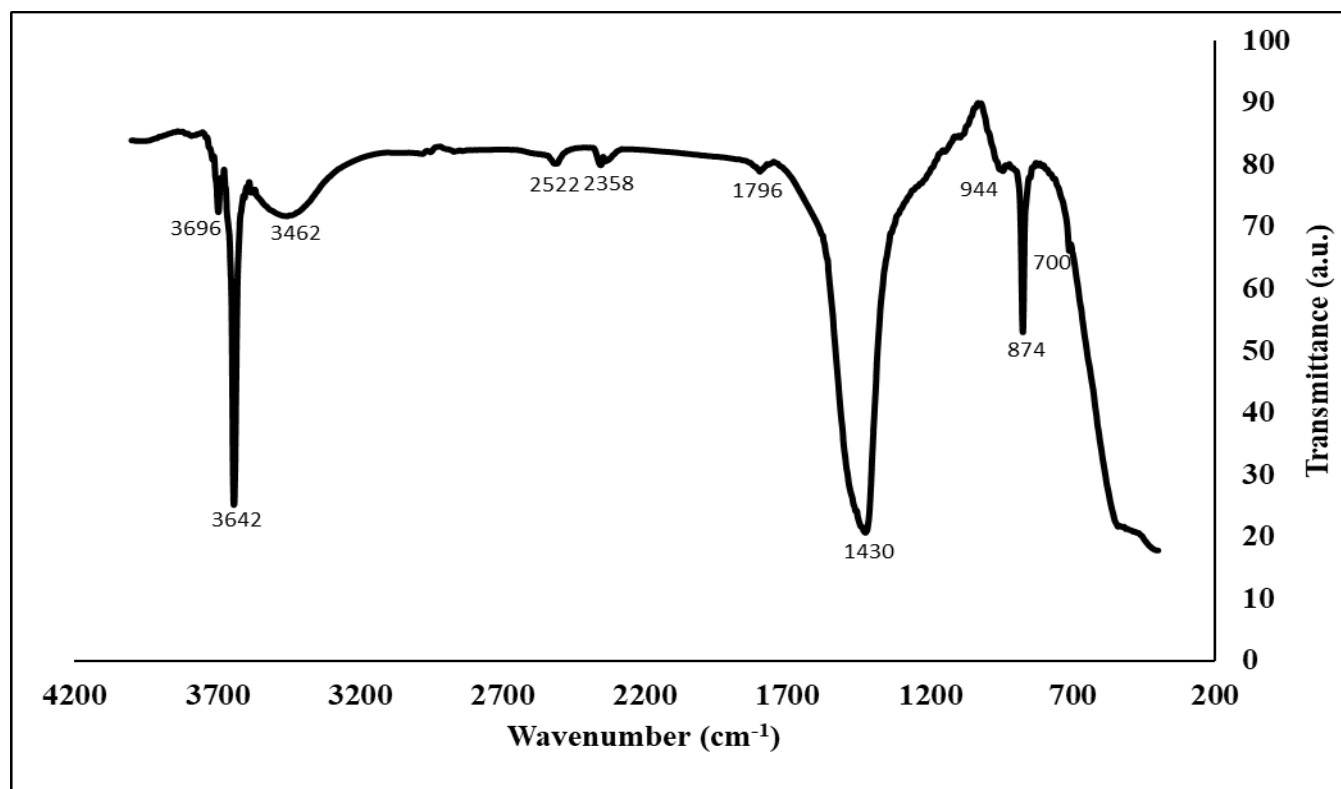
Σχήμα 4.12: Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης AMY – Δολομίτης 5%.



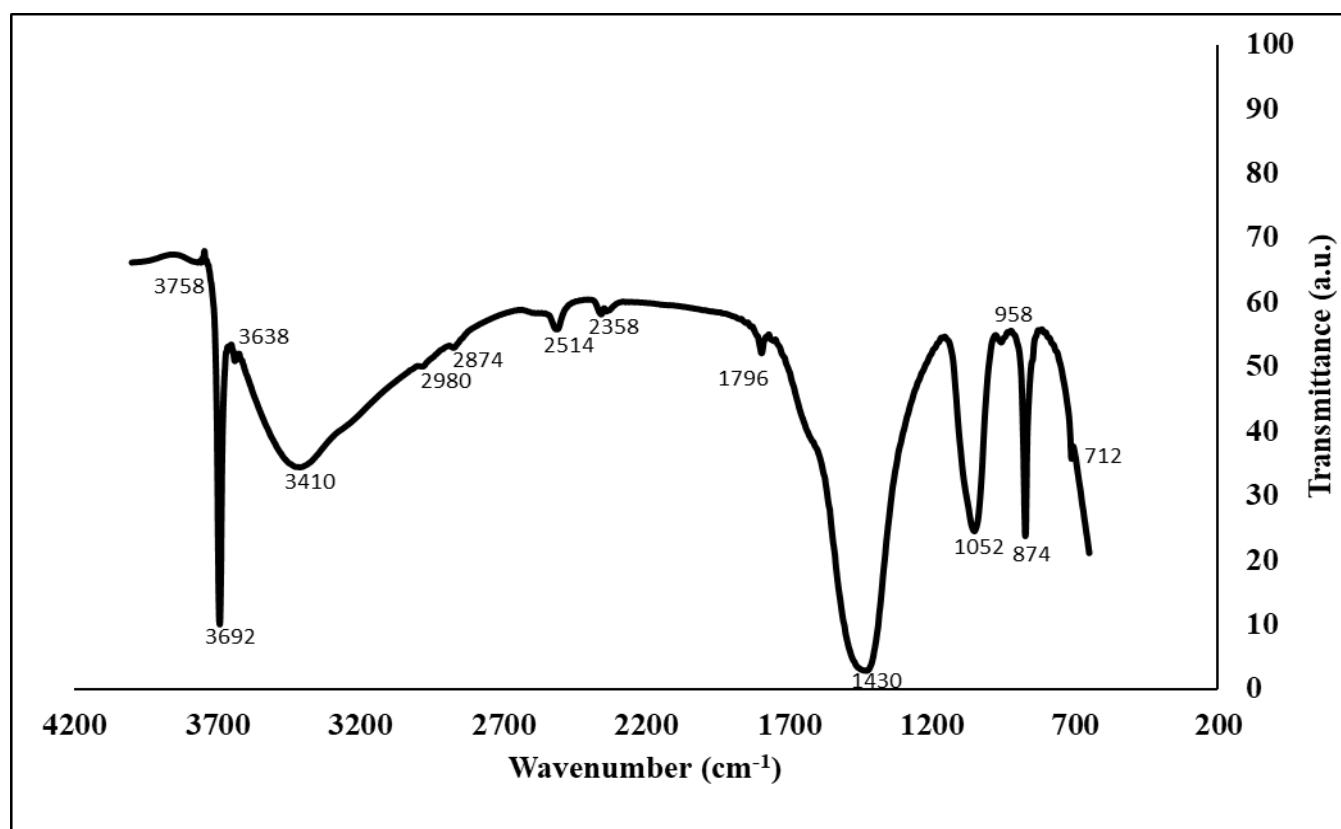
Σχήμα 4.13: Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης AMY – Δολομίτης 10%.

Στα Σχήματα 4.14 και 4.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του FTIR για το δείγμα AMY – Δολομίτης 10%, καθώς παρουσίασε την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα. Γενικά, μπορούμε να διακρίνουμε το σχηματισμό πιο έντονων κορυφών μετά τη ρόφηση, ενώ στο εύρος 3200 cm^{-1} έως 4200 cm^{-1}

παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος για το δείγμα μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων. Η κάλυψη της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος με οξείδια του μαγνησίου και ασβεστίου, επιβεβαιώνεται από την τιμή της ειδικής επιφάνειας που ήταν 6.4 m²/g.



Σχήμα 4.14: FTIR AMY – Δολομίτης 10% πριν τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.



Σχήμα 4.15: FTIR AMY – Δολομίτης 10% μετά τη ρόφηση φωσφορικών ιόντων.

Πίνακας 4.15: Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR για βιοεξανθράκωμα AMY – Δολομίτης 10%.

Χημικοί δεσμοί	Αριθμός κύματος (cm ⁻¹)	
	Πριν τη ρόφηση	Μετά τη ρόφηση
700 – 980 C – H, υποκατάστατο του βενζολίου, Mg – O, Ca – O	700	712
	874	874
	944	958
1020 – 1060 P – O		1052
1300 – 1600 C=C, αρωματικές ενώσεις, O – CH ₃	1430	1430
1650 – 2000 C-H, αρωματικές ενώσεις, C=O, ακυλαλογονίδια	1796	1796
2000 – 2400 O=C=O, διοξείδιο του άνθρακα	2358	2358
2500 – 3000 C-H, αλδεϋδες	2522	2514
2800 – 3500 O – H, καρβοξυλικά οξέα N – H, αμίνες		2874
	3462	2980 3410
3000 – 4000 O – H, αλκοόλες	3642	3638
	3696	3692
3640 – 3760 Mg – OH		3758

Στον Πίνακα 4.15 παρατηρείται, στο εύρος 700 cm⁻¹ – 980 cm⁻¹, ο σχηματισμός θετικά φορτισμένων οξειδίων του μαγνησίου και ασβεστίου, γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει μηχανισμούς προσρόφησης μέσω ηλεκτροστατικής έλξης με τα αρνητικά φορτισμένα φωσφορικά ιόντα. Στην κορυφή 1052 cm⁻¹ ο δεσμός P-O δηλώνει το σχηματισμό σύμπλοκου φώσφορου με οξυγόνο. Τέλος, απαραίτητη κρίνεται η περαιτέρω ανάλυση με XRD για το προσδιορισμό ύπαρξης προσροφητικών μηχανισμών μέσω ιοντοανταλλαγής.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

- Η ενεργοποίηση των κελυφών αμυγδάλου με άζωτο και ατμό σε θερμοκρασία 700 °C παρήγαγε βιοεξανθράκωμα εμπλουτισμένο σε άνθρακα και μειωμένα ποσοστά υδρογόνου και οξυγόνου.
- Η τιμή της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθράκωματος ενεργοποιημένου με ατμό ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με άζωτο, 654.6 m²/g έναντι 172.7 m²/g.
- Το πείραμα του προσδιορισμού της κινητικής της προσρόφησης έγινε με βάση το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό, και προσδιορίστηκε ο χρόνος ισορροπίας στα 720 min για αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων 100 ppm.
- Για το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν 27.5 mg/g. Το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης φωσφορικών ιόντων σημειώθηκε στα 300 ppm και ήταν 37%, ενώ το μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τη ρόφηση ήταν του Freundlich.
- Ο εμποτισμός της βιομάζας με MgCl₂ οδήγησε σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των φωσφορικών ιόντων σε 58.8% για τα 400 ppm, με μέγιστη ικανότητα ρόφησης 58.75 mg/g, ενώ η ρόφηση των φωσφορικών ιόντων προσομοιάστηκε καλύτερα στο μοντέλο Freundlich.
- Τα τροποποιημένα δείγματα με μπεντονίτη 25% και 50% σημείωσαν ποσοστό ρόφησης 100% για τα 50 ppm αρχικής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων, αλλά στο σύνολο το τροποποιημένο με μπεντονίτη δείγμα 50% ήταν αποδοτικότερο. Αυτό προσομοιάστηκε καλύτερα στο μοντέλο Langmuir, παρουσιάζοντας μέγιστη προσροφητική ικανότητα 41 mg/g.
- Η τροποποίηση των δειγμάτων με δολομίτη 25% και 50% οδήγησε σε πλήρη προσρόφηση, για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων που εξετάστηκαν.
- Το τροποποιημένο δείγμα με δολομίτη 10% παρουσίασε τα υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης φωσφορικών ιόντων, συγκριτικά με τα υπόλοιπα τροποποιημένα δείγματα που εξετάστηκαν. Το ποσοστό προσρόφησης PO₄³⁻ στα 50 ppm και 100 ppm ήταν 100%, ενώ στα 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm ήταν 96%, 75% και 73%, αντίστοιχα. Το δείγμα αυτό σημείωσε επίσης την υψηλότερη ικανότητα ρόφησης 73 mg/g.
- Σύμφωνα με τις αναλύσεις της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), τις ισόθερμες και τις τιμές ειδικής επιφάνειας, για το τροποποιημένο δείγμα με MgCl₂ ο πιθανός μηχανισμός ρόφησης ήταν μέσω δημιουργίας συμπλόκων P-O-Mg. Όσον αφορά το τροποποιημένο δείγμα με μπεντονίτη 50%, ο πιθανός μηχανισμός δέσμευσης ήταν με χημική συμπλοκοποίηση ή/και με π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή και φωσφορικών ιόντων. Τέλος, στο τροποποιημένο δείγμα δολομίτη εντοπίστηκαν πιθανοί μηχανισμοί ρόφησης μέσω ηλεκτροστατικής έλξης και ιοντοανταλλαγής.

Βιβλιογραφία

- [1]: Βάμβουκα Δ., 2009. Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
- [2]: US Environmental Protection Agency, Year in Review, 2020 available via https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/hq_2020_year_in_review.pdf
- [3]: Chatzopoulos, T., Tsantopoulos, G., Tampopoulos, G., Tampakis, S., & Kounalaki, E. (2017). Biomass potential from agricultural and forest residues in Greece: Current status, challenges, and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 665-675. (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.073>)
- [4]: EEA (European Environment Agency). (2019). Waste generation - outlook for the European Union. Retrieved from https://knowledge4policy.ec.europa.eu/bioeconomy/topic/agricultural-biomass_en
- [5]: Vasiliki P. Aravani, Hangyu Sun, Ziyi Yang, Guangqing Liu, Wen Wang, George Anagnostopoulos, George Syriopoulos, Nikolaos D. Charisiou, Maria A. Goula, Michael Kornaros, Vagelis G. Papadakis, Agricultural and livestock sector's residues in Greece & China: Comparative qualitative and quantitative characterization for assessing their potential for biogas production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 154, 2022, 111821, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111821>.
- [6]: Karafotias, G., & Damartzis, T. (2013). Forest biomass availability for energy production in Greece. *Procedia Technology*, 8, 379-385. (<https://doi.org/10.1016/j.protcy.2013.11.050>)
- [7]: FAO. 2021. The State of Food and Agriculture 2021. Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cb4476en>
- [8] : Chandel, A. K., Garlapati, V. K., Jeevan Kumar, S. P., Hans, M., & Singh, A. K. (2018). The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization. *Bioresource technology*, 264, 370-381.
- [9]: Kaliyan, N. and Morey, R.V. (2009) Factors Affecting Strength and Durability of Densified Biomass Products. *Biomass and bioenergy*, 33, 337-359.
- [10]: Combustion properties of biomass, B.M Jenkins, L.L Baxter, T.R Miles Jr., T.R Miles, *Fuel Processing Technology*, Volume 54, Issues 1–3, March 1998
- [11]: Demirbas, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and management*, 42(11), 1357-1378.
- [12]: Pardeep Kumar Sadh, Prince Chawla, Suresh Kumar, Anamika Das, Ravinder Kumar, Aarti Bains, Kandi Sridhar, Joginder Singh Duhan, Minaxi Sharma, Recovery of agricultural waste biomass: A path for circular bioeconomy, *Science of The Total Environment*, Volume 870, 2023, 161904, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161904>.

- [13]: Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- [14]: Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2008). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>
- [15]: Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048
- [16]: Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 30(5), 279-291. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>
- [17]: Vázquez G., Otero, M., Mariscal, R., & Granados, M. L. (2021). Lignin depolymerization: A review of its upgrading technologies and its integration in the lignocellulosic biorefineries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 141, 110795.
- [18]: Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology*, 54, 519-546.
- [19]: Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(2), 171-192. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>
- [20]: Baxter, L. L. (2005). Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*, 84(10), 1295-1302.
- [21]: Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- [22]: Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase—mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 89(1), 40-76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.042>
- [23]: Telmo, C., Lousada, J., & Moreira, N. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*, 101(11), 3808-3815. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.021>
- [24]: Sims, R. E., Mabey, W., Saddler, J. N., & Taylor, M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101(6), 1570-1580. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.046>
- [25]: Basu, P. (2013). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory. Academic Press.
- [26]: Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Academic Press.
- [27]: Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). Biochar for environmental management: science, technology and implementation, Routledge, <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- [28]: Mukherjee, A., & Zimmerman, A. R. (2013). Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures. *Geoderma*, 193-194, 122-130.

- [29]: Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., & Soccol, V. T. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 74(1), 69-80. doi:10.1016/S0960-8524(99)00142-X
- [30]: Knothe, G., Van Gerpen, J., & Krahl, J. (2005). *The biodiesel handbook*. AOCS Publishing.
- [31]: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*" (Volume 16, Issue 8, 2012)
- [32]: Justice Asomaning, Susan Haupt, Michael Chae, David C. Bressler, Recent developments in microwave-assisted thermal conversion of biomass for fuels and chemicals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 92, 2018, Pages 642-657, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.084>.
- [33]: Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 104, 679-686. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.032
- [34]: Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- [35]: Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Nelson, P. F., & Ziolkowski, A. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228. doi:10.1016/j.jenvman.2010.09.008
- [36]: J. Feroso, J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro, 11 - Pyrolysis of microalgae for fuel production, Editor(s): Cristina Gonzalez-Fernandez, Raúl Muñoz, In *Woodhead Publishing Series in Energy, Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 259-281, ISBN 9780081010235, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101023-5.00011-X>.
- [37]: Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247-1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- [38]: 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 and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
- [39]: Δερμιτζάκης, Σ., 2017. Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων Από Αγροτικά Υπολείμματα Της Κρήτης Και Μελέτη Προσρόφησης Μολύβδου (Pb²⁺), Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [40]: High-Efficiency Reclaiming Phosphate from an Aqueous Solution by Bentonite Modified Biochars: A Slow Release Fertilizer with a Precise Rate Regulation, Xiongfang An, Zhansheng Wu, Junzhi Yu, Linhan Ge, Tao Li, Xiaochen Liu, and Bing Yu, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020 8 (15), 6090-6099, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01112
- [41]: Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., & Zimmerman, A. (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256-257, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>

- [42]: Chen, B., Chen, Z., & Lv, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102(2), 716-723. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.067>
- [43]: Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., & Lehmann, J. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, 644-653. doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.022
- [44]: Cao, X., Ma, L., Gao, B., & Harris, W. (2011). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4776-4783. doi: 10.1021/es200103t
- [45]: Winsley, P., 2007. Biochar and bioenergy production for climate change. *New Zealand Science Review*, 64, 1-10.
- [46]: Park, J. H., Choppala, G. K., Bolan, N. S., Chung, J. W., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil*, 348(1-2), 439-451. doi: 10.1007/s11104-011-0948-y
- [47]: Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., ... & Schomberg, H. (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3, 195-206.
- [48]: Xiao, X., Chen, B., & Zhu, L. (2014). Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 48(6), 3411-3419. doi: 10.1021/es405676n
- [49]: Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., & Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- [50]: Zhang, H., Voroney, R. P., & Price, G. W. (2013). Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations. *Soil Biology and Biochemistry*, 62, 89-98.
- [51]: Uchimiya, M., Wartelle, L. H., Klasson, K. T., Fortier, C. A., & Lima, I. M. (2011). 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. <https://doi.org/10.1021/jf104206c>
- [52]: Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8), 629-634. <https://doi.org/10.1071/SR07109>
- [53]: Yu Wang, Yuting Hu, Xu Zhao (2013), Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times, *American Chemical Society, Energy & Fuels*, DOI: 10.1021/ef400972z
- [54]: Cayuela, M. L., Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Hanley, K., Enders, A., & Lehmann, J. (2013). Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce nitrous oxide emissions. *Scientific Reports*, 3, 1732. DOI: 10.1038/srep01732
- [55]: 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. (2015). Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318-333.

- [56]: Zhang, H., Voroney, R. P., & Price, G. W. (2016). Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations. *Soil Biology and Biochemistry*, 103, 158-167.
- [57]: Liu, W. J., Jiang, H., & Yu, H. Q. (2017). Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Reviews*, 117(17), 12251-12285.
- [58]: Inyang, M., Gao, B., Pullammanappallil, P., Ding, W., & Zimmerman, A. R. (2016). Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 214, 328-333. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.04.093
- [59]: Leng, L., Huang, H., Li, H., Li, J., & Zhou, W. (2014). The effects of treated and untreated biochar on odor reduction from swine manure. *Environmental Technology*, 35(21), 2734-2741. DOI: 10.1080/09593330.2014.930421
- [60]: Liu, W., Zhang, P., Shao, Y., Zhang, Z., & Zhang, X. (2018). Biochar from biomass pyrolysis and its potential in building materials. *Journal of Cleaner Production*, 197, 953-960. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.212
- [61]: Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015). A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites. *Science of the Total Environment*, 512-513, 326-336. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.063>
- [62]: Bolan, N.S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., 2013. Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresource Technology*. 135, 578-587.
- [63]: Manoj Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, 2016 Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 55, Pages 467-481, ISSN 1364-0321.
- [64]: Kundu S., Samanta A. N., & Roy, P. (2020). Influence of preparation conditions on the physicochemical and sorptive properties of rice husk biochar: Implications for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 266, 110556.
- [65]: Raza N., Mahmood T., Nizami A. S., & Shahzad K. (2020). Role of biochar modification and activation in improving adsorption capacity and kinetics of emerging contaminants - A review. *Journal of Environmental Management*, 260, 110127.
- [66]: Ding J., Wang Y., Guo Z., Wang Y., & Xu X. (2019). Mg-doped biochar as an effective adsorbent for phosphate removal: Performance and mechanism. *Journal of hazardous materials*, 363, 288-298.
- [67]: H.T. Banu, P. Karthikeyan, S. Meenakshi, Zr⁴⁺ ions embedded chitosan-soya bean husk activated bio-char composite beads for the recovery of nitrate and phosphate ions from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.* 130 (2019) 573–583, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.100>.
- [68]: J. Pan, B. Gao, W. Song, X. Xu, Q. Yue, Modified biogas residues as an eco-friendly and easily-recoverable biosorbent for nitrate and phosphate removals from surface water, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020) 121073, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121073>.

- [69]: H. Qiao, L. Mei, G. Chen, H. Liu, C. Peng, F. Ke, R. Hou, X. Wan, H. Cai, Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 114–122, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.147>.
- [70]: Jing Li, Bing Li, Haiming Huang, Xiaomei Lv, Ning Zhao, Guojun Guo, Dingding Zhang, Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. *Science of the Total Environment* 687 (2019) 460–469 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.400>
- [71]: D. Peak, FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, Daniel Hillel, Encyclopedia of Soils in the Environment, Elsevier, 2005, Pages 80-85, ISBN 9780123485304, <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00174-0>.
- [72]: Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G., 2006. Chemical properties of solid biofuels significance and impact, *Biomass and Bioenergy*, 30, 973–982.
- [73]: 59. 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.
- [74]: 74. Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H., Sun, B., 2011. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research*. 112, 159-166.
- [75]: Gao, B., Sun, Y., Kang, Y., Wang, H., Yang, L., & Zhao, Y. (2018). Nitrogen-enriched biochar prepared from plant biomass and its potential application in water treatment. *Journal of environmental management*, 224, 268-277.
- [76]: Zhang, J., Li, X., Hu, C., Li, X., Li, J., & Li, X. (2021). Activation of biochar for improving its adsorption performance: A review. *Bioresource technology*, 331, 125019.
- [77]: Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., & Yang, J. E. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*, 118, 536-544.
- [78]: Demiral, İ., Avcı, A., & Demiral, B. (2021). Surface characterization and steam activation of biochar derived from agricultural by-products for effective removal of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104841.
- [79]: Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Zheng, P., Chen, Z., Huang, G., & Huang, Z. (2019). Mechanisms of steam activation for increasing pore volume of biochar: A pore structure perspective. *Chemical Engineering Journal*, 358, 532-541. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.076
- [80]: B. Chen, Z. Chen, S. Lv, A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 716–723.
- [81]: M. Morales, N. Comerford, I.A. Guerrini, N. Falcao, ~ J. Reeves, Sorption and desorption of phosphate on biochar and biochar–soil mixtures, *Soil Use Manag.* 29 (2013) 306–314.
- [82]: F. Peng, P.W. He, Y. Luo, X. Lu, Y. Liang, J. Fu, Adsorption of phosphate by biomass char deriving from fast pyrolysis of biomass waste, *CLEAN–Soil, Air, Water* 40 (2012) 493–498.
- [83]: D.K. Veni, P. Kannan, T.N.J.I. Edison, A. Senthilkumar, Biochar from green waste for phosphate removal with subsequent disposal, *Waste Manage.* 68 (2017) 752–759.

- [84]: C. Fang, T. Zhang, P. Li, R.-F. Jiang, Y.-C. Wang, Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11 (2014) 9217–9237.
- [85]: Z. Wang, H. Guo, F. Shen, G. Yang, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Wang, H. Xiao, S. Deng, Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻), *Chemosphere* 119 (2015) 646–653.
- [86]: ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ: Ανάλυση & Σχεδιασμός, 2010, Ιωάννης Γεντεκάκης / Εκδόσεις Κλειδάριθμος.
- [87]: Muhammad Shaaban, Lukas Van Zwieten, Saqib Bashir, Aneela Younas, Avelino Núñez-Delgado, Muhammad Afzal Chhajro, Kashif Ali Kubar, Umeed Ali, Muhammad Shoaib Rana, Mirza Abid Mehmood, Ronggui Hu, A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution, *Journal of Environmental Management*, Volume 228, 2018, Pages 429-440, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.006>.
- [88]: Lina Liu, Muhammad Bilal, Xuguo Duan, Hafiz M.N. Iqbal, Mitigation of environmental pollution by genetically engineered bacteria — Current challenges and future perspectives, *Science of The Total Environment*, Volume 667, 2019, Pages 444-454, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.390>.
- [89]: Sunita Varjani, Gopalakrishnan Kumar, Eldon R. Rene, Developments in biochar application for pesticide remediation: Current knowledge and future research directions, *Journal of Environmental Management*, Volume 232, 2019, Pages 505-513, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.043>.
- [90]: Fasih Ullah Haider, Xiukang Wang, Usman Zulfiqar, Muhammad Farooq, Saddam Hussain, Tariq Mehmood, Muhammad Naveed, Yuelin Li, Cai Liqun, Qudsia Saeed, Ishtiaq Ahmad, Adnan Mustafa, Biochar application for remediation of organic toxic pollutants in contaminated soils; An update, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 248, 2022, 114322, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114322>.
- [91]: Enhanced adsorption of sulfonamide antibiotics in water by modified biochar derived from bagasse, Pinzhu Qin, Dawei Huang EMAIL logo, Rong Tang, Fangqun Gan, Ying Guan and Xiaoxiao Lv, From the journal *Open Chemistry*, <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0141>
- [92]: Đorđe Tadić, Maria José Bleda Hernandez, Francisco Cerqueira, Víctor Matamoros, Benjamin Piña, Josep Maria Bayona, Occurrence and human health risk assessment of antibiotics and their metabolites in vegetables grown in field-scale agricultural systems, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 401, 2021, 123424, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123424>.
- [93]: Ahmad, M., Usman, A.R.A., Rafique, M.I., Al-Wabel, M.I., 2019. Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04850-7>
- [94]: Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, 185–193.

- [95]: Mitchell, P.J., Simpson, A.J., Soong, R., Simpson, M.J., 2015. Shifts in microbial community and water extractable organic matter composition with biochar amendment in a temperate forest soil. *Soil Biol. Biochem.* 81, 244–254.
- [96]: 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. *Sci. Total Environ.* 414, 727–731.
- [97]: Burritt, D.J., 2008. The polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene causes oxidative stress and alters polyamine metabolism in the aquatic liverwort *Riccia fluitans* L. *Plant Cell Environ.* 31, 1416–1431.
- [98]: Logeshwaran, P., Megharaj, M., Chadalavada, S., Bowman, M., Naidu, R., 2018. Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: an overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environ. Technol. Innov.* 10, 175–193.
- [99]: Agamuthu, P., Tan, Y.S., Fauziah, S.H., 2013. Bioremediation of hydrocarbon contaminated soil using selected organic wastes. *Procedia Environ. Sci.* 18, 694–702.
- [100]: Chen, B., Yuan, M., 2010. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *J. Soils Sediment.* 11, 62–71. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0266-7>.
- [101]: Haider, F.U., Ejaz, M., Cheema, S.A., Khan, M.I., Zhao, B., Liqun, C., Salim, M.A., Naveed, M., Khan, N., Núñez-Delgado, A., Mustafa, A., 2021a. Phytotoxicity of F.U. Haider et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 248 (2022) 114322 15 petroleum hydrocarbons: sources, impacts and remediation strategies. *Environ. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111031>.
- [102]: Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z., 2014. Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. *J. Mol. Liq.* 200, 381–389.
- [103]: Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 193–194, 24–34.
- [104]: 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. *Bioresour. Tech.* 160, 191–202.
- [105]: Ngwabebhoh, F.A., Gazi, M., Oladipo, A.A., 2016. Adsorptive removal of multi-azo dye from aqueous phase using a semi-IPN superabsorbent chitosan-starch hydrogel. *Chem. Eng. Res. Des.* 112, 274–288. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.023>.
- [106]: Madadi, R., Bester, K., 2021. Fungi and biochar applications in bioremediation of organic micropollutants from aquatic media. *Mar. Pollut. Bull.* 166, 112247 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112247>
- [107]: Ming Zhang, Ge Song, Danielle L. Gelardi, Longbin Huang, Eakalak Khan, Ondřej Mašek, Sanjai J. Parikh, Yong Sik Ok, Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water, *Water Research*, Volume 186, 2020, 116303, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116303>.

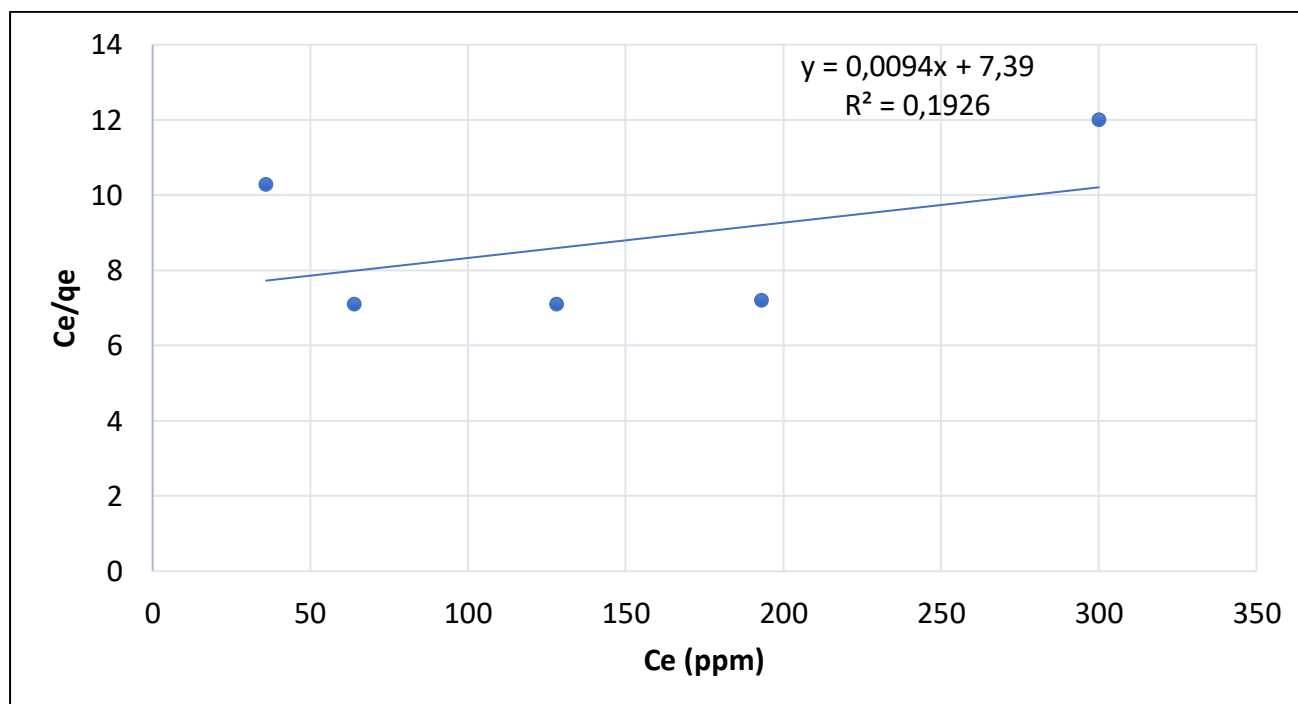
- [108]: Jung, K.W., Hwang, M.J., Ahn, K.H., Ok, Y.S., 2015. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (10), 3363–3372.
- [109]: Q. Yin, M. Liu, H. Ren, Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water, *J. Environ. Manage.* 249 (2019), 109410.
- [110]: Zhengyang Wang, Santanu Bakshi, Chongyang Li, Sanjai J. Parikh, Hsin-Se Hsieh, Joseph J. Pignatello, Modification of pyrogenic carbons for phosphate sorption through binding of a cationic polymer, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 579, 2020, Pages 258-268, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.054>.
- [111]: Ismail W. Almanassra, Gordon McKay, Viktor Kochkodan, Muataz Ali Atieh, Tareq Al-Ansari, A state of the art review on phosphate removal from water by biochars, *Chemical Engineering Journal*, Volume 409, 2021, 128211, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128211>.
- [112]: K.-W. Jung, K.-H. Ahn, Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method, *Bioresour. Technol.* 200 (2016) 1029–1032.
- [113]: Zhanghong Wang, Haiyan Guo, Fei Shen, Gang Yang, Yanzong Zhang, Yongmei Zeng, Lilin Wang, Hong Xiao, Shihuai Deng, Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻), *Chemosphere*, Volume 119, 2015, Pages 646-653, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084>.
- [114]: Sarah Vieira Novais, Mariana Delgado Olivieira Zenero, Matheus Sampaio Carneiro Barreto, Célia Regina Montes, Carlos Eduardo Pelegrino Cerri, Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar, *Science of The Total Environment*, Volume 633, 2018, Pages 825-835, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.246>.
- [115]: Cui, X.Q., Hao, H.L., He, Z.L., Stoffella, P.J., Yang, X.E., 2016. Pyrolysis of wetland biomass waste: Potential for carbon sequestration and water remediation. *J. Environ. Manage.* 173, 95–104.
- [116]: Farah Amalina, Santhana Krishnan, A.W. Zularisam, Mohd Nasrullah, Recent advancement and applications of biochar technology as a multifunctional component towards sustainable environment, *Environmental Development*, Volume 46, 2023, 100819, ISSN 2211-4645, <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2023.100819>.
- [117]: Ming Zhang, Bin Gao, Ying Yao, Yingwen Xue, Mandu Inyang, Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, Volume 210, 2012, Pages 26-32, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.052>.
- [118]: Qianqian Yin, Mengtian Liu, Yonghua Li, Heping Li, Zhengcheng Wen, Computational study of phosphate adsorption on Mg/Ca modified biochar structure in aqueous solution, *Chemosphere*, Volume 269, 2021, 129374, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129374>.
- [119]: Wangde Deng, Dongqing Zhang, Xiaoxian Zheng, Xingyao Ye, Xiaojun Niu, Zhang Lin, Mingli Fu, Shaoqi Zhou, Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse, *Journal of Cleaner Production*, Volume 288, 2021, 125638, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125638>.

- [120]: Guanjing Cai, Zhi-long Ye, Concentration-dependent adsorption behaviors and mechanisms for ammonium and phosphate removal by optimized Mg-impregnated biochar, *Journal of Cleaner Production*, Volume 349, 2022, 131453, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131453>.
- [121]: Chunguang Zhou, Patrik Yrjas, Klas Engvall, Reaction mechanisms for H₂O-enhanced dolomite calcination at high pressure, *Fuel Processing Technology*, Volume 217, 2021, 106830, ISSN 0378-3820, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106830>.
- [122]: Tammeorg, Priit & Brandstaka, Tero & Simojoki, Asko & Helenius, Juha. (2012). ERRATUM: Nitrogen mineralisation dynamics of meat bone meal and cattle manure as affected by the application of softwood chip biochar in soil. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 103. 10.1017/S1755691012000047.
- [123]: Liu, Y., Shao, J., Li, Y., Zhang, C., Wang, X., & Wang, Y. (2018). Effects of residence time on biochar yield and quality from pyrolysis of corn straw. *Energy Conversion and Management*, 172, 413-422.
- [124]: Shi, Y., Wei, L., Yang, Y., Song, W., & Ma, Z. (2019). Influence of residence time on the yield and properties of biochar obtained from wheat straw pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117575.
- [125]: Huan Xi, Xiaojuan Zhang, Ai Hua Zhang, Feng Guo, Yan Yang, Zhiyong Lu, Guobing Ying, Jianfeng Zhang, Concurrent removal of phosphate and ammonium from wastewater for utilization using Mg-doped biochar/bentonite composite beads, *Separation and Purification Technology*, Volume 285, 2022, 120399, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120399>.
- [126]: Στερεά Απόβλητα (Παραγωγή και Διαχείριση), 2020 ΕΛΣΤΑΤ, <https://www.statistics.gr/el/statistics/-/publication/SOP06/>.
- [127]: Babu, B.V. (2008), Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2: 393-414. <https://doi.org/10.1002/bbb.92>
- [128]: Hyuna Shin, Diwakar Tiwari, Dong-Jin Kim, Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste, *Journal of Water Process Engineering*, Volume 37, 2020, 101484, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101484>.
- [129]: Min Jiang, Yi Yang, Tingzhou Lei, Zhaolian Ye, Shouqiang Huang, Xiaofei Fu, Peng Liu, Hui Li, Removal of phosphate by a novel activated sewage sludge biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism studies, *Applications in Energy and Combustion Science*, Volume 9, 2022, 100056, ISSN 2666-352X, <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100056>.

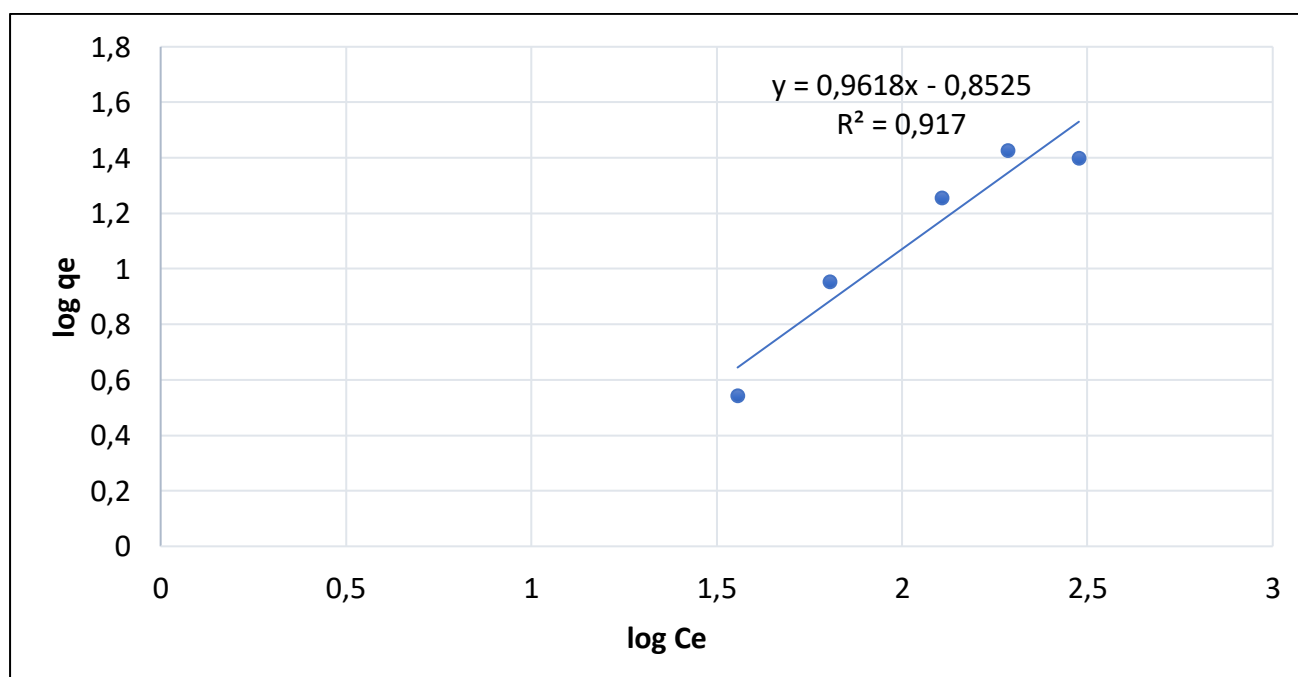
Παράρτημα

Δείγμα βιομάζας αμυγδάλου - ενεργοποιημένο με ατμό.

– Langmuir

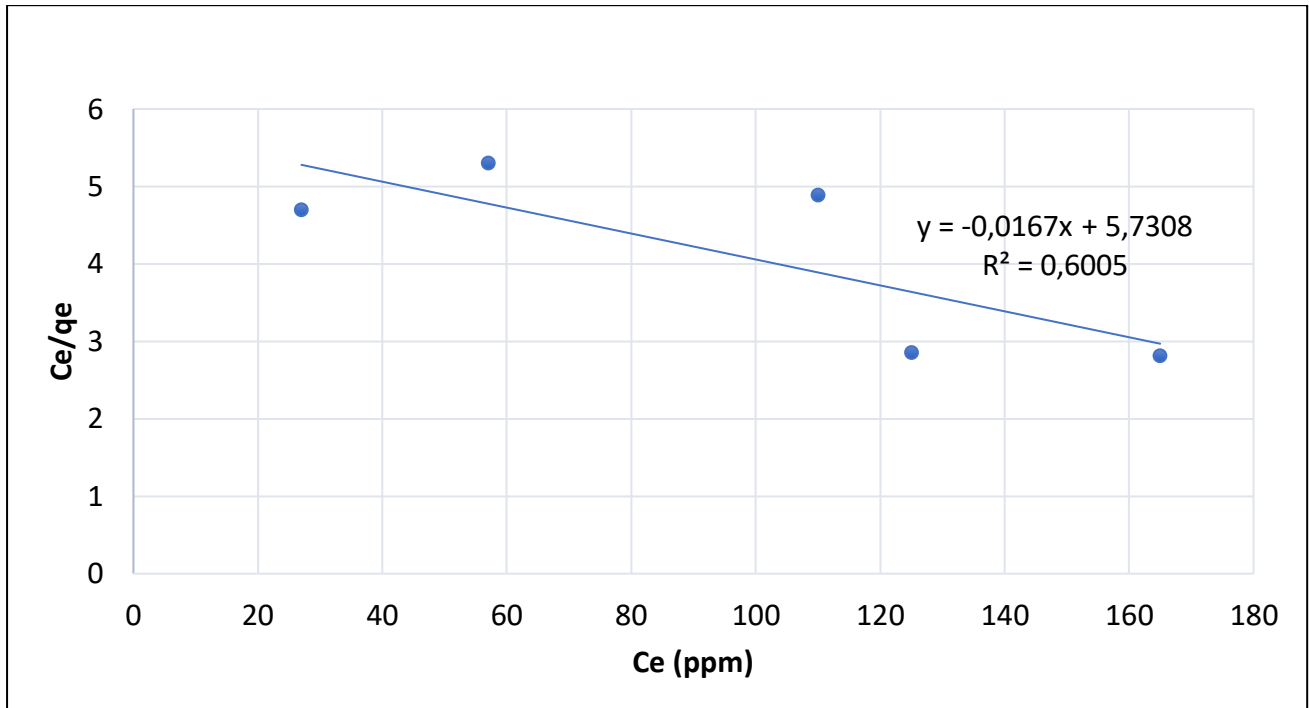


– Freundlich

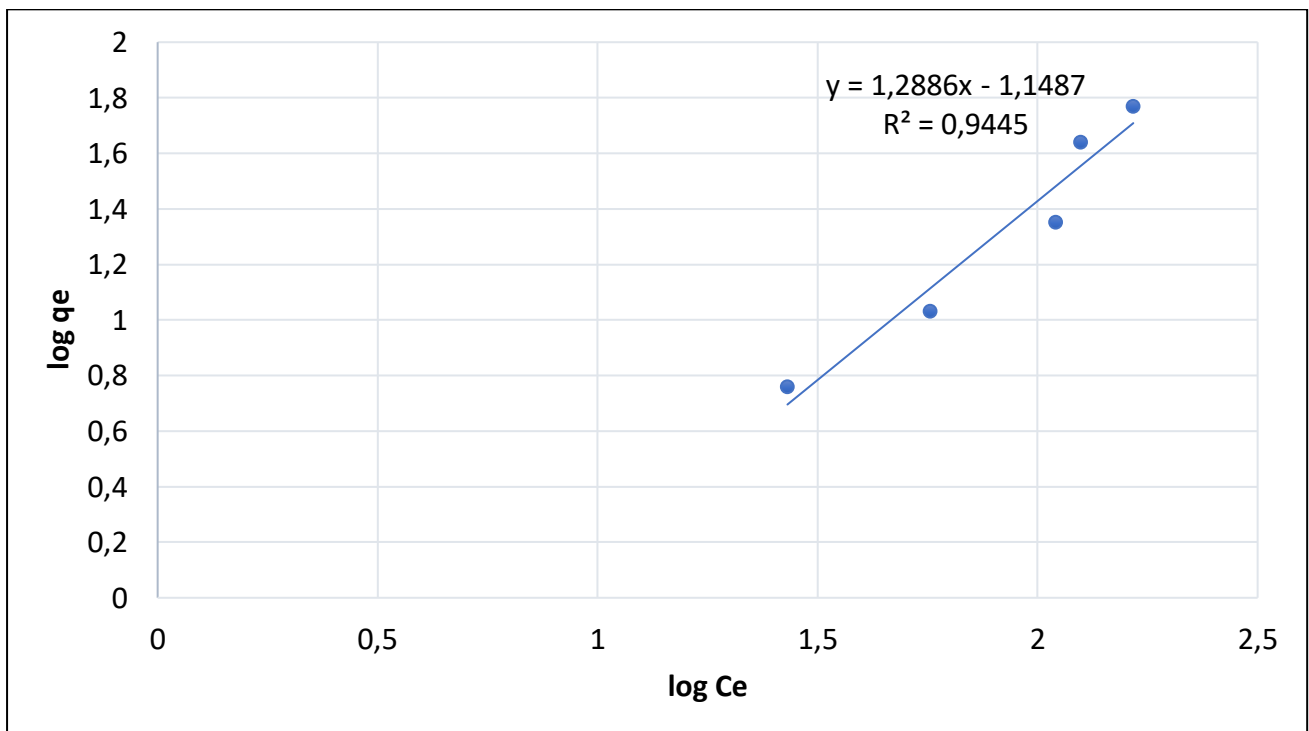


Τροποποιημένο δείγμα με MgCl_2 - ενεργοποιημένο με ατμό.

– Langmuir

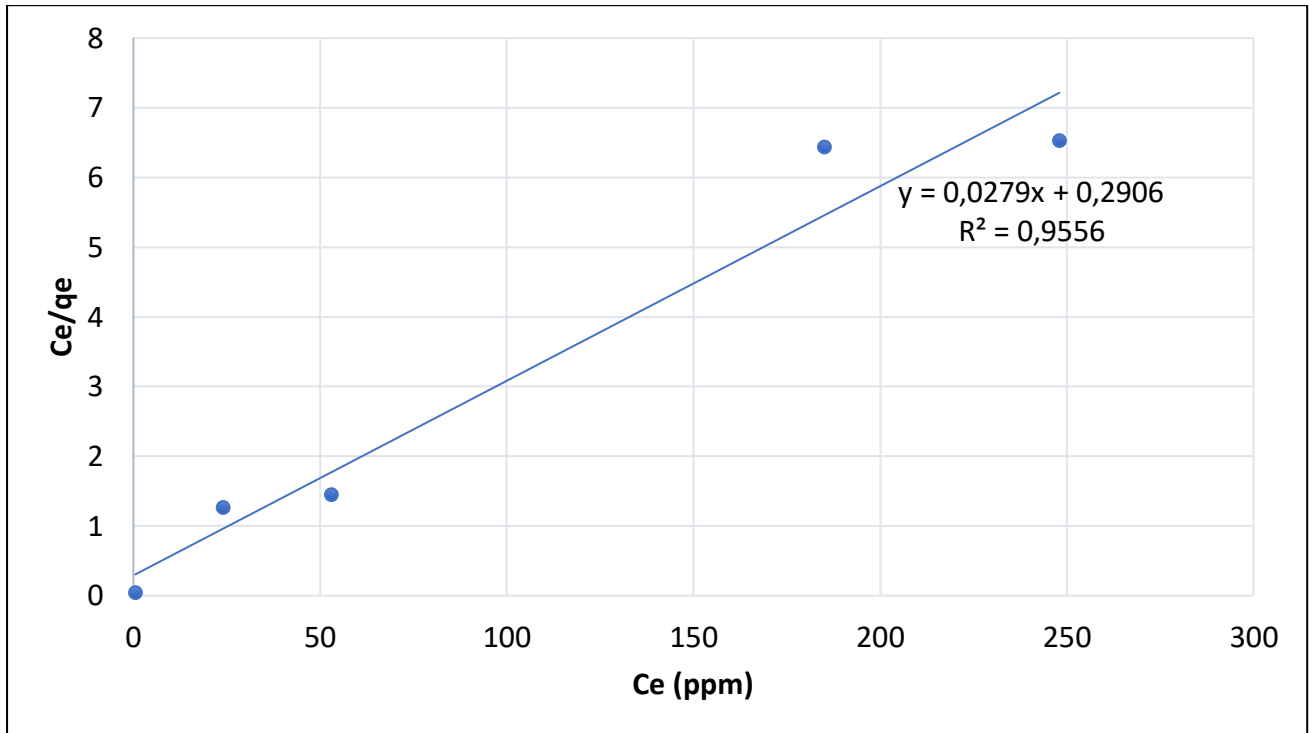


– Freundlich

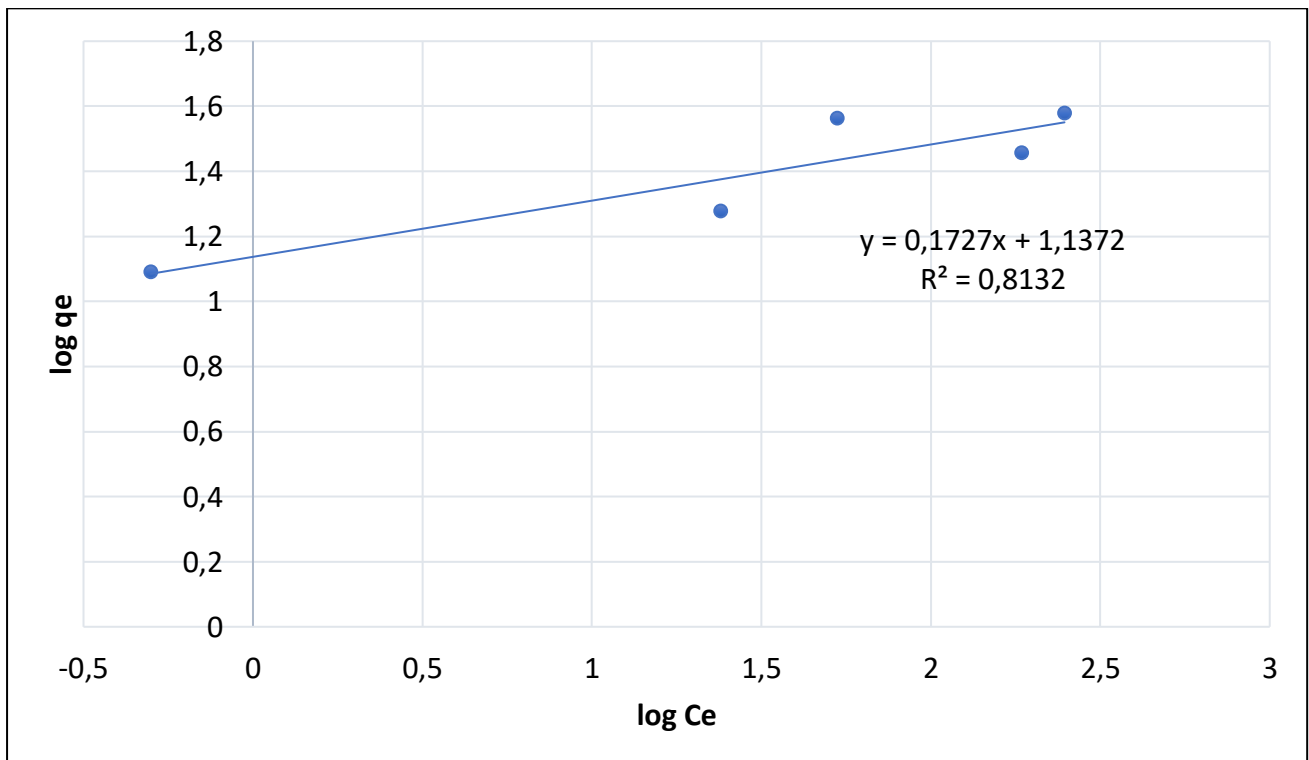


Τροποποιημένο δείγμα με μπεντονίτη 25% - ενεργοποιημένο με ατμό

– Langmuir

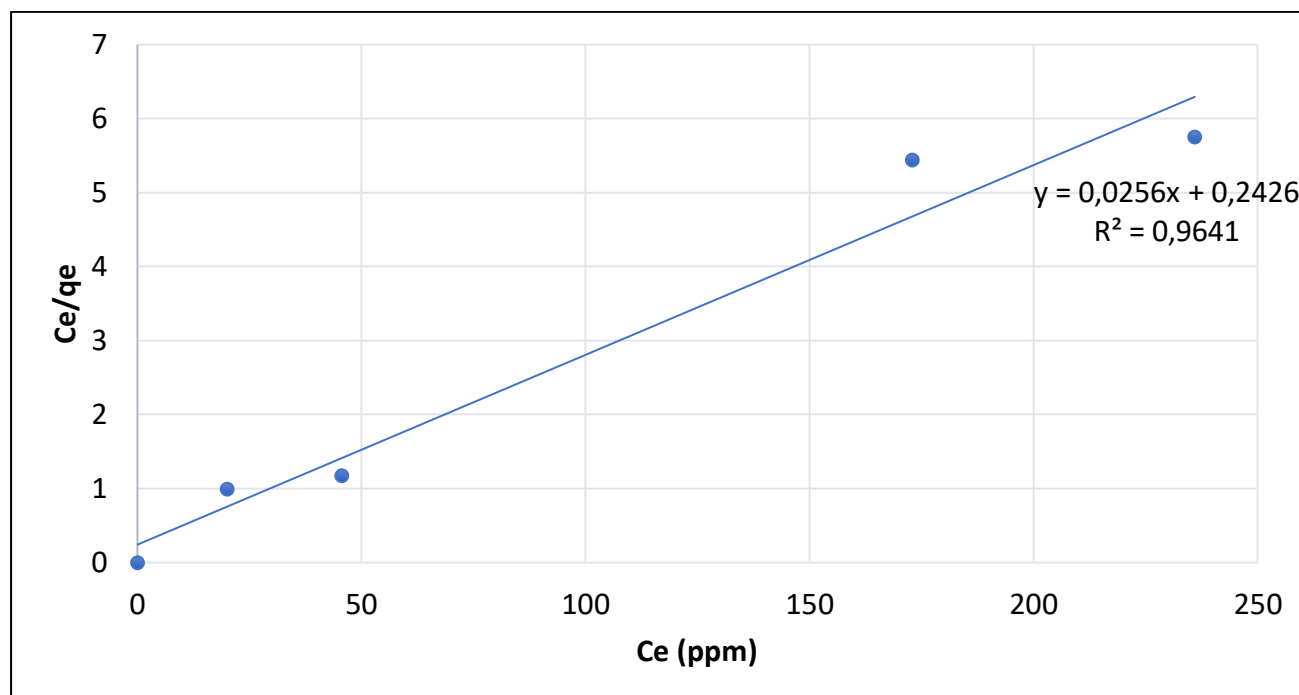


– Freundlich

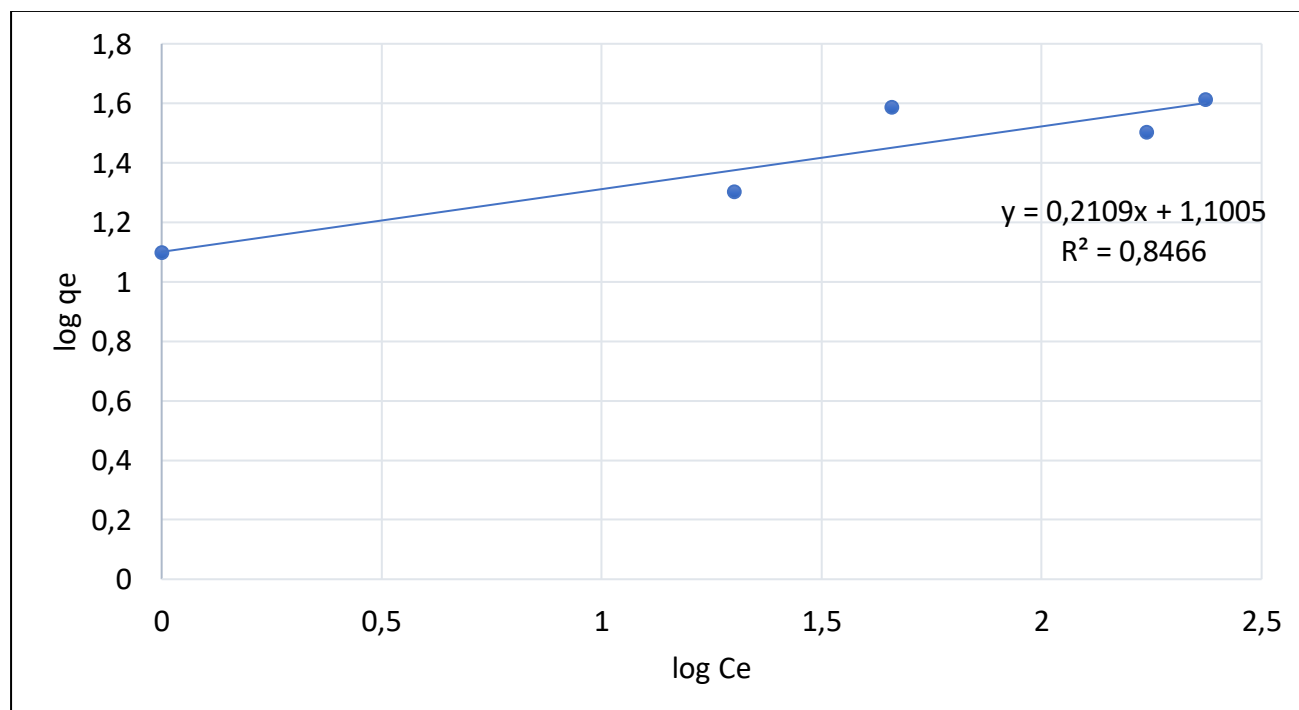


Τροποποιημένο δείγμα με μπεντονίτη 50% - ενεργοποιημένο με ατμό

– Langmuir

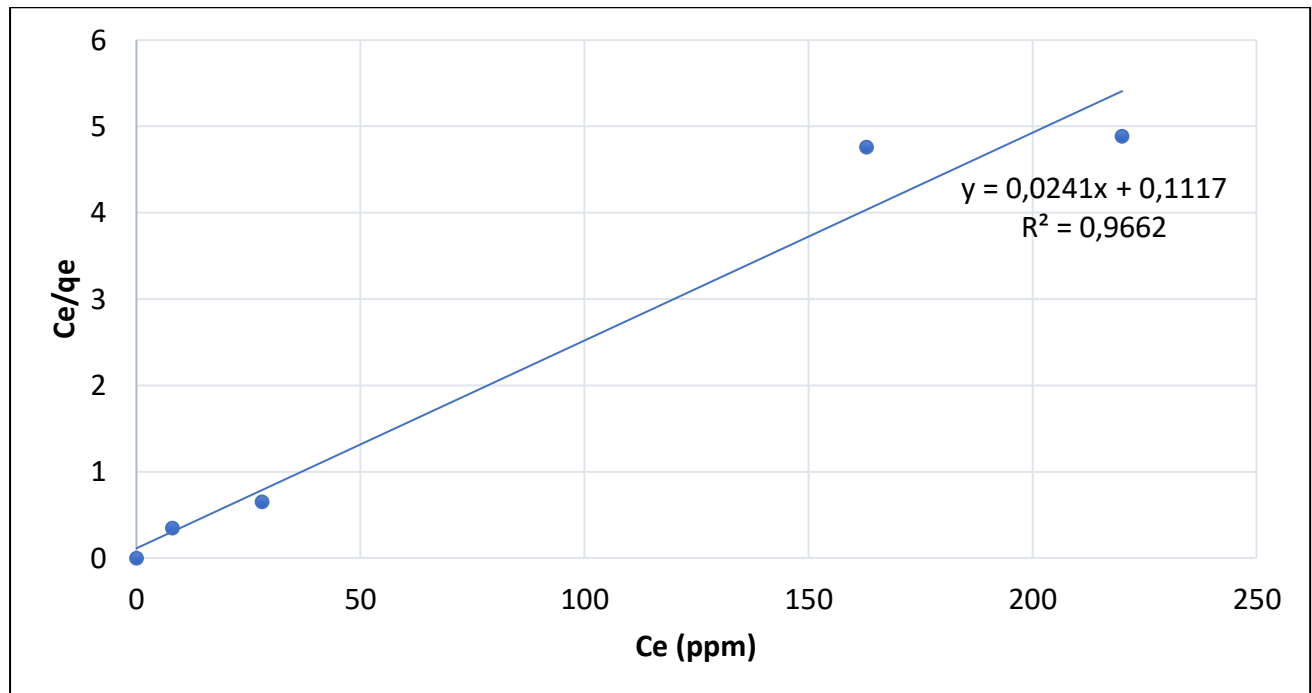


– Freundlich

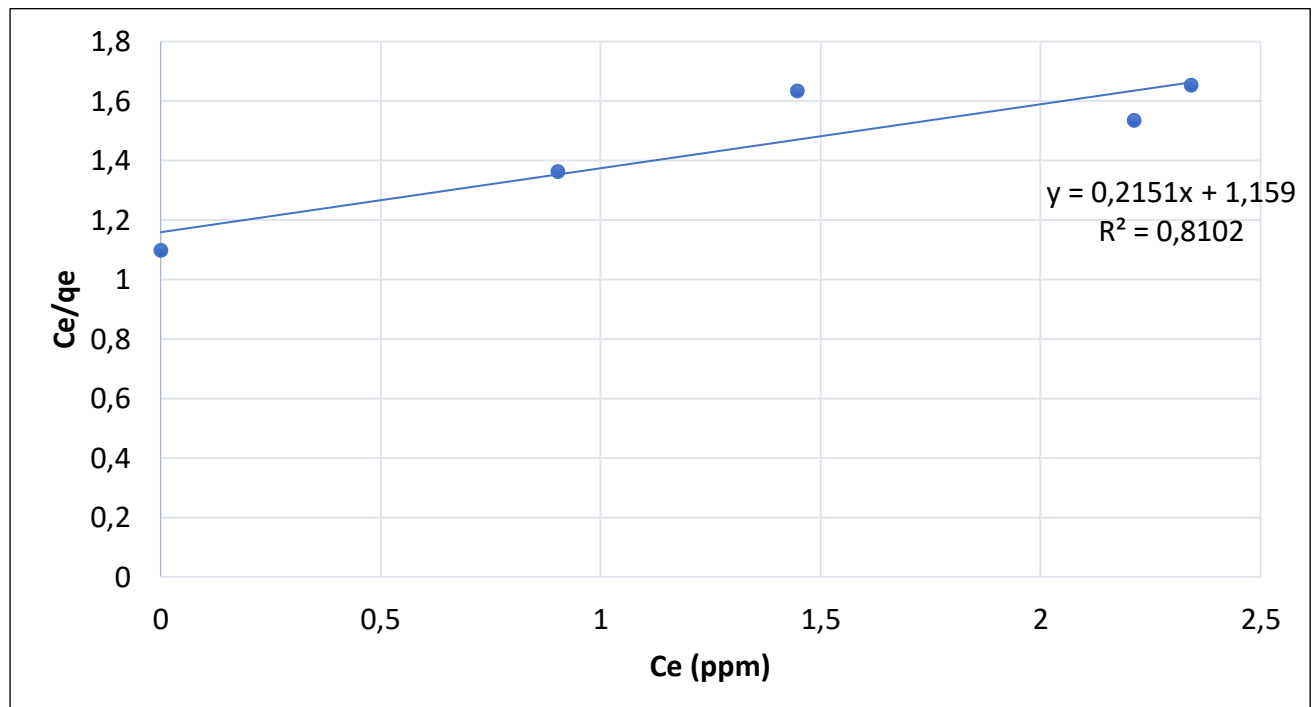


Τροποποιημένο δείγμα με δολομίτη 5% - ενεργοποιημένο με ατμό

– Langmuir

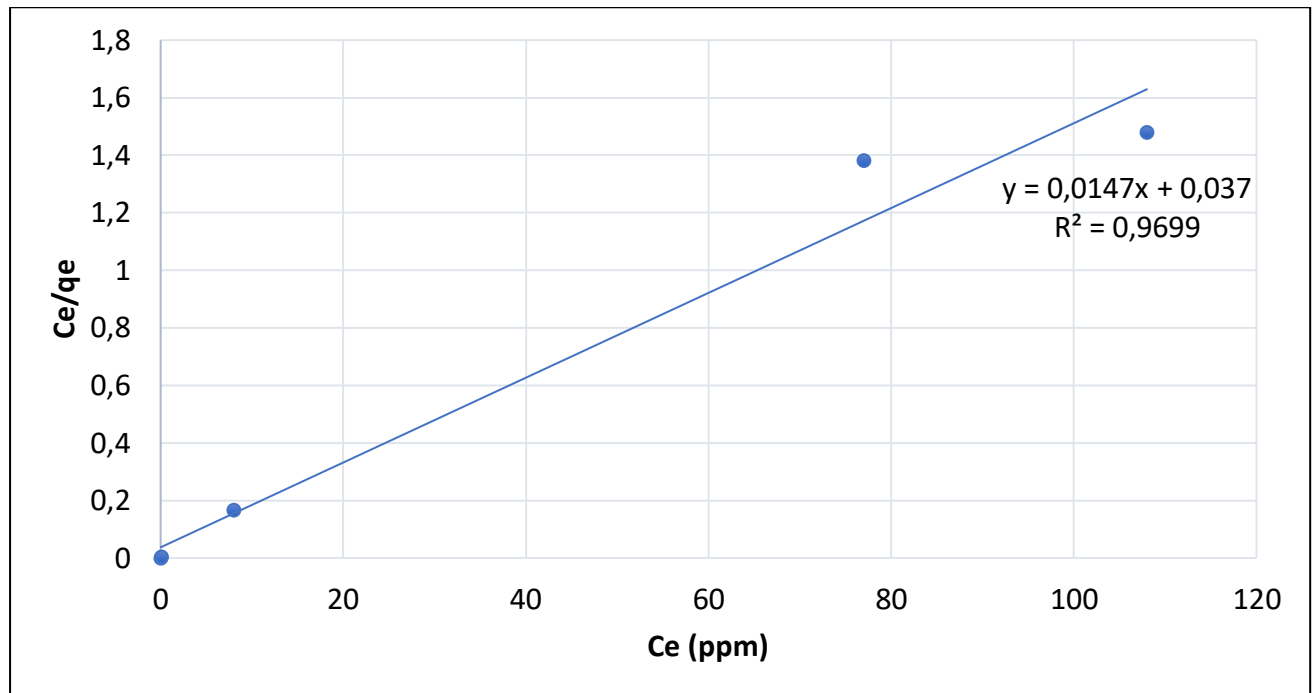


– Freundlich



Τροποποιημένο δείγμα με δολομίτη 10% - ενεργοποιημένο με ατμό

– Langmuir



– Freundlich

