



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

*«Χρήση τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων από αγροτικά απόβλητα για προσρόφηση αμμωνίου από υδατικά διαλύματα. Κινητική και ισόθερμες ρόφησης».*

**ΛΟΥΠΑΣΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Βάμβουκα - Καλουμένου Δέσποινα (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)**

**Πεντάρη Δέσποινα (Επίκουρη Καθηγήτρια)**

**Σφακιωτάκης Στυλιανός, Δρ. (ΕΔΙΠ)**

**ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024**

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου, κα Βάμβουκα-Καλουμένου Δέσποινα ως επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας για την εξαιρετική συνεργασία μας, την καθοδήγησή της και κυρίως την κατανόησή της σε όλο το χρονικό διάστημα εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά την επίκουρη καθηγήτρια Πεντάρη Δέσποινα για τις πολύτιμες συμβουλές της στα ισόθερμα μοντέλα Langmuir και Freundlich και τον Δρ Σφακιωτάκη Στυλιανό για τις εύστοχες παρατηρήσεις του στο τελικό κείμενο της εργασίας μου.

Επίσης, να ευχαριστήσω την κα Παντελάκη Όλγα για τη βοήθεια που μου παρείχε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, τον κο Στρατάκη Αντώνιο για την τεχνογνωσία που μου προσέφερε και τη βοήθεια στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας και τέλος την κα Χαμηλάκη Ελένη του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, για την πολύτιμη αρωγή της στις μετρήσεις ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

Ξεχωριστά θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, που όλα αυτά τα χρόνια με στήριξαν στην εκπλήρωση του στόχου μου αυτού και φυσικά τους φίλους μου για τη συμπαράσταση τους και τις μοναδικές εμπειρίες που μου χάρισαν όλα αυτά τα χρόνια σπουδών στο Πολυτεχνείο Κρήτης!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις μολυσμένες υδάτινες εκροές, η μεγάλη ποσότητα σε αμμώνιο μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τη βιοποικιλότητα των υδάτινων οικοσυστημάτων και την ανθρώπινη ζωή. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων από κελύφη αμυγδάλου ως προς τη ρόφηση αμμωνίου από υδατικά διαλύματα. Τα κελύφη αμυγδάλου πυρολύθηκαν στους 700°C και στη συνέχεια ενεργοποιήθηκαν με ατμό. Τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα παρασκευάστηκαν με ανάμειξη δολομίτη σε αναλογία 1:1 και εμποτισμό με υδροξείδιο του καλίου (KOH). Κατά τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, ο χρόνος ισορροπίας βρέθηκε 1h, με ποσοστό προσρόφησης αμμωνίου 47.2%. Για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα αμμωνίου με συγκεντρώσεις 10, 50, 100, 150, 200, 250 και 300 mg/L και στη συνέχεια αναμείχθηκαν με τον προσροφητή σε συγκέντρωση 4g/L. Οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich εφαρμόστηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων. Το μοντέλο Freundlich προσομοίωσε τα αποτελέσματα με μεγάλη ακρίβεια, υποδηλώνοντας πολυστρωματική ρόφηση. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσίασε σχετικά χαμηλή προσροφητική ικανότητα, ενώ τα τροποποιημένα βιοεξανθρακώματα με δολομίτη και KOH παρουσίασαν βελτιωμένη ικανότητα προσρόφησης 40.3 mg/g και 36.3 mg/g, αντίστοιχα. Πιθανοί μηχανισμοί δέσμευσης του αμμωνίου από τα βιοεξανθρακώματα, όπως προσδιορίστηκαν μέσω αναλύσεων φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), ήταν η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, ο συντονισμός των ηλεκτρονίων του αμμωνίου με τα αρωματικά π ηλεκτρόνια του προσροφητικού υλικού και η ηλεκτροστατική έλξη.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....</b>	<b>2</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>	<b>3</b>
<b>Κεφάλαιο Πρώτο - Εισαγωγή .....</b>	<b>6</b>
<b>Κεφάλαιο Δεύτερο – Θεωρητικό Μέρος.....</b>	<b>7</b>
2.1. Αγροτικά Απόβλητα ως Βιομαζικά Υλικά.....	7
2.1.1. Αφθονία και διαθεσιμότητα .....	7
2.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	9
2.1.3. Εφαρμογές.....	12
2.2. Βιοεξανθρακώματα από Αγροτικά Απόβλητα.....	13
2.2.1. Μέθοδοι παραγωγής και ιδιότητες.....	14
2.2.2. Εφαρμογές.....	16
2.3. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων .....	17
2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους.....	17
2.3.2. Προσρόφηση αμμωνίου από υδατικά διαλύματα.....	18
<b>Κεφάλαιο Τρίτο – Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>21</b>
3.1. Προ επεξεργασία Αρχικού Δείγματος και Χαρακτηρισμός .....	21
3.1.1. Θραύση - Άλεση - Κοσκίνηση .....	21
3.1.2. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση .....	22
3.1.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους.....	24
3.1.4. Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) .....	25
3.2. Περιγραφή Εξοπλισμού.....	25
3.3. Πειραματική Διαδικασία Παραγωγής Βιοεξανθρακωμάτων .....	28
3.3.1. Ενεργοποίηση με ατμό.....	28
3.3.2. Τροποποίηση με δολομίτη - ενεργοποίηση.....	28
3.3.3. Τροποποίηση με υδροξείδιο του καλίου - ενεργοποίηση.....	29
3.4. Πειραματική Διαδικασία Προσρόφησης Αμμωνίου .....	29
3.4.1. Κινητική προσρόφησης.....	29
3.4.2. Πειράματα ισορροπίας .....	30
<b>Κεφάλαιο Τέταρτο - Αποτελέσματα .....</b>	<b>31</b>
4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος.....	31

4.2. Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης / Ενεργοποίησης με Ατμό.....	31
4.3. Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων.....	33
4.4. Προσρόφηση $NH_4$ + από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα .....	35
4.4.1. Δείγμα ενεργοποιημένο με ατμό.....	35
4.4.2. Δείγμα τροποποιημένο με δολομίτη και ενεργοποιημένο ατμό .....	42
4.4.3. Δείγμα τροποποιημένο με υδροξείδιο του καλίου και ενεργοποιημένο με ατμό .....	44
<b>Κεφάλαιο Πέμπτο - Συμπεράσματα .....</b>	<b>48</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>49</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>56</b>

## Κεφάλαιο Πρώτο - Εισαγωγή

Το αμμώνιο μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον με ποικίλους τρόπους, όπως μέσω κτηνοτροφικών λυμάτων, δημοτικών αποβλήτων και διαφόρων βιομηχανικών δραστηριοτήτων, για παράδειγμα εταιρείες με παραγωγή λιπασμάτων, παραγωγών πετρελαίου, τροφίμων. Η συσσώρευσή του στο έδαφος, ακόμη και σε μικρές ποσότητες μπορεί να βλάψει το υδάτινο περιβάλλον, προκαλώντας το φαινόμενο του ευτροφισμού και καταστρέφοντας τη βιοποικιλότητα των υδάτινων οικοσυστημάτων, θέτοντας σε κίνδυνο και την ανθρώπινη υγεία. Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του αμμωνίου έχει μελετηθεί η χρήση προσροφητικών μέσων, όπως ο ενεργός άνθρακας, λόγω της υψηλής του απόδοσης. Τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί αυτού ως προσροφητικά μέσα, καθώς εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες, είναι οικονομικότερα στην παραγωγή, έχουν μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις και είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Ωστόσο, τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν αυξημένη προσροφητική ικανότητα εάν ενισχυθούν ή τροποποιηθούν με διάφορες μεθόδους, όπως η χημική ενεργοποίηση και ο εμποτισμός με συγκεκριμένα πρόσθετα. Οι τροποποιήσεις αυτές μπορούν να ενισχύσουν σε μεγάλο βαθμό το πορώδες, την επιφανειακή σύσταση και την αντιδραστικότητα των βιοεξανθρακωμάτων, βελτιώνοντας την καταλληλότητά τους για απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων, όπως το αμμώνιο.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στη διερεύνηση των δυνατοτήτων των βιοεξανθρακωμάτων από κελύφη αμυγδάλου, για την προσρόφηση αμμωνίου από υδατικά διαλύματα. Τα βιοεξανθρακώματα υποβλήθηκαν σε πυρόλυση σε θερμοκρασία 700 °C, απουσία οξυγόνου και έπειτα ενεργοποιήθηκαν με ατμό. Εν συνεχεία, εκτός της φυσικής ενεργοποίησης, σε μερικά βιοεξανθρακώματα πραγματοποιήθηκε χημική ενεργοποίηση, μέσω εμποτισμού με KOH και σε άλλα, τροποποίηση με δολομίτη.

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει την παρασκευή των βιοεξανθρακωμάτων και τα κινητικά πειράματα για τη μελέτη προσρόφησης ιόντων αμμωνίου. Αρχικά, παρασκευάστηκε δείγμα μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος από τα κελύφη αμυγδάλου και πραγματοποιήθηκε σε αυτό το πείραμα της κινητικής της προσρόφησης για το αμμώνιο και τον προσδιορισμό του χρόνου ισορροπίας. Έπειτα, παρασκευάστηκε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από χημικό εμποτισμό με υδροξείδιο του καλίου και τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με ανάμειξη δολομίτη αναλογίας 1:1. Για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα ιόντων αμμωνίου με συγκεντρώσεις 10, 50, 100, 150, 200, 250 και 300 mg/L και αναμείχθηκαν με τον προσροφητή σε συγκέντρωση 4g/L. Στα δείγματα πραγματοποιήθηκε ανάδευση μέχρι να επέλθει ισορροπία και μετά διήθηση και καταγραφή του pH, ενώ παράλληλα με τη βοήθεια χρωματομέτρου προσδιορίστηκε το ποσοστό προσρόφησης του αμμωνίου σε κάθε διάλυμα. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν τα μαθηματικά μοντέλα Freundlich και Langmuir για την προσομοίωση των αποτελεσμάτων της ρόφησης αμμωνίου, ενώ μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), προσδιορίστηκαν οι πιθανοί μηχανισμοί δέσμευσης του αμμωνίου από τα βιοεξανθρακώματα.

## Κεφάλαιο Δεύτερο – Θεωρητικό Μέρος

### 2.1. Αγροτικά Απόβλητα ως Βιομαζικά Υλικά

Αγροτικά απόβλητα είναι τα τμήματα μιας καλλιέργειας, τα οποία εγκαταλείπονται στα χωράφια, έπειτα από αγροτικές εργασίες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το άχυρο σιτηρών (σάρι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη), αλλά και το άχυρο ρυζιού και τα υπολείμματα αραβοσίτου. Τα αγροτικά απόβλητα αποτελούν μία από τις κυριότερες μορφές βιομάζας, λόγω της οργανικής-βιολογικής τους προέλευσης και διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες: α) υπολείμματα τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή σοδειάς (φύλλα, στελέχη καρποί κ.λπ.), β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά από κλαδέματα δέντρων (ελιές, πορτοκαλιές, αμυγδαλιές, ροδακινιές κ.λπ.) και αμπελιών και γ) υπολείμματα ζωικής προέλευσης, τα οποία αποτελούνται κυρίως από απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας (πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια, σφαγεία κ.λπ.).

#### 2.1.1. Αφθονία και διαθεσιμότητα

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

Σε παγκόσμια κλίμακα, η κατανομή της αγροτικής βιομάζας παρουσιάζει διακυμάνσεις μεταξύ των ηπείρων, με την Ασία να αναδεικνύεται πρωτοπόρος στην παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων. Όπως περιγράφεται σε έκθεση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας [4], η ετήσια παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων στην Ασία ξεπερνάει τους 2 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους, συμπεριλαμβανομένων υπολειμμάτων από τη συγκομιδή, την επεξεργασία και την κτηνοτροφία. Στην Αμερική, σύμφωνα με έρευνα της Υπηρεσίας Προστασίας και Περιβάλλοντος, η συνολική ετήσια παραγωγή υπερβαίνει τους 500 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, με κύριους συντελεστές τις καλλιέργειες καλαμποκιού, σιταριού και σόγιας [5]. Τέλος, στην Ευρώπη, η παραγωγή των γεωργικών υπολειμμάτων εκτιμάται σε 956 εκατομμύρια τόνους ετησίως, με το 54% να αποτελείται από πρωτογενή προϊόντα, όπως δημητριακά, φρούτα και ρίζες, ενώ το 46% περιλαμβάνει υπολείμματα από φύλλα και κοτσάνια. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή και χρήση βιομάζας στην ΕΕ, είναι η Δανία, η Σουηδία και η Γερμανία.

Στην Ελλάδα, η καλλιεργούμενη Γη εκτιμάται κοντά στα 32 εκατομμύρια στρέμματα, με ετήσια παραγωγή περίπου 2.3 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων από καλλιέργειες και 1.9 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων ζωικής προέλευσης. Στην **Εικόνα 2.1** φαίνονται αναλυτικά τα ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων ανά είδος και στην **Εικόνα 2.2** τα ποσοστά ανά είδος για τα ζωικά υπολείμματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεγαλύτερες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων βρίσκονται στην Μακεδονία, την Θράκη, την Πελοπόννησο και την Κρήτη, ενώ μεγάλες ποσότητες ζωικών υπολειμμάτων προέρχονται κυρίως από την Κεντρική Μακεδονία, την Ήπειρο, την Θεσσαλία και την Αττική.



**Εικόνα 2.1:** Ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων με βάση την ετήσια παραγωγή [2].



**Εικόνα 2.2:** Ποσοστό ζωικής κοπριάς με βάση την ετήσια παραγωγή [2].

Τα αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο, είναι μη βρώσιμα και η μεταφορά και η αποθήκευσή τους είναι δύσκολη. Τα ακατέργαστα απόβλητα είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, καθώς αυξάνονται οι εκπομπές διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του άνθρακα, ενώ είναι σε θέση να βλάψουν ακόμα και τα οικοσυστήματα στους υδάτινους ορίζοντες. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχει έλλειψη σε γνώσεις από τους αγρότες και τις βιομηχανίες για τη σωστή αξιοποίηση των γεωργικών αποβλήτων και κυρίως την αποθήκευσή τους, που απαιτεί μεγάλες εγκαταστάσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι το χρονικό περιθώριο αξιοποίησης των αγροτικών υπολειμμάτων είναι αρκετά περιορισμένο, με αποτέλεσμα να αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα, κυρίως σε αγρότες, αλλά και σε βιομηχανίες [3]. Η σωστή αξιοποίηση της βιομάζας έχει πολλαπλά οφέλη τόσο για την παραγωγή ενέργειας, όσο και για την ίδια την γεωργία, καθώς έχει πολλαπλές χρήσεις (βελτιωτικά εδάφους, βιολογικά λιπάσματα, βιοεξανθρακώματα κ.λπ.).

### 2.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της γεωργικής βιομάζας αποτελούν σημαντικό στοιχείο για τους τρόπους αξιοποίησης της, με σκοπό την μετατροπή της σε χρήσιμα προϊόντα, όπως το βιοεξανθρακώμα. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικές ιδιότητες καθορίζουν την εμφάνιση της ύλης (σχήμα, όγκος, επιφάνεια, μοριακό βάρος κ.λπ.), ενώ οι χημικές ιδιότητες αφορούν τον τρόπο με τον οποίο συμμετέχει η ύλη σε χημικές αντιδράσεις (αντιδραστικότητα, αναφλεξιμότητα, οξείδωση κ.λπ.).

Κύρια φυσική ιδιότητα της αγροτικής βιομάζας είναι η δομή της, η οποία αναφέρεται στο σχήμα, στο μέγεθος και στην επιφάνειά της. Οι παράμετροι αυτοί μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την επεξεργασία, τον χειρισμό και τη μετατροπή της βιομάζας σε ποικίλα προϊόντα [16]. Πιο συγκεκριμένα, τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια μπορούν να είναι πιο αποτελεσματικά, επιταχύνοντας αντιδράσεις κατά τη διάρκεια θερμικών διεργασιών μετατροπής όπως η πυρόλυση και η αεριοποίηση. Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες μπορούν να επηρεαστούν από το είδος της βιομάζας, αλλά κυρίως από την θερμική της επεξεργασία. Η θερμική διάσπαση κατά την πυρόλυση αυξάνει το μικροπορώδες και την ειδική επιφάνεια [7]. Στον **Πίνακα 2.1** παρατίθεται η ειδική επιφάνεια διαφόρων ειδών βιομάζας, τα οποία έχουν υποστεί πυρόλυση στους 600 °C.

**Πίνακας 2.1:** Τιμές ειδικής επιφάνειας ανά είδος πυρολυμένης βιομάζας στους 600°C [7].

Πηγή βιομάζας	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
Κελύφη καρυδιάς	280
Κλαδέματα αμυγδαλιάς	204
Κελύφη αμυγδάλου	42
Κουκούτσια ελιάς	53

Η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες της αγροτικής βιομάζας, καθώς επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το ενεργειακό περιεχόμενο και την ποιότητα της βιομάζας. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να αυξήσει το κόστος μεταφοράς και να μειώσει την ενεργειακή απόδοση κατά τις διεργασίες μετατροπής, καθώς ένα μέρος της ενέργειας καταναλώνεται για την εξάτμιση της υγρασίας [6].

Η αγροτική βιομάζα αποτελείται από ένα σύνθετο μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών, τα οποία καθορίζουν τις χημικές της ιδιότητες. Στον **Πίνακα 2.2** παρουσιάζεται η λιγνοκυτταρινική σύσταση ανά είδος βιομάζας, η οποία σύσταση χωρίζεται σε τρία βασικά συστατικά:

#### Κυτταρίνη ( $C_6H_{10}O_5$ )

Στην βιομάζα, η κυτταρίνη είναι το οργανικό συστατικό που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία, παρέχοντας μηχανική αντοχή και αντίσταση στην χημική αποικοδόμηση. Κατά την διάρκεια της πυρόλυσης, οι μακριές αλυσίδες των μορίων κυτταρίνης υφίστανται αποπολυμερισμό και αφυδάτωση και έπειτα διασπώνται σε μικρότερες πτητικές ενώσεις. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα πτητικά προϊόντα που έχουν προκύψει υπόκεινται σε περαιτέρω αποσύνθεση, δημιουργώντας μια ποικιλία άλλων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων αερίων ( $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ ) [8].

#### Ημικυτταρίνη ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub>

Η ημικυτταρίνη είναι μια ετερογενής ομάδα πολυσακχαριτών που απαρτίζεται από μονομερή σάκχαρα (ξυλόζη, μαννόζη, γαλακτόζη και αραβινόζη). Σε σχέση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη είναι πιο δραστική λόγω της διακλαδισμένης δομής της, καθώς και του χαμηλότερου βαθμού πολυμερισμού της. Στην πυρόλυση, διασπάται γρήγορα, παράγοντας πτητικές ενώσεις, οι οποίες αν υποστούν περαιτέρω θερμική αποσύνθεση, παράγουν αέρια, βιοέλαιο και εξανθράκωμα [9].

#### Λιγνίνη [ $(C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7})_n$ ]

Από την άλλη πλευρά η λιγνίνη είναι ένα σύνθετο, άμορφο και πολύ διακλαδισμένο πολυμερές, το οποίο αποτελείται από μονάδες φαινυλοπροπανίου, με αποτέλεσμα να έχει υψηλότερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη. Η λιγνίνη κατά την διάρκεια της πυρόλυσης συμβάλλει σημαντικά στον σχηματισμό εξανθρακώματος, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε άνθρακα και της ανθεκτικής φύσης της [10].

**Πίνακας 2.2:** Λιγνοκυτταρινική σύσταση διαφόρων βιομαζών [10].

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 φιστικιού	34.9	29.2	21.9	Kumar et al., 2018

Τα τρία λιγνοκυτταρινούχα συστατικά αποτελούν περίπου το 90% των συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, ενώ το υπόλοιπο είναι οργανικά (πρωτεΐνες, λιπίδια κ.λπ.) και ανόργανα στοιχεία, όπως η τέφρα [11]. Το υπόλειμμα της τέφρας παραμένει μετά την καύση της βιομάζας, ενώ η περιεκτικότητα της τέφρας διαφέρει ανάλογα με το είδος της βιομάζας. Η σύσταση της τέφρας μπορεί να επηρεάσει την συμπεριφορά της βιομάζας, κατά τις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής, προκαλώντας σε ορισμένες περιπτώσεις προβλήματα, όπως σκωρίαση, ρύπανση και διάβρωση στα συστήματα καύσης [12].

Η βασική στοιχειακή σύνθεση της βιομάζας απαρτίζεται από τον άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο, το άζωτο και το θείο, καθώς και μερικά ίχνη άλλων στοιχείων. Η στοιχειακή σύνθεση επηρεάζει άμεσα διεργασίες όπως η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η καύση, καθώς και την ποιότητα των τελικών προϊόντων όπως τα βιοεξανθρακώματα και τα βιοκαύσιμα [11].

Ο άνθρακας ως κύριο συστατικό της βιομάζας ευθύνεται για το ενεργειακό περιεχόμενό της, καθώς η περιεκτικότητά του είναι συνήθως της τάξης 40-50%. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε άνθρακα, τόσο μεγαλύτερη και η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας. Η περιεκτικότητά του οξυγόνου κυμαίνεται από 35-45% και του υδρογόνου από 3-5% αντίστοιχα. Η παρουσία τους σχετίζεται με την αντιδραστικότητα της βιομάζας και με τον σχηματισμό νερού κατά τις διεργασίες της καύσης και της πυρόλυσης [11].

Το άζωτο και το θείο εμπεριέχονται στην βιομάζα σε μικρότερες ποσότητες (0.2-2% και 0.1% αντίστοιχα), ενώ η παρουσία τους είναι κρίσιμη, καθώς συνδράμουν στον σχηματισμό ανεπιθύμητων εκπομπών κατά τις διεργασίες μετατροπής της βιομάζας, όπως  $\text{NO}_x$  και  $\text{SO}_x$ . Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο, εξαναγκάζει την επιπρόσθετη επεξεργασία και χρήση ειδικού εξοπλισμού, με στόχο την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά τις διεργασίες μετατροπής βιομάζας [11].

Ένα άλλο εξίσου σημαντικό μέγεθος που μελετάται είναι η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας. Ως θερμογόνος δύναμη ορίζεται η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται

κατά την πλήρη καύση της μονάδας μάζας μιας ουσίας και αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης ενεργειακού συστήματος [6]. Η θερμογόνος δύναμη ανάλογα με την επεξεργασία των υδρατμών που παράγονται στην καύση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες:

#### Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Κ.Θ.Δ.)

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη στηρίζεται στην παραδοχή ότι οι υδρατμοί παραμένουν σε αέρια κατάσταση και δεν συμβάλλουν στην απελευθέρωση θερμότητας. Η Κ.Θ.Δ. χρησιμοποιείται κυρίως για ενεργειακούς υπολογισμούς, καθώς αντιπροσωπεύει καλύτερα την πραγματική απόδοση στις περισσότερες συνθήκες καύσης [13].

#### Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Α.Θ.Δ.)

Από την άλλη, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη στηρίζεται στην παραδοχή ότι οι υδρατμοί συμπυκνώνονται και απελευθερώνουν την λανθάνουσα θερμότητά τους [13]. Το φάσμα των ανώτερων θερμογόνων δυνάμεων για διάφορα είδη βιομάζας κυμαίνεται από 10-22 MJ/kg (ξηρή μορφή) και εξαρτάται από τη χημική σύνθεση, την υγρασία και την περιεκτικότητα σε τέφρα της εκάστοτε πρώτης ύλης [7,14,15].

### 2.1.3. Εφαρμογές

Η ανάγκη για εύρεση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας τα τελευταία χρόνια, έχει οδηγήσει στην δημιουργία εφαρμογών αξιοποίησης της βιομάζας, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών υπολειμμάτων. Η βιομάζα εκτός του ότι είναι φιλική προς το περιβάλλον, είναι και βιώσιμη λύση στην παραγωγή ενέργειας, καθώς το κόστος της είναι σχετικά χαμηλό. Μπορεί να αξιοποιηθεί με ποικίλους τρόπους, όπως για θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρισμού, παραγωγή βιοκαυσίμων, αλλά και βελτίωση εδάφους και απορρύπανση υδάτων και εδάφους.

#### Θέρμανση και τηλεθέρμανση

Μια βασική εφαρμογή της αγροτικής βιομάζας είναι η θέρμανση. Η βιομάζα μπορεί να καεί απευθείας ως καύσιμο σε σόμπες και σε σύγχρονους λέβητες για θέρμανση σε οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά κτίρια. Είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή θερμότητας είναι κορμοί ξύλων, ροκανίδια ξύλου και συσσωματώματα ξύλου, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την καύση ελαιοπυρηνόξυλου σε πυρηνελαιουργεία για την παραγωγή θερμότητας για βιομηχανική χρήση. Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί και σε συστήματα τηλεθέρμανσης, όπου παρέχεται θέρμανση μέσω ενός δικτύου μεμονωμένων αγωγών που μεταφέρουν θερμό νερό, το οποίο έχει παραχθεί σε έναν κεντρικό καυστήρα με την χρήση της βιομάζας. Τα συστήματα τηλεθέρμανσης είναι πιο αποδοτικά σε σχέση με τα μεμονωμένα, καθώς μπορούν να παράγουν ταυτόχρονα ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα από το ίδιο εκάστοτε υλικό, μεγιστοποιώντας έτσι την συνολική απόδοση.

### Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Η αγροτική βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω διαφόρων θερμοχημικών (όπως η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η καύση/συγκαύση) και βιομηχανικών διαδικασιών, όπως η αναερόβια χώνευση. Η αεριοποίηση μετατρέπει τη βιομάζα σε καύσιμο αέριο σύνθεσης με θέρμανση σε περιβάλλον χαμηλού οξυγόνου. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μέσω καύσης, σε κινητήρα αερίου. Στην αναερόβια χώνευση, η βιομάζα κυρίως ζωικής προέλευσης διασπάται από μικροοργανισμούς σε περιβάλλον απουσίας οξυγόνου, παράγοντας βιοαέριο (μείγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, από τις διεργασίες πυρόλυσης και καύσης μπορεί να παραχθεί θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια με την χρήση της βιομάζας [17].

### Βιοκαύσιμα

Η χρήση της βιομάζας, έχει εφαρμογή στην παραγωγή βιοκαυσίμων, καθώς μέσω της ζύμωσης μπορεί να παραχθεί βιοαιθανόλη και μέσω της αναερόβιας χώνευσης να παραχθεί βιοαέριο. Τα βιοκαύσιμα αξιοποιούνται ως εναλλακτικές λύσεις των ορυκτών καυσίμων στις μεταφορές και τις βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η βιοαιθανόλη αν αναμειχθεί με βενζίνη μπορεί να τροφοδοτήσει κινητήρες οχημάτων. Επίσης, το βιοντίζελ το οποίο προέρχεται από ελαιούχες καλλιέργειες ή απόβλητα φυτικών ελαίων, μπορεί να υποκαταστήσει το ντίζελ σε κινητήρες [19].

### Βελτιωτικά εδάφους - Απορρύπανση υδάτων και εδάφους

Η αγροτική βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση του εδάφους, όπου μπορεί να ενσωματωθεί στο έδαφος, προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Μια μορφή βιομάζας που χρησιμοποιείται σαν βελτιωτικό είναι το βιοεξανθράκωμα, το οποίο προκύπτει από την πυρόλυση της βιομάζας σε συνθήκες χαμηλού οξυγόνου. Το βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε άνθρακα, οπότε όταν ενσωματώνεται στο έδαφος βελτιώνει την γονιμότητα του, συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του και αυξάνει την συγκράτηση νερού στο έδαφος. Ωστόσο, τα βιοεξανθρακώματα έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους από εδάφη και ύδατα, καθώς έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Τέλος, τα βιοεξανθρακώματα ενισχύουν την μακροπρόθεσμη αποθήκευση του άνθρακα, μειώνοντας σε έναν ικανοποιητικό βαθμό τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [18].

## **2.2. Βιοεξανθρακώματα από Αγροτικά Απόβλητα**

Ως βιοεξανθράκωμα θεωρείται το στερεό υλικό, πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα, που λαμβάνεται από τη θερμοχημική ή τη βιοχημική μετατροπή της βιομάζας, σε περιβάλλον περιορισμένης ή πλήρους απουσίας οξυγόνου. Στην βιοχημική επεξεργασία πραγματοποιείται βιολογική αποσύνθεση της βιομάζας υπό ελεγχόμενες συνθήκες, όπως η αναερόβια χώνευση, η ζύμωση και η κομποστοποίηση [20]. Η θερμοχημική επεξεργασία

αποτελείται από την καύση, την αεριοποίηση και την πυρόλυση. Ωστόσο, οι θερμοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας υπερτερούν έναντι των βιοχημικών σε έναν βαθμό, καθώς πραγματοποιούν πλήρη χρήση της αρχικής βιομάζας και έχουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα. Επιπλέον, οι θερμοχημικές μέθοδοι παρέχουν την δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας και δεν επηρεάζονται από τις κλιματικές συνθήκες [21].

### 2.2.1. Μέθοδοι παραγωγής και ιδιότητες

#### Μέθοδοι παραγωγής

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων υφίσταται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης. Ως πυρόλυση περιγράφεται η διαδικασία της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας σε περιβάλλον περιορισμένου οξυγόνου, σχηματίζοντας βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και αέριο [22]. Η πυρόλυση χωρίζεται σε 3 κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται αναλυτικά στον **Πίνακα 2.3**.

- ❖ Αργή πυρόλυση (Slow pyrolysis)  
Η θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας, που περιλαμβάνει χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μεγάλους χρόνους παραμονής, παράγοντας έτσι μεγαλύτερα ποσοστά βιοεξανθρακώματος.
- ❖ Ενδιάμεση πυρόλυση (Intermediate pyrolysis)  
Περιλαμβάνει εξίσου μεγάλους χρόνους παραμονής όπως η αργή πυρόλυση, καθώς υφίσταται ταχύτερους ρυθμούς θέρμανσης, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο μεγαλύτερη ποσότητα βιοελαίου από την αργή.
- ❖ Γρήγορη πυρόλυση (Fast pyrolysis)  
Η γρήγορη πυρόλυση σε αντίθεση με τις δύο προηγούμενες, περιλαμβάνει μικρούς χρόνους παραμονής και υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, δημιουργώντας μεγαλύτερη παραγωγή βιοελαίου.

**Πίνακας 2.3:** Κατηγορίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων [26].

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (Βιοέλαιο)	Στερεό (Βιοεξανθράκωμα)	Αέριο
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%

## Ιδιότητες

Η ποιοτική σύσταση του βιοεξανθρακώματος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της αντίστοιχης λειτουργίας του, καθώς καθορίζει την καταλληλότητά του για διάφορες χρήσεις. Με βάση τις ιδιότητες του, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να αξιοποιηθεί ως λίπασμα για την ενίσχυση καλλιεργειών, αλλά ακόμα καταλληλότερα για την απομάκρυνση ρύπων από εδάφη και σε ορισμένες περιπτώσεις από τα ύδατα. Ο βαθμός των φυσικοχημικών αλλαγών που υφίσταται το βιοεξανθράκωμα κατά την πυρόλυση, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική χημική σύσταση της βιομάζας, καθώς και την δομή της.

Η σύσταση της βιομάζας είναι αλληλένδετη με τις ιδιότητες και την ποιότητα του βιοεξανθρακώματος, όπως η λιγνοκυτταρινική σύνθεση, η παρουσία ανόργανων στοιχείων και η περιεκτικότητα σε υγρασία. Το πορώδες, η επιφάνεια και η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι μεγέθη που επηρεάζονται από την αναλογία των λιγνοκυτταρινικών συστατικών στη βιομάζα. Ωστόσο, η λιγνίνη και η κυτταρίνη, όταν βρίσκονται σε μεγάλες περιεκτικότητες σε βιομαζικά υλικά, οδηγούν σε μεγαλύτερης απόδοσης βιοεξανθρακώματα [25]. Το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας επηρεάζει την αποδοτικότητα του βιοεξανθρακώματος. Τα μικρότερα μεγέθη κόκκων δημιουργούν μεγαλύτερη επιφάνεια και πορώδες στο βιοεξανθράκωμα, βελτιώνοντας την προσροφητικότητα και την αντιδραστικότητά του. Τέλος, η περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία μπορεί να επηρεάσει το βιοεξανθράκωμα, εάν χρησιμοποιηθεί για βελτίωση εδαφών και απομάκρυνση ρύπων.

Η θερμοκρασία της πυρόλυσης είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για το βιοεξανθράκωμα, καθώς επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του, όπως την επιφάνεια των λειτουργικών ομάδων πάνω στο βιοεξανθράκωμα. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιούνται διάφοροι μετασχηματισμοί στην βιομάζα, που επηρεάζουν τις λειτουργικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος [18]. Ωστόσο, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, το βιοεξανθράκωμα διατηρεί μεγαλύτερο ποσοστό λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως ομάδες υδροξυλικών φαινολικών και καρβοξυλικών ενώσεων. Μέσω αυτών των ομάδων αυξάνεται η αντιδραστικότητα και η δυνατότητα προσρόφησης, ωφελώντας με αυτόν τον τρόπο εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος στην ενίσχυση του εδάφους και την απομάκρυνση ρύπων [23,24].

Το pH είναι εξίσου σημαντική παράμετρος για την μελέτη των πιθανών επιδράσεων του βιοεξανθρακώματος, όπως για παράδειγμα ο έλεγχος οξύτητας-αλκαλικότητας του εδάφους πριν τη χρήση του βιοεξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικό. Ωστόσο, το pH μπορεί να διαφέρει αρκετά, ανάλογα την πρώτη ύλη της βιομάζας, καθώς και τις συνθήκες πυρόλυσης για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος. Πιο συγκεκριμένα, ένα αλκαλικό βιοεξανθράκωμα, μπορεί σε όξινα εδάφη να αυξήσει το pH, ενισχύοντας τη διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά, ωφελώντας με αυτόν τον τρόπο περιοχές που περιορίζεται η παραγωγή τους από όξινα εδάφη. Ακόμη, τα βιοεξανθρακώματα που δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες τείνουν να έχουν όξινο pH, ενώ σε πιο υψηλές πιο αλκαλικό pH [18].

### 2.2.2. Εφαρμογές

Ο γεωργικός τομέας είναι από τους βασικούς τομείς που μπορεί να επωφεληθεί από τα βιοεξανθρακώματα, καθώς δεν είναι λίγα τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από την αξιοποίηση αυτών. Τα βιοεξανθρακώματα όταν ενσωματωθούν στο έδαφος ενισχύουν τη γονιμότητά του, καθώς αυξάνεται η ικανότητα συγκράτησης νερού και θρεπτικών συστατικών, βελτιώνοντας έτσι την παραγωγικότητα των καλλιεργειών.

Μια εξίσου σημαντική εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων είναι ο μετριασμός των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) αντιμετωπίζονται με υποκείμενους μηχανισμούς που περιλαμβάνουν ενισχυμένες διαδικασίες νιτροποίησης, απονιτροποίησης και οξειδωσης του μεθανίου, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου [27]. Ωστόσο, τα βιοεξανθρακώματα λόγω της φυσικοχημικής τους σύνθεσης μπορούν μακροπρόθεσμα να συμβάλλουν στην αποθήκευση άνθρακα, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [18].

Τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να αξιοποιηθούν στην κτηνοτροφία, καθώς γίνεται χρήση τους ως πρόσθετα σε ζωοτροφές. Ωστόσο, η ενσωμάτωση σε ζωοτροφές έχει αποδείξει ότι βελτιώνει την υγεία και την παραγωγικότητα των ζώων, μειώνοντας τις εκπομπές αμμωνίας από την κοπριά και τις εντερικές εκπομπές μεθανίου. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνεται η ποιότητα του αέρα και μειώνονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της κτηνοτροφίας [18].

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων επεκτείνεται και στον τομέα της ενέργειας, ως επί το πλείστον στην αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας. Λόγω της μεγάλης επιφάνειας, της πορώδους δομής και της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που έχουν τα βιοεξανθρακώματα, είναι ιδανικά για αξιοποίηση σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές και κυψέλες καυσίμου. Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόδια που εμπεριέχουν βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν ενισχυμένη ηλεκτροχημική απόδοση, υψηλή ειδική χωρητικότητα και μεγαλύτερη σταθερότητα στους κύκλους φόρτισης [28].

Τέλος, το σημαντικότερο περιβαλλοντικό όφελος από την χρήση των βιοεξανθρακωμάτων, είναι η απορρύπανση των εδαφών και υδάτων από οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Η πορώδης δομή τους και η μεγάλη τους επιφάνεια καθιστά τα βιοεξανθρακώματα ικανά να προσροφούν ένα μεγάλο μέρος των ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, των φυτοφαρμάκων και των οργανικών ρύπων. Επιπλέον, τα βιοεξανθρακώματα έχουν αξιοποιηθεί για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών, από βιομηχανική δραστηριότητα, καθώς και σε περιοχές με εξορυκτική δραστηριότητα. Συνεπώς, τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και βιομηχανικών λυμάτων, ελαχιστοποιώντας την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων, ελαττώνοντας τις δυσμενείς επιπτώσεις τους στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία [29,30].

## 2.3. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων

### 2.3.1. Περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους

Η μόλυνση του περιβάλλοντος τα τελευταία χρόνια έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας, καθώς οι επιπτώσεις της έχουν ως άμεσο αποδέκτη τον άνθρωπο και το οικοσύστημα που τον περιβάλλει. Οι οργανικοί ρύποι όπως τα φυτοφάρμακα, τα εντομοκτόνα, οι οργανικές βαφές και φάρμακα μπορούν να μολύνουν το περιβάλλον και τα γεωργικά εδάφη. Τα βιοεξανθρακώματα, ανάλογα με την ποιότητά τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ποικίλους τρόπους στην πρόσληψη οργανικών ρύπων.

Η χρήση φυτοφαρμάκων για γεωργικούς σκοπούς είναι κάτι αναγκαίο για την καταπολέμηση των ζημιών στα φυτά όπως ασθένειες, έντομα, αγριόχορτα κ.λπ. Όμως, η εισροή των τοξικών ουσιών των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, τα καθιστά επικίνδυνα για τους οργανισμούς που εμπεριέχονται στο έδαφος. Ειδικότερα, η συχνή χρήση των φυτοφαρμάκων ενδέχεται να αφήσει ίχνη που εισέρχονται σε επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα, λόγω έκπλυσης του εδάφους, με άμεση συνέπεια την υγεία του καταναλωτή. Τα βιοεξανθρακώματα σύμφωνα με διάφορες μελέτες, είναι αρκετά αποτελεσματικά για την αντιμετώπιση των φυτοφαρμάκων όταν εναποτίθενται στο έδαφος, καθώς με την προσροφητική τους ικανότητα συνεισφέρουν στην αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων [31]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος ενισχύει το μικροβιακό πληθυσμό και ενδυναμώνει τη ρίζα των φυτών [32]. Τέλος, η αποδοτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων στην καταπολέμηση των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από την διαδικασία παρασκευής τους, την πρώτη ύλη και το περιβάλλον όπου δημιουργούνται.

Διάφορες βιομηχανίες χρησιμοποιούν μια ευρεία γκάμα βαφών για να παράγουν ποικίλα προϊόντα, όπως είδη υφασμάτων, καλλυντικών, χαρτικών ειδών, τροφίμων και άλλα. Σύμφωνα με έρευνες, περίπου 100 τόνοι χρωστικών και βαφών απορρίπτονται ετησίως σε μορφή αποβλήτων στο έδαφος και σε υδροφόρους ορίζοντες [33]. Οι ουσίες αυτές έχουν άμεσο αντίκτυπο στο υδάτινο οικοσύστημα και στον άνθρωπο, ενώ ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες, δύναται να προκαλέσουν σοβαρή μόλυνση. Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητικά μέσα είναι μια διαδεδομένη και οικολογική τεχνική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, διότι η προσρόφηση επιτρέπει στους ρύπους να μεταφερθούν από το διάλυμα στο προσροφητικό μέσο, χωρίς την παραγωγή επικίνδυνων ενδιάμεσων προϊόντων [34].

Διάφοροι τύποι φαρμάκων και αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται σε ζώα, μετά την χορήγηση τους σε αυτά απορρίπτονται στο περιβάλλον μέσω της αφόδευσης κατά μεγάλο ποσοστό [35]. Λόγω της ανθεκτικής τοξικότητάς τους σε μικρόβια, τα αντιβιοτικά που παραμένουν στο έδαφος μπορούν να διασκορπιστούν στα οικοσυστήματα, προξενώντας κίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία. Αναλυτικότερα, η ανθεκτικότητα και η προσροφητικότητα εξαρτώνται από τον τύπο του εδάφους, την υγρασία, το pH και την οργανική ύλη που εμπεριέχεται στο έδαφος. Τα βιοεξανθρακώματα είναι κατάλληλα να αντιμετωπίσουν ένα

μεγάλο μέρος των αντιβιοτικών ρύπων, όταν συγχρόνως διαθέτουν τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια τους, μεγάλη επιφάνεια και αρνητικά φορτία [36].

### 2.3.2. Προσρόφηση αμμωνίου από υδατικά διαλύματα

Με την ταχεία ανάπτυξη της βιομηχανικής παραγωγής, της γεωργικής επέκτασης και της καθημερινής ανθρώπινης δραστηριότητας, έχει παρατηρηθεί συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του αμμωνίου ( $NH_4^+$ ) στα απόβλητα που απορρέονται σε υδάτινα συστήματα. Η απελευθέρωση του αμμωνίου προκύπτει μέσω των γεωργικών εδαφών, των κτηνοτροφικών λυμάτων, αλλά και από εταιρείες λιπασμάτων και τροφίμων που δεν πραγματοποιούν σωστή διαχείριση αποβλήτων. Σύμφωνα με έρευνα των Meng et al. [48], η μέγιστη συγκέντρωση αμμωνίου σε λύματα μπορεί να κυμανθεί από 200 mg/L έως 3000 mg/L. Ωστόσο, η συγκέντρωση αμμωνίου σε υδατικά υδάτινα διαλύματα μεγαλύτερη από 0.2 mg/L, είναι τοξική για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς [49]. Οι επιπτώσεις που μπορεί να προκύψουν από τις μεγάλες συγκεντρώσεις αμμωνίου σε ύδατα, είναι το φαινόμενο του ευτροφισμού, η καταστροφή του υδάτινου οικοσυστήματος και άμεσες συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαία η αντιμετώπιση των υδάτινων λυμάτων με κατάλληλη επεξεργασία, όπως η χρήση προσροφητικών μέσων.

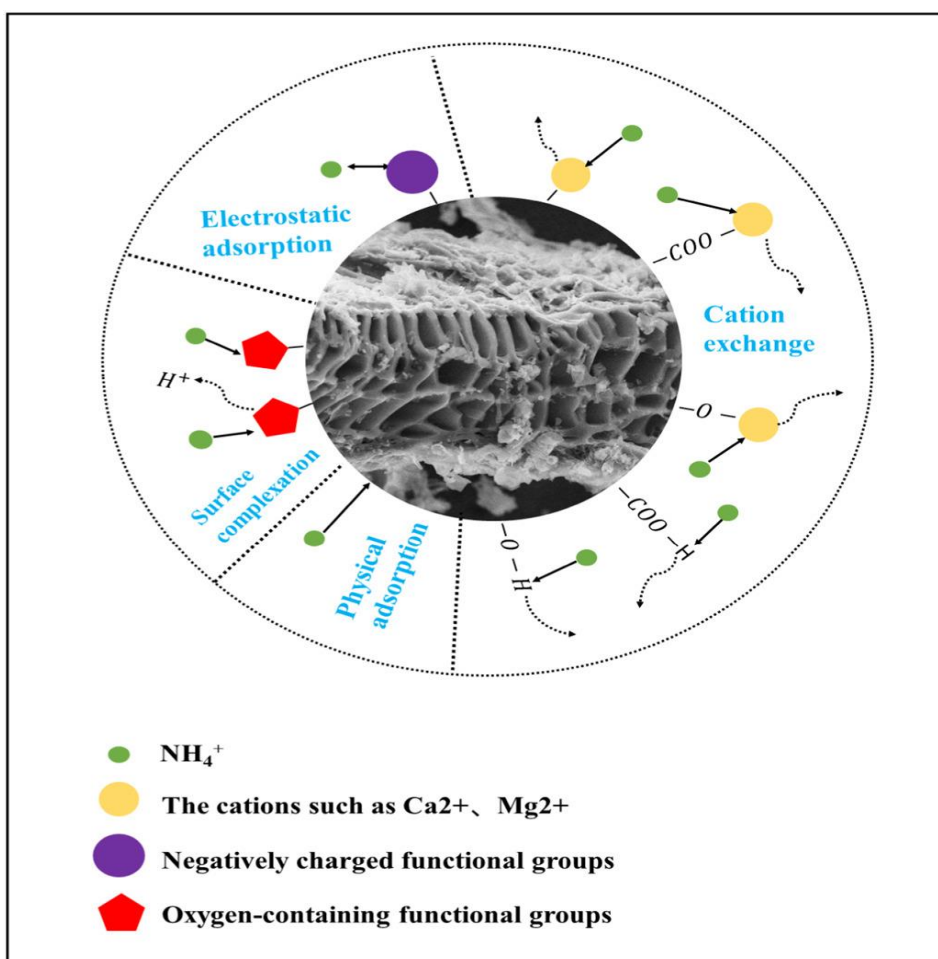
Σύμφωνα με τους Yang et al. [37] το βιοεξανθράκωμα έχει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και σημαντικές λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, οι οποίες ενισχύουν την προσρόφηση αμμωνίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ικανότητα προσρόφησης αμμωνίου από βιοεξανθράκωματα εξαρτάται σημαντικά από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες πυρόλυσης σύμφωνα με αντίστοιχες έρευνες [38,39,40].

Το ανόργανο άζωτο εμπεριέχεται σε διάφορες ιοντικές ενώσεις ( $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ), ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος. Η προσρόφηση του αμμωνίου από το βιοεξανθράκωμα οφείλεται στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, και αποτελεί μια βιώσιμη και οικονομική μέθοδο. Ο ενεργός άνθρακας έχει ευρύ φάσμα χρήσεων ως προσροφητικό μέσο και το βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτόν. Όμως, το βιοεξανθράκωμα χρειάζεται τροποποίηση για να μπορέσει να δώσει καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης. Διάφοροι τύποι βιοεξανθράκωματος (φλοιός ρυζιού, ροκανίδια ξύλου, υπολείμματα καλαμποκιού, κελύφη κακάο και φιστικιών) χρησιμοποιήθηκαν σε έρευνες για να προσροφήσουν αμμώνιο, όμως η προσροφητική ικανότητα ήταν σε αρκετά χαμηλά επίπεδα (0.09 – 3.83 mg/g) [41,42,43].

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να τροποποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με τον εμποτισμό του με χημικά μέσα, πριν ή μετά την θερμική του διεργασία. Εναλλακτικά, μπορεί να εμπλουτιστεί εξ αρχής η βιομάζα με μέταλλα μέσω διαλυμάτων ή με ηλεκτροχημική τροποποίηση. Επιπλέον, ακόμη μια μέθοδος τροποποίησης είναι η ανάμιξη της βιομάζας με υλικά πλούσια σε μαγνήσιο και ασβέστιο, όπως ο δολομίτης ή ο μπεντονίτης και στη συνέχεια η πυρόλυση της. Η τροποποίηση με μέταλλα προσφέρει την δυνατότητα τροποποίησης των επιφανειακών ιδιοτήτων του βιοεξανθράκωματος, όπως τη

διάμετρο των πόρων, το επιφανειακό φορτίο και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Σύμφωνα με την έρευνα των Li et al. [44], το τροποποιημένο με MgO βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ζαχαρότευτλων κατέγραψε ποσοστό προσρόφησης 22 mg/g.

Η τροποποίηση με KOH, HNO<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> αποφέρει θετικό αντίκτυπο στο βιοεξανθράκωμα, καθώς η μεταβολή του pH μπορεί να επηρεάσει τις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ενισχύοντας την προσροφητική του ικανότητα σε αμμώνιο. Για παράδειγμα, οι Wang et al. [45] παρατήρησαν ότι το εμποτισμένο βιοεξανθράκωμα (πριονίδι) με LaCl<sub>3</sub>, έδωσε ποσοστό 10.1 mg/g ρόφησης αμμωνίου, σχεδόν διπλάσιο από το ποσοστό που έδωσε το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα. Οι Nguyen et al. [46] με τον εμποτισμό με KOH του βιοεξανθρακώματος από κόκκους καφέ, ανέφεραν ποσοστό προσρόφησης αμμωνίου 51.52 mg/g. Από την άλλη, παρόμοια έρευνα έδειξε ότι ο εμποτισμός σύνθετου βιοεξανθρακώματος από άχυρο ρυζιού έδειξε χαμηλή ικανότητα προσρόφησης αμμωνίου, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε ως βελτιωτικό αύξησε την γονιμότητα του εδάφους [47].



Εικόνα 2.3: Μηχανισμοί προσρόφησης ιόντων αμμωνίου [41]

Με βάση την **Εικόνα 2.3** διαπιστώνεται ότι οι λειτουργικές ομάδες -OH- και -COOH που βρίσκονται στο βιοεξανθράκωμα συμπλοκοποιούνται με το αμμώνιο κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, καθώς οι μηχανισμοί που φαίνεται να λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση είναι η ηλεκτροστατική προσρόφηση, η συμπλοκοποίηση και η ανταλλαγή ιόντων [41].

## Κεφάλαιο Τρίτο – Πειραματικό Μέρος

### 3.1. Προ επεξεργασία Αρχικού Δείγματος και Χαρακτηρισμός

#### 3.1.1. Θραύση - Άλεση - Κοσκίνηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν κέλυφος αμυγδάλου και προμηθεύτηκε από παραγωγούς της βόρειας Ελλάδας. Αρχικά, το δείγμα χρειάστηκε να θραυστεί σε μικρότερα κομμάτια με την χρήση του μαχαιρόμυλου (Pulverisette 15), της εταιρείας FRITSCH, στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Στη συνέχεια, το δείγμα κοσκινίστηκε σε κλάσμα  $<250 \mu\text{m}$ .

Παράλληλα, η διαδικασία επαναλήφθηκε για το δείγμα δολομίτη ο οποίος δόθηκε από την εταιρεία ΑΚΡΟΛΙΘΟΣ Α.Β.Ε.Ε. Ο δολομίτης λειοτριβήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού στον πλανητικό μύλο (Pulverisette 5), της εταιρείας FRITSCH και κοσκινίστηκε σε κλάσμα  $<100 \mu\text{m}$ .



**Εικόνα 3.1.** Δείγμα αμυγδάλου



**Εικόνα 3.2.** Αμύδαλο  $-250\mu\text{m}$ .



**Εικόνα 3.3.** Δολομίτης  $-100\mu\text{m}$ .



**Εικόνα 3.4.** Μαχαιρόμυλος άλεσης τύπου PULVERISETTE 15.

### 3.1.2. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του αρχικού δείγματος και του βιοεξανθρακώματος πραγματοποιήθηκαν προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση. Πιο αναλυτικά, η προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίστηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων για τον προσδιορισμό υγρασίας, τέφρας, πτητικής ύλης και μόνιμου άνθρακα.

#### Προσεγγιστική ανάλυση

##### ❖ Προσδιορισμός υγρασίας (moisture)

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας του δείγματος, εφαρμόστηκε η διαδικασία με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Αρχικά, ζυγίστηκαν 2g δείγματος αμυγδάλου σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0.1mg και έπειτα ακολούθησε η θέρμανση σε φούρνο ξήρανσης για δυο ώρες, με θερμοκρασία 110 °C. Τέλος, αφέθηκε το δείγμα στο φούρνο, έτσι ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίστηκε ξανά. Με την ακόλουθη σχέση υπολογίστηκε το ποσοστό της υγρασίας:

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

όπου:  $W_{\alpha\rho\chi}$  είναι το βάρος του αρχικού δείγματος σε (g) πριν την είσοδο του στο φούρνο, ενώ  $W_{\tau\epsilon\lambda}$  το βάρος του δείγματος σε (g) μετά την ξήρανση.

##### ❖ Προσδιορισμός τέφρας (ash)

Με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, για να υπολογιστεί η τέφρα, το δείγμα τοποθετήθηκε στον φούρνο για να καεί σε θερμοκρασία 550 °C, όπου και παρέμεινε για 1h. Έπειτα, το δείγμα παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά στο ξηραντήριο, έως ότου να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Αφού ζυγίστηκε ξανά το δείγμα, υπολογίστηκε το ποσοστό της τέφρας με την ακόλουθη σχέση:

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

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

##### ❖ Προσδιορισμός πτητικής ύλης (volatile matter)

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών στο δείγμα ήταν η πυρόλυση, χρησιμοποιώντας για τα πειράματα τον θερμοζυγό TGA-6 της

εταιρείας Perkin Elmer. Πιο αναλυτικά, τοποθετήθηκαν περίπου 25 mg δείγματος στον υποδοχέα του θερμοζυγού αυξάνοντας σταδιακά την θερμοκρασία στους 110 °C, η οποία διατηρήθηκε σε αυτήν την τιμή για 15 λεπτά, με σκοπό την αφαίρεση της υγρασίας. Εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξήθηκε με σταθερό ρυθμό 10 °C/min, έως τους 850 °C και παρέμεινε σε αυτήν τη θερμοκρασία για τα επόμενα 10 λεπτά. Με την βοήθεια της ακόλουθης σχέσης υπολογίστηκε το ποσοστό των πτητικών συστατικών:

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

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

Τέλος, το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα επί ξηρού δίνεται ως εξής:

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

#### Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων και προσδιορίστηκαν τα ακόλουθα στοιχεία: C, H, N, S, O, ακολουθώντας τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289, χρησιμοποιώντας τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή, Flash 2000 series (Thermo Fisher Scientific), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.5**. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται εισαγωγή οξυγόνου στον στοιχειακό αναλυτή για την καύση του δείγματος. Στη συνέχεια, γίνεται ο διαχωρισμός των προϊόντων ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) της καύσης με την βοήθεια του χρωματογράφου και έπειτα μέσω του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, δίνονται τα ποσοστά επί τοις εκατό του C, H, N, S. Ο υπολογισμός για το ποσοστό του οξυγόνου δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

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



**Εικόνα 3.5.** Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [50]

### 3.1.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους

Ως ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ορίζεται η σχέση της εξωτερικής του επιφάνειας προς τη μάζα του, καθώς η σχέση αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Πιο συγκεκριμένα, όταν ένα υλικό απαρτίζεται από πληθώρα ανισομεγεθών κόκκων, η ειδική επιφάνεια ορίζεται ως το κλάσμα της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος ως προς τη μάζα του. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός δείγματος που έχει υποστεί λειοτρίβηση, μετριέται ο όγκος του αδρανούς αερίου που απορροφάται από την επιφάνεια των κόκκων του, ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας. Ακολουθεί η γενικευμένη εξίσωση των Brunauer, Emmet και Teller (B.E.T.) η οποία συνδέει την πίεση και τον όγκο του αερίου:

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

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) που ακολουθεί αναπαρίσταται ως μια ευθεία γραμμή, όπου τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο  $\frac{1}{V_m*C}$  και έχει κλίση  $\frac{C-1}{V_m*C}$ . Με αυτόν τον τρόπο γίνεται ο υπολογισμός για τα C και  $V_m$ . Τέλος, με την ακόλουθη σχέση υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια  $SS_w$  [51]:

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

όπου N ο αριθμός Avogadro ( $6.023*10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), A το εμβαδόν επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου (με τιμή για το άζωτο  $16.2*10^{-20} \text{ m}^2$ ),  $M_v$  ο γραμμομοριακός όγκος (22.410 mL) και m η μάζα του δείγματος (g).

Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολούθησε, αρχικά ζυγίστηκαν 0.5g ξηρής ποσότητας παραγόμενου βιοεξανθρακώματος και τοποθετήθηκαν σε κατάλληλα φιαλίδια. Πριν από την μέτρηση της προσρόφησης, το δείγμα απαερώθηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα (8-10 ωρών) στους  $150^\circ\text{C}$ , σε συνθήκες κενού. Έπειτα, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια μέσω της προσρόφησης υγρού  $N_2$  στους 77K, με την χρήση μιας ογκομετρικής συσκευής, τύπου Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome. Με την μέθοδο B.E.T. εφαρμόστηκαν τα δεδομένα προσρόφησης  $N_2$  για διάφορες σχετικές πιέσεις, που κυμάνθηκαν σε ένα εύρος τιμών 0.03-0.3, όπου πραγματοποιείται κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος από ένα μονομοριακό στρώμα  $N_2$ . Τέλος, το μέγεθος των μεσοπόρων δόθηκε με την βοήθεια της θεωρίας BJH [52].

### 3.1.4. Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου φωτός αποτελεί βασική ιδιότητα κάθε μορίου και αξιοποιείται κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για την απόδοση της εσωτερικής δομής μιας ένωσης ή ενός στοιχείου, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και την στερεοδιάταξή τους. Συγκεκριμένα, είναι καθοριστική η ένταση απορρόφησης ακτινοβολίας υπέρυθρου φωτός από τα άτομα των μορίων που αποτελούν μια χημική ένωση. Με την αύξηση του αριθμού των ατόμων, αυξάνεται και ο βαθμός απορρόφησης [53]. Η FTIR είναι η πιο συνήθης μέθοδος φασματοσκοπίας υπέρυθρου, καθώς δεν καταστρέφει το δείγμα, είναι ταχύτερη από τις παλαιότερες τεχνικές και έχει μεγαλύτερη ακρίβεια, εξαιτίας της ευαισθησίας των οργάνων.

Κατά την εκτέλεση της διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο, FT-IR Spectrometer Spectrum 1000 της εταιρείας PerkinElmer. Το όργανο αυτό απαρτίζεται από πηγή φωτός, μια υποδοχή δείγματος, ένα συμβολόμετρο και έναν ανιχνευτή. Από την πηγή του φωτός εκπέμπεται υπέρυθρη ακτινοβολία και κατευθύνεται πάνω στο δείγμα, το οποίο είναι τοποθετημένο στην θήκη του δείγματος. Εκεί, ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από το δείγμα, ενώ το υπόλοιπο μέρος της ακτινοβολίας διέρχεται από ένα συμβολόμετρο, όπου διαχωρίζεται σε δυο ξεχωριστές δέσμες. Η μία εκ των δυο κατευθύνεται στο δείγμα, ενώ η άλλη χρησιμεύει ως αναφορά. Τέλος, οι δύο δέσμες συγχωνεύονται και κατευθύνονται στον ανιχνευτή, ο οποίος προσδιορίζει την ένταση του υπέρυθρου φάσματος. Ως εκ τούτου, αυτό το φάσμα χαρακτηρίζει το επίπεδο ενέργειας που απορροφάται από το δείγμα σε διαφορετικές συχνότητες, διακρίνοντας με αυτόν τον τρόπο τις λειτουργικές ομάδες που εμπεριέχονται στο δείγμα.

Με την ενσωμάτωση ηλεκτρονικού υπολογιστή στην FTIR φασματοσκοπία, παρέχεται η δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, αλλά και επεξεργασίας των δεδομένων, με αποτέλεσμα την καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας.

## 3.2. Περιγραφή Εξοπλισμού

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για την εκτέλεση της πυρόλυσης και ενεργοποίησης με ατμό για τα δείγματα βιομάζας, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης (**Εικόνα 3.8**), η οποία αποτελείται από τα ακόλουθα:

- ❖ Έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, διαμέτρου 7cm και ύψους 14cm, σφραγισμένο με καπάκι και πυρίμαχη κεραμική φλάντζα με σκοπό την αποφυγή διαρροής αερίου (**Εικόνα 3.6**).
- ❖ Μια φιάλη αζώτου.

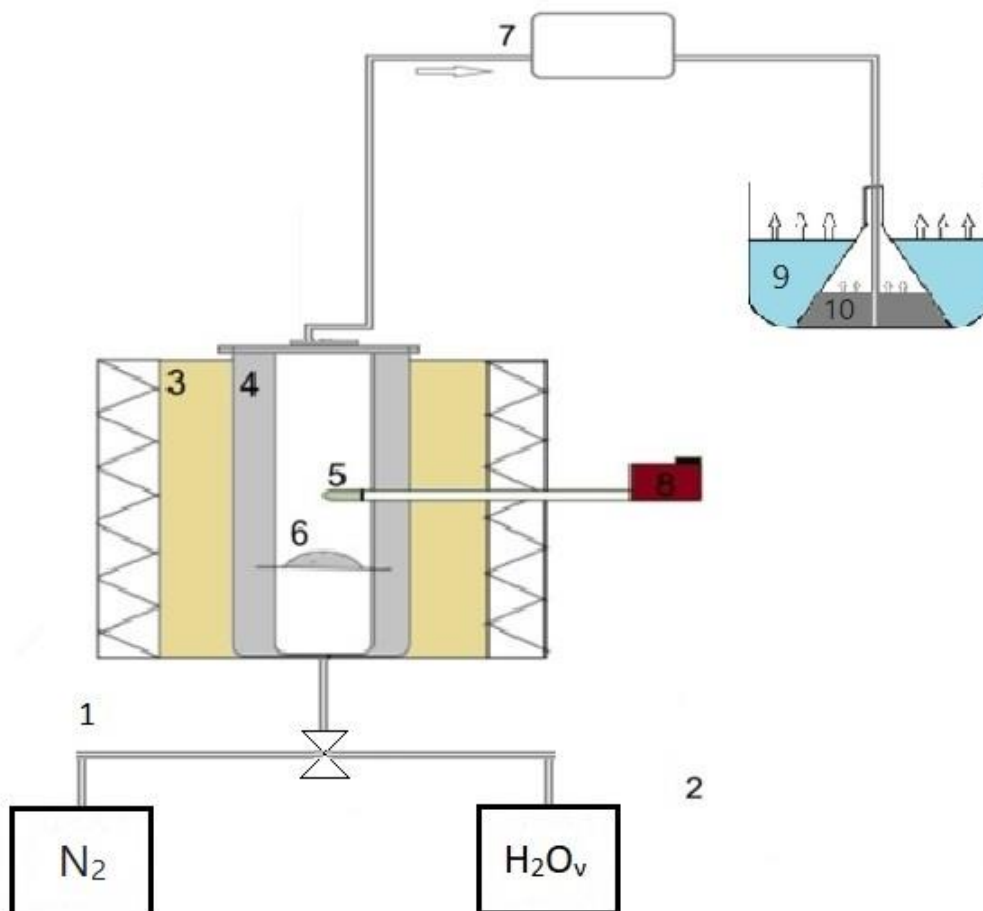
- ❖ Έναν σωλήνα παροχής αερίου αζώτου  $N_2$ , ο οποίος συνδέεται με τον αντιδραστήρα και θερμοστοιχείο (Ni-Cr-Ni), ώστε να μετριέται η εσωτερική θερμοκρασία της κλίνης.
- ❖ Τον φούρνο Nabertherm, υψηλών θερμοκρασιών.
- ❖ Έναν ρυθμιστή θερμοκρασίας φούρνου.
- ❖ Μια εμβολοφόρο αντλία παροχής νερού στον αντιδραστήρα (**Εικόνα 3.7**).



**Εικόνα 3.6.** Αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα και πυρίμαχη σίτα.



**Εικόνα 3.7.** Συσκευή παροχής ατμού με σωληνάκια σύνδεσης και σύριγγα με απιονισμένο νερό σε υγρή μορφή.



**Εικόνα 3.8:** Σχηματική αναπαράσταση της σταθερής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο.

### Υπόμνημα

1. Φιάλη φέροντος αερίου N<sub>2</sub>
2. Αντλία νερού
3. Φούρνος
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης
5. Θερμοστοιχείο
6. Δείγμα
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων αερίων
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά

### 3.3. Πειραματική Διαδικασία Παραγωγής Βιοεξανθρακωμάτων

Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων, κύριος στόχος ήταν η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας ιόντων αμμωνίου από τον προσροφητή. Για προσροφητής χρησιμοποιήθηκε βιοεξανθράκωμα από κελύφη αμυγδάλου, ενώ παράλληλα μελετήθηκαν διάφορες τεχνικές τροποποίησης του σε υδατικά διαλύματα διαφόρων περιεκτικοτήτων.

#### 3.3.1. Ενεργοποίηση με ατμό

Αρχικά, λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος αλεσμένου αμυγδάλου περίπου 15 g, το οποίο τοποθετήθηκε πάνω σε μια ειδικά διαμορφωμένη μεταλλική σίτα μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα, σφραγίστηκε ο αντιδραστήρας με καπάκι και τοποθετήθηκε στον φούρνο. Μέσω ενός σωλήνα ο οποίος είχε τοποθετηθεί σε μια οπή του φούρνου, γινόταν εισροή αζώτου με σταθερή ροή 200 mL/min. Για την πυρόλυση του δείγματος τα πρώτα 30 λεπτά πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση αέρα με την βοήθεια του αζώτου. Στη συνέχεια, όσο αυξανόταν η θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό 10 °C/min, μέσω ενός σωλήνα γινόταν εκροή αερίων σε διάλυμα ισοπροπανόλης, βυθισμένο σε παγόλουτρο. Στην τελική θερμοκρασία των 700 °C, το δείγμα παρέμεινε σε αυτήν την θερμοκρασία για 30 λεπτά.

Μετά το πέρας της πυρόλυσης, η βάνα του αζώτου έκλεισε για να ξεκινήσει η διαδικασία ενεργοποίησης με ατμό. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση εμβολοφόρου αντλίας για να διατηρηθεί σταθερή η παροχή και εισήχθη στον αντιδραστήρα απιονισμένο νερό με ροή 0.5 mL/min, μετατρέπόμενο σε ατμό κατά την είσοδό του στον αντιδραστήρα. Η ομαλή ροή ατμού εξασφαλίστηκε μέσω ενός σωλήνα 2m, ως περιέλιξη του αντιδραστήρα, πριν την είσοδό του σε αυτόν. Όταν ολοκληρώθηκε η ενεργοποίηση με ατμό μετά από 60 λεπτά, ο φούρνος έσβησε και πραγματοποιήθηκε ψύξη του αντιδραστήρα με την βοήθεια σταθερής παροχής αζώτου. Σαν τελικό στάδιο, το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα αφού αφαιρέθηκε από τον αντιδραστήρα με πολλή προσοχή, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε στον ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση.

#### 3.3.2. Τροποποίηση με δολομίτη - ενεργοποίηση

Για την τροποποίηση του εξανθρακώματος με δολομίτη, τοποθετήθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως δείγμα αμυγδάλου, όπου αναμίχθηκε με δολομίτη σε αναλογία 1:1 w/w. Στη συνέχεια, το υλικό αναδεύτηκε με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:3 στερεού/υγρού σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα στα 120 rpm για 12 ώρες. Το υλικό αναδεύτηκε επιπλέον 3 ώρες στους 80 °C και έπειτα ξηράνθηκε στον φούρνο στους 100 °C. Μετά την διαδικασία της ξήρανσης, το υλικό λειοτριβήθηκε στον αχάτη και πυρολύθηκε στους 750 °C για 2 ώρες για τη διαπύρωση του δολομίτη. Τέλος, το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιήθηκε με ατμό με την διαδικασία που αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.3.1.

### 3.3.3. Τροποποίηση με υδροξείδιο του καλίου - ενεργοποίηση

Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αύξηση της προσροφητικότητας  $NH_4^+$  είναι ο εμποτισμός της βιομάζας με υδροξείδιο του καλίου (KOH). Πιο αναλυτικά, το pH είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την προσρόφηση, καθώς επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού υλικού. Αυξάνοντας το pH μειώνονται οι συγκεντρώσεις ιόντων  $H^+$ , δημιουργώντας έτσι θετική έλξη στα ιόντα  $NH_4^+$  στην αρνητική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος [54].

Για την παραγωγή του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος από KOH, εμποτίστηκε το αρχικό δείγμα αμυγδάλου με 2M KOH και παρέμεινε στο διάλυμα για 6h. Έπειτα, το στερεό διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράνθηκε στο φούρνο στους 100 °C. Μετά την ξήρανση ακολούθησε η διαδικασία της πυρόλυσης και ενεργοποίησης με ατμό, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για να χρησιμοποιηθεί το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα στα πειράματα προσρόφησης, έγινε πλύση του με απιονισμένο νερό σε τιμή pH 7 και έπειτα ξήρανση.

## 3.4. Πειραματική Διαδικασία Προσρόφησης Αμμωνίου

### 3.4.1. Κινητική προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης μελετήθηκε με στόχο τον προσδιορισμό της διάρκειας που χρειάζεται έτσι ώστε να επέλθει σε ισορροπία η στερεή με την υγρή φάση, καθώς η πληροφορία αυτή είναι σημαντική για την εκτέλεση των πειραμάτων προσρόφησης σε ισορροπία. Με την αύξηση του χρόνου επαφής παρατηρείται ισορροπία και κορεσμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του εξανθρακώματος και ως εκ τούτου, μείωση του ρυθμού αύξησης της προσροφητικής ικανότητας.

Προκειμένου να υπολογιστεί η χρονική διάρκεια της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα αμυγδάλου(προσροφητή) και 50 mg/L διαλύματος  $NH_4^+$  (προσρόφημα). Ωστόσο, η επιλογή της συγκεκριμένης συγκέντρωσης έγινε για να είναι αρκετά πιο υψηλή από τα επιτρεπτά όρια που θέτει η US EPA και η Ευρωπαϊκή Ένωση (συγκέντρωσης  $NH_4^+$ ) στα νερά που εκβάλλονται σε ταμιευτήρες. Πιο συγκεκριμένα, δεν επιτρέπονται συγκεντρώσεις άνω των 0.05 mg/L  $NH_4^+$  σε πόσιμο νερό [55]. Έπειτα, σε ένα φιαλίδιο προστεθήκαν 25 mL προσροφήματος που εμπεριείχαν 50 mg/L προσροφητή. Αφού ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 8-9, τοποθετήθηκε σφραγισμένο το φιαλίδιο στην δονούμενη τράπεζα (**Εικόνα 3.9**) στα 200 rpm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C). Σε επόμενο βήμα πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε διάφορα χρονικά διαστήματα: 5min, 15min, 30min, 1h, 2h, 3h, 6h, 12h, 24h. Τα ιόντα αμμωνίου που δεν είχαν απορροφηθεί από το βιοεξανθράκωμα υπολογίστηκαν με την μέθοδο 3642-SC nesslerization του χρωματόμετρου, μοντέλο Smart 3 της LaMotte (**Εικόνα 3.10**). Το ποσοστό του αμμωνίου που προσροφήθηκε, υπολογίστηκε από την διαφορά που είχε από την αρχική του συγκέντρωση στο δείγμα.



**Εικόνα 3.9.** Δείγμα τοποθετημένο στην δονούμενη τράπεζα.



**Εικόνα 3.10.** Χρωματόμετρο της εταιρείας LaMotte (Smart 3 Colorimeter).

### 3.4.2. Πειράματα ισορροπίας

Βασικός στόχος των πειραμάτων ισορροπίας που πραγματοποιήθηκαν, ήταν ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων αμμωνίου. Η εφαρμογή των αποτελεσμάτων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι αναγκαία, καθώς δίνει πληροφορίες για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και στη βελτιστοποίηση του προσροφητή.

Πιο αναλυτικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα ιόντων αμμωνίου με τις εξής συγκεντρώσεις: 10, 50, 100, 150, 200, 250 και 300 mg/L, στα οποία το pH είχε ρυθμιστεί εξαρχής στην τιμή 8-9. Στην συνέχεια, σε έναν αναλυτικό ζυγό υψηλής ακρίβειας μετρήθηκε ορισμένη ποσότητα παραγόμενου βιοεξανθρακώματος από κάθε δείγμα και έπειτα πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του κάθε διαλύματος με τον αντίστοιχο προσροφητή συγκέντρωσης 4 g/L (συγκεκριμένη τιμή για να είναι συγκρίσιμη με άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα). Τα μείγματα τοποθετήθηκαν για ανάδευση στην τράπεζα δονήσεως στα 200 rpm, όπου και αφέθηκαν εκεί για το απαραίτητο χρονικό διάστημα που έχει προκύψει από τα πειράματα κινητικής. Τέλος, πραγματοποιήθηκε διήθηση στο κάθε δείγμα μέσω φίλτρων και μεταφορά σε μικρότερα φιαλίδια, όπου εκεί ακολούθησε η καταγραφή του νέου pH και του ποσοστού  $NH_4^+$  που είχε προσροφηθεί από το βιοεξανθράκωμα.

## Κεφάλαιο Τέταρτο - Αποτελέσματα

### 4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση δείγματος φλοιού αμυγδάλου.

**Πίνακας 4.1.** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) φλοιού αμυγδάλου (AMY).

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

<sup>1</sup>Ανώτερη θερμογόνος δύναμη.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.1** παρατηρείται το δείγμα να εμφανίζει υψηλό ποσοστό πτητικής ύλης και αντίστοιχα πολύ χαμηλό ποσοστό τέφρας επί ξηρού. Παράλληλα, το δείγμα παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, γεγονός που εξηγεί την υψηλή τιμή της ανώτερου θερμογόνου δύναμης. Ωστόσο, οι τιμές του αζώτου είναι εξίσου χαμηλές, έτσι ώστε κατά την θερμική επεξεργασία να μην εκλύονται ανεπιθύμητες ενώσεις αζώτου [56]. Τέλος, παρατηρείται ότι οι τιμές του θείου είναι αμελητέες.

### 4.2. Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης / Ενεργοποίησης με Ατμό

Στο φούρνο πυρόλυσης η θερμοκρασία είχε κρίσιμο ρόλο, όσον αφορά την απόδοση του κάθε προϊόντος από το εξανθράκωμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε θερμική αποσύνθεση του υλικού. Για αυτόν τον λόγο, πρέπει να εφαρμόζεται βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, η οποία εξαρτάται από την πρώτη ύλη του υλικού και τον τρόπο εφαρμογής της διαδικασίας.

Από την άλλη, ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο φούρνο πυρόλυσης μπορεί να επιδράσει στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος. Πιο συγκεκριμένα, μερικοί ερευνητές είδαν μεγάλη μείωση στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος (15-20 %), λόγω της μεγάλης παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης [57,58].

Ένας ακόμη παράγοντας επίδρασης στην απόδοση που μελετήθηκε στην τωρινή εργασία ήταν το μέσο ενεργοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ενεργοποίηση με άζωτο και ατμό. Σε γενικές γραμμές, έχει παρατηρηθεί από αρκετές έρευνες ότι το άζωτο προκαλεί μείωση της απόδοσης του βιοεξανθρακώματος, μειώνει τον σχηματισμό όξινων λειτουργικών ομάδων στο βιοεξανθράκωμα, προσδίδοντάς του έτσι σταθερότητα και μείωση του κινδύνου έκλυσης επιβλαβών χημικών ουσιών στο έδαφος [58,59].

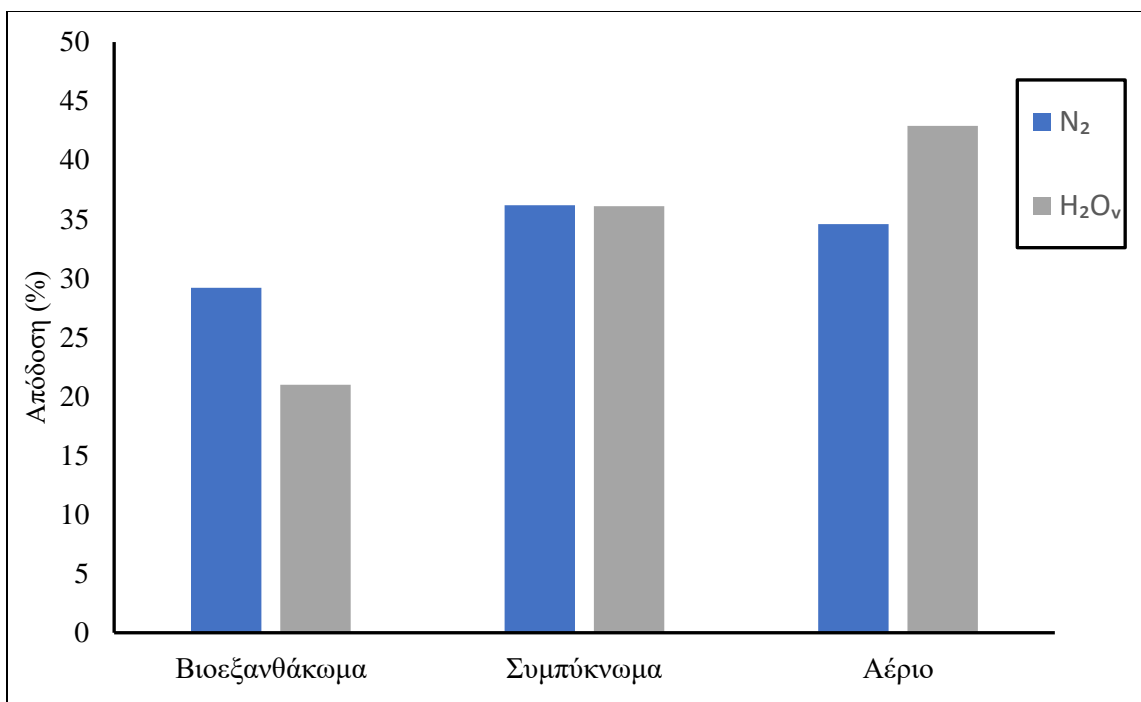
Όσον αφορά τον ατμό, φαίνεται να υπάρχει ανάπτυξη βασικών λειτουργικών ομάδων, ενισχύοντας την ανταλλακτική ικανότητα των κατιόντων, αλλά και την ρύθμιση του pH [59,60]. Ωστόσο, κατά την διάρκεια του πειράματος η περίσσεια του ατμού μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό μεγάλων πόρων και μείωση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, μειώνοντας έτσι την ικανότητα προσρόφησης [59].

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

Μέσο ενεργοποίησης	Βιοεξανθράκωμα (%)	Συμπύκνωμα (%)	Αέριο (%)
N <sub>2</sub>	29.2	36.2	34.6
H <sub>2</sub> O <sub>v</sub>	21	36.1	42.9

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.2**, η απόδοση του βιοεξανθρακώματος παρουσιάζει διαφορές ανάλογα το μέσο ενεργοποίησης που χρησιμοποιείται. Πιο αναλυτικά, η ενεργοποίηση με άζωτο έδωσε καλύτερο ποσοστό απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα έναντι του ατμού και μικρότερο σε αέριο.

Στο **Σχήμα 4.1** που ακολουθεί, φαίνεται η γραφική αναπαράσταση της απόδοσης των προϊόντων πυρόλυσης για το αρχικό δείγμα με το κάθε μέσο ενεργοποίησης.



**Σχήμα 4.1.** Γραφική αναπαράσταση απόδοσης βιοεξανθράκωματος, συμπυκνώματος και αερίου στους 700 °C.

#### 4.3. Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων

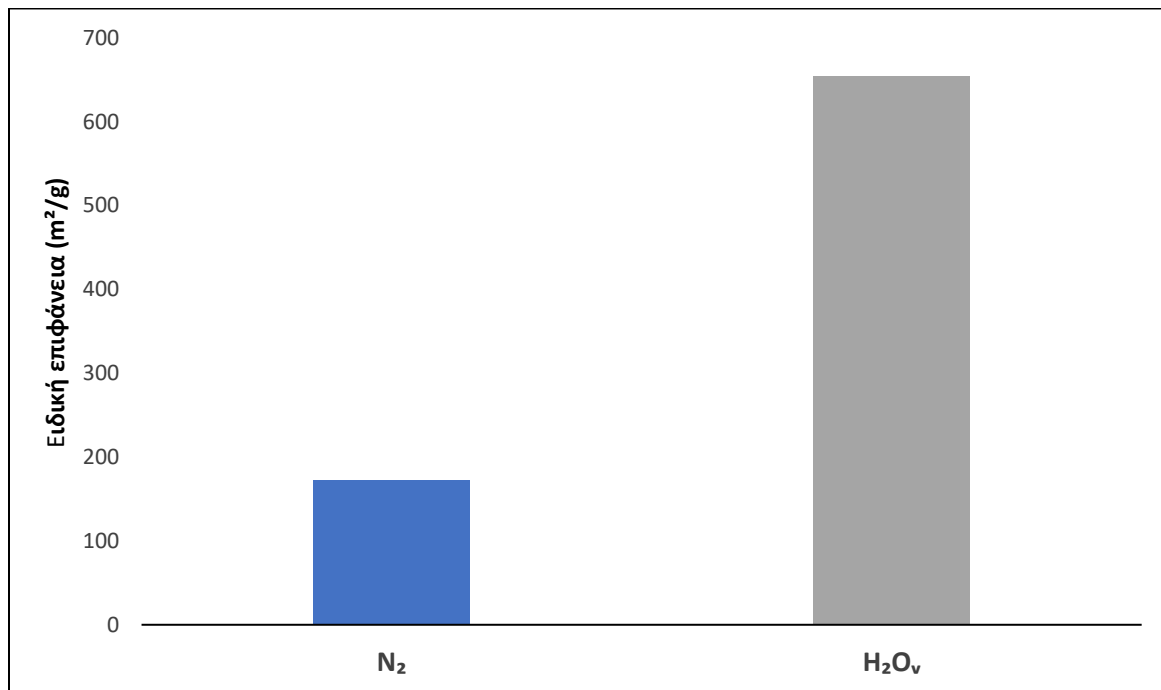
Στον **Πίνακα 4.3** παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του εξανθρακώματος αμυγδάλου. Κατά τη θερμική διάσπαση της πρώτης ύλης στην θερμοκρασία των 700°C πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσης με διάσπαση ασθενέστερων δεσμών [74]. Έπειτα, εκλύθηκαν οι πτητικές ενώσεις, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε υδρογόνο να μειωθεί σημαντικά. Κατά συνέπεια, το υλικό μετά την ενεργοποίηση, ήταν εμπλουτισμένο σε άνθρακα και ανόργανα άλατα αναπτύσσοντας μια πιο αρωματική δομή με μεγαλύτερη σταθερότητα [74]. Τέλος, η περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο ήταν σχεδόν αμελητέα, ενώ το ποσοστό σε οξυγόνο ήταν υψηλό, καθιστώντας το βιοεξανθράκωμα πιο υδρόφιλο και πολικό.

**Πίνακας 4.3.** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση ( % επί ξηρού) φλοιού AMY στους 700 °C.

Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
98.7	1.3	83.8	1.4	1.0	12.5	-	28.4

Όπως έγινε αναφορά και παραπάνω για να καθορίσουμε την ποιότητα του εξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό, οφείλουμε να λάβουμε υπόψη την ειδική επιφάνεια και τον όγκο των πόρων του. Το παραπάνω φαίνεται στο **Σχήμα 4.2**, όπου υπάρχει μεγάλη διαφορά στην ειδική επιφάνεια, με βάση το μέσο ενεργοποίησης του βιοεξανθρακώματος. Ειδικότερα, η ενεργοποίηση με άζωτο έδωσε τιμή  $172.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , ενώ η ενεργοποίηση με ατμό έδωσε τιμή σχεδόν 3-4 φορές παραπάνω, δηλαδή  $654.7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι, η ενεργοποίηση με ατμό περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ατμού και της δομής του άνθρακα που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα. Ως εκ τούτου, σχηματίζονται ανθρακούχες ενώσεις, απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά και δημιουργούνται νέοι πόροι και κενά στη δομή του βιοεξανθρακώματος [61]. Τέλος, ο ατμός αντιδρά με τον άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλώντας αεριοποίηση και στην συνέχεια προκαλεί σχηματισμό μικροπόρων και μεσοπόρων στο εσωτερικό του βιοεξανθρακώματος [62].

Ωστόσο, η ενεργοποίηση με άζωτο είναι μια φυσική διεργασία ενεργοποίησης, που εμπεριέχει την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών και προσμίξεων στο βιοεξανθράκωμα, προκαλώντας έτσι μικρότερο σχηματισμό νέων πόρων. Επειδή, το άζωτο είναι ένα αδρανές μέσο, ενώ μπορεί να απομακρύνει της πτητικές ουσίες, δεν μπορεί να επιδράσει στον σχηματισμό πόρων σε σχέση με την ενεργοποίηση με ατμό [63]. Οπότε, η ενεργοποίηση με άζωτο έχει ως αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος να είναι αρκετά χαμηλή.



**Σχήμα 4.2.** Ειδική Επιφάνεια παραγόμενου βιοεξανθρακώματος στους  $700^\circ \text{C}$ .

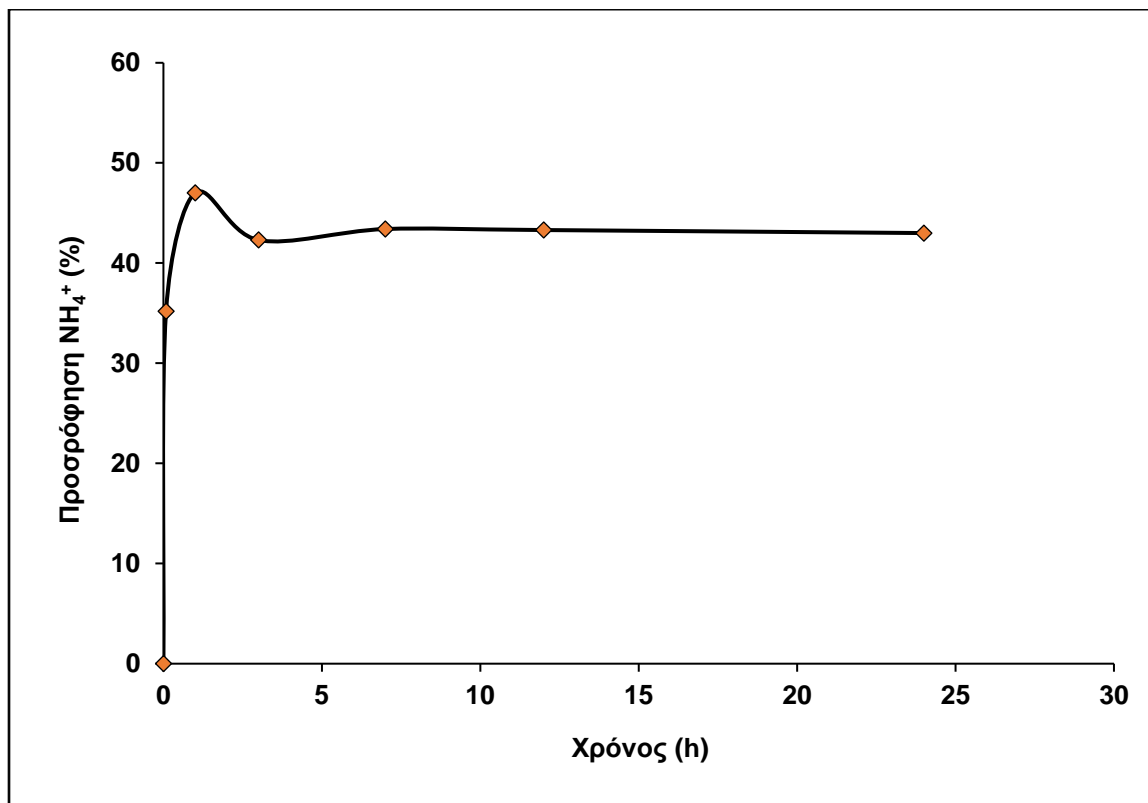
#### 4.4. Προσρόφηση $NH_4^+$ από Ενεργοποιημένα Βιοεξανθρακώματα

##### 4.4.1. Δείγμα ενεργοποιημένο με ατμό

##### Κινητική της Προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της αποδοτικότητας και της αποτελεσματικότητας των διεργασιών προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος. Πιο συγκεκριμένα, ελέγχει τον ρυθμό με τον οποίο διαλυμένες ουσίες ή συστατικά προσλαμβάνονται και προσροφώνται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, το οποίο χρησιμεύει ως προσροφητικό υλικό. Η μελέτη της κινητικής βοηθάει στον προσδιορισμό της ταχύτητας και του μηχανισμού της διαδικασίας προσρόφησης με την πάροδο του χρόνου.

Στο **Σχήμα 4.3**, παρατηρούμε ότι για το μη τροποποιημένο δείγμα αμυγδάλου, η ισορροπία της αντίδρασης ήταν στα 60 min. Το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης βρέθηκε στη 1h με τιμή 47.2%, όπου παρέμεινε σταθερό μέχρι και την τελευταία μέτρηση στις 24 h.



**Σχήμα 4.3.** Κινητική της προσρόφησης δείγματος αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό.

## Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης στηρίχτηκε στα μοντέλα των ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Ως ισόθερμη προσρόφησης ορίζεται η μαθηματική σχέση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και την στερεά φάση του διαλύματος, με σκοπό την άντληση πληροφοριών σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος [64]. Ακολουθούν τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιορίσουν τα φαινόμενα ρόφησης κατά την ισορροπία, στην εκτέλεση και παρατήρηση των πειραμάτων.

### Ισόθερμη Langmuir

Είναι ένα μοντέλο το οποίο περιγράφει ποσοτικά την περίπτωση μονοστιβαδικής ρόφησης πάνω σε στερεές, καθορισμένων ενεργών κέντρων, επιφάνειες [65]. Χρησιμοποιείται για την περιγραφή της χημικής ρόφησης και υπόκειται στις ακόλουθες 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 μονοστρωματική.

Η εξίσωση του μοντέλου είναι η ακόλουθη :

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

όπου:

**$q_e$**  (mg/g): η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού μετά την επίτευξη ισορροπίας, υπό σταθερή θερμοκρασία.

**$Q$**  (mg/g): η μέγιστη ποσότητα ουσίας που μπορεί να προσροφήσει ο προσροφητής, ώστε σχηματιστεί μονοστρωματική επιφάνεια.

**$b$**  (L/mg): η παράμετρος της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του προσροφητή.

**$C_e$**  (mg/L): η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

Η εξίσωση 4.1 μπορεί να γίνει γραμμική ως εξής :

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

όπου οι τιμές των  $Q$  και  $b$  υπολογίζονται από τη γραφική παράσταση  $\frac{C_e}{q_e}$ .

### Ισόθερμη Freundlich

Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως για την περιγραφή της ρόφησης, κυρίως σε χαμηλές και ενδιάμεσες συγκεντρώσεις και βασίζεται στις ακόλουθες παραδοχές:

- I. Η επιφάνεια του προσροφητή είναι ετερογενής.
- II. Η προσρόφηση στην επιφάνεια πραγματοποιείται σε πολλές στοιβάδες (πολυστρωματική προσρόφηση).
- III. Η συγκέντρωση της ουσίας που προσροφάται αυξάνεται με την αύξηση της ουσίας στο διάλυμα [65].

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

όπου:

**$q_e$**  (mg/g): η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού μετά την επίτευξη ισορροπίας, υπό σταθερή θερμοκρασία.

**$K$**  : ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, που σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί.

**$C_e$**  : η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

**$1/n$**  : η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

Η εξίσωση **4.3** είναι ημι-εμπειρικής προέλευσης και προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα υπό λογαριθμική μορφή:

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

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

Στον **Πίνακα 4.4** που ακολουθεί παρατίθενται τα ποσοστά της προσρόφησης, καθώς και οι τιμές του pH του διαλύματος μετά την ρόφηση, για το δείγμα αμυγδάλου ενεργοποιημένο με ατμό σε χρόνο 60 min, όπως υπολογίστηκε στα πειράματα κινητικής της προσρόφησης. Παρατηρείται ότι η μέγιστη προσρόφηση ιόντων αμμωνίου έγινε στα 100 mg/L, με ποσοστό στα 59.6%. Στην παρούσα μελέτη το pH του βιοεξανθρακώματος πριν την ρόφηση ήταν στο 10.2, γεγονός που οφείλεται στον εμπλουτισμό του σε αλκαλικά ορυκτά. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH 8-9, σύμφωνα με την προτεινόμενη βιβλιογραφία [66,67].

Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις που ήταν υψηλότερες από 100 mg/L, δεν βελτίωσαν την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, καθώς είχαν κορεστεί τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Το pH αποτελεί βασικό παράγοντα

για τον έλεγχο του επιφανειακού φορτίου του προσροφητικού υλικού και τον ιονισμό του αμμωνίου στο διάλυμα. Σε τιμές pH 6-9, υπάρχει αφθονία στις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ευνοώντας έτσι την δεσμευτική ικανότητα του αμμωνίου και κατά συνέπεια την αύξηση του ποσοστού προσρόφησης. Με βάση και άλλες μελέτες, η τιμή του pH πάνω από το 9 προκαλεί μετατροπή του αμμωνίου σε  $\text{NH}_3$ , εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την περεταίρω αύξηση της προσρόφησης, όπως στην παρακάτω περίπτωση [46,69,70].

**Πίνακας 4.4.** Προσρόφηση ιόντων αμμωνίου και τιμές pH, δείγματος ενεργοποιημένου με ατμό.

Αρχική Συγκέντρωση(mg/L)	Προσρόφηση $\text{NH}_4^+$ (%)	pH <sup>1</sup>
10	26.0	9.75
50	49.2	9.51
100	59.6	9.14
150	59.1	9.14
200	59.0	9.13
250	56.4	9.13
300	56.3	9.12

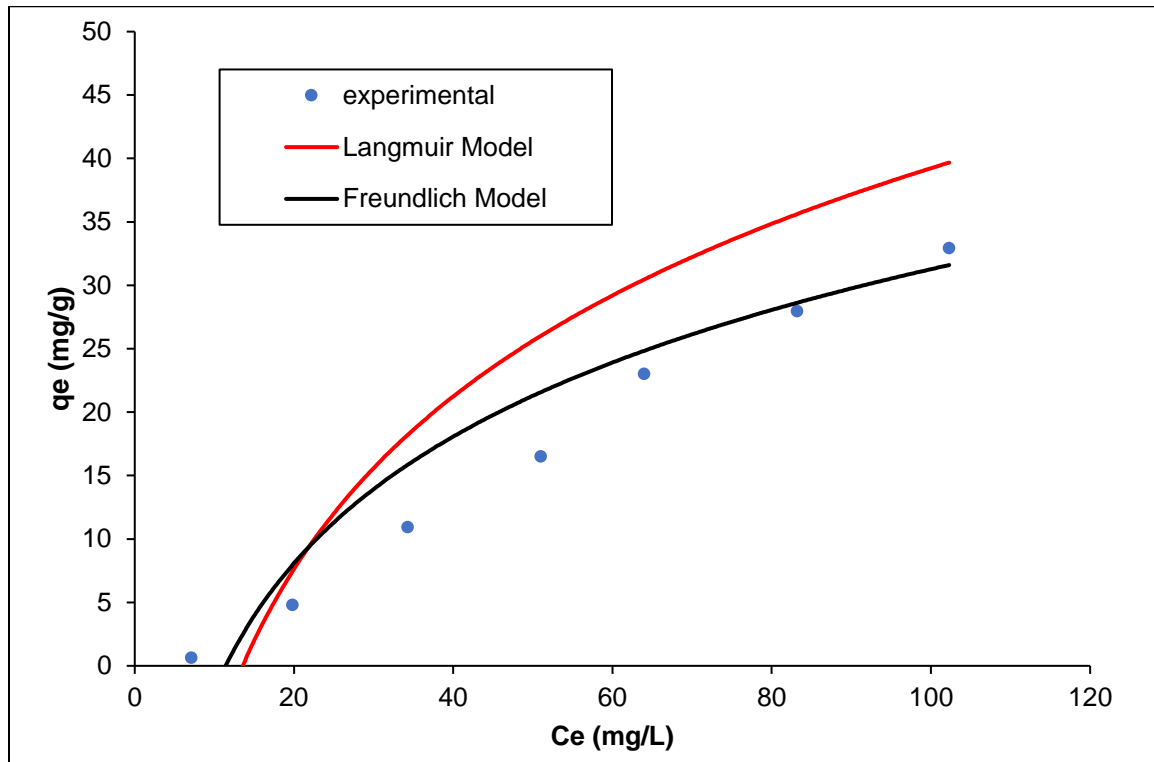
<sup>1</sup>Τιμή pH μετά την ρόφηση ιόντων αμμωνίου.

Με βάση τις εξισώσεις 4.2 και 4.4, προέκυψαν οι συντελεστές συσχέτισης και οι σταθερές των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν για το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα, που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.5**. Στο **Σχήμα 4.4** που ακολουθεί προσαρμόζονται οι ισόθερμες στα πειραματικά δεδομένα. Με βάση αυτά, παρατηρείται ότι καλύτερη προσομοίωση επιτεύχθηκε με το μοντέλο Freundlich με τιμή συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0.986$ .

**Πίνακας 4.5.** Σταθερές των μοντέλων για το δείγμα ενεργοποιημένο με ατμό.

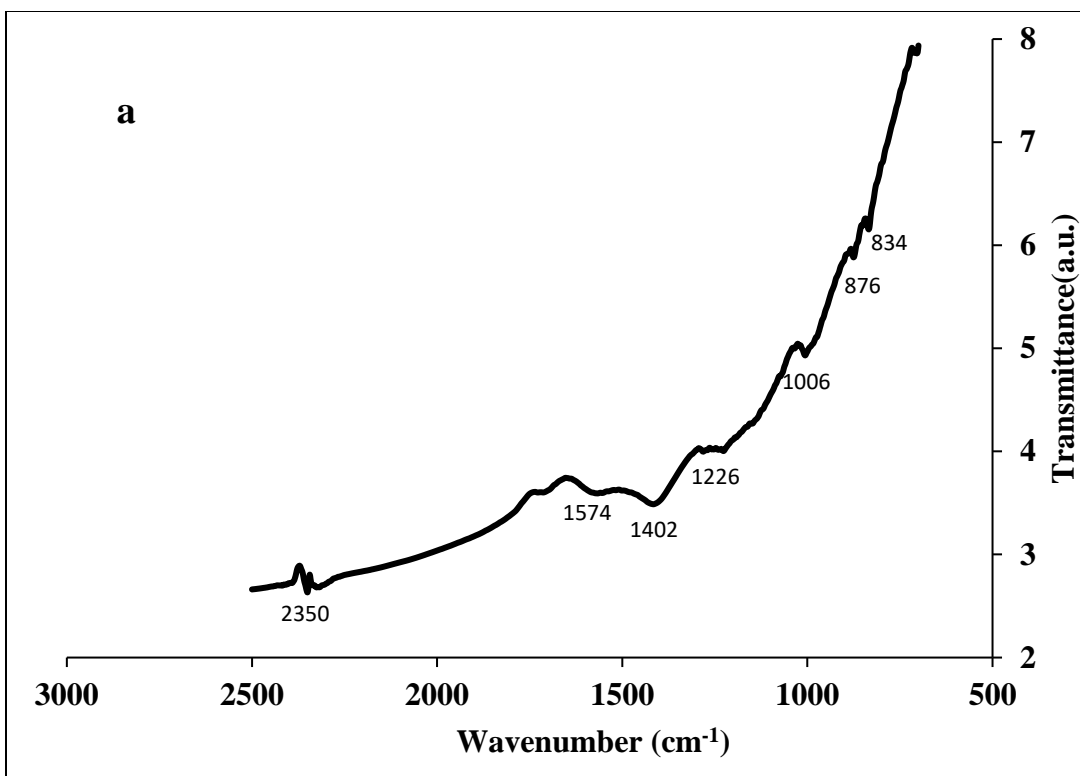
Προσροφητής	Μοντέλο Freundlich			Μοντέλο Langmuir		
Βιοεξανθράκωμα	k (L/g)	1/n	$R^2$	Q (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
	0.158	1.175	0.986	103.092	0.002	0.398

Το μοντέλο του Langmuir με βάση το **Σχήμα 4.4** αποκλίνει από αυτό του Freundlich, κάτι που φαίνεται και στην τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.398$ ) η οποία είναι αρκετά χαμηλότερη. Η αιτία στην αστοχία αυτή εξηγείται από το γεγονός ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική και με βάση τα παραπάνω το μοντέλο Freundlich που στηρίζεται στην παραδοχή αυτή προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα  $q_e$  των δειγμάτων ήταν στα 32.9 mg/g, η οποία συμφωνεί με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές για άλλα μη τροποποιημένα βιομαζικά υλικά [41,67,68].

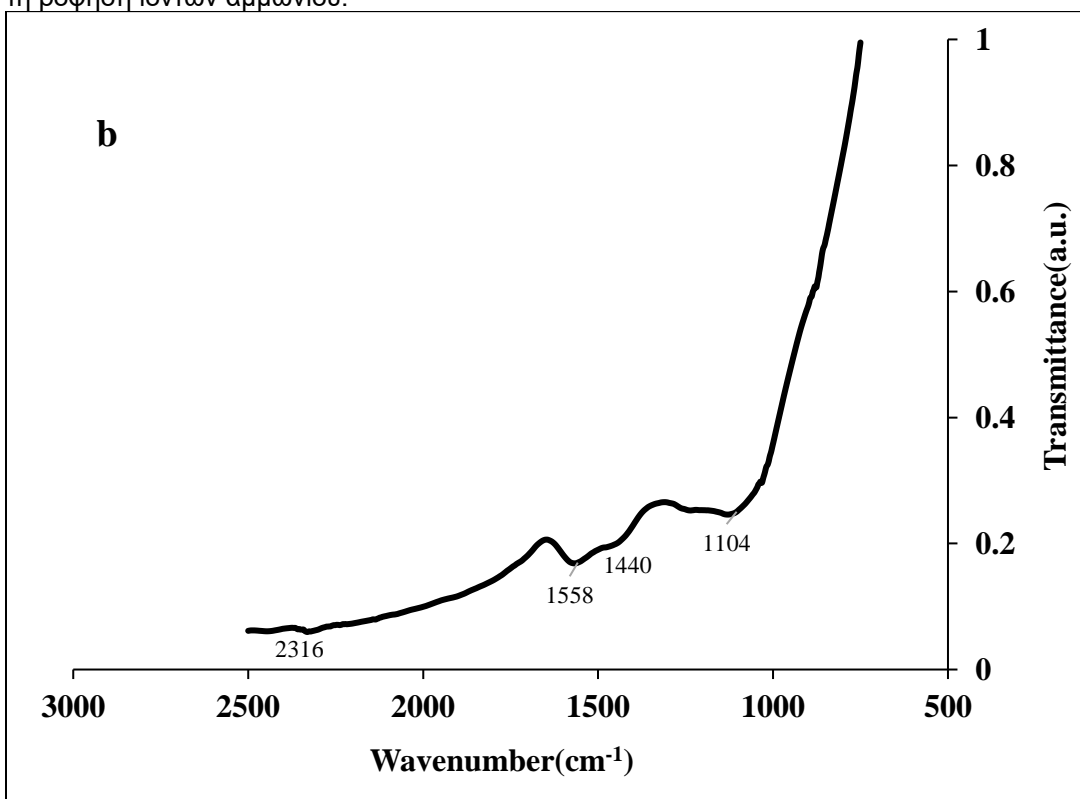


**Σχήμα 4.4.** Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης βιοεξανθρακώματος φλοιού αμυγδάλου ενεργοποιημένου με ατμό.

Ακολουθούν τα **Σχήματα 4.5** και **4.6** τα οποία παρουσιάζουν την μέθοδο ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για το βιοεξανθράκωμα ενεργοποιημένο με ατμό πριν και μετά την ρόφηση ιόντων αμμωνίου.



**Σχήμα 4.5.** Φάσμα FTIR μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος φλοιού αμυγδάλου πριν τη ρόφηση ιόντων αμμωνίου.



**Σχήμα 4.6.** Φάσμα FTIR τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος φλοιού αμυγδάλου με ατμό μετά τη ρόφηση ιόντων αμμωνίου.

**Πίνακας 4.6.** Χημικοί δεσμοί ενεργοποιημένου βιοεξανθρακώματος με ατμό στους 700°C με την μέθοδο ανάλυσης FTIR.

Χημικοί δεσμοί	Αριθμός κύματος (cm <sup>-1</sup> )	
	Πριν τη ρόφηση	Μετά τη ρόφηση
<b>800-880</b> C-H υποκατεστημένο παράγωγο βενζολίου	834	-
	876	-
<b>1000-1250</b> C=C αλκένια C-O αλκοόλες-αιθέρες	1006	1104
	1226	-
<b>1400-1440</b> O-H αλκοόλες C-O ανιόντα CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> C=O καρβοξυλικές ενώσεις	1402	1440
<b>1566-1650</b> C=C κυκλοαλκένια N-O νιτροενώσεις	1574	1558
<b>2300-2400</b> O=C=O διοξειδίο του άνθρακα	2350	2316

Στον **Πίνακα 4.6** παρουσιάζονται οι χημικοί δεσμοί που εντοπίζονται πριν και μετά την ρόφηση ιόντων αμμωνίου. Αρχικά στο **Σχήμα 4.5** φαίνεται, στο εύρος 830-880 cm<sup>-1</sup> πριν την ρόφηση αμμωνίου, ότι οι κορυφές αντιπροσωπεύουν δεσμούς C-H λόγω αρωματικής παραμόρφωσης στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Η κορυφή 876 cm<sup>-1</sup> σχετίζεται με την παρουσία ανθρακικών αλάτων [73]. Οι κορυφές 1006 cm<sup>-1</sup> και 1226 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνουν δεσμούς C=C και C-O, των αλκενίων και των αλκοολών/αιθέρων αντίστοιχα. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι η κορυφή 1402 cm<sup>-1</sup> αντιπροσωπεύει δεσμούς O-H των αλκοολών ή δεσμούς C-O που αντιστοιχούν στις λειτουργικές ομάδες των -COO- και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Τέλος, στην κορυφή 1574 cm<sup>-1</sup> το βιοεξανθράκωμα παρουσίασε δεσμούς C=C των κυκλοαλκενίων, ενώ στα 2350 cm<sup>-1</sup> δόνηση έκτασης O=C=O του διοξειδίου του άνθρακα.

Με βάση το **Σχήμα 4.6**, παρατηρείται η εμφάνιση νέας κορυφής στα 1104 cm<sup>-1</sup> η οποία αποδίδεται στους δεσμούς C-O από τις αλκοόλες ή τους αιθέρες. Η ζώνη στα 1440 cm<sup>-1</sup> θα μπορούσε να οφείλεται στις ενώσεις των καρβοξυλικών ομάδων C=O, υποδεικνύοντας προσρόφηση NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [44]. Επιπλέον, η νέα κορυφή στα 1558 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στους δεσμούς N-O των νιτροενώσεων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατόπιση της ζώνης O=C=O (διοξειδίου του άνθρακα) από τα 2350 cm<sup>-1</sup> σε 2316 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνει μερική συμπλοκοποίηση λειτουργικών ομάδων οξυγόνου με το αμμώνιο.

#### 4.4.2. Δείγμα τροποποιημένο με δολομίτη και ενεργοποιημένο ατμό

**Πίνακας 4.7.** Απόδοση προσρόφησης δείγματος αμυγδάλου τροποποιημένου με δολομίτη και ενεργοποιημένου με ατμό.

Αρχική Συγκέντρωση(mg/L)	Προσρόφηση $\text{NH}_4^+$ (%)	pH <sup>1</sup>
10	32.0	12.0
50	47.2	12.0
100	67.3	12.0
150	66.8	12.0
200	61.9	12.0
250	61.5	12.0
300	59.2	12.0

<sup>1</sup>Τιμή pH μετά την ρόφηση ιόντων αμμωνίου.

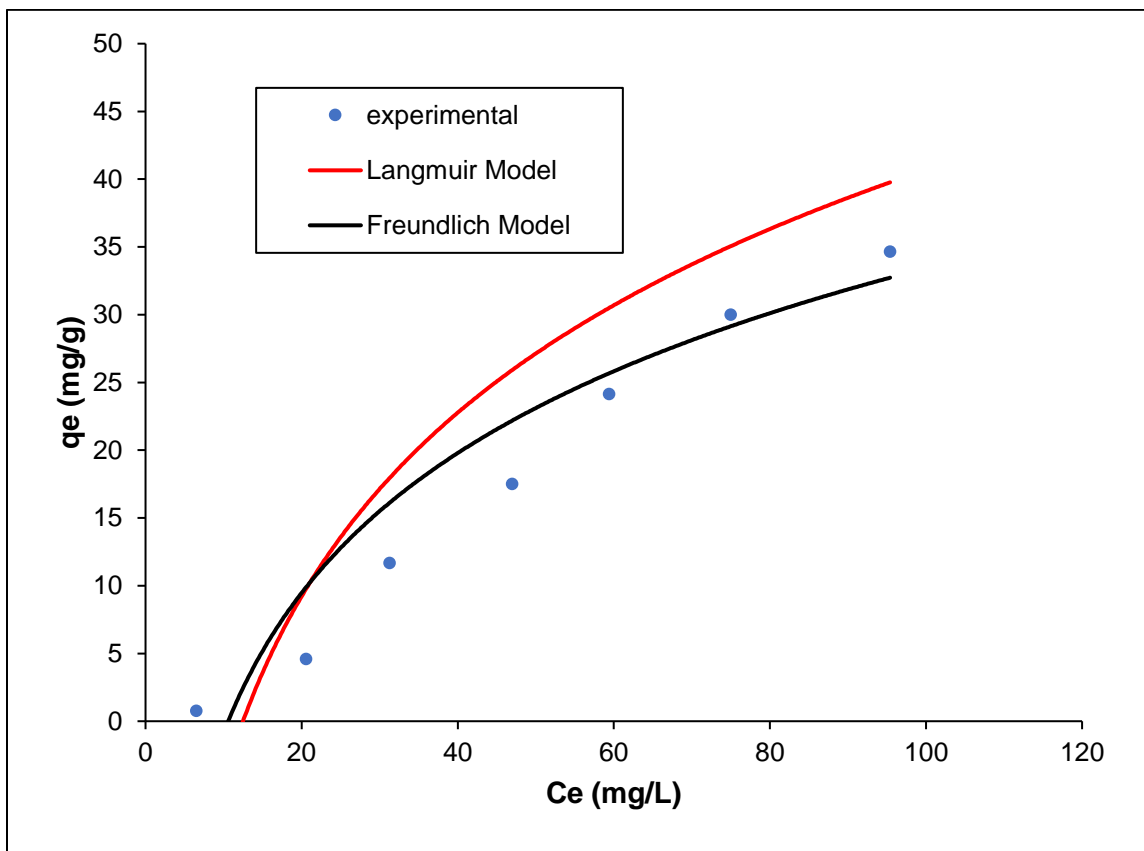
Στον **Πίνακα 4.7** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης αμμωνίου από τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με δολομίτη. Παρατηρείται ότι στα 100 mg/L επιτεύχθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό ρόφησης στα 67.3%, το οποίο είναι σχετικά μεγαλύτερο από το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα που φάνηκε προηγουμένως. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η ειδική επιφάνεια του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος ήταν στα 6.4 m<sup>2</sup>/g, αρκετά χαμηλότερη από το μη τροποποιημένο δείγμα. Αυτό σημαίνει ότι η φυσική απορρόφηση των ιόντων του αμμωνίου δεν ήταν σημαντική, οπότε με την μείωση της επιφάνειας, η ικανότητα προσρόφησης αντί να μειωθεί αυξήθηκε. Μετά την προσρόφηση, παρατηρήθηκε ότι το pH του διαλύματος είχε τιμή 12, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα θετικά φορτισμένα MgO και CaO, που ανήκουν στον δολομίτη, αντέδρασαν με το νερό σχηματίζοντας Mg(OH)<sub>2</sub> και Ca(OH)<sub>2</sub>, αυξάνοντας έτσι το pH του διαλύματος [72].

**Πίνακας 4.8.** Σταθερές των μοντέλων για AMY τροποποιημένου με δολομίτη και ενεργοποιημένο με ατμό.

Προσροφητής	Μοντέλο Freundlich			Μοντέλο Langmuir		
Βιοεξανθράκωμα	k (L/g)	1/n	R <sup>2</sup>	Q (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0.113	1.290	0.959	60.975	0.004	0.350

Με βάση των **Πίνακα 4.8** φαίνεται ότι το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα, κάτι που φαίνεται και στον συντελεστή συσχέτισης (R<sup>2</sup>=0.959).

Σύμφωνα με το **Σχήμα 4.7** φαίνεται η καμπύλη Freundlich να ταιριάζει πιο κοντά στα πειραματικά από την καμπύλη Langmuir, γεγονός που οφείλεται στο ότι η ρόφηση ήταν πολυστρωματική.



**Σχήμα 4.7.** Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης βιοεξανθρακώματος φλοιού αμυγδάλου τροποποιημένου με δολομίτη.

#### 4.4.3. Δείγμα τροποποιημένο με υδροξείδιο του καλίου και ενεργοποιημένο με ατμό

**Πίνακας 4.9.** Απόδοση προσρόφησης δείγματος AMY τροποποιημένο με KOH και ενεργοποιημένο με ατμό.

Αρχική Συγκέντρωση(mg/L)	Προσρόφηση $\text{NH}_4^+$ (%)	pH <sup>1</sup>
10	41.1	9.07
50	54.0	8.97
100	73.2	8.86
150	59.8	8.80
200	54.0	8.74
250	53.8	8.74
300	51.7	8.76

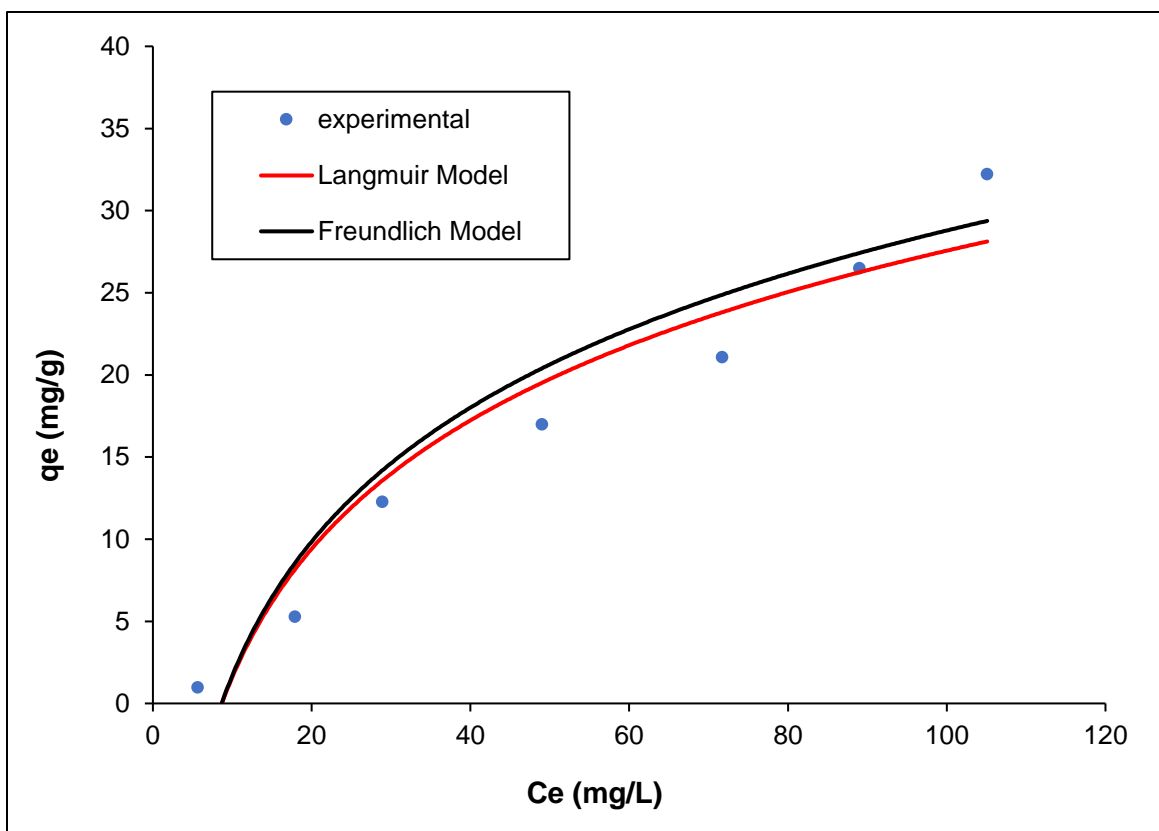
<sup>1</sup>Τιμή pH μετά την ρόφηση ιόντων αμμωνίου.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.9**, αναγράφονται τα ποσοστά προσρόφησης αμμωνίου, με το μεγαλύτερο να έχει επιτευχθεί στα 100mg/L, στα 73.2%. Η μείωση στις επόμενες μετρήσεις οφείλεται στον κορεσμό της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Το pH μετά την προσρόφηση παρέμεινε μεταξύ του 8 και 9, εμποδίζοντας έτσι την μετατροπή του αμμωνίου σε  $\text{NH}_3$ , καθώς τα ενεργά κέντρα ήταν αρνητικά φορτισμένα, βελτιώνοντας την προσρόφηση κατιονικών ιόντων, σε σχέση με το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα. Η ειδική επιφάνεια του τροποποιημένου εξανθρακώματος ήταν στα 258.2 m<sup>2</sup>/g, μικρότερη από το μη τροποποιημένο δείγμα (656.0 m<sup>2</sup>/g), ενώ οι μετρήσεις BET έδειξαν διεύρυνση των πόρων μετά την τροποποίηση με KOH.

**Πίνακας 4.10.** Σταθερές Μοντέλων για δείγμα AMY τροποποιημένο με KOH και ενεργοποιημένο με ατμό.

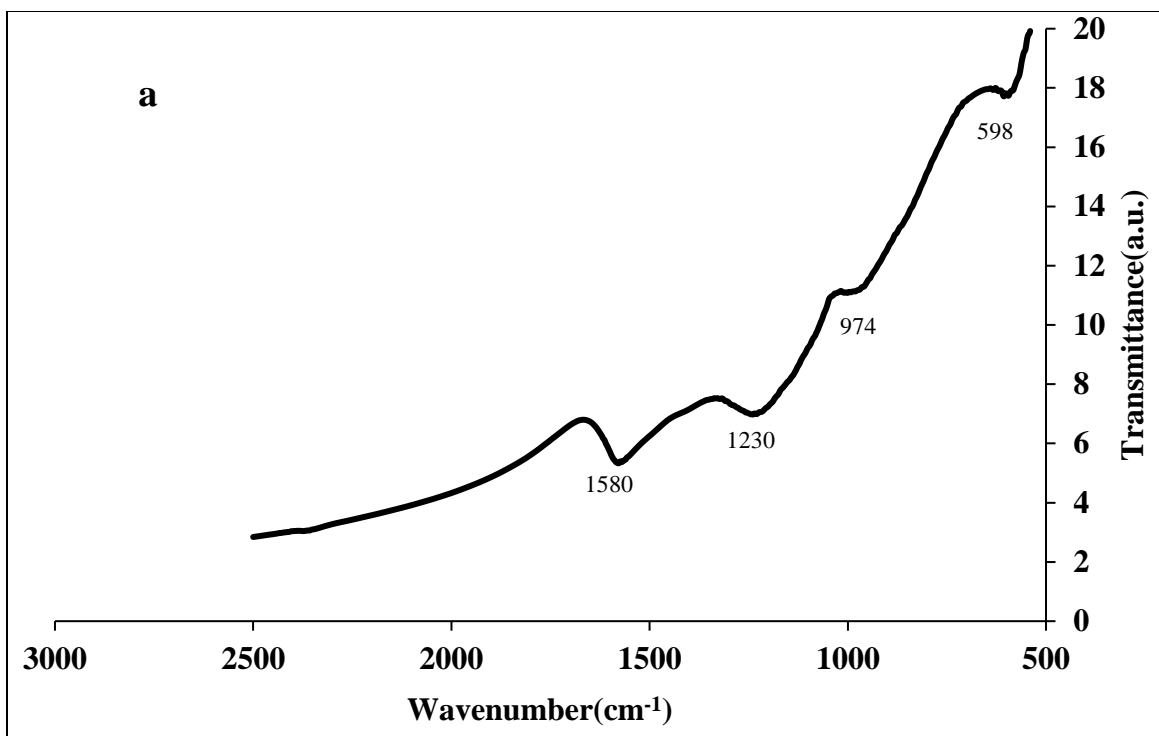
Προσροφητής	Μοντέλο Freundlich			Μοντέλο Langmuir		
Βιοεξανθράκωμα	k (L/g)	1/n	R <sup>2</sup>	Q (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0.435	0.925	0.956	185.185	0.002	0.194

Στο **Σχήμα 4.8** παρατηρείται πως το μοντέλο του Freundlich είναι αυτό που προσομοιάστηκε καλύτερα στο μοντέλο ρόφησης, με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0.956$ . Οπότε, η ρόφηση ήταν πολυστρωματική και όχι μονοστρωματική (**Πίνακας 4.10**). Η τιμή της μέγιστης ικανότητας ρόφησης  $q_e$  στα 32.2 mg/g, συμφωνεί με παρόμοιες βιβλιογραφίες [44,46,66,67,71].

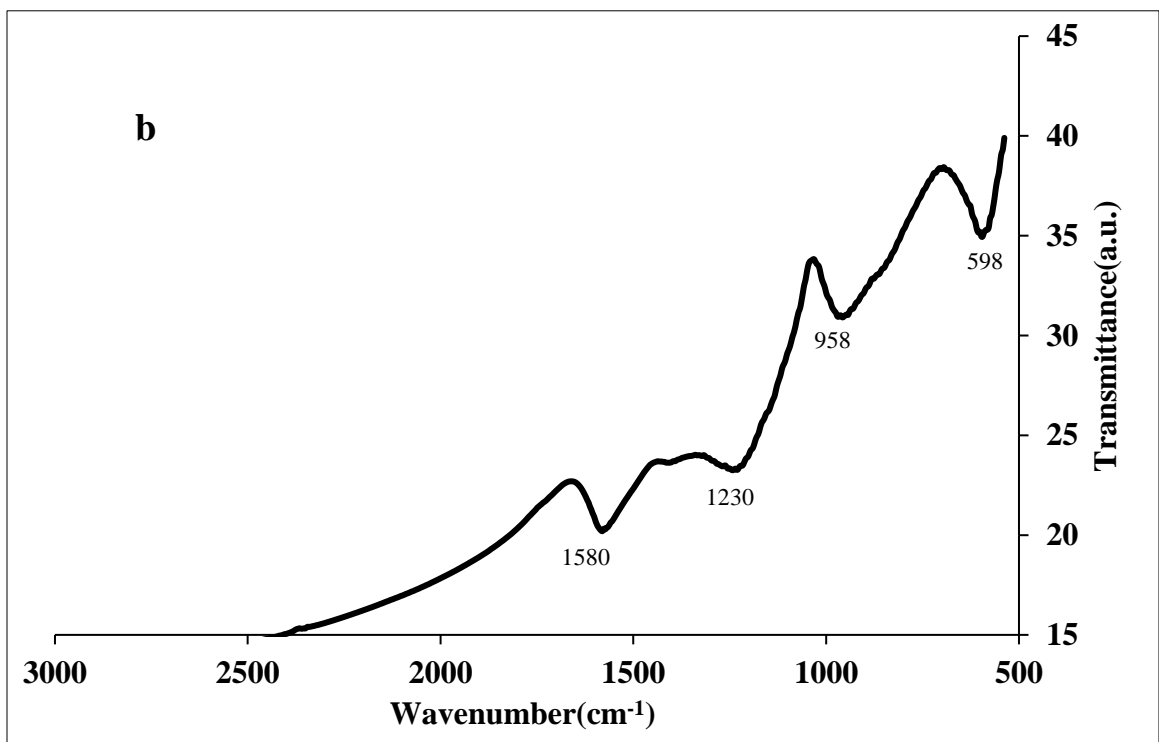


**Σχήμα 4.8.** Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης δείγματος αμυγδάλου τροποποιημένο με KOH.

Στα **Σχήματα 4.9** και **4.10** παρουσιάζονται τα διαγράμματα FTIR πριν και μετά την ρόφηση ιόντων αμμωνίου για το τροποποιημένο δείγμα αμυγδάλου με υδροξείδιο του καλίου και ενεργοποιημένο με ατμό. Φαίνεται σαφώς εδώ ότι τα φάσματα αυτά είναι σχεδόν ταυτόσημα, ενώ οι κορυφές του τροποποιημένου δείγματος με KOH είναι ισχυρότερες από το μη τροποποιημένο δείγμα μετά την προσρόφηση ιόντων αμμωνίου. Ωστόσο, μετά την τροποποίηση δεν εμφανίστηκαν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, οι οποίες βοηθούν στην προσρόφηση κατιόντων [41,70].



**Σχήμα 4.9.** Φάσμα FTIR βιοεξανθρακώματος φλοιού αμυγδάλου τροποποιημένου με υδροξείδιο του καλίου και ενεργοποιημένου με ατμό πριν τη ρόφηση ιόντων αμμωνίου.



**Σχήμα 4.10.** Φάσμα FTIR βιοεξανθρακώματος φλοιού αμυγδάλου τροποποιημένου με υδροξείδιο του καλίου και ενεργοποιημένου με ατμό μετά τη ρόφηση ιόντων αμμωνίου.

Οι χημικοί δεσμοί που εντοπίζονται στα τροποποιημένα με KOH βιοεξανθρακώματα, πριν και μετά την προσρόφηση αμμωνίου, παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 4.11**. Στο μεγαλύτερο εύρος δεν εντοπίζεται μεταβολή στους αριθμούς κύματος πριν και μετά την ρόφηση. Οι κορυφές στα  $598\text{ cm}^{-1}$  υποδεικνύουν παρουσία ενώσεων αλογόνου, ενώ οι κορυφές  $974\text{ cm}^{-1}$  και  $958\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δεσμούς C=C αλκενίων. Επιπλέον, η ζώνη  $1230\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη μετατόπιση δεσμών C-O των αλκοολών/αιθέρων της κορυφής  $1226\text{ cm}^{-1}$  (Σχήμα 4.5) η οποία συμπίπτει με την καμπτική δόνηση C-N των αμινών. Ακόμη, να σημειωθεί ότι η κορυφή  $1580\text{ cm}^{-1}$  ενδέχεται να είναι η μετατόπιση των C=C κυκλοαλκενίων της κορυφής  $1574\text{ cm}^{-1}$  (**Σχήμα 4.5**) υποδηλώνοντας π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων αμμωνίου και των ηλεκτρονίων της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος ή κάμψη δεσμών N-H, χαρακτηριστικών των αμινών [44]. Τέλος, ο πιθανότερος μηχανισμός που οδήγησε στην υψηλότερη απόδοση του τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος ήταν η συμπλοκοποίηση λειτουργικών ομάδων ή ο συντονισμός ιόντων αμμωνίου με τα ηλεκτρόνια του προσροφητή.

**Πίνακας 4.11 :** Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR βιοεξανθρακώματος AMY + KOH+ H<sub>2</sub>O.

Χημικοί δεσμοί	Αριθμός κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Πριν τη ρόφηση	Μετά τη ρόφηση
<b>500-600</b> C-X αλογόνα	598	598
<b>960-980</b> C=C αλκένια	974	958
<b>1020-1250</b> C-N αμίνες C-O αλκοόλες/αιθέρες	1230	1230
<b>1580-1650</b> N-H αμίνες C=C κυκλοαλκένια	1580	1580

## Κεφάλαιο Πέμπτο - Συμπεράσματα

- Η ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος από φλοιό αμυγδάλου με άζωτο και ατμό στους 700 °C παρήγαγε βιοεξανθράκωμα πλούσιο σε άνθρακα και χαμηλά ποσοστά σε υδρογόνο και οξυγόνο.
- Η ειδική επιφάνεια του ενεργοποιημένου με ατμό βιοεξανθρακώματος ήταν 654.7 m<sup>2</sup>/g, σχεδόν 262 φορές μεγαλύτερη από το αρχικό βιομαζικό υλικό.
- Το κινητικό πείραμα προσδιόρισε τον χρόνο ισορροπίας του μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος ενεργοποιημένου με ατμό σε 60min, με ποσοστό ρόφησης 47.2%, για αρχική συγκέντρωση αμμωνίου 50 mg/L.
- Για το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης αμμωνίου ήταν 32.9 mg/g, ενώ το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης 59.6% προέκυψε για αρχική συγκέντρωση 100 mg/L.
- Η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος με δολομίτη βελτίωσε την ικανότητα ρόφησης του αμμωνίου από το βιοεξανθράκωμα, με μέγιστη τιμή ρόφησης 40.6 mg/g και ποσοστό ρόφησης 67.3%, για αρχική συγκέντρωση 100 mg/L.
- Ο εμποτισμός του βιοεξανθρακώματος με KOH είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητας ρόφησης του βιοεξανθρακώματος σε 36.3 mg/g και ποσοστό ρόφησης 73.2%, για αρχική συγκέντρωση 100 mg/L.
- Το μοντέλο Freundlich προσομοίωσε καλύτερα όλα τα αποτελέσματα ρόφησης, τόσο του μη τροποποιημένου βιοεξανθρακώματος, όσο και των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, υποδεικνύοντας την ύπαρξη πολυστρωματικής χημειορόφησης στην ετερογενή επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.
- Οι αναλύσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και τα δομικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος υπέδειξαν ότι οι πιθανοί μηχανισμοί που έλαβαν χώρα ήταν η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, ο συντονισμός των ηλεκτρονίων του αμμωνίου με τα αρωματικά π ηλεκτρόνια του προσροφητικού υλικού και η ηλεκτροστατική έλξη.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βάμβουκα Δ., 2009. Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
2. 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.
3. 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.
4. FAO. 2021. The State of Food and Agriculture 2021. Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Rome, FAO.
5. 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](https://www.epa.gov/sites/default/files/2021/01/documents/hq_2020_year_in_review).
6. Demirbas, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy conversion and management, 42(11), 1357-1378.
7. Gonzalez, J., Roman, S., Encinar, J., Martinez, G., 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. J. Anal. Appl. Pyrol. 85, 134–141.
8. 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.
9. Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 30(5), 279-291.
10. 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.

11. Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L., 2012. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*. 114, 663-669.
12. Baxter, L. L. (2005). Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*, 84(10), 1295-1302.
13. 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.
14. 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.
15. Sims, R. E., Mabee, W., Saddler, J. N., & Taylor, M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101(6), 1570-1580.
16. 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.
17. Basu, P. (2013). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory. Academic Press.
18. Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). Biochar for environmental management: science, technology and implementation, Routledge.
19. Knothe, G., Van Gerpen, J., & Krah, J. (2005). The biodiesel handbook. AOCS Publishing.
20. 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.
21. Bolan, N.S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., 2013. Landfills as abiorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresource Technology*. 135, 578-587.
22. Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.

23. 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.
24. 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.
25. Winsley, P., 2007. Biochar and bioenergy production for climate change. *New Zealand Science Review*. 64, 1-10.
26. Babu, B.V. (2008), Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2: 393-414.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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*.
33. 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.

34. 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.
35. 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.
36. 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.*
37. Yang, H.I., Lou, K., Rajapaksha, A.U., Ok, Y.S., Anyia, A.O., Chang, S.X., 2017. 'Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 8, 25638–25647.
38. Fan, R.M., Chen, C.L., Lin, J.Y., Tzeng, J.H., Huang, C.P., Dong, C.D., Huang, C.P., 2019. 'Adsorption characteristics of ammonium ion onto hydrous biochars in dilute aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 272, 465–472.
39. Kizito, S., Wu, S., Kipkemai Kirui, W., Lei, M., Lu, Q., Bah, H., Dong, R., 2015. 'Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Sci. Total Environ.* 505, 102–112.
40. Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y., Li, X., 2016. Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23, 19107–19115.
41. An, Q., Li, Z., Zhou, Y., Meng, F., Zhao, B., Miao, Y., Deng, S., 2021. Ammonium removal from groundwater using peanut shell based modified biochar: Mechanism analysis and column experiments. *J. Water Proc. Eng.* 43, 102219.
42. Yang, H., Ye, S., Zeng, G., Tan, X., Xiao, R., et al., 2020. Utilization of biochar for resource recovery from water: a review. *Chem. Eng. J.* 397, 125502.
43. Xiong, S., Sarmah, A., Padhye, L., 2020. Acidic surface functional groups control chemisorptions of ammonium onto carbon materials in aqueous media. *Sci. Tot. Environ.* 698, 134193.
44. Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Zhang, Z., Liu, S., Lei, S., Xiao, R., 2017. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO

- impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. *J. Cleaner Prod.* 147, 96–107.
45. Wang, Z.H., Guo, H.Y., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y.Z., Zeng, Y.M., et al., 2015. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium, nitrate and phosphate. *Chemosphere* 119, 646–653.
  46. Nguyen, Van-Truc, Vo, T., Tran, T., Nguyen, T., Le, T., Bui, X., Bach, L., 2021. Biochar derived from the spent coffee ground for ammonium adsorption from aqueous solution. *Case Studies in Chem. Environ. Eng.* 4, 100141.
  47. Chandra, S., Mehda, I., Bhattacharya, J., 2020. Potassium-iron rice straw biochar composite for sorption of nitrate, phosphate and ammonium ions in soil for timely and controlled release. *Sci. Tot. Environ.* 712, 136337.
  48. Meng, X., Khoso, S., Jiang, F., Zhang, Y., Yue, T., Gao, J., et al., 2020. Removal of chemical oxygen demand and ammonia nitrogen from lead smelting wastewater with high salts content using electrochemical oxidation combined with coagulation-flocculation treatment. *Separ. Purif. Technol.* 235, 116233.
  49. Yu, Q., Xia, D., Li, H., Ke, L., Wang, Y., Zheng, Y., Li, Q., 2016. Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. *RSC Adv.* 6 (91), 88373–88381.
  50. Σφακιωτάκης Σ, 2016., Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
  51. 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.
  52. D. Vamvuka, V. Topouzi, S. Sfakiotakis, 2010. Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region, *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 9, Pages 988-996, ISSN 0378-3820.
  53. Theophanides, T. Introduction to Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology.* (Ed.),. s.l. : infrared-spectroscopy-materials-science-engineering and technology pp.1-10, 2002.
  54. D.W. Cho, K. Yoon, E.E. Kwon, J.K. Biswas, H. Song, Fabrication of magnetic biochar as a treatment medium for As (V) via pyrolysis of FeCl<sub>3</sub>-pretreated spent coffee ground, *Environ. Pollut.* 229 (2017) 942–949.

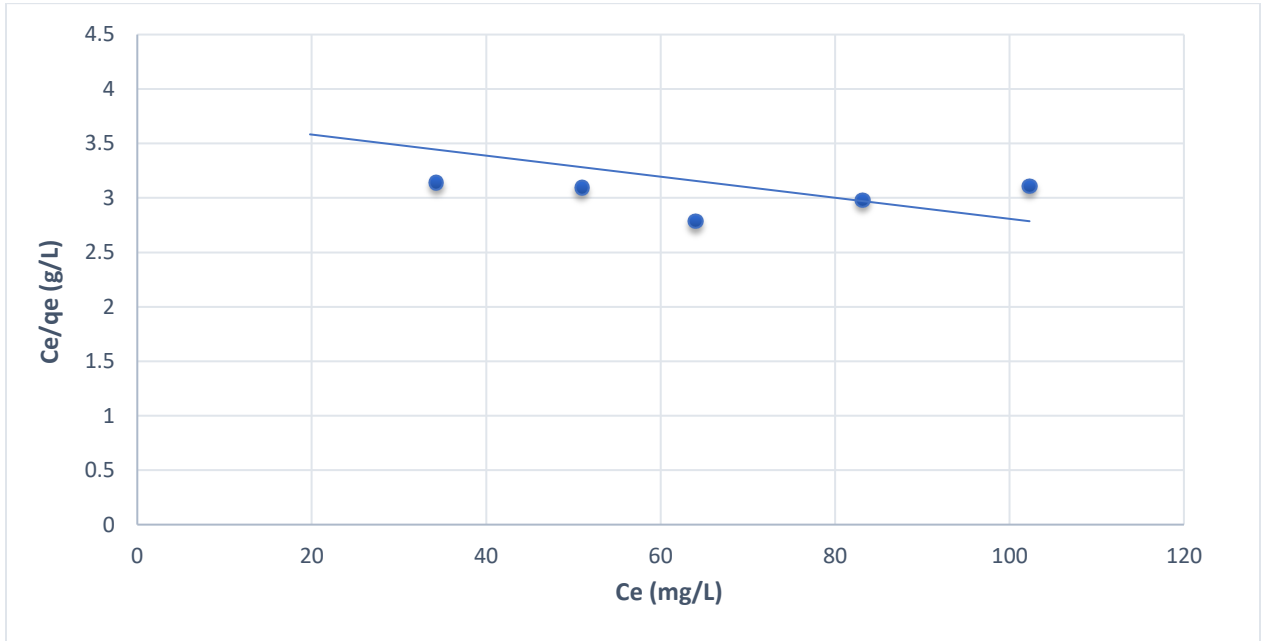
55. Khalil, A., Sergeevich, S.N., Borisova, V., 2018. Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (5–6), 1–16.
56. Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G., 2006. Chemical properties of solid biofuels significance and impact, *Biomass and Bioenergy*, 30, 973–982.
57. 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.
58. 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.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. 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.
64. Γιδάρáκος Ε. «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006.
65. ΦΥΣΙΚΕΣΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ: Ανάλυση& Σχεδιασμός, 2010, Ιωάννης Γεντεκάκης / Εκδόσεις Κλειδάριθμος.
66. Xi, H., Zhang, X., Zhang, A.H., Guo, F., Yang, Y., Lu, Z. et al., 2022. Concurrent removal of phosphate and ammonium from wastewater for utilization using Mg-doped biochar/bentonite composite beads. *Separat. Purific. Technol.* 285, 120399.

67. Xiong, S., Sarmah, A., Padhye, L., 2020. Acidic surface functional groups control chemisorptions of ammonium onto carbon materials in aqueous media. *Sci. Tot. Environ.* 698, 134193.
68. Rambabu, N., Rao, B., Surisetty, V., Das, U., Dalai, A., 2015. Production, characterization and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications. *Indust. Crops Prod.* 65, 572-581.
69. Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Li, W., Xu, X., Zhong, Q., 2011. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. *Chem. Eng. J.* 171, 1209-1217.
70. Feng, Q., Chen, M., Wu, P., Zhang, X., Wang, S., Yu, Z., Wang, B., 2022. Simultaneous reclaiming phosphate and ammonium from aqueous solutions by calcium alginate-biochar composite: Sorption performance and governing mechanisms. *Chem. Eng. J.* 429, 132166.
71. Yin, Q., Wang, R., Zhao, Z., 2018. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate and phosphate from eutrophic water. *J. Cleaner Prod.* 176, 230-240.
72. 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.
73. Jang, J., Miran, W., Divine, S.D., Nawaz, M., Shahzad, A., Woo, S.H., Lee, D.S., 2018. Rice straw-based biochar beads for the removal of radioactive strontium from aqueous solution. *Sci. Tot. Environ.* 615, 698-707.
74. Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Pantelaki, O., 2019. Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications. *Fuel* 236, 574-582.

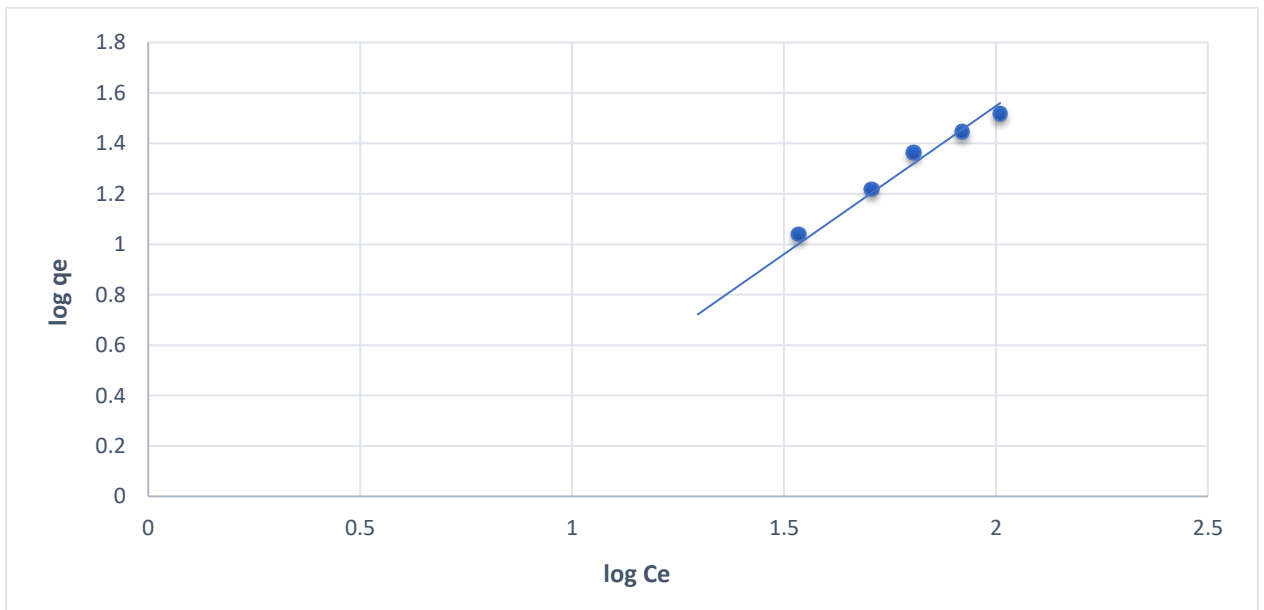
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Δείγμα βιομάζας από κελύφη αμυγδάλου – ενεργοποιημένο με ατμό.

Μοντέλο Langmuir

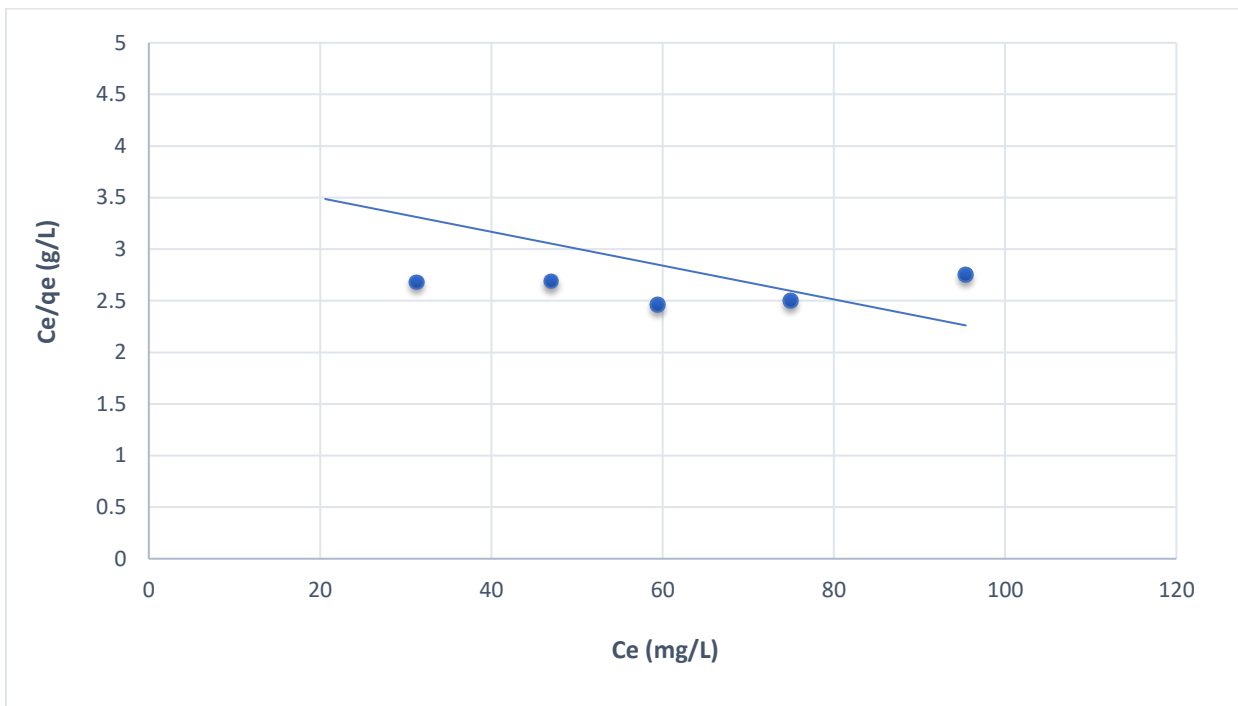


Μοντέλο Freundlich

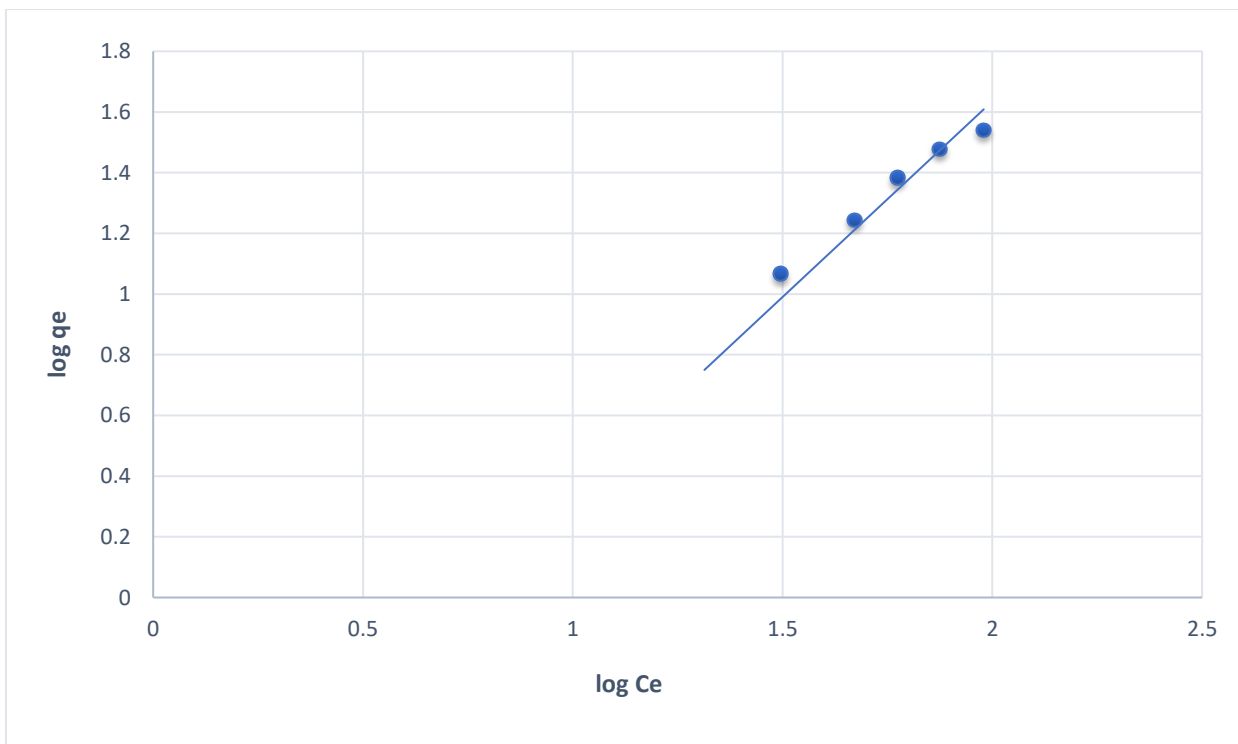


Τροποποιημένο δείγμα με δολομίτη – ενεργοποιημένο με ατμό.

Μοντέλο Langmuir

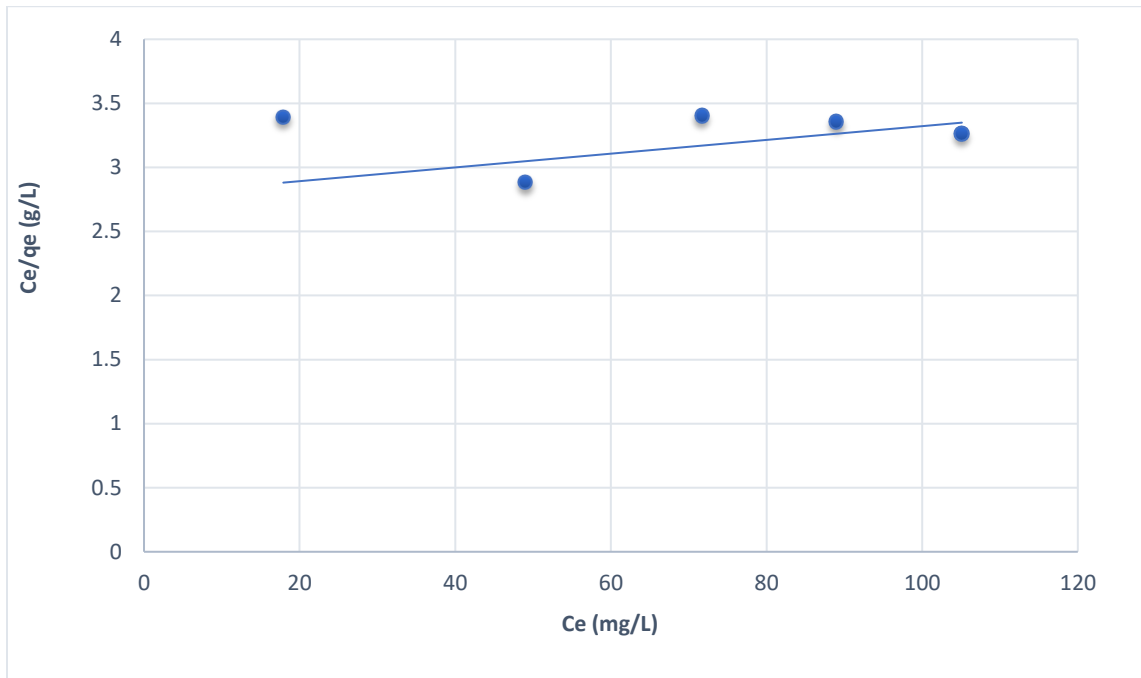


Freundlich



Τροποποιημένο δείγμα με υδροξείδιο του καλίου (ΚΟΗ) – ενεργοποιημένο με ατμό.

Langmuir



Freundlich

