



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση συνθηκών παραγωγής μικρο-νανο βιοεξανθρακωμάτων
από απόβλητα ελαιουργείου**



ΚΟΜΠΟΤΟΥ ΠΟΛΥΞΕΝΗ- ΧΡΙΣΤΙΝΑ

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Πετράκης Ευάγγελος, Επ. Καθηγητής

Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ

Χανιά, 2024

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνησή της.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, την επιστημονική του καθοδήγηση και τις υποδείξεις του.

Επίσης, ευχαριστώ τον κύριο Πετράκη Ευάγγελο, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, μέλος της τριμελούς επιτροπής, για τα βοηθητικά σχόλια του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ προς Δρ. Κρητικάκη Άννα (ΕΔΙΠ), μέλος της τριμελούς επιτροπής, για την επιμονή της, το αμείωτο ενδιαφέρον της, τη συμπαράστασή της, τη συνεχή της υποστήριξη, από την αρχή μέχρι το τέλος και την πολύτιμη συμβολή της στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για όλη τη στήριξη και τη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των συνθηκών παραγωγής μικρο-νανο βιοεξανθρακωμάτων από απόβλητα ελαιουργείου. Τα δείγματα βιοεξανθρακώματος παράχθηκαν με την διαδικασία της πυρόλυσης σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες (300°C, 400°C, 500°C και 600°C) και για δυο χρόνους παραμονής, 1 h και 3 h. Στη συνέχεια ακολούθησε ξηρή και υγρή λειοτρίβηση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων, ώστε να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων στους εξής χρόνους 30 min, 1, 2, 4 και 12 h. Για χρόνο πυρόλυσης 1 ώρας και θερμοκρασία 300°C το αρχικό μέγεθος των κόκκων μετά την πυρόλυση είναι 73,64 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 12,81 μm, στους 400 °C το αρχικό μέγεθος d₉₀ μετά την πυρόλυση είναι 90,01 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 2,35 μm, στους 500°C το αρχικό μέγεθος d₉₀ μετά την πυρόλυση είναι 27,40 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 3,07 μm και στους 600°C το αρχικό μέγεθος d₉₀ μετά την πυρόλυση είναι 30,54 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 1,93 μm. Ακόμα, για χρόνο πυρόλυσης 3 h και θερμοκρασία 300°C το αρχικό μέγεθος d₉₀ των κόκκων μετά την πυρόλυση είναι 82,08 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 3,64 μm, στους 400°C το αρχικό μέγεθος d₃₀ μετά την πυρόλυση είναι 26,92 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 3,17 μm, στους 500°C το αρχικό μέγεθος μετά την πυρόλυση μέγεθος είναι 30,89 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 2,07 μm και στους 600°C το αρχικό μέγεθος είναι 11,71 μm και το τελικό μετά την υγρή λειοτρίβηση 1,83 μm.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν φυσικές και χημικές αναλύσεις, όπως μετρήσεις pH, αγωγιμότητας EC, περιεκτικότητας υγρασίας, XRF, καθώς επίσης και προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε αισθητή μείωση της κοκκομετρίας των βιοεξανθρακωμάτων με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης στα 30 min, 1h, 2h, 4h και 12h. Οι μικρότερες τιμές κοκκομετρίας, 1,93 μm και 1,83 μm αντίστοιχα, παρατηρούνται μετά από πυρόλυση στους 600 °C για χρόνο παραμονής 1 h και 3 h και 12 h λειοτρίβηση. Επίσης, ενδιαφέρον παρατηρείται στις τιμές του pH που αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Για παραμονή 1 στη θερμοκρασία πυρόλυσης η μικρότερη

τιμή pH είναι 5,71 και η μεγαλύτερη 11,89. Για παραμονή 3 h η μικρότερη τιμή pH είναι 7,77 και η μεγαλύτερη 11,53.

Οι χημικές αναλύσεις υποδεικνύουν ότι στο νανο-βιοεξανθράκωμα από απόβλητα ελαιουργείου οι ενώσεις με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες είναι CaO (7,39%), K_2O (5,61%) και SiO_2 (3,98%) και ακολουθούν σε μικρότερες περιεκτικότητες το Na_2O (2,66%) και Al_2O_3 (1,74%). Η παρουσία αυτών των συστατικών αποτελεί ένδειξη πως το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό και για την ανάπτυξη καλλιεργειών. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε θείο βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα έως και μηδαμινές.

Έτσι, συμπεραίνεται πως τα δείγματα νανο-βιοεξανθράκωματος από απόβλητα ελαιουργίας είναι προϊόντα φιλικά ως προς το περιβάλλον και τα εδάφη.

Abstract

In the present diploma thesis, the effects of various parameters i.e. pyrolysis conditions (temperature, residence time), milling mode (dry, wet milling) for the production of micro/nano-biochar from olive mill wastes has been investigated. The raw material was subjected to slow pyrolysis in a temperature range from 300 °C to 600 °C for two different residence times of 1 hour and 3 hours respectively. Subsequently, dry and wet milling occurred for 30 minutes, 1, 2, 4, and 12 hours. After 1-hour residence time at temperature of 300°C, the initial particle size is 73.64 µm and the final 12.81 µm. At 400 °C, the initial size is 90.01µm and the final 2.35 µm. At 500°C the initial size is 27.40 µm and the final size 3.07µm, while at 600°Cthe initial size is 30.54 µm and the final size 1.93 µm. After 3-hour retention time at 300 °C, the initial particle size is 82.08 µm and the final size 3.64 µm. At 400°C the initial size is 26.92 µm and the final size is 3.17µm. At 500°C the initial size is 30.89 µm and the final 2.07 µm, while at 600°C the initial size is 11.71 µm and the final size is 1.83 µm.

Chemical analyses indicate that the main phases present in the nano-biochar derived from olive mill wastes are CaO (7.39 %), K₂O (5.61 %), and SiO₂ (3.98 %), followed by Na₂O (2.66 %) and Al₂O₃ (1.74 %). The presence of these compounds indicates the use of this material as soil amendment and for the cultivation of various crops. Additionally, it was found that the Sulphur content is at very low levels. Thus, it is deduced that nano-biochar produced from waste olive pomace is environmentally friendly product suitable as soil amendment.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract.....	5
Κατάλογος Πινάκων.....	7
Κατάλογος Εικόνων	8
Κατάλογος Διαγραμμάτων	8
Εισαγωγή.....	10
Κεφάλαιο 1 – Θεωρητικό υπόβαθρο	11
1.1 Βιοεξανθράκωμα (Biochar).....	11
1.1.1 Ορισμός και ιδιότητες	11
1.1.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	11
1.1.3 Πορώδης δομή.....	11
1.1.4 Ειδική επιφάνεια.....	12
1.1.5 Πτητική ύλη.....	13
1.1.6 Περιεκτικότητα σε άνθρακα και τεφρά.....	13
1.1.7 pH.....	14
1.1.8 Αγωγιμότητα (EC).....	15
1.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος	15
1.2.1 Προσροφητικό υλικό	16
1.2.2 Τροποποίηση και βελτίωση εδαφών	17
1.2.3 Παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας	18
1.2.4 Λιπάσματα.....	18
1.3 Νανο-βιοεξανθράκωμα (Nanobiochar)	20
1.3.1 Ορισμός και ιδιότητες	20
1.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	20
1.3.3 Εφαρμογές νανο-βιοεξανθρακώματος.....	23
1.3.4 Τροποποίηση και Βελτίωση εδαφών.....	23
1.3.5 Ως Προσροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων και ανόργανων ρύπων.....	24
1.3.6 Λιπάσματα.....	24
Κεφάλαιο 2 - Πειραματικό μέρος.....	26
2.1 Προετοιμασία παρασκευής αποβλήτων ελαιουργείου	26
2.1.1 Πυρόλυση.....	26
2.1.2 Λειτουργίες αποβλήτων ελαιουργείου.....	28
2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	31
2.2.1 Προσδιορισμός Κοκκομετρίας.....	31

2.2.2 Προσδιορισμός pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) του μικρο-βιοεξανθρακώματος	31
2.2.3 Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση (XRF και XRD)	32
2.2.4 Προσεγγιστική ανάλυση.....	33
2.2.5 Στοιχειακή ανάλυση (CHNS).....	33
2.2.6 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG)	34
2.2.7 Μέθοδος FTIR.....	34
3.1 Προσδιορισμός Ιδιοτήτων	36
3.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση.....	36
3.1.3 Ανάλυση FTIR	38
3.1.4 Προσδιορισμός Κοκκομετρικής Ανάλυσης.....	42
3.1.5 Προσδιορισμός pH και αγωγιμότητας EC του μικρο-βιοεξανθρακώματος....	44
3.1.6 Χημική Σύσταση -XRF	48
3.1.7 Ορυκτολογική Ανάλυση -XRD	49
3.1.8 Θερμοβαρυτική Ανάλυση – TG	55
3.1.9 Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε κοκκομετρία / pH /αγωγιμότητα (EC).....	56
Συμπεράσματα και Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	62
Βιβλιογραφία.....	64

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικά – εφαρμογές διάφορων ειδών βιοεξανθρακωμάτων.....	19
Πίνακας 1.2 Συγκρίσεις των ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος με το νανο-βιοεξανθράκωμα	22
Πίνακας 3.1 Προσεγγιστική ανάλυση βιοεξανθρακώματος(% επί ξηρού).....	35
Πίνακας 3.2 Στοιχειακή ανάλυση νανο-βιοεξανθρακωμάτων αποβλήτων ελαιουργείου.....	36
Πίνακας 3.3 Κοκκομετρική ανάλυση δειγμάτων με βάση των χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής πυρόλυσης 1ωρα).....	41
Πίνακας 3.4 Κοκκομετρική ανάλυση δειγμάτων με βάση των χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής πυρόλυσης 3ώρες).....	42
Πίνακας 3.5 Τιμές pH, EC δειγμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής πυρόλυσης 1ωρα).....	43
Πίνακας 3.6 Τιμές pH, EC δειγμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής πυρόλυσης 3ώρες).....	45
Πίνακας 3.7 Χημική σύσταση δείγματος από απόβλητα ελαιουργείου με χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 ώρα στους 400 °C.....	47

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 Μέθοδοι παραγωγής νανο-βιοεξανθρακώματος και οι ιδιότητες του **Σφάλμα!** Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.

Εικόνα 2.1 Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών 27

Εικόνα 2.2 Βιοεξανθράκωμα μετά την πυρόλυσης.....27

Εικόνα 2.3 Βιοεξανθράκωμα μετά την πυρόλυση στους 500 °C με χρόνο παραμονής 1 h.....27

Εικόνα 2.4 Βιοεξανθράκωμα μετά την πυρόλυση στους 500°C, χρόνος παραμονής 3 h.....27

Εικόνα 2.5 Bico Pulverizer μηχανήμα ξηρής λειοτίβησης.....28

Εικόνα 2.6 Σκόνη βιοεξανθρακώματος μετά την ξηρή λειοτρίβηση.....28

Εικόνα 2.7 Πλανητικός μύλος υγρής λειοτρίβησης.....29

Εικόνα 2.8 Λουτρό υπερήχων.....29

Εικόνα 2.9 Μικρο-βιοεξανθράκωμα μετά από ξήρανση.....30

Εικόνα 2.10 Κοκκομετρικός αναλυτής τύπου Malvern Mastersizer S.....31

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 300°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης για χρόνο πυρόλυσης 1 h.....38

Διάγραμμα 2: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 300°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης με χρόνο πυρόλυσης 3 h.....39

Διάγραμμα 3: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 400°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης με χρόνο πυρόλυσης 1 h.....40

Διάγραμμα 4: Φάσμα FTIR, δείγματος βιοεξανθρακώματος στους 400°C και μικρο-βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης με χρόνο πυρόλυσης 3 h.....41

Διάγραμμα 5α,β : Ακτινοδιαγράμματα – XRD βιοεξανθρακωμάτων αποβλήτων ελαιουργείου, μετά την πυρόλυση στους 300°C (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση 1 και 12 h. (K : κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$)_n, X: χαλαζίας (Si_2O_2) και A: ασβεστίτης ($CaCO_3$)).....49

Διάγραμμα. 6α,β : Ακτινοδιαγράμματα – XRD απόβλητα ελαιουργείου, μετά την πυρόλυση 400°C. (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση για 1 και 12 h (A: ασβεστίτης ($CaCO_3$), X : χαλαζίας (Si_2O_2) K : κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$)_n, M: μοσχοβίτης ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$) και E: Ενστατίτης ($Mg_2Si_2O_6$)).....51

Διάγραμμα 7α,β : Ακτινοδιαγράμματα – XRD απόβλητα ελαιουργείου, μετά την πυρόλυση 500°C. (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση για 1 και 12 h (A: ασβεστίτης ($CaCO_3$), X : χαλαζίας (Si_2O_2) και M: μοσχοβίτης ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$).....52

Διάγραμμα 8α,β : Ακτινοδιαγράμματα– XRD απόβλητα ελαιουργείου, πυρόλυση 600°C (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση για 1 και 12 h (A: ασβεστίτης (CaCO_3), X : χαλαζίας (Si_2O_2), M: μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) και E: Ενστατίτης ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)).....53

Διάγραμμα 9 : Ακτινοδιαγράμματα – XRD απόβλητα ελαιουργείου, για χρόνο παραμονής 1h και διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης . (A: ασβεστίτης (CaCO_3), X : χαλαζίας (Si_2O_2) K : κυτταρίνη ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, και E: Ενστατίτης ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)).....54

Διάγραμμα 10: Ακτινοδιαγράμματα XRD απόβλητα ελαιουργείου για χρόνο παραμονής 3 h και διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (A: ασβεστίτης (CaCO_3), X : χαλαζίας (Si_2O_2) K : κυτταρίνη ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, M: μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) και E: Ενστατίτης ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)).....55

Διάγραμμα 11: Θερμοβαρυντική ανάλυση (TG) δείγματος νανο-βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργίας για χρόνο πυρόλυσης 1 h και θερμοκρασίες 300°C,400°C και 600°C.....56

Διάγραμμα 12: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την κοκκομετρία του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 1 h).....57

Διάγραμμα 13: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την κοκκομετρία του δείγματος(Χρόνος πυρόλυσης 3 h).....58

Διάγραμμα 14: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με το pH του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 1 h).....59

Διάγραμμα 15: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με το pH του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 3 h).....60

Διάγραμμα 16: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την αγωγιμότητα(EC) (Χρόνος πυρόλυσης 1 h).....61

Διάγραμμα 17: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την αγωγιμότητα(EC)(Χρόνος πυρόλυσης 3 h).....62

Εισαγωγή

Στις μέρες μας υπάρχει προβληματισμός σε παγκόσμιο επίπεδο για το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, τη ρύπανση των εδαφών, αλλά και ενδιαφέρον για την εύρεση εναλλακτικών τρόπων ενέργειας. Γίνονται πολυάριθμες προσπάθειες για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας φιλικές ως προς το περιβάλλον. Ειδικότερα, τα τελευταία χρόνια η βιομάζα θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους ανανεώσιμους πόρους, γιατί είναι αρκετά οικονομική σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο ορυκτό πόρο και εύκολα διαθέσιμη. Η βιομάζα γίνεται αντικείμενο επεξεργασίας με κατάλληλες θερμικές διαδικασίες (πυρόλυση) παράγοντας στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα που ονομάζεται βιοεξανθράκωμα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του συμβάλλουν στην βελτίωση της ποιότητας των εδαφών. Ακόμα, η αυξημένη προσροφητική του ικανότητα δεσμεύει ρύπους και αέρια του θερμοκηπίου, αποθηκεύει τον άνθρακα και εμπλουτίζει με θρεπτικά συστατικά τα εδάφη.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση συνθηκών παραγωγής μικρο/νανο βιοεξανθρακωμάτων από απόβλητα ελαιουργείου. Αυτό πραγματοποιείται με την μελέτη διαφορετικών συνθηκών πυρόλυσης (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) καθώς και διαφορετικών χρόνων λειοτρίβησης. Η προτεινόμενη χρήση του συγκεκριμένου βιοεξανθρακώματος είναι ως εδαφοβελτιωτικού υλικού και παράγοντα για την ανάπτυξη καλλιεργειών.

Κεφάλαιο 1 – Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

1.1.1 Ορισμός και ιδιότητες

Ως βιοεξανθράκωμα ορίζεται το στερεό υπόλειμμα, πλούσιο σε άνθρακα, που δημιουργείται μετά από την θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας. Προκύπτει μετά από πυρόλυση που πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες συνθήκες, με πλήρη ή μερική απουσία οξυγόνου. Η σύστασή του είναι ανομοιογενής [1]. Το συγκεκριμένο στερεό υπόλειμμα αποτελείται από τέφρα, υγρασία και οργανικό άνθρακα σε υψηλή περιεκτικότητα, σχηματίζοντας αρωματικές ενώσεις. Επίσης, περιέχει ποσότητες και άλλων χημικών στοιχείων, όπως Na, K, Pb, Fe, Mg, Ca κ.ά. Κύρια χαρακτηριστικά του είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η πορώδης δομή, η μικρή πυκνότητα και προσροφητικότητα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το βιοεξανθράκωμα παίζει σημαντικό ρόλο στην διατήρηση του άνθρακα για μεγάλο χρονικό διάστημα στα εδάφη και στη μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η παρασκευή και χρήση των βιοεξανθρακωμάτων αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο ανακύκλωσης των αγροτικών αποβλήτων. Επιπλέον, είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα λόγω των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών τους. Η απόδοση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από το είδος της πρώτης ύλης και από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Ακόμα το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, για τη παραγωγή ενεργού άνθρακα, στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, στην διαχείριση αποβλήτων, αλλά και στην παραγωγή ενέργειας.

1.1.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος εξαρτώνται από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες της διεργασίας. Επομένως, η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών για την παραγωγή του εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης και τις προσδοκώμενες τελικές ιδιότητες του προϊόντος. Οι διεργασίες παραγωγής περιλαμβάνουν διαφορετικούς τύπους πυρόλυσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

1.1.3 Πορώδης δομή

Η πορώδης δομή του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από την πηγή προέλευσης της βιομάζας καθώς και από τις συνθήκες της πυρόλυσης. Κατά τη διαδικασία της

πυρόλυσης απελευθερώνονται πτητικές ουσίες αφήνοντας περισσότερους πόρους στο στερεό βιοεξανθράκωμα.

Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τα βιοεξανθράκωματα χωρίζονται σε μικροπορώδη (<2nm), μεσοπορώδη (2-50nm) και μακροπορώδη (>50nm) [2]. Το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος επηρεάζει σημαντικά τις εδαφικές παραμέτρους, την κατακράτηση νερού και θρεπτικών συστατικών, ενώ συνδέεται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού. Για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του εξανθρακώματος η κύρια μέθοδος είναι η αέρια απορρόφηση καθώς και η απορρόφηση με N_2 . Στις υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνεται ο αριθμός και ο όγκος των πόρων λόγω της απελευθέρωσης πτητικών συστατικών.

1.1.4 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από την θερμοκρασία της πυρόλυσης. Έχει διαπιστωθεί ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα αλλαγές τόσο στην ειδική επιφάνεια όσο και στο πορώδες του βιοεξανθρακώματος [3]. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης και στο σχηματισμό μικροπόρων, λόγω της απώλειας νερού. Επιπλέον, ο τύπος και η συγκέντρωση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων παίζουν σημαντικό ρόλο στην ικανότητα προσρόφησης και στο μηχανισμό απομάκρυνσης των προσροφημένων ουσιών. Η υδροφοβικότητα-υδροφιλικότητα της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος δεν είναι ο κύριος παράγοντας που καθορίζει την διαδικασία απορρόφησης των αρωματικών ενώσεων. Η επιφάνεια του αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς με την αύξηση της οι ουσίες που μπλοκάρουν τους πόρους του απομακρύνονται ή διασπώνται με αποτέλεσμα να αυξάνεται εξωτερικά η επιφάνεια τους [4]. Η πυρόλυση λοιπόν μπορεί να αυξήσει την επιφάνεια και τον όγκο των πόρων μέσω της αποικοδόμησης των οργανικών υλικών κυτταρίνης και λιγνίνης και του σχηματισμού νέων ενώσεων πλούσιων σε άνθρακα[5,6].

1.1.5 Πτητική ύλη

Η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει τη δομή του βιοεξανθρακώματος λόγω της απελευθέρωσης πτητικών ουσιών, του σχηματισμού και της εξάτμισης των ενδιάμεσων τήξεων[7].Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία υπάρχει μείωση στην περιεκτικότητα της πτητικής ύλης [8],[9]. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει στην αφυδάτωση των ομάδων OH και στη θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης και της λιγνίνης[10]. Από την άλλη πλευρά, το βιοεξανθράκωμα χαμηλών θερμοκρασιών περιέχουν εύθραυστες ενώσεις υδροξυλίου, καρβονυλίου, καρβοξυλίου, ενώ αυτά με υψηλές θερμοκρασίες περιέχουν, κυρίως αιθέρες [11].Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κυτταρίνη διασπάται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ενώ συμβαίνουν και άλλες αλλαγές στις οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Οι ολιγοσακχαρίτες εμφανίζονται κατά το πρώτο στάδιο της διαδικασίας πυρόλυσης (θερμοκρασίες έως 250°C). Οι φαινόλες και τα φουράνια εμφανίζονται στα βιοεξανθράκωμα με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 290°C. Σε θερμοκρασίες άνω των 290°C, τα βιοεξανθράκωμα περιέχουν κυρίως αλκυλοφουράνια, αρωματικά βενζονοειδή και συμπυκνωμένα αρωματικά. Η περιεκτικότητα ενός βιοεξανθρακώματος σε πτητικές ουσίες επηρεάζει αφενός την ικανότητα απορρόφησης, αφού τα πτητικά συστατικά γεμίζουν τους μικροπόρους, κυριαρχώντας στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, και απελευθερώνονται από τους πόρους σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης δημιουργώντας κενά και περισσότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης [14]. Αφετέρου επηρεάζει και τη σταθερότητα του υλικού [12], τη διαθεσιμότητά του σε άζωτο [13] και την. επίδρασή του στην ανάπτυξη των φυτών είτε αναστέλλοντας την ανάπτυξη των ριζών λόγω της φαινόλης είτε χρησιμεύοντας ως ασταθής άνθρακας στη μικροβιακή αποσύνθεση λόγω των ολιγοσακχαριτών, οι οποίοι παράγονται κατά τα δύο πρώτα στάδια

1.1.6 Περιεκτικότητα σε άνθρακα και τέφρα

Ένα άλλο χαρακτηριστικό που έχει το βιοεξανθράκωμα είναι οι ποσότητες άνθρακα και τέφρας που εξαρτώνται από την θερμοκρασία και τις συνθήκες πυρόλυσης. Η περιεκτικότητα τους αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα υποδηλώνει ότι τα βιοεξανθράκωμα πιθανώς να περιέχουν ακόμα ποσότητες αρχικών οργανικών φυτικών υπολειμμάτων, όπως η

κυτταρίνη[15]. Στη ίδια μελέτη συμπεραίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα 5,7-18,7% αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα.

Αυτή η αύξηση οφείλεται στις αυξανόμενες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων καύσης ορυκτών. Σύμφωνα με τους Zama Eric F.et al.[16] η αύξηση των Mg, Ca, K και P στο βιοεξανθράκωμα που πυρολύεται σε υψηλή θερμοκρασία οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα σε τέφρα (από 4,0% σε 33,1%). Η τέφρα είναι ένα ορυκτό υλικό που παραμένει στο βιοεξανθράκωμα και μετά την ενανθράκωση. Ακόμη η αύξηση της περιεκτικότητάς της προέκυψε από την συγκέντρωση της ανόργανων συστατικών και των υπολειμμάτων της καύσης [17,18, 19]. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα (από 62,2% σε 92,4%) με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οφείλεται σε υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού [20], με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια πιο συμπυκνωμένη δομή άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα. Για παράδειγμα η περιεκτικότητα σε άνθρακα του βιοεξανθρακώματος στο πυρήνα του πορτοκαλιού αυξήθηκε (από 56,8% σε 68,1%) με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης[21]. Από την άλλη πλευρά οι Cantrell Keri B.et al. [22] παρατήρησε ότι η περιεκτικότητα σε άνθρακα του βιοεξανθρακώματος απορριμμάτων πουλερικών μειώθηκε (από 27,0% σε 35,5%) με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο σχηματισμός αρωματικών δομών, τόσο πιο ανθεκτικό είναι το βιοεξανθράκωμα στη μικροβιακή αποικοδόμηση [23].

1.1.7 pH

Οι τιμές του pH του βιοεξανθρακώματος σχετίζονται θετικά με το σχηματισμό ανθρακικών αλάτων και σε περιεκτικότητα ανόργανων αλκαλίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε ολικά βασικά κατιόντα και ανθρακικά άλατα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH που κυμαίνεται από 6,5 σε 10,8 [24]. Οι υψηλές τιμές pH με την αύξηση της θερμοκρασίας συσχετίστηκε με αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα και των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Η εξαφάνιση των όξινων λειτουργικών ομάδων (-COOH) και η εμφάνιση βασικών λειτουργικών ομάδων είναι παράγοντες που επηρεάζουν τις τιμές του pH [25]. Ωστόσο, η αύξηση του pH οφείλεται κυρίως στον διαχωρισμό των αλάτων αλκαλιμετάλλων από οργανικά υλικά λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας πυρόλυσης [26],[27]. Πάνω από τους 300 °C, τα άλατα αλκαλιμετάλλων αρχίζουν να διαχωρίζονται από την οργανική μήτρα, αυξάνοντας το pH του προϊόντος. Αντίθετα, η

κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη αποσυντίθενται περίπου στους 200–300 °C, παράγοντας οργανικά οξέα και φαινόλες που μειώνουν το pH του προϊόντος [28].

Όταν όλα τα άλατα αλκαλιμετάλλων απελευθερώνονται από την πυρολυτική δομή, το pH γίνεται σταθερό γύρω στους 600°C [29].

1.1.8 Αγωγιμότητα (EC)

Έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της αγωγιμότητας (EC) του βιοεξανθρακώματος οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και συνδέεται με την απώλεια των πτητικών συστατικών της βιομάζας.

Ανακεφαλαιώνοντας, παρατηρήθηκε ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος μεταβάλλονται με την θερμοκρασία της πυρόλυσης και το είδος της πρώτης ύλης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η πτητική ύλη μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ενώ η τιμή του pH, η ειδική επιφάνεια, η περιεκτικότητα σε τέφρα και άνθρακας και ο όγκος των πόρων αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η αυξημένη θερμοκρασία μειώνει επίσης τον αριθμό των όξινων λειτουργικών ομάδων, ιδιαίτερα των καρβοξυλικών λειτουργικών ομάδων, και οδηγεί στην εμφάνιση βασικών λειτουργικών ομάδων. Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε υψηλή θερμοκρασία (600–700°C) επέδειξε ισχυρή αρωματικότητα και καλά οργανωμένο στρώμα άνθρακα, το οποίο μπορεί να οφείλεται στον βαθμό αποσύνθεσης της οργανικής ύλης και στο σχηματισμό μικροπόρων.

1.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετές εφαρμογές, από την παραγωγή θερμότητας, ενέργειας έως και στην βελτίωση των εδαφών με την μορφή λιπασμάτων. (Πίνακας 1.1)

Ενδιαφέρον είναι ότι αρχικά θεωρήθηκε ως εργαλείο για τη δέσμευση άνθρακα στο έδαφος, σύντομα εστιάστηκε στις δυνατότητες που έχει πάνω στον τομέα γεωργικής και περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Αν και παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση άνθρακα, το βιοεξανθράκωμα έχει επιδείξει θετικά αποτελέσματα στην τροποποίηση και αποκατάσταση των εδαφών, στην επεξεργασία νερού των αποβλήτων και στις καταλυτικές εφαρμογές, λόγω της υψηλής ποιότητας του, αφού έχει την δυνατότητα να απορροφά υψηλές περιεκτικότητες σε θρεπτικά συστατικά και στην ικανότητα ανταλλαγής ιόντων.

Εκτός από την ενίσχυση της δέσμευσης οργανικού άνθρακα στο έδαφος και την μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) , το βιοεξανθράκωμα βελτιώνει την παραγωγικότητα του εδάφους και περιορίζει τις μολύνσεις. Επιπλέον, είναι ένα εξαιρετικά ετερογενές υλικό και οι ιδιότητές του ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό ανάλογα τόσο με τη φύση της πρώτης ύλης του όσο και με τις συνθήκες παραγωγής. Σε αυτές τις μελέτες επισημαίνεται ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του, ενισχύουν τη γονιμότητα του εδάφους με πολλαπλούς τρόπους. Το βιοεξανθράκωμα περιέχει σημαντική ποσότητα μικρο-μακρο θρεπτικών συστατικών όπως K, Ca, P, Mg, Zn και Fe, τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών. Λόγω της πορώδους δομής του και της σχετικά υψηλής ειδικής επιφάνειας τους, η προσθήκη στο έδαφος διεγείρει τη μικροβιακή δραστηριότητα. Ακόμη οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του καταφέρνουν να μειώσουν την έκλυση των θρεπτικών συστατικών.

1.2.1 Προσροφητικό υλικό

Αν και ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να έχει κατάλληλη δομή έτσι, ώστε να είναι κατάλληλο στην προσρόφηση ουσιών. Υπάρχει περίπτωση κάποιες φορές να γίνονται τροποποιήσεις κατά την διαδικασία της πυρόλυσης έτσι ώστε το βιοεξανθράκωμα να έχει περισσότερες προσροφητικές ικανότητες. Έχει την δυνατότητα να απορροφά ποσότητες νερού, αέρια όπως το CO₂ και H₂, αλλά και διάφορες ουσίες που είναι πηγή μολύνσεων για τα εδάφη. Ακόμα το βιοεξανθράκωμα καταφέρνει να δεσμεύει και να απορροφά καλύτερα τα φυτοφάρμακα λόγω της πορώδους του ικανότητας. Συγχρόνως, μπορεί να μειώσει την συγκέντρωσή τους περιορίζοντας τις μολυσματικές επιδράσεις στα εδάφη και τα φυτά.

Ο σκοπός της προσρόφησης είναι η μείωση του κινδύνου της ρύπανσης του περιβάλλοντος, που είναι άμεσα ευεργετική για την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από στερεό προσροφητικό είναι μια διαδικασία που έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική. Είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους για την αφαίρεση ιόντων βαρέων μετάλλων που δεν είναι εφικτό να αφαιρεθούν με άλλο τρόπο.

1.2.2 Τροποποίηση και βελτίωση εδαφών

Η τροποποίηση των εδαφών με την χρήση βιοεξανθρακώματος βελτιώνει τις φυσικές τους ιδιότητες αυξάνοντας παράλληλα το πορώδες τους, και μειώνοντας την πυκνότητα, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η συνολική δομή τους. Αρχικά, η συσσωμάτωση συμβάλλει στην σύνδεση του αρωματικού άνθρακα του βιοεξανθρακώματος με την οργανική ύλη, έτσι ώστε να ενισχύσει την υδροφοβικότητα των εδαφών, αυξάνοντας την αντοχή τους σε οποιαδήποτε φυσική διαταραχή, όπως ο κύκλος διαβροχής-ξηράνσεως [3030],[31]. Ωστόσο, η αυξημένη συγκράτηση νερού καθίσταται επίσης δυνατή χάρη στο μεγάλο αριθμό των πόρων, τη μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, τις υδρόφιλες επιφάνειες, τη βελτιωμένη συσσωμάτωση και δομή του εδάφους. Η υψηλή περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα το καθιστά κατάλληλο εδαφοβελτιωτικό αυξάνοντας την οργανική περιεκτικότητα, η οποία ενισχύει την ικανότητα συγκράτησης νερού και θρεπτικών στοιχείων.

Επομένως, το βιοεξανθράκωμα τροποποιεί και βελτιώνει όλες τις βασικές μεταβλητές για την συγκράτηση νερού [32]. Θεωρείται επίσης πηγή θρεπτικών συστατικών, όπως Mg, Ca, Si και P, παρέχοντας θρεπτικά συστατικά στο έδαφος [33]. Επιπροσθέτως, με την προσθήκη του στα εδάφη ενισχύεται η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απώλεια αζώτου μέσω της έκλυσης θρεπτικών στοιχείων, όπως NH_4^+ και K^+ [34].

Μια άλλη εξίσου σημαντική παράμετρος είναι το pH, το οποίο συμβάλλει στην γονιμότητα των εδαφών. Καταφέρνει να τροποποιήσει την βιοχημική συμπεριφορά τους με αποτέλεσμα την συγκράτηση θρεπτικών συστατικών και την ανάπτυξη των φυτών. Τέτοιες διαδικασίες εφαρμόζονται κυρίως σε όξινα υποβαθμισμένα εδάφη, εξαιτίας του αλκαλικού pH του βιοεξανθρακώματος [35]. Επίσης εκτός από τη συγκράτηση θρεπτικών συστατικών και τη βελτίωση των καλλιεργειών, το βιοεξανθράκωμα προστίθεται στα εδάφη για να βελτιώσει την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, η οποία καθίσταται εφικτή λόγω της παρουσίας φωσφορικών και ανθρακικών αλάτων, ιχνοστοιχείων και αυξημένων ποσοτήτων τέφρας.

Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος δεν έχει το ρόλο μόνο της βελτίωσης των εδαφών, αλλά έχει και την δυνατότητα να μειώσει σε ένα μεγάλο βαθμό τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, όπως έχει προαναφερθεί παραπάνω, συμπεριλαμβανομένων των N_2O , CH_4 και CO_2 . Έτσι, μετατρέπει το N_2O στο έδαφος

σε N_2 , ταυτοχρόνως αυξάνεται η περιεκτικότητα σε O_2 αναστέλλοντας την παραγωγή μεθανογόνων ουσιών, οδηγώντας σε μείωση της εκπομπής CH_4 στο περιβάλλον.

1.2.3 Παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας

Κατά την θερμική επεξεργασία της βιομάζας παράγεται βιοεξανθράκωμα ή βιοέλαιο που είναι δυνατό να παράγουν ικανοποιητικές ποσότητες βιοενέργειας σε διαφορετικές ποσότητες ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, την θερμοκρασία πυρόλυσης και τις τεχνικές επεξεργασίας [36]. Οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το πορώδες και η ειδική επιφάνεια συμβάλουν στην παραγωγή, μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας. Ειδικότερα, η πορώδη δομή και η αυξημένη ικανότητα απορρόφησης του βιοεξανθρακώματος μπορεί να επιτύχει σε μεγάλο βαθμό τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, αξιοποιώντας και μετατρέποντας το σε καύσιμο [37]. Επομένως τα ορυκτά καύσιμα θα μπορούσαν να αντικατασταθούν με πηγές βιοενέργειας.

1.2.4 Λιπάσματα

Η χρήση του βιοεξανθρακώματος ως λίπασμα συμβάλει στην βελτίωση του εδαφικού περιβάλλοντος, στην αντιμετώπιση των μικροβίων, προάγοντας έτσι την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Λόγω των ανόργανων θρεπτικών συστατικών που του αποτελούν όπως: (P, Ca, K, Mg, N) καταφέρνει επιτυχώς να παρέχει θρεπτικά συστατικά στις καλλιέργειες και στα φυτά, με επακόλουθο την σωστή ανάπτυξή τους. Αξίζει να σημειωθεί ακόμη ότι με την εδαφοβελτιωτική του ικανότητα εφαρμόζεται ως λίπασμα άνθρακα, χρησιμοποιώντας το ως υποκατάστατο της τύρφης στις γλάστρες, ως αντισταθμιστικό ιχνοστοιχείων και φυτοπροστατευτικών προϊόντων [38]. Ακόμη, αν συνδυαστεί με αζωτούχα λιπάσματα δρα αποτελεσματικά στην γονιμότητα των εδαφών και στην εδαφική αναπνοή, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές CO_2 και αερίων του θερμοκηπίου [39]. Επίσης, καταφέρνει να περιορίσει την προσθήκη χημικών λιπασμάτων στα εδάφη, κυρίως των αζωτούχων, αφού έχει την δυνατότητα να μειώσει την έκλυση αζώτου από τα υπόγεια ύδατα. Διαφέρει από τα χημικά λιπάσματα, που τις περισσότερες φορές αντί να εμπλουτίζουν τα εδάφη και τις καλλιέργειες τις ρυπαίνουν, προκαλώντας μελλοντικά αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία των ανθρώπων.

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικά – εφαρμογές διάφορων ειδών βιοεξανθρακωμάτων

Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Ειδική επιφάνεια (m ² g ⁻¹)	Εφαρμογές	Αναφορά
Άχυρο ρυζιού	200	99,04	Απορρόφηση χρωμίου στο νερό	[40]
Άχυρο ρυζιού	300	28,1317	Απομάκρυνση τετακυκλίνης από το νερό	[41]
Άχυρο ρυζιού	350	13,7	Απορρόφηση χρωμίου στο νερό	[42]
Άχυρο ρυζιού	600	133 ± 0,022	Απομάκρυνση αρσενικού από το νερό	[43]
Άχυρο ρυζιού	500-900	58,69-520,71	Απομάκρυνση CO ₂ ⁺ , Ni ₂ ⁺ από το νερό	[44]
Φλοιός φιστικιού	220	3,9	Απορρόφηση χρωμίου στο νερό	[45]
Υπολείμματα καλαμποκιού	600	302,6 ± 9,1	Βελτίωση της παραγωγής μεθανίου από ιλύ	[46]
Υπολείμματα καλαμποκιού	400	186,70	Δέσμευση υδράργυρου από το έδαφος	[47]
Ζαχαροκάλαμο	600	6,93	Μείωση Pb σε όξυνα εδάφη	[48]
Απόβλητα χοιροστασίου	550	16,27	Απομάκρυνση οργανικής ύλης από τα λύματα χοιροστασίου	[4949]
Απόβλητα μήλου	180-230	30-40	Καταλυτική διάσπαση δεσμών υδρογόνου βορίου	[50]
Φύλλα τσαγιού	500	81,78	Απομάκρυνση του HgO από αέριο σύνθεσης άνθρακα	[51]
Κέλυφος καρυδιών	500	2	Προσρόφηση χρωστικών ουσιών	[52]
Χρησιμοποιημένος καφές	850	492	Αποθήκευση ενέργειας	[53]
Κοπριά αγελάδας	350-700	2,45-97,29	Απομάκρυνση χρωστικών ουσιών	[54]

1.3 Νανο-βιοεξανθράκωμα (Nanobiochar)

1.3.1 Ορισμός και ιδιότητες

Το νανο-βιοεξανθράκωμα είναι τύπος βιοεξανθρακώματος που έχει υποστεί μηχανικές τροποποιήσεις, δηλαδή μια σειρά διάφορων διεργασιών λειοτρήβησης έτσι ώστε να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων σε κλίμακα του νανομήκους για την παραγωγή νανο-βιοεξανθρακώματος. Το συγκεκριμένο προϊόν είναι ιδιαίτερα ελκυστικό εξαιτίας των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων.

Το νανο-βιοεξανθράκωμα χαρακτηρίζεται για το υψηλό πορώδες του και την μεγάλη ειδική επιφάνεια. Επιπλέον έχει αυξημένη προσροφητική ικανότητα, ενισχύοντας έτσι τη συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών και παράλληλα καταφέρνει να ανιχνεύσει ρύπους συμβάλλοντας στην αποφυγή μολύνσεων των εδαφών.

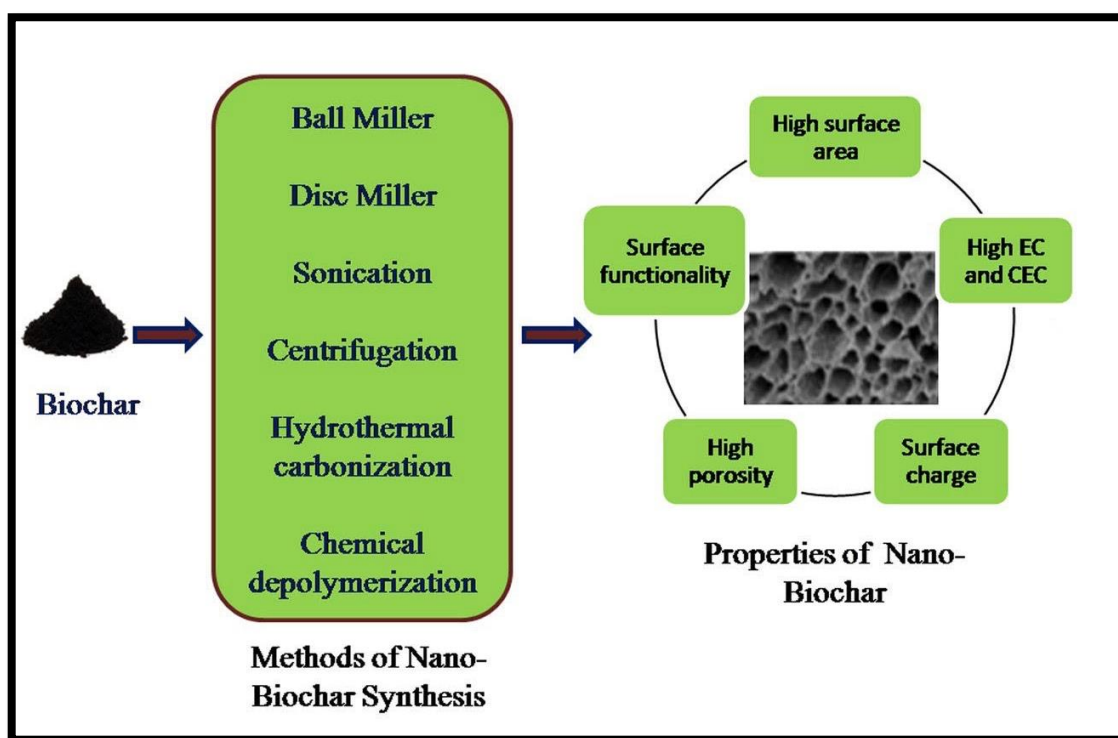
1.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το νανο-βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα, κατέχει μια πιο σταθερή δομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων του βιοεξανθρακώματος είναι μια ουσιαστική μέθοδος που καταφέρνει να βελτιώσει το πορώδες του, την ειδική του επιφάνεια, την κινητικότητα, καθώς και αναβαθμίσει ένα βιοεξανθράκωμα σε προϊόν υψηλής ποιότητας νανο-υλικό. Το μέγεθος των σωματιδίων του νανο-βιοεξανθρακώματος διαφέρει λόγω της διαφοράς των πρώτων υλών και των μεθόδων παρασκευής. Γενικότερα, ανάλογα με την πρώτη ύλη που προέρχεται το κάθε βιοεξανθράκωμα μειώνεται το μέγεθος των κόκκων του κατά την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης, σε κάποια προϊόντα, δηλαδή έχουμε αισθητή μείωση, ενώ σε κάποια μπορεί να μην είναι εύκολη η μεταβολή του μεγέθους των κόκκων (Εικόνα 1.1). Για παράδειγμα στο προϊόν του αχύρου ρυζιού με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης από 400°C στους 700°C το μέγεθος των κόκκων μειώθηκε αισθητά από 403 σε 234 nm, δηλαδή περίπου υποδιπλασιάστηκε [55].(Πίνακας 1.2)

Επιπλέον, όσον αναφορά την ειδική επιφάνεια του νανο-βιοεξανθρακώματος υπάρχει βαθμιαία αύξηση επειδή κατά την διάρκεια της πυρόλυσης απελευθερώνονται πτητικά αέρια που οδηγούν στην αύξηση του πορώδους και συνεπώς επηρεάζουν και την επιφάνεια του.

Η ειδική επιφάνεια είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για την απορρόφηση των περιβαλλοντικών ρύπων, αλλά και της απομάκρυνσης επιβλαβών ουσιών, όπως H_2S , CO_2 . Στην πλειοψηφία των νανο-βιοεξανθρακωμάτων η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται περίπου στα $5,58\text{--}1736\text{m}^2\text{g}^{-1}$, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων.

Μια εξίσου σημαντική παράμετρος είναι η τιμή του pH του νανο-βιοεξανθρακώματος που χαρακτηρίζεται ως αλκαλική, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων τέφρας και των όξινων λειτουργικών ομάδων που το αποτελούν. Η τιμή του pH επηρεάζεται από την θερμοκρασία της πυρόλυσης, αφού με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ταυτόχρονα και η τιμή του pH.



Εικόνα 1.1: Μέθοδοι παραγωγής νανο-βιοεξανθρακώματος και οι ιδιότητες του [63].

Πίνακας 1.2 Συγκρίσεις των ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος με το νανο-βιοεξανθράκωμα

Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Μέγεθος κόκκων		Ειδική επιφάνεια (m ² g ⁻¹)		Wt (%)		Αναφορά
		Biochar(μm)	Nanobiochar(nm)	Biochar	Nanobiochar	Biochar	Nanobiochar	
Οστεάλευρο αγελάδας	300	1-20	100-2500	2,76	35,5	C/H/O/N/P	C/H/O/N/P	[56]
						45,5/4,36/19,3/4,59/8,84	43,7/4,22/20,9/4,35/9,05	
Οστεάλευρο αγελάδας	600	1-20	100-2500	52,8	313	39,5/1,45/24,3/3,42/10,4	39,1/1,76/24,0/3,46/10,7	[56]
Άχυρο σιταριού	400	1,33-5,26	57,7-233	2,93	47,2	C/H/O/N/Ca	C/H/O/N/Ca	[57]
						65,1/3,66/24,1/1,44/1,21	50,1/2,63/25,1/0,97/1,47	
Άχυρο σιταριού	700	1,33-5,26	57,7-233	199	296	57,8/2,48/22,0/0,87/2,10	48/0,88/ 27,9/0,53/2,13	[57]
Αχύρου ρυζιού	400	50-250	403	141	93,2	C/O/N/Si/Ca	C/O/N/Si/Ca	[55]
						76,9/17,8/2,4/2,9/-	55/32,4/2,4/8,6/1,6	
Αχύρου ρυζιού	700	50-250	234	155	254	79,7/16,3/0,9/3/-	54,8/31,5/1,6/10,8/2,0	[55]
Ξύλο πεύκου	525	-	60,1-212	3,12	47,3	C/H/N/υγρασία	C/H/N/υγρασία	[58]
						-	83.1/ 3.5/<1/2,11/2	
Φλοιός ρυζιού	300	-	190	-	21,7	C/N/O/Si	C/N/O/Si	[59]
						-	71,3/2,43/21,7/-	
Φλοιός ρυζιού	600	-	59	27,1	123	79,6/1,08/12,1/1,83	80,9/1,27/ 14,8/1,34	[60]

1.3.3 Εφαρμογές νανο-βιοεξανθρακώματος

Το νανο-βιοεξανθράκωμα εκτός από τις βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα, ξεχωρίζει για τις υψηλές επιδόσεις σε εφαρμογές κυρίως του γεωργικού τομέα, όπως την τροποποίηση και βελτίωση των εδαφών, την προσροφητική του ικανότητα, άλλα και χρήση του ως λίπασμα. Έχει εξαιρετικά σταθερή δομή, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Το νανο-βιοεξανθράκωμα λόγω της προέλευσης τους και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του επιφέρει θετικά αποτελέσματα στο εδαφικό περιβάλλον, συγκρατώντας σε μεγάλο βαθμό τα θρεπτικά συστατικά και τις ποσότητες νερού.

1.3.4 Τροποποίηση και Βελτίωση εδαφών

Το νανο-βιοεξανθράκωμα είναι ευρέως γνωστό για την χρήση του στην τροποποίηση των εδαφών και στην αποκατάστασή τους. Οι ικανότητες του διαφέρουν με αυτές του απλού βιοεξανθρακώματος. Θεωρούνται πιο αποδοτικές και με αυξημένες δυνατότητες στην επίδραση των εδαφών και την σωστή ανάπτυξη των φυτών. Χρησιμοποιείται, για να δεσμεύσει τους ρύπους στα εδάφη και να συγκρατήσει επικίνδυνες ουσίες, αποτρέποντας έτσι την απορρόφηση τους από τα φυτά. Επιπλέον, σε μια πρόσφατη έρευνα αναφέρεται ότι η προσθήκη νανο-βιοεξανθρακώματος (200-250nm) από σιτάρι είναι δυνατόν να δεσμεύσει και να απορροφήσει φερουλικό οξύ από το έδαφος, περιορίζοντας τις επιδράσεις του και έχοντας ως αποτέλεσμα την καλύτερη ανάπτυξη των φυτών [61]. Επίσης, η παρουσία του νανο-βιοεξανθρακώματος σε ποσότητες 100 mgL⁻¹ και άνω, παίζουν σημαντικό ρόλο στο περιορισμό των αρνητικών επιδράσεων του Cd²⁺ στα δενδρύλλια. Ακόμη, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη του Cd²⁺ στις περιοχές των ριζών του κάθε φυτού, καταφέροντας να αυξήσει τη βιοποικιλότητα των μικροοργανισμών στα εδάφη. Έχει αποδειχθεί λοιπόν ότι το νανο-βιοεξανθράκωμα έχει υψηλότερες επιδόσεις στο περιορισμό της πρόσληψης Cd²⁺ από τα φυτά σε σχέση με το απλό βιοεξανθράκωμα, αφού έχει την δυνατότητα να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες, με αποτέλεσμα να βελτιστοποιηθεί η ανάπτυξη των φυτών.

Μια άλλη εξίσου σημαντική λειτουργία του νανο-βιοεξανθρακώματος για την τροποποίηση των εδαφών είναι η καλύτερη συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών (N, K, P) από αυτή του βιοεξανθρακώματος. Επιπρόσθετα, προσδίδει στα εδάφη

αυξημένη απορροφητική ικανότητα ιδιαίτερα του φωσφόρου (P), που συμβάλλει στην εξυγίανση των εδαφών.

1.3.5 Ως Προσροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων και ανόργανων ρύπων

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές του νανο-βιοεξανθρακώματος είναι η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ρύπων, ανόργανων ή οργανικών. Όπως έχει προαναφερθεί η μείωση του μεγέθους του βιοεξανθρακώματος με τη διαδικασία της λειοτριβήσης δεν συνέβαλε μόνο στην ενίσχυση της ειδικής επιφάνειας, αλλά σε μεγάλο βαθμό αύξησε τόσο τον όγκο των πόρων όσο και τις λειτουργικές ομάδες του που παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση ρύπων. Σύγχρονες μελέτες έχουν δείξει ότι ρυπαντές, όπως Cr, Cd, Pd, Cu, φωσφορικά και νιτρικά έχουν προσροφηθεί με επιτυχία από νανο-βιοεξανθράκωμα, λόγω της ιδιαίτερης πορώδους δομή τους. Ο Ramanayaka ανέφερε ότι ποσότητες Cr και Cd που είχαν ανιχνευτεί περιμετρικά των θερμοηλεκτρικών σταθμών παραγωγής ενέργειας απομακρυνθήκαν αισθητά (922 και 520mg g⁻¹ αντίστοιχα) με την προσθήκη νανο-βιοεξανθρακώματος από γραφίτη [61]. Επίσης, σε μια άλλη ερευνά των Cao Y et al αναφέρθηκε ότι η προσρόφηση Pb από νανο-βιοεξανθράκωμα άχυρου σίτου έφτανε περίπου στα 135mg g⁻¹[62]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ποσότητες Ni και Ag προσροφούνται και αυτά σε υψηλές ποσότητες 1949 και 5987 mg g αντίστοιχα.

1.3.6 Λιπάσματα

Το νανο-βιοεξανθράκωμα είναι ευρέως γνωστό για την συμβολή του στον τομέα της γεωργίας, εξασφαλίζοντας την αντιμετώπιση πολλών προβλημάτων. Η σύνθεση του επιφέρει επιθυμητά αποτελέσματα και προσφέρει περισσότερες δυνατότητες στα εδάφη και τις καλλιέργειες σε σύγκριση με το απλό βιοεξανθράκωμα. Κύριος παράγοντας γι' αυτό είναι η εξαιρετικά μικρή κοκκομετρία του, η υψηλή αναλογία της ειδικής επιφάνειας ως προς τον όγκο του, επιτυγχάνοντας έτσι την υψηλή κινητικότητα στα εδάφη και προσφέροντας θρεπτικά συστατικά σε μεγάλες εκτάσεις. Επίσης, τα οργανικά υλικά που αποτελούν το νανο-βιοεξανθράκωμα συμβάλλουν στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που αφορούν στην χρήση μεταλλικών νανοϋλικών στην γεωργία. Για παράδειγμα, σε καλλιέργειες ρυζιού προστέθηκε νανο-βιοεξανθράκωμα και παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων που δρουν τοξικά στα κύτταρα του, οδηγώντας σε απώλεια της ρευστότητας

και της ελαστικότητας, αλλά και στην καταστροφή τους. Συνεπώς, η εφαρμογή του νανο-βιοεξανθρακώματος συνέβαλλε στην αποφυγή της οξείδωσης και της βλάβης των κυττάρων του φυτού. Δεδομένου ότι το νανο-βιοεξανθράκωμα έχει μικρή κοκκομετρία, υψηλό πορώδες και αρκετές λειτουργικές ομάδες, ιδιότητες που ενισχύουν την δυνατότητα προσρόφησης και μεταφοράς θρεπτικών ουσιών σε όλα τα μέρη του φυτού, ταυτοχρόνως καταφέρει να ακινητοποιεί την μεταφορά βλαβερών ουσιών, περιορίζοντας τις τοξικές επιδράσεις στα φυτά. Επιπλέον, παίζει σημαντικό ρόλο στην αύξηση του ρυθμού της φωτοσύνθεσης, καταφέροντας να ρυθμίσει την δομή και την ορθότερη ανάπτυξη των ριζών του κάθε φυτού. Αξίζει να σημειωθεί ότι το νανο-βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα να βελτιώσει τις ιδιότητες του εδάφους, αυξάνοντας την οργανική του ουσία και φτάνοντας τις τιμές του pH σε βέλτιστη τιμή.

Επομένως, αυτό το φυσικό λίπασμα βελτιώνει την γονιμότητα αυξάνοντας παράλληλα και την παραγωγικότητα των καλλιεργειών και εμπλουτίζοντας τα εδάφη, χωρίς να ρυπαίνει το περιβάλλον και να επιβαρύνει την ανθρώπινη υγεία μελλοντικά, όπως προκαλούν τα χημικά λιπάσματα. Είναι μια εναλλακτική λύση στον τομέα της γεωργίας, με υψηλές αποδόσεις, άφθονη διαθέσιμη πρώτη ύλη και με χαμηλό οικονομικό κόστος.

Κεφάλαιο 2 - Πειραματικό μέρος

2.1 Προετοιμασία επεξεργασίας αποβλήτων ελαιουργείου

2.1.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία που περιγράφει την θερμική διάσπαση της βιομάζας σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου. Τα προϊόντα της διακρίνονται σε αέρια, υγρά-υδατικά και στερεά, όπως τα εξανθράκωματα. Η απόδοση των προϊόντων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη τους και από τις συνθήκες της πυρόλυσης, όπως την θερμοκρασία, τη πίεση και το ρυθμό θέρμανσης. Επίσης, ανάλογα με τον χρόνο παραμονής και τη θερμοκρασία έχουμε και διαφορετικούς τύπους πυρόλυσης που διακρίνονται στην αργή πυρόλυση, στην ενδιάμεση και στην γρήγορη. Οι πρώτες δυο έχουν ως χαρακτηριστικό τους μεγάλο χρόνο παραμονής, συμβάλλοντας στην καλύτερη απόδοση του προϊόντος, σε αντίθεση με την γρήγορη πυρόλυση που δεν επιλέγεται, διότι οδηγεί στην παραγωγή πίσσας. Στην συγκεκριμένη διπλωματική επιλέγεται η αργή πυρόλυση.



Εικόνα 2.1: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών (Nabertherm, Germany).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκε βιοεξανθράκωμα από απόβλητα ελαιουργείου. Πριν την πυρόλυση όλα τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 105 °C για μια ημέρα. Η βιομάζα αποβλήτων ελαιουργείου (Εικόνα 2.2) πυρολύθηκε με χρήση κλιβάνου υψηλών θερμοκρασιών (Εικόνα 2.1) στις θερμοκρασίες 300 °C, 400 °C, 500 °C και 600 °C με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 3°C/min. Επιλέχθηκε αργός τύπος πυρόλυσης, ώστε να αυξηθεί η απόδοση του βιοεξανθρακώματος. Αρχικά, διαδικασία έγινε για δυο διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Πρώτα, η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε για 1 h στους 300 °C, 400 °C, 500 °C και 600 °C αντίστοιχα, ενώ στη συνέχεια επιλέχτηκε χρόνος παραμονής 3 h .(Εικόνα 2.3), (Εικόνα 2.4)



Εικόνα 2.2: Απόβλητα ελαιουργείου πριν την πυρόλυση.



Εικόνα 2.3: Βιοεξανθράκωμα μετά την πυρόλυση στους 500 °C με χρόνο παραμονής 1 h .



Εικόνα 2.4: Βιοεξανθράκωμα μετά την πυρόλυση στους 500 °C με χρόνο παραμονής 3h.

2.1.2 Λειοτριβήσεις αποβλήτων ελαιουργείου

Στην συνέχεια μετά την πυρόλυση της βιομάζας, στα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση για τη μείωση του μεγέθους τους στην περιοχή της μικρο ή νανο κλίμακας.

- Ξηρή λειοτρίβηση

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξηρή λειοτρίβηση στο μύλο δακτυλίων (Εικόνα 2.4) με διάρκεια παραμονής 1,5 min, ώστε η κοκκομετρία του κάθε δείγματος να είναι $d_{90} < 90 \mu\text{m}$ και τα σωματίδια που θα ληφθούν να είναι πολύ λεπτά, σε μορφή πούδρας (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: Bico Pulverizer μηχανήμα ξηρής λειοτρίβησης



Εικόνα 2.6: Βιοεξανθράκωμα

- Υγρή λειοτρίβηση

Στο δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε υγρή λειοτρίβηση με χρήση σφαιρών στον πλανητικό μύλο. Στόχος της διαδικασίας είναι τα προϊόντα που θα παραχθούν να είναι σε μέγεθος νανοκλίμακας. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία τα προϊόντα που παράχθηκαν ήταν μικρο-βιοεξανθράκωμα. Ο λόγος είναι ότι το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται από το χρόνο επεξεργασίας και από την ταχύτητα περιστροφής του πλανητικού μύλου.

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε πέντε διαφορετικούς χρόνους 30 min, 1 h, 2 h, 4 h και 12 h σε ταχύτητα περιστροφής 250 στροφών/min. Εκτός από το μέγεθος τροποποιείται και η δομή τους, αφού αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων σε σχέση με το μη αλεσμένο βιοεξανθράκωμα.

Προετοιμασία διαδικασίας: Τα δείγματα βιοεξανθράκωματος, ανάλογα με τις θερμοκρασία (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C) και το χρόνο παραμονής πυρόλυσης (1 h και 3 h), τοποθετήθηκαν σε δοχεία από χάλυβα και αναμίχθηκαν με νερό σε αναλογία 1/3 (g/ml), δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν 10g υλικού και 30g νερό. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν 30 σφαίρες διαφορετικών διαμέτρων συνολικού βάρους 100g. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν τα δοχεία στο πλανητικό μύλο (Εικόνα 2.6) για 30 min, 1 h, 2 h, 4 h και 12 h σε 250 στροφές. Μετά την λειοτρίβηση τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο λουτρό υπερήχων για 15-20 min, έτσι ώστε να εξαλειφθούν όσο το δυνατόν περισσότερο τα συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν από το μειωμένο μέγεθος των σωματιδίων, λόγω της τριβής που προκλήθηκε κατά της διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης.



Εικόνα 2.7: Πλανητικός μύλος υγρής λειοτρίβησης



Εικόνα 2.8: Λουτρό υπερήχων

Τέλος, στα υγρά δείγματα ακολούθησαν μετρήσεις κοκκομετρίας, pH και αγωγιμότητας (EC), έτσι ώστε να φτάσουμε στο τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας που είναι η ξήρανση των δειγμάτων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο περίπου για μια ημέρα σε θερμοκρασία 105°C.



Εικόνα 2.9: Μίκρο-βιοεξανθράκωμα μετά από ξήρανση

2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

2.2.1 Προσδιορισμός Κοκκομετρίας

Η Κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την χρήση του κοκκομετρικού αναλυτή Laser (Malvern Mastersizer S) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο συγκεκριμένος αναλυτής μπορεί να μετρήσει την κατανομή μεγέθους λεπτόκοκκων σωματιδίων με την μέθοδο της σκέδασης του φωτός. Τα δείγματα ξεχωριστά τοποθετούνται σε μια μικρή δεξαμενή που εμπεριέχει νερό, η οποία συνδέεται με το κελί ροής. Το νερό στη δεξαμενή αναδεύεται με το δείγμα και μέσω μιας αντλίας κυκλοφορεί μέχρι στο κελί ροής. Η ακτίνα laser διέρχεται από τους κόκκους ,σκεδάζεται, σχηματίζοντας έτσι γωνία με τον ανιχνευτή. Οι γωνίες διαφέρουν μεταξύ τους, αφού εξαρτώνται κάθε φορά από το μέγεθος των κόκκων και την πυκνότητά τους.



Εικόνα 2.10: Κοκκομετρικός αναλυτής τύπου Malvern Mastersizer S

2.2.2 Προσδιορισμός pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας(EC) του νανο-βιοεξανθρακώματος

▪ Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση pH αποτυπώνει την συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου σε ένα υδατικό διάλυμα. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση pH είναι το πεχάμετρο HANNA pH 211. Το υδατικό διάλυμα μικρο-βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργείου που δημιουργήθηκε μετά την διαδικασία της λειοτρίβησης, εισάγεται σε γυάλινο δοχείο και ανακατώνεται για 2-3 min, ώστε να προκύψει ένα ομοιογενές

δείγμα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων να είναι αντιπροσωπευτικά. Στην συνέχεια τοποθετείται το ηλεκτρόδιο ψηφιακού μετρητή pH και γίνεται η μέτρηση. Στο τέλος της διαδικασίας ξεπλένεται το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων.

- Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) των δειγμάτων υπολογίστηκε με την χρήση του αγωγιμομέτρου HANNA EC 215. Μετά από την ανάδευση του δείγματος, ώστε να είναι ομοιογενές, εισάγεται το ηλεκτρόδιο του αγωγιμομέτρου και λαμβάνεται η μέτρηση. Στην συνέχεια το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, για να μην υπάρχουν τυχόν υπολείμματα στην επιφάνεια του και επηρεάσουν την επόμενη μέτρηση.

2.2.3 Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση (XRF και XRD)

- Χημική Ανάλυση - XRF

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το αυτοματοποιημένο φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-X (XRF-EDS), τύπου Bruker-AXS S2 Range, στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Το όργανο αυτό επιτρέπει την ταχεία, τη συνεχή και ταυτόχρονη ανάλυση πολλαπλών χημικών στοιχείων. Σκοπός της ανάλυσης είναι ο εντοπισμός των κύριων συστατικών που περιέχονται στα αρχικά υποπροϊόντα των αποβλήτων ελαιουργείου.

- Ορυκτολογική ανάλυση-XRD

Οι μετρήσεις της ορυκτολογικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το περιθλασίμετρο ακτίνων- X τύπου D8 Advance της Bruker AXS. Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X περιλαμβάνει τα εξής βασικά εξαρτήματα : μονάδα υψηλής τάσης παραγωγής, λυχνία ακτίνων-X, γωνιόμετρο, απαριθμητής ακτίνων με ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων και την μονάδα μικροϋπολογιστή. Επιπλέον η ανάλυση των ορυκτών στοιχείων όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τα ποιοτικά διαγράμματα.

Στην συνέχεια, ακολούθησε η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για την μέτρηση στο περιθλασίμετρο. Αρχικά, πάρθηκε μια μικρή ποσότητα των δειγμάτων που προέκυψαν από την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης και της ξήρανσης. Εισήχθησαν στους πλαστικούς δειγματοφορείς του περιθλασιμέτρου, φροντίζοντας το υλικό να είναι ομοιόμορφο και λείο, ώστε οι μετρήσεις να είναι σωστές. Οι πλαστικοί δειγματοφορείς τοποθετήθηκαν στο γωνιόμετρο του περιθλασιμέτρου και ακτινοβολήθηκαν από την λυχνία, προκειμένου να καταγράφουν όλες οι δυνατές ανακλάσεις.

2.2.4 Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζει την περιεκτικότητα σε υγρασία της τέφρας, του μόνιμου άνθρακα και των πτητικών συστατικών. Η συγκεκριμένη ανάλυση πραγματοποιείται σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών.

Αρχικά τοποθετήθηκε ένα από τα δείγματα στο φούρνο, για να ξηρανθεί σε θερμοκρασία 105 °C, ώστε η υγρασία που εμπεριέχει να εξατμιστεί. Στην συνέχεια για να υπολογιστεί η τέφρα που εμπεριέχεται στα δείγματα, αυτά τοποθετήθηκαν σε κλιβάνους σε θερμοκρασία 550 °C για 5 h. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίστηκε σύμφωνα με την σχέση :

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{550}}{W_{105}} * 100$$

Όσον αφορά τα πτητικά συστατικά παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας και υπολογίστηκαν από την σχέση: $\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{105} - W_{550}}{W_{105}} * 100$

Επίσης το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα υπολογίστηκε σύμφωνα με την σχέση :

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} - \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)}$$

2.2.5 Στοιχειακή ανάλυση (CHNS)

Η στοιχειακή ανάλυση είναι μέθοδος ποσοτικού ελέγχου, προσδιορίζει τις τιμές περιεκτικότητας του άνθρακα (C), του αζώτου (N), του υδρογόνου (H) και του θείου (S) του νανο-βιοεξανθρακώματος. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific

και η μέθοδος πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η λειτουργία βασίζεται στην δυναμική ανάφλεξης-καύσης ενός δείγματος με την προσθήκη οξυγόνου. Κατά την διαδικασία της καύσης, τα συστατικά (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2) διαχωρίζονται στο χρωματογράφο προτού ανιχνευτούν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας παράγει ηλεκτρικά σήματα, τα οποία αναλύονται με ειδικό λογισμικό. Έτσι οδηγεί στον προσδιορισμό του ποσοστού του άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου και του θείου στα δείγματα που έχουν επιλεγεί, μετρημένο ως ποσοστό επί του ξηρού βάρους του δείγματος.

Στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας ορίστηκε ένα πρότυπο δείγμα και ένα άγνωστο με ποσότητα 2,779 mg και 2,699 mg αντίστοιχα. Στην συνέχεια κάθε ένα δείγμα με βάση τη θερμοκρασία πυρόλυσης, το χρόνο πυρόλυσης και το χρόνο λειοτρίβησης ζυγίστηκε μια ποσότητα της τάξεως των 10mg, μαζί με ένα οξειδωτικό μέσο, το πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5), που παίζει το ρόλο του καταλύτη. Η χρήση του καταλύτη στην συγκεκριμένη μέθοδο είναι για να εξασφαλίσει την πλήρη καύση των δειγμάτων.

2.2.6 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG)

Η Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση είναι μέθοδος που μετρά τις αλλαγές στις χημικές και φυσικές ιδιότητες είτε σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας είτε σε σχέση με το χρόνο. Βασίζεται κυρίως στην απώλεια βάρους του δείγματος σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παράγοντας της μεταβολής αυτής είναι η απώλεια πτητικών στερεών ή της υγρασίας λόγω διάσπασης των δεσμών ή των σχηματισμών νέων προϊόντων. Κατά την πειραματική διαδικασία το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο θερμοζυγός τύπου TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer, που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2.2.7 Μέθοδος FTIR

Η μέθοδος ανάλυσης FTIR είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση οργανικών, αλλά και ανόργανων υλικών. Είναι μια χρήσιμη τεχνική για τον ποιοτικό έλεγχο και την χημική σύνθεση του κάθε υλικού, ιδιαίτερα σε υλικά μικρής κοκκομετρίας. Η μέθοδος πραγματοποιείται με τη σάρωση των

δειγμάτων από υπέρυθρο φως, για να παρατηρηθούν οι χημικές ιδιότητές τους. Ακολουθεί η μελέτη της χημικής δομής του κάθε δείγματος, ώστε να εξετασθεί η σύνθεσή του και από ποιους χημικούς δεσμούς αποτελείται. Κατά την πειραματική διαδικασία η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η τεχνική ανάλυσης δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr) και πραγματοποιήθηκε στην συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR, Perkin-Elmer 1000.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν τα αρχικά πριν τη λειοτριβήση και τα προϊόντα αυτής στο χρόνο των 12 h και χρόνο πυρόλυσης 1 h και 3 h, στις εξής θερμοκρασίες των 300°C, 400°C, 500°C και 600°C. Το κάθε δείγμα βιοεξανθρακώματος ζυγίστηκε στα 0,01gr και προστέθηκε 0,1 gr βρωμιούχου καλίου. Αναμίχθηκαν και τοποθετήθηκαν στην μήτρα που δημιουργούνται τα δισκία. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στην πρέσα εφαρμόζοντας πίεση 10 ton/in², για να δημιουργηθούν τα δισκία. Τέλος αυτά μπήκαν σε ειδικό υποδοχέα, ο οποίος εισήχθη στην συσκευή FTIR, για να ξεκινήσει η διαδικασία της μεθόδου.

Κεφάλαιο 3-Ανάλυση αποτελεσμάτων και Επεξεργασία

3.1 Προσδιορισμός Ιδιοτήτων

3.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζει την περιεκτικότητα σε υγρασία, της τέφρας, του μόνιμου άνθρακα και των πτητικών συστατικών. Σύμφωνα με τον παρακάτω Πίνακα 3.1 καταγράφηκαν τα αποτελέσματα των πτητικών, της τέφρας και της υγρασίας στα δείγματα που πυρολύθηκαν στους 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C και με χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h. Παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά της υγρασίας μετά την πυρόλυση ήταν αρκετά χαμηλά, οπότε είχε απομακρυνθεί από τα δείγματα ένα μεγάλο ποσοστό της, οδηγώντας έτσι στην καλύτερη μείωση της κοκκομετρίας. Επιπλέον, επισημάνθηκε ότι, καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία της πυρόλυσης μειώνονταν τα πτητικά και αυξανόταν η τέφρα .

Πίνακας 3.1 Προσεγγιστική ανάλυση βιοεξανθρακώματος (% επί ξηρού)

Θερμοκρασία/δείγμα	Χρόνος παραμονής πυρόλυσης (h)	Πτητική ύλη	Τέφρα	Υγρασία
300 °C	3	90,38	9,45	1,83
400 °C	3	73,57	24,15	1,08
500 °C	3	47,51	51,90	1,13
600 °C	3	7,98	99,73	1,63

3.1.2 Στοιχειακή Ανάλυση (CHNS)

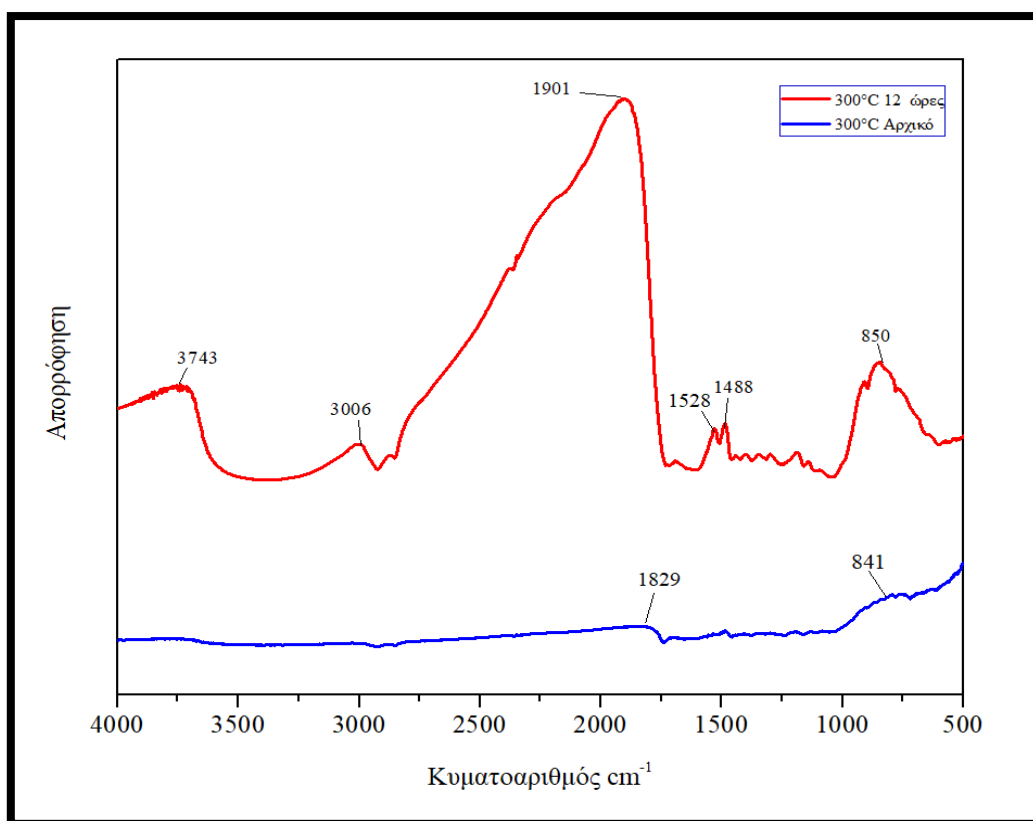
Στην στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται οι τιμές περιεκτικότητας του άνθρακα (C), του αζώτου (N), του υδρογόνου (H) και του θείου (S). Όπως έχει παρατηρηθεί ο άνθρακας είναι το κύριο στοιχείο στο βιοεξανθράκωμα και η περιεκτικότητά του είναι αρκετά υψηλή σύμφωνα κιόλας με τον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2). Εντοπίστηκε ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα στο δείγμα θερμοκρασίας 300°C 3 h παραμονής πυρόλυσης και 12 h λειοτρίβησης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι οι ποσότητες θείου ήταν ελάχιστες έως και μηδενικές, που έχει ως αποτέλεσμα η εκπομπή των ρύπων διατηρείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 3.2 Στοιχειακή ανάλυση νανο-βιοεξανθρακωμάτων αποβλήτων ελαιουργείου

Χρόνοι παραμονής πυρόλυσης (h)	Χρόνος υγρής λειοτρίβησης (h)	Θερμοκρασίες (°C)	C	H	N	S
1	Αρχικό	300	54,38	6,54	1,37	0,02
	12 h		52,49	5,44	1,29	0,10
1	Αρχικό	400	54,86	2,25	3,74	0,03
	12 h		51,0	2,05	3,57	0,08
1	Αρχικό	500	66,86	2,24	1,29	0,03
	12 h		14,83	1,01	0,80	1,0
1	Αρχικό	600	69,96	1,86	1,22	0,02
	12 h		30,04	0,89	0,45	0
3	Αρχικό	300	64,01	4,51	1,39	0
	12 h		86,05	4,17	1,73	0,08
3	Αρχικό	400	55,18	2,37	1,66	0
	12 h		64,27	3,33	1,22	0
3	Αρχικό	500	35,61	1,21	0,74	0,36
	12 h		67,16	2,17	0,99	0
3	Αρχικό	600	57,07	1,70	0,60	0
	12 h		61,49	1,51	0,73	0

3.1.3 Ανάλυση FTIR

Η μέθοδος ανάλυσης FTIR είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση οργανικών, αλλά και ανόργανων υλικών. Είναι μια χρήσιμη τεχνική για τον ποιοτικό έλεγχο και την χημική σύνθεση του κάθε υλικού, ιδιαίτερα σε υλικά μικρής κοκκομετρίας. Η μέθοδος πραγματοποιείται με τη σάρωση των δειγμάτων από υπέρυθρο φως, για να εξεταστούν οι χημικές ιδιότητες τους. Στην συνέχεια μελετάται η χημική δομή του κάθε δείγματος, ώστε να εξετασθεί η σύνθεσή του και από ποιους χημικούς δεσμούς αποτελείται. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα βιοεξανθρακώματα στην αρχική τους κατάσταση, πριν τη διαδικασία της λειοτρίβησης και μετά τη λειοτρίβηση στις θερμοκρασίες των 300°C και 400°C για χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 h και 3 h και χρόνο λειοτρίβησης 12 h.

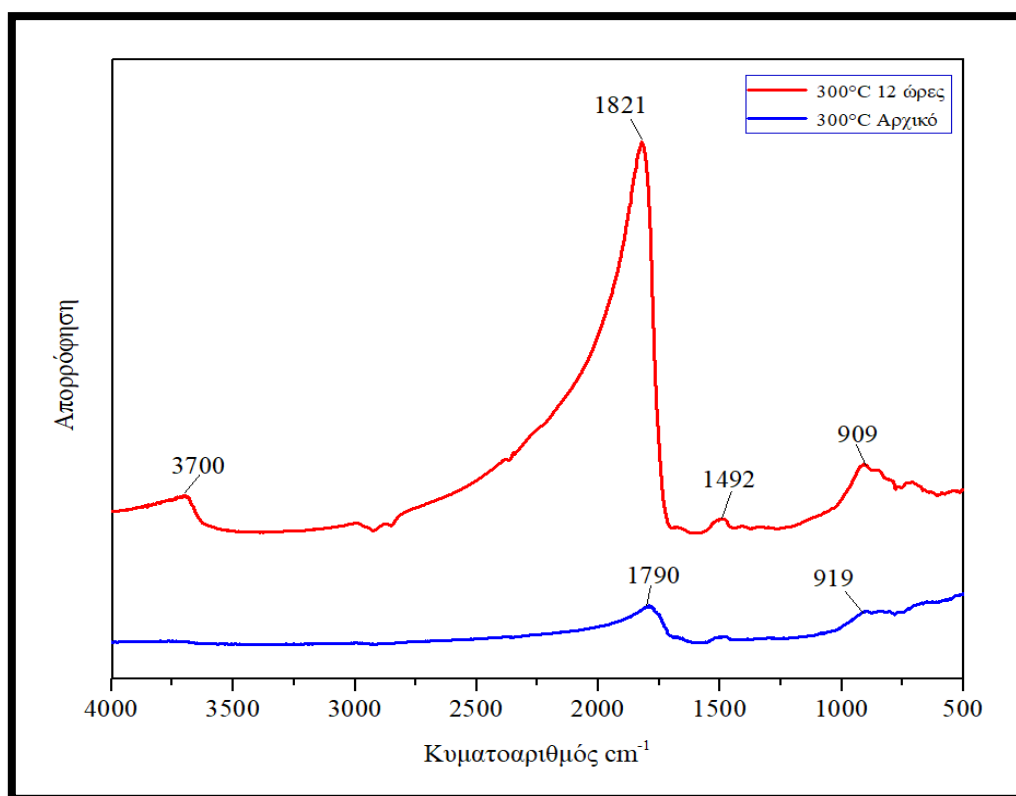


Διάγραμμα 1: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 300°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης για χρόνο πυρόλυσης 1 h.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 1 το βιοεξανθράκωμα στους 300°C μετά από 12 ώρες λειοτρίβηση εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 3743 cm^{-1} και την δεύτερη στα 3006 cm^{-1} , υποδεικνύοντας την παρουσίαση δεσμών υδροξυλίου (-OH). Αντίθετα στο αρχικό βιοεξανθράκωμα δεν εμφανίστηκε κάποια κορυφή σε αυτό διάστημα των 3800 cm^{-1} - 2500 cm^{-1} , επομένως δεν υπήρξαν δεσμοί υδροξυλίου.

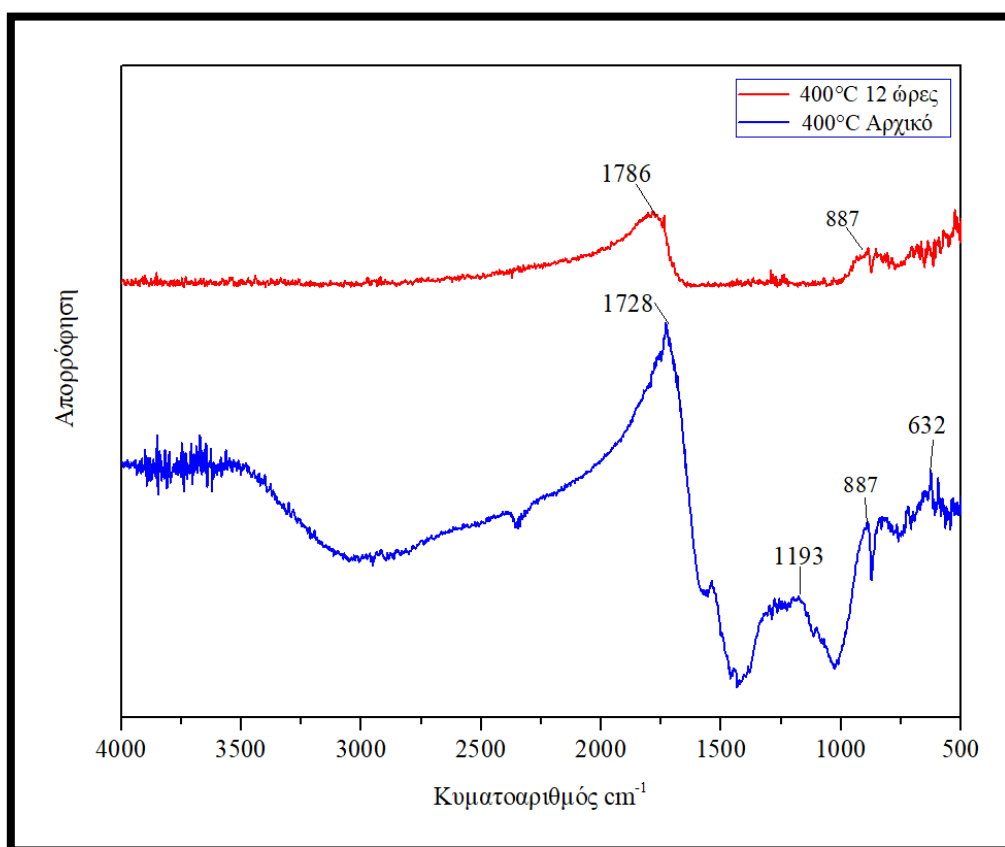
Η δεύτερη κορυφή του βιοεξανθρακώματος στους 300°C σε 12 ώρες λειοτρίβηση εμφανίστηκε στα 1901 cm^{-1} , απότομης αύξησης, υποδεικνύοντας μεγάλη έκταση δεσμών κετονών (C=O). Στην συνέχεια η διπλή κορυφή 1528 cm^{-1} και 1488 cm^{-1} εμφάνισε δεσμούς καρβοξυλίου (C=O) ή (C=C) αρωματικούς δακτυλίου, που δηλώνει την παρουσία λιγνίνης.

Την τελευταία κορυφή τη συναντήσαμε στα 850 cm^{-1} που αποδίδεται σε δεσμούς αρωματικών δακτυλίων (C=C). Στο αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος την πρώτη κορυφή την συναντήσαμε στα 1829 cm^{-1} εμφανίζοντας δεσμούς κετονών (C=O) και την δεύτερη στους 841 cm^{-1} που οφείλονται σε αρωματικούς δακτυλίου.



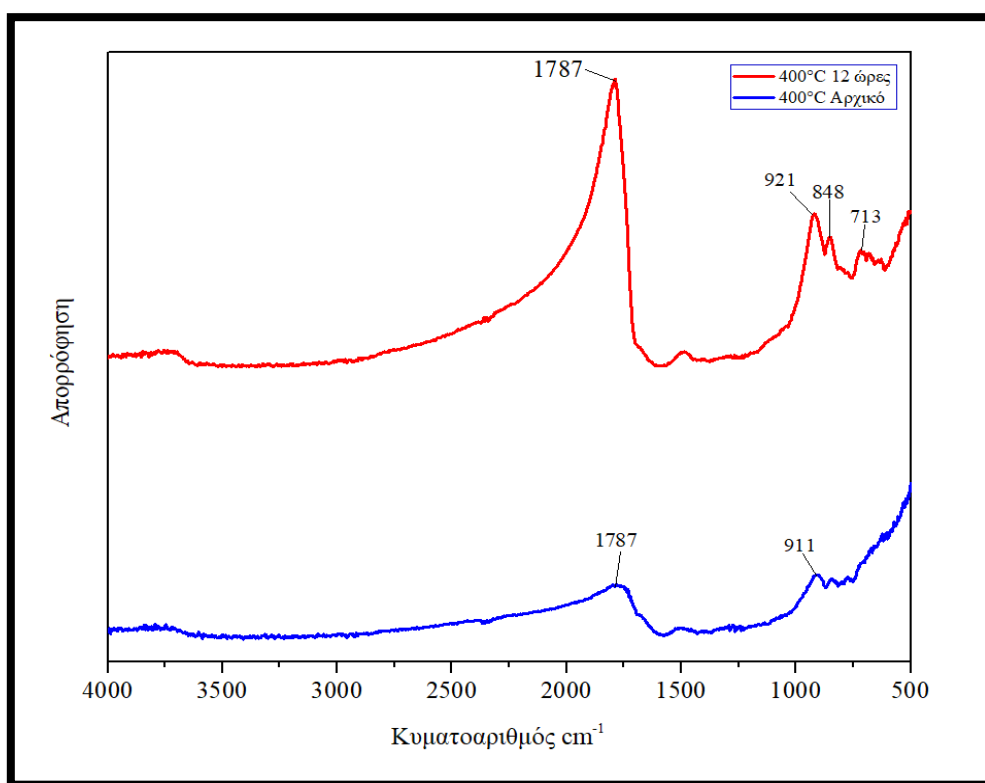
Διάγραμμα 2: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 300°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης με χρόνο πυρόλυσης 3 h.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 2 το βιοεξανθράκωμα στους 300°C με χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h και 12 h λειοτριβήση εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 3700 cm^{-1} υποδεικνύοντας την παρουσία δεσμών υδροξυλίου (-OH). Στα 1821 cm^{-1} παρατηρήθηκε μια απότομη κορυφή που αντιστοιχεί σε καρβοξυλικούς δεσμούς (C=O). Η τρίτη κορυφή ήταν στα 1492 cm^{-1} παρουσία δεσμών (C-H) που υποδηλώνει την παραμόρφωση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης. Την τελευταία κορυφή την συναντήσαμε στα 909 cm^{-1} με δεσμό (C-O). Στο αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος παρατηρήθηκαν μόνο δυο κορυφές μικρής έκτασης, στα 1790 cm^{-1} εμφανίζοντας καρβοξυλικούς δεσμούς (C=O) και η δεύτερη κορυφή ήταν στα 909 cm^{-1} με δεσμό (C-O).



Διάγραμμα 3: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 400°C και μικρο -βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτριβήσης με χρόνο πυρόλυσης 1 h .

Στο Διάγραμμα 3 το βιοεξανθράκωμα στους 400°C σε 12 h λειοτριβήσης εμφάνισε μόνο δυο κορυφές. Η πρώτη στα 1786 cm⁻¹ υποδεικνύοντας την εμφάνιση καρβοξυλικό δεσμό (C=O) και η δεύτερη εντοπίστηκε στα 887 cm⁻¹ με δεσμό αλκενίων (C=C). Στο αρχικό δείγμα εντοπίστηκε η πρώτη κορυφή στα 1728 cm⁻¹ όπου αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεων καρβοξυλομάδων (C=O), η δεύτερη εντοπίστηκε στα 1193 cm⁻¹ όπου αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεων (C-O) που αντιστοιχούν σε ομάδες αλκοολών. Η τρίτη και η τελευταία κορυφή στα 887 cm⁻¹ και στα 632 cm⁻¹ αντίστοιχα παρουσίασαν αρωματικούς δακτυλίους.



Διάγραμμα 4: Φάσμα FTIR, δείγματος βιοεξανθρακώματος στους 400°C και μικρο-βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτριβήσης με χρόνο πυρόλυσης 3 h.

Στο Διάγραμμα 4 το βιοεξανθράκωμα στους 400°C με χρόνο πυρόλυσης 3 h και 12 h λειοτριβήση εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 1787 cm⁻¹ παρουσιάζοντας καρβοξυλικό δεσμό (C=O), ενώ η δεύτερη κορυφή εντοπίστηκε στα 921 cm⁻¹ και η τρίτη στα 848 cm⁻¹ εμφανίζοντας δεσμούς (C-H). Η τελευταία κορυφή στα 713 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις αρωματικών. Στο αρχικό δείγμα εντοπίστηκε η κορυφή στα 1787cm⁻¹ με δονήσεις καρβοξυλικών ομάδων (C=O) και η δεύτερη κορυφή εντοπίστηκε στα 911 cm⁻¹ όπου αντιστοιχεί σε δονήσεις αρωματικών (C-H).

3.1.4 Προσδιορισμός Κοκκομετρικής Ανάλυσης

Αρχικά, μετρήθηκε η αρχική κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων σε χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 h και 3 h μετά την ξηρή λειοτρίβηση στο μύλο δακτυλίων και πριν υποστούν υγρή λειοτρίβηση με μέσο μέγεθος κόκκων $d_{90} < 90 \mu\text{m}$. Στην συνέχεια προσδιορίστηκε η κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων ανάλογα με τις θερμοκρασίες της πυρόλυσης και τον χρόνο που λειοτριβήθηκαν (Πίνακας 3.3, Πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη δειγμάτων(d_{90}) με βάση το χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος πυρόλυσης 1 h)

Θερμοκρασία(°C)	Αρχικό μέγεθος κόκκων d_{90} (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30min (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 1h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 2h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 4h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 12h (μm)
300	73,64	111,09	96,19	81,26	61,77	12,81
400	90,01	33,59	25,9	10,44	9,25	2,35
500	27,40	24,36	17,7	13,95	9,7	3,07
600	30,54	20,08	9,24	8,62	6,07	1,93

Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα 3.3 παρατηρείται αισθητή μείωση του μεγέθους των κόκκων μετά την λειοτρίβηση του βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργείου σε σχέση με το αρχικό μέγεθος τους. Αισθητή μείωση παρατηρείται καθώς αυξάνονται οι χρόνοι λειοτρίβησης, αλλά και η θερμοκρασία της πυρόλυσης. Στους 600°C παρατηρήθηκε ότι το αρχικό μέγεθος (d_{90}) των κόκκων ήταν 30,54 μm και έπειτα από λειοτρίβηση 12 h το μέγεθος έφτασε στα 1,93 μm . Αντίστοιχα και στους 400°C παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση του μεγέθους των κόκκων, αφού το αρχικό

μέγεθος ήταν 90,01 μm και σταδιακά μειώθηκε αισθητά μέχρι 2,35 μm μετά τη λειοτρίβηση των 12 h.

Πίνακας 3.4 Χαρακτηριστικά μεγέθη δειγμάτων(d_{90}) με βάση των χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής πυρόλυσης 3 h)

Θερμοκρασία(°C)	Αρχικό μέγεθος κόκκων d_{90} (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30min (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 1h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 2h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 4h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 12h (μm)
300	82,08	28,85	23,05	17,05	12,93	3,64
400	26,92	21,08	15,17	9,77	7,32	3,17
500	30,89	10,74	9,86	9,44	7,44	2,07
600	11,71	9,37	8,04	7,7	4,96	1,83

Στο Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα δείγματα βιοεξανθρακώματος με χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h και η κοκκομετρική ανάλυση μετά από κάθε λειοτρίβηση. Παρατηρείται μια μεγαλύτερη μείωση κοκκομετρίας σε σχέση με το Πίνακα 3.3, όπου ο χρόνος παραμονής πυρόλυσης ήταν 1 h.

Αρχικά, στους 300°C και στους 500°C βλέπουμε ότι μετά από τα 30 min λειοτρίβηση το μέγεθος των κόκκων να έχει μειωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό σε σχέση με το αρχικό μέγεθος. Επίσης στους 600°C παρατηρούμε την μικρότερο μέγεθος προϊόντος 1,83 μm στις 12 h λειοτρίβησης, σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της πυρόλυσης και ο χρόνος λειοτρίβησης μειώνεται σημαντικά το μέγεθος των κόκκων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα πριν από κάθε μέτρηση τοποθετήθηκαν στο λουτρό υπέρηχων, για να εξαλειφθούν όσο το δυνατόν περισσότερα συσσωματώματα και οι τιμές των μετρήσεων να είναι πιο αντιπροσωπευτικές.

3.1.5 Προσδιορισμός pH και αγωγιμότητας EC του νανο-βιοεξανθρακώματος

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (EC) που προέκυψαν μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης των δειγμάτων σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και ακολούθησε η διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης σε συγκεκριμένους χρόνους.

Πίνακας 3.5 Τιμές pH, EC δειγμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος πυρόλυσης 1 h)

Θερμοκρασίες(°C)	Χρόνοι υγρής λειοτρίβησης	pH	EC (mS /cm)
300	30min	6,32	1,72
	1h	6,39	1,66
	2h	6,46	1,62
	4h	5,87	1,23
	12h	5,71	1,19
400	30min	9,87	2,9
	1h	9,45	2,4
	2h	9,71	2,3
	4h	9,06	1,78
	12h	9,03	1,57
500	30min	11,78	2,98
	1h	10,44	2,23
	2h	10,42	2,2
	4h	10,22	1,75
	12h	10,1	1,62
600	30min	11,9	3,5
	1h	10,48	3,33
	2h	10,77	2,56
	4h	10,58	1,93
	12h	10,18	1,78

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.5 παρατηρήθηκαν κάποιες διαφορές στις τιμές του pH της θερμοκρασίας των 300°C σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Στους 300°C θα χαρακτηρίζαμε τις τιμές του pH όξινης, αφού κυμαίνονται από 5,71-6,46.

Στην συνέχεια καθώς αυξάνονται οι θερμοκρασίες της πυρόλυσης στους 400°C-500°C-600°C αυξάνεται και οι τιμές του pH.

Οι τιμές του pH σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι βασικές, στους 400°C οι τιμές κυμαίνονται από 9,25-9,87, στους 500°C από 10,1-11,78 και στους 600°C από 10,18-11,9. Ο κύριος παράγοντας που προκαλεί αυτή την αύξηση είναι η διάσπαση κάποιων όξινων λειτουργικών ομάδων του βιοεξανθρακώματος μετατρέποντας τα -OH σε -O⁻. Γενικότερα, οι υψηλές τιμές pH επιφέρουν θετικά αποτελέσματα στα εδάφη, καταφέροντας σε μεγάλο βαθμό να μειώσουν την έκκληση ρυπογόνων ουσιών, αλλά και να προσροφήσουν βαρέα μέταλλα. Επιπροσθέτως, το αλκαλικό pH παίζει σημαντικό ρόλο στα όξινα εδάφη, αφού λειτουργεί ως ρυθμιστικό.

Ακόμα, οι τιμές της αγωγιμότητας EC (mS/cm) που έχουν καταγραφεί στο παραπάνω πίνακα θα τις χαρακτηρίζαμε αρκετά χαμηλές, αφού κυμαίνονται από 1,19-3,5 (mS/cm). Παρατηρείται ότι στους 300°C η χαμηλότερη τιμή είναι το 1,19 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 12 h, ενώ η υψηλότερη είναι 1,72 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 4 h. Από την άλλη πλευρά στους 400°C η χαμηλότερη τιμή αγωγιμότητας είναι 1,57 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 12 h, ενώ η υψηλότερη τιμή είναι 2,9 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 30 min. Αντίστοιχα και στους 500°C την χαμηλότερη τιμή την συναντάμε στο χρόνο λειοτρίβησης των 12 h με τιμή 1,62 (mS/cm), ενώ την υψηλότερη στο χρόνο λειοτρίβησης των 30 min με τιμή 2,98 (mS/cm). Παρατηρείται δηλαδή μια μείωση στην αγωγιμότητα με την αύξηση του χρόνου λειοτρίβησης. Το ίδιο συμβαίνει και στους 600°C με την υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας να εντοπίζεται μετά από χρόνο λειοτρίβησης 30 min με τιμή 3,5 (mS/cm), ενώ καθώς αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης μειώνεται σταδιακά και η τιμή της αγωγιμότητας μέχρι το 1,78 (mS/cm).

Πίνακας 3.6 Τιμές pH, EC δειγμάτων μετά τη διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος πυρόλυσης 3 h)

Θερμοκρασίες (°C)	Χρόνοι υγρής λειοτρίβησης	pH	EC (mS /cm)
300	30min	8,33	1,28
	1h	8,26	1,11
	2h	8,22	1,09
	4h	7,96	0,87
	12h	7,77	0,62
400	30min	10,67	2,7
	1h	10,56	2,53
	2h	10,14	2,3
	4h	9,86	2,2
	12h	8,9	1,83
500	30min	11	3,71
	1h	10,54	3,08
	2h	10,23	2,58
	4h	9,86	2,48
	12h	9,2	2
600	30min	11,53	3,74
	1h	11,02	3,7
	2h	10,69	3,02
	4h	10,58	2,65
	12h	9,9	2

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6 οι τιμές pH που έχουν καταγραφεί είναι αλκαλικό σε όλες τις θερμοκρασίες, εξαιρούνται μόνο στους 300°C οι τιμές του pH 7,77 και 7,96 σε χρόνο λειοτρίβησης 4 h και 12 h αντίστοιχα, που χαρακτηρίζονται ως ουδέτερες. Οι τιμές του pH στους 300°C κυμαίνεται από 7,77-8,33, στους 400°C από 8,9-10,67, στους 500°C από 9,2-11,00 και στους 600°C από 9,9-11,53.

Παρατηρείται ότι υπάρχει μια σταθερότητα στις τιμές, χωρίς να εντοπίζονται πολλές διακυμάνσεις, όπως και στον Πίνακα 3.5.

Επίσης, οι τιμές της αγωγιμότητας EC (mS/cm) και σε αυτή την περίπτωση είναι χαμηλές, κυμαίνονται από 0,62-3,74 (mS/cm). Στους 300°C η χαμηλότερη τιμή είναι το 0,62 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 12 h, ενώ η υψηλότερη είναι 1,28 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 1 h. Επίσης, στους 400°C η χαμηλότερη τιμή αγωγιμότητας είναι 1,83 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 12 h, ενώ η υψηλότερη τιμή είναι 2,7 (mS/cm) σε χρόνο λειοτρίβησης 30 min. Επιπλέον στους 500°C την χαμηλότερη τιμή την συναντάμε στο χρόνο λειοτρίβησης των 12 h με τιμή 2 (mS/cm), ενώ την υψηλότερη στο χρόνο λειοτρίβησης των 30 min με τιμή 3,71 (mS/cm). Επισημαίνεται δηλαδή μια μείωση στην αγωγιμότητα με την αύξηση του χρόνου λειοτρίβησης. Αντίστοιχα τους 600°C η υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας εντοπίζεται μετά από χρόνο λειοτρίβησης 30 min με τιμή 3,74 (mS/cm), ενώ καθώς αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης μειώνεται σταδιακά και η τιμή της αγωγιμότητας μέχρι το 2 (mS/cm).

3.1.6 Χημική Ανάλυση -XRF

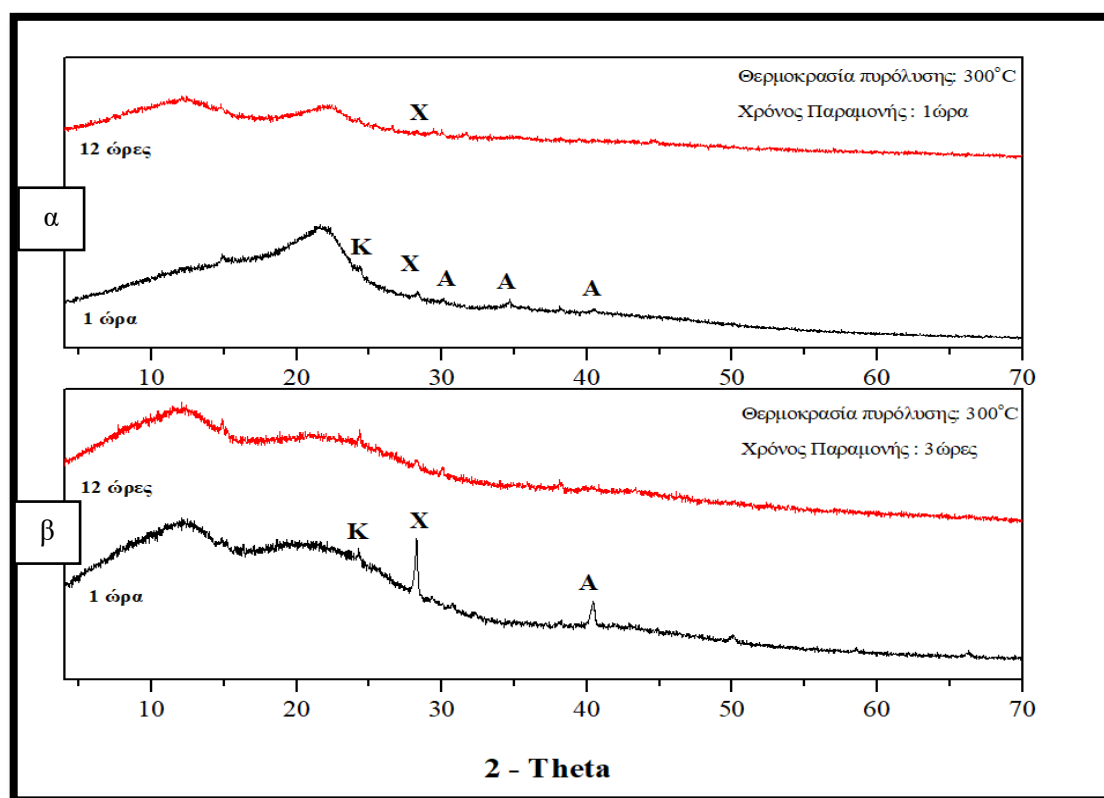
Στον Πίνακα 3.7 που ακολουθεί καταγράφονται οι τιμές της χημικής ανάλυσης-XRF του δείγματος μικρο-βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργείου με την μορφή οξειδίων (% w/w). Παρατηρείται ότι τα απόβλητα ελαιουργείου περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και οξείδια του καλίου (K₂O).

Πίνακας 3.7 Χημική σύσταση δείγματος από απόβλητα ελαιουργείου για χρόνο πυρόλυσης 1 h στους 400 °C.

Ανάλυση οξειδίων %	Απόβλητα ελαιουργείου στους 400°C
CaO	7,39
K₂O	5,61
SiO₂	3,98
Na₂O	2,66
Al₂O₃	1,74
P₂O₅	1,37
MgO	0,93
Fe₂O₃	0,79
SO₃	0,67
TiO₂	0,12
CuO	0,04
MnO	0,03
NiO	0,03
ZnO	0,02
Σύνολο	25,38

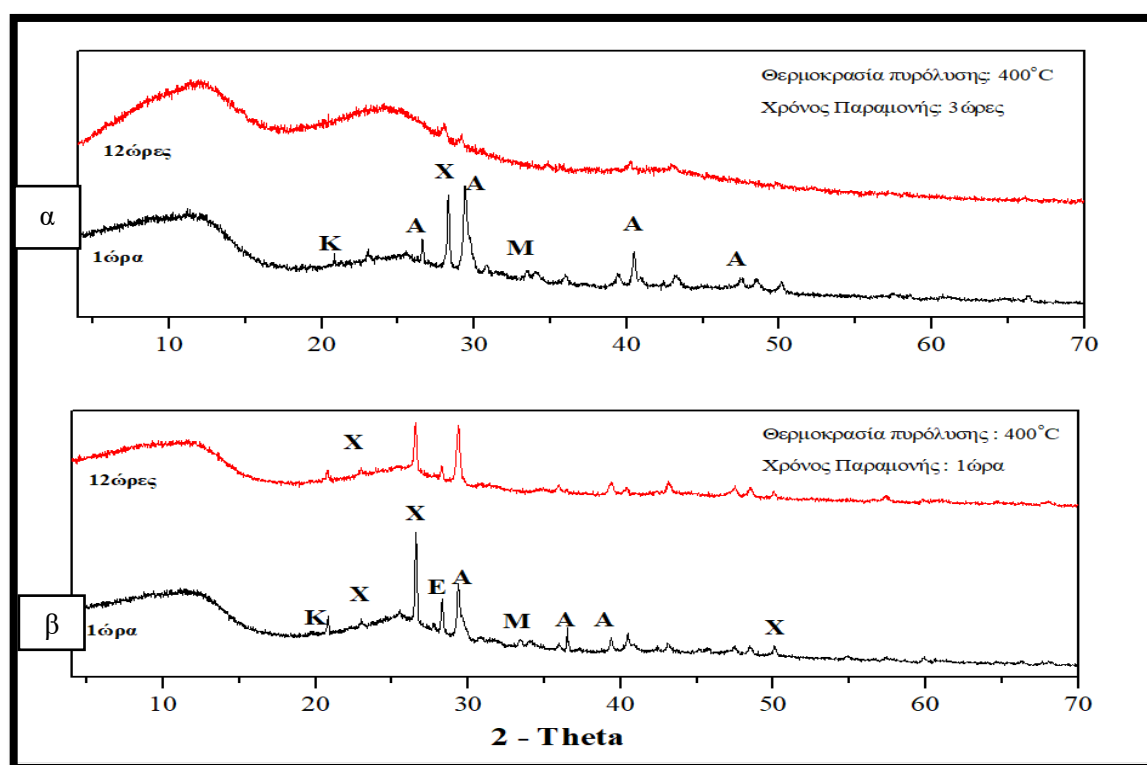
3.1.7 Ορυκτολογική Ανάλυση -XRD

Διάγραμμα 5α,β παρουσιάζει ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από απόβλητα ελαιουργείου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C σε χρόνο πυρόλυσης 1 h και 3 h αντίστοιχα και χρόνο λειοτρίβησης 1 h και 12 h. Στο διάγραμμα 5α απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 300°C πυρόλυσης με χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι η κυτταρίνη [K: (C₆H₁₀O₅)_n], ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] και ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)]. Στο δείγμα των 300°C πυρόλυσης με χρόνο λειοτρίβησης 12 h η βασική ορυκτολογική φάση που εντοπίζεται είναι ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] με μεγαλύτερο ποσοστό. Στο διάγραμμα 5β απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 300°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής 3 h και χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί κυτταρίνη [K: (C₆H₁₀O₅)_n] και ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)].



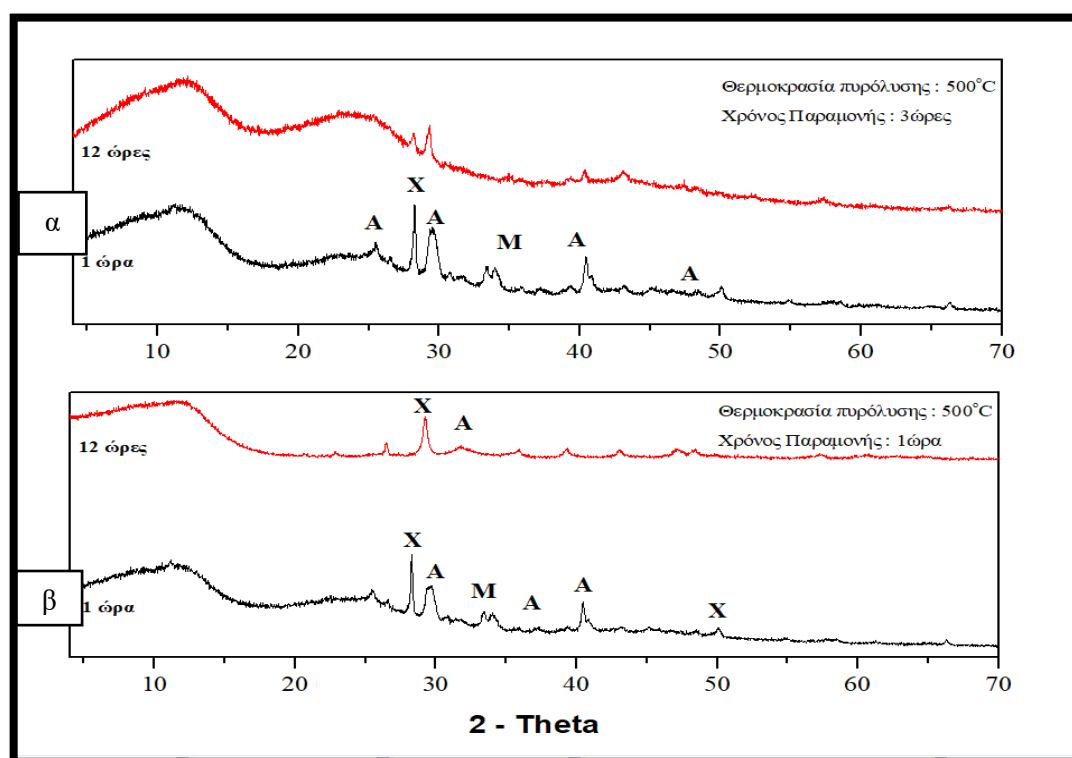
Διάγραμμα 5α,β : Ακτινοδιαγράμματα – XRD βιοεξανθρακωμάτων αποβλήτων ελαιουργείου, μετά την πυρόλυση στους 300°C (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση 1 και 12 h. (K : κυτταρίνη (C₆H₁₀O₅)_n, X: χαλαζίας (Si₂O₂) και A: ασβεστίτης (CaCO₃)).

Διάγραμμα 6α,β παρουσιάζει ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από απόβλητα ελαιουργείου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C σε χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h και 1 h αντίστοιχα και χρόνο λειοτρίβησης 1 h και 12 h. Στο διάγραμμα 6α απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 400°C πυρόλυσης με χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)], η κυτταρίνη [K: (C₆H₁₀O₅)_n] και ο μοσχοβίτης [M: (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)]. Στο διάγραμμα 6β απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 400°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής 1 h και χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)], ενστατίτης [E: (Mg₂Si₂O₆)], κυτταρίνη [K: (C₆H₁₀O₅)_n] και ο μοσχοβίτης [M: (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)]. Στις 12 h λειοτρίβηση η ορυκτολογική φάση που εντοπίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)].



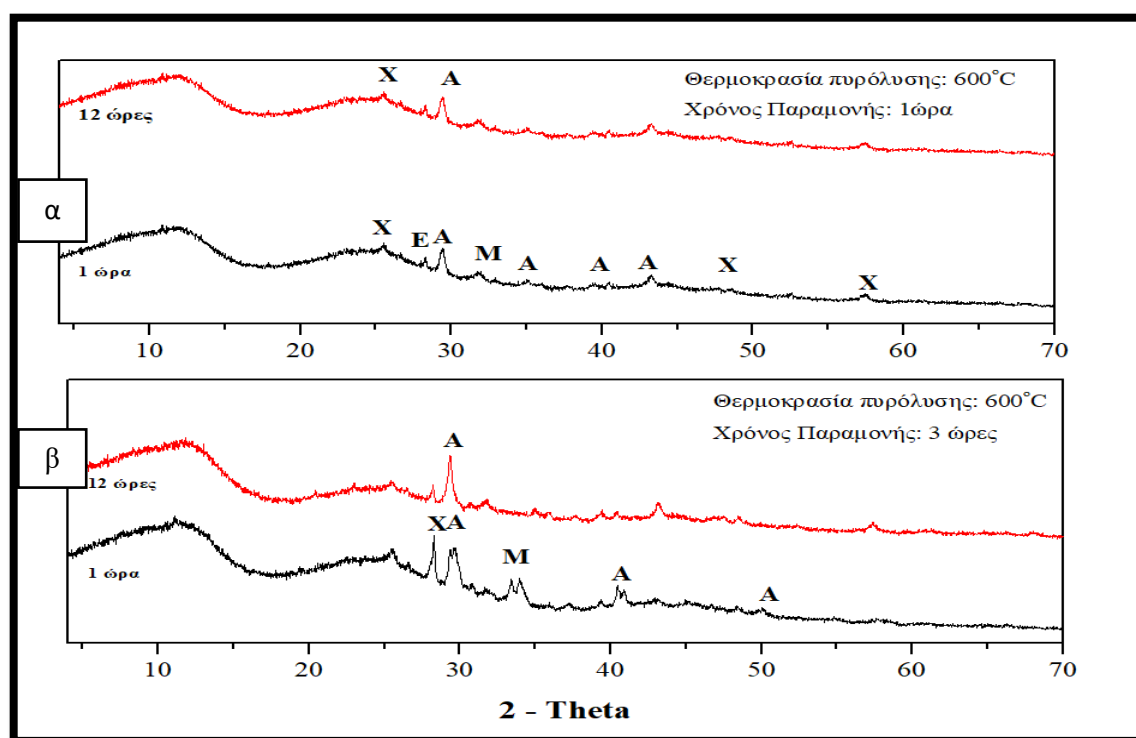
Διάγραμμα 6α,β : Ακτινοδιαγράμματα – XRD απόβλητα ελαιουργείου, μετά την πυρόλυση 400°C. (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση για 1 και 12 h (A: ασβεστίτης (CaCO₃), X : χαλαζίας (Si₂O₂) K : κυτταρίνη (C₆H₁₀O₅)_n, M: μοσχοβίτης (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂) και E: Ενστατίτης (Mg₂Si₂O₆))

Διάγραμμα 7α,β παρουσιάζει ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από απόβλητα ελαιουργείου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C σε χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3h και 1 h αντίστοιχα και χρόνο λειοτρίβησης 1 h και 12 h. Στο διάγραμμα 7α απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 500°C πυρόλυσης με χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] και ο μοσχοβίτης [M: (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)]. Στο διάγραμμα 7β απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 500°C πυρόλυσης με χρόνο 1 h και χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] και ο μοσχοβίτης [M: (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)]. Στις 12 h λειοτρίβηση η ορυκτολογική φάση που εντοπίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] και ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)].



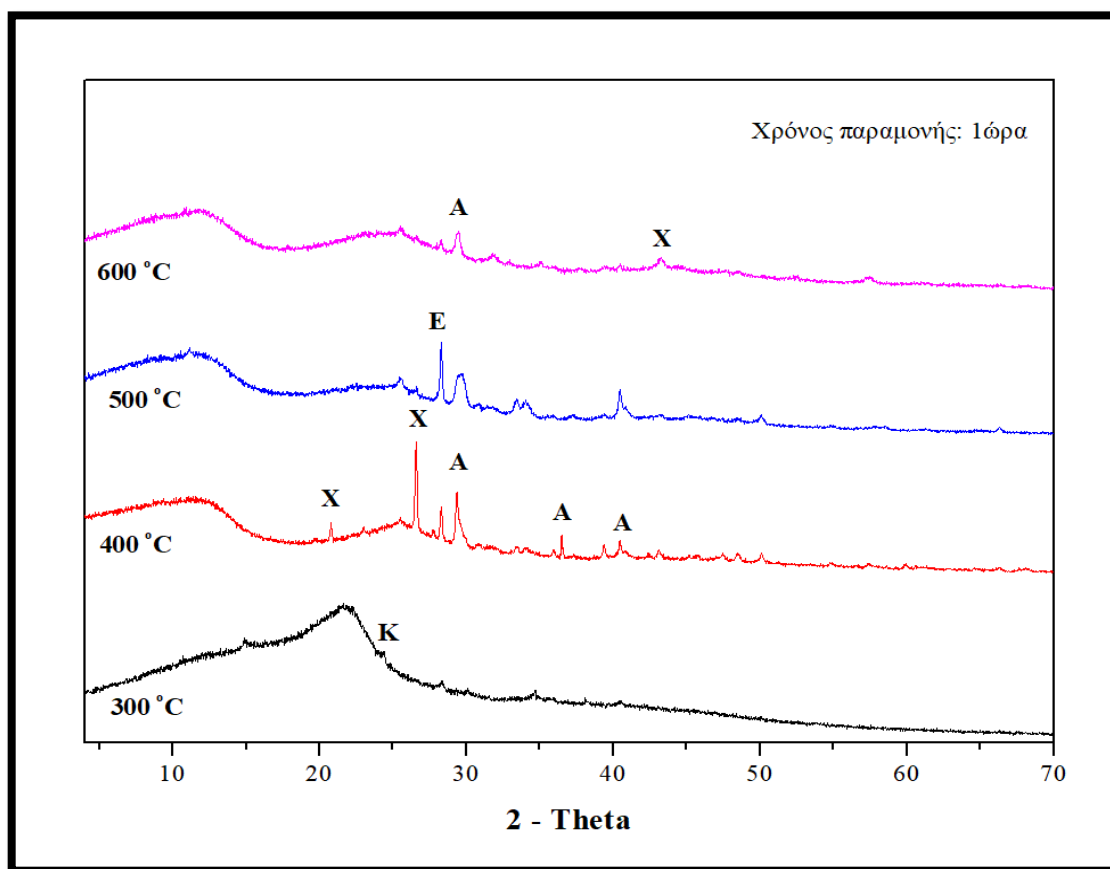
Διάγραμμα 7α,β : Ακτινοδιαγράμματα – XRD απόβλητα ελαιουργείου, μετά την πυρόλυση 500°C. (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση για 1 και 12 h (A: ασβεστίτης (CaCO₃), X: χαλαζίας (Si₂O₂) και M: μοσχοβίτης (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂).

Διάγραμμα 8α,β παρουσιάζει ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από απόβλητα ελαιουργείου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C σε χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 h και 3 h αντίστοιχα και χρόνο λειοτρίβησης 1 h και 12 h. Στο Διάγραμμα 8α απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 600°C πυρόλυσης με χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)], ο μοσχοβίτης [M: (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)] και ο ενστατίτης [E:(Mg₂Si₂O₆)]. Στις 12 h λειοτρίβηση η ορυκτολογική φάση που εντοπίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] και ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)]. Στο Διάγραμμα 8β απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος των 600°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής 1 h και χρόνο λειοτρίβησης 1 h είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)]σε μεγαλύτερο ποσοστό, ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)] και ο μοσχοβίτης[M: (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)]. Στις 12 h λειοτρίβησης η ορυκτολογική φάση που εντοπίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)].



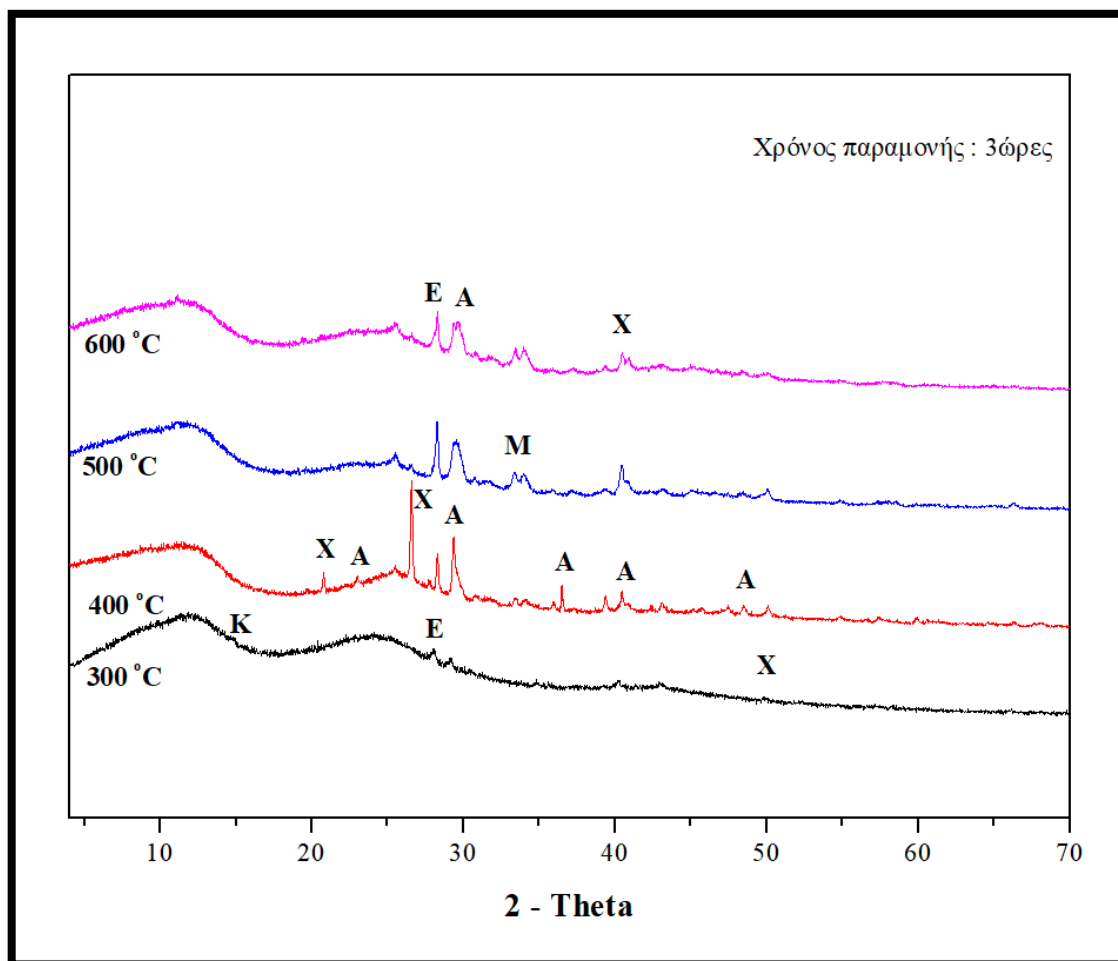
Διάγραμμα 8α,β : Ακτινοδιαγράμματα– XRD απόβλητα ελαιουργείου, πυρόλυση 600°C (1 h και 3 h) και λειοτρίβηση για 1 και 12 h (A: ασβεστίτης (CaCO₃), X : χαλαζίας (Si₂O₂), M: μοσχοβίτης (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂) και E: Ενστατίτης (Mg₂Si₂O₆))

Διάγραμμα 9 παρουσιάζει ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων για διαφορετικές θερμοκρασίες (300°C, 400°C, 500°C και 600°C) και χρόνο παραμονής 1 h. Παρατηρείται ότι στο δείγμα στους 300°C η βασική ορυκτολογική φάση είναι η κυτταρίνη [K: (C₆H₁₀O₅)_n] που βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό. Στην συνέχεια στο δείγμα στους 400°C εμφανίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] και ο ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)]. Στους 500°C η κυρίαρχη ορυκτολογική φάση είναι ο ενστατίτης [E: (Mg₂Si₂O₆)]. Τέλος στο δείγμα των 600°C η ορυκτολογική φάση που εντοπίζεται είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] και ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)].



Διάγραμμα 9 : Ακτινοδιαγράμματα – XRD απόβλητα ελαιουργείου, για χρόνο παραμονής 1h και διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης . (A: ασβεστίτης (CaCO₃), X : χαλαζίας (Si₂O₂) K : κυτταρίνη (C₆H₁₀O₅)_n, και E: Ενστατίτης (Mg₂Si₂O₆))

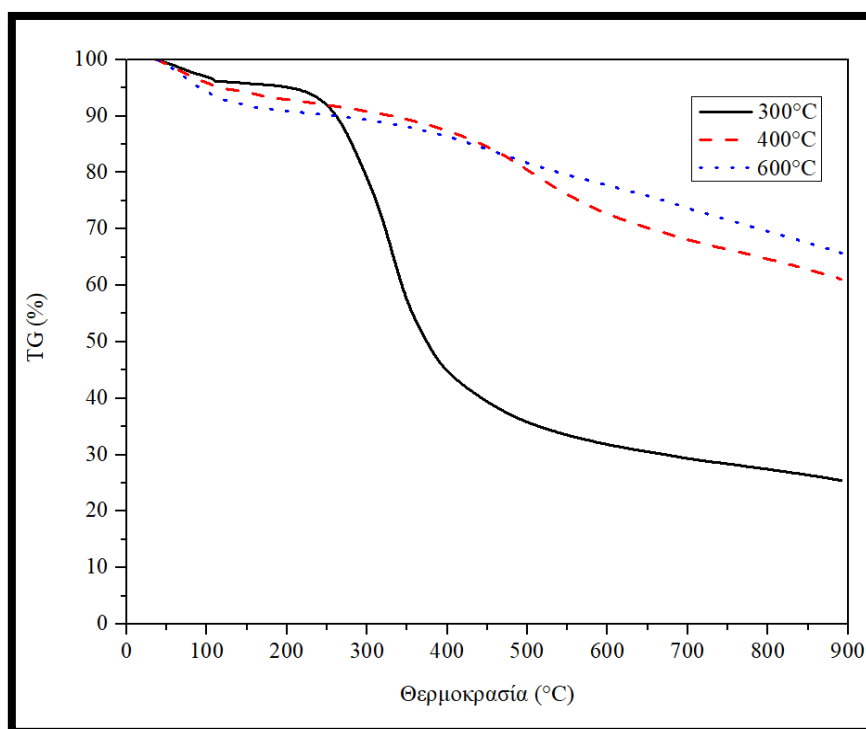
Διάγραμμα 10 παρουσιάζει ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων σε σχέση με την επίδραση της θερμοκρασίας (300°C, 400°C, 500°C και 600°C) της πυρόλυσης και του χρόνου παραμονής των 3 h. Παρατηρείται ότι στο δείγμα στους 300°C η ορυκτολογική φάση που επικρατεί είναι ο ενστατίτης [E:(Mg₂Si₂O₆)], ακολουθεί η κυτταρίνη [K: (C₆H₁₀O₅)_n] και ο χαλαζίας [X: (Si₂O₂)].



Διάγραμμα 10 : Ακτινοδιαγράμματα XRD απόβλητα ελαιουργείου για χρόνο παραμονής 3 h και διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (A: ασβεστίτης (CaCO₃), X : χαλαζίας (Si₂O₂) K : κυτταρίνη (C₆H₁₀O₅)_n, M: μοςχοβίτης (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂) και E: Ενστατίτης (Mg₂Si₂O₆))

3.1.8 Θερμοβαρυντική Ανάλυση – TG

Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται οι καμπύλες απώλειας βάρους (TG) συναρτήσει της θερμοκρασίας, μικρο-βιοεξανθρακώματος για χρόνο παραμονής 1 h και σε θερμοκρασίες 300°C, 400°C και 600°C. Σύμφωνα με το διάγραμμα παρουσιάζεται μια απότομη απώλεια μάζας στην θερμοκρασία των 300°C του μικρο-βιοεξανθρακώματος στην περιοχή των θερμοκρασιών 250°C - 450°C, ενώ η απώλεια μάζας είναι ομαλή στην περιοχή 500°C - 750°C. Αντίθετα στη θερμοκρασία των 400°C η απώλεια μάζας δεν είναι τόσο απότομη, μετά τους 350°C στην περιοχή των θερμοκρασιών η απώλεια μάζας είναι ομαλή. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στην θερμοκρασία των 600°C η απώλεια μάζας είναι γραμμική και ομαλή μετά τους 250°C. Η απώλεια μάζας αποδόθηκε στην διάσπαση της κυτταρίνης όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και την αύξηση των ανόργανων συστατικών. Μέχρι τους 100°C στην περιοχή θερμοκρασιών χάνεται νερό και στην συνέχεια ακολουθεί διάσπαση της κυτταρίνης μέχρις ότου να μην παρατηρείται κάποια μεταβολή στο βάρος του δείγματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με το σχήμα η απώλεια μάζας μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης.

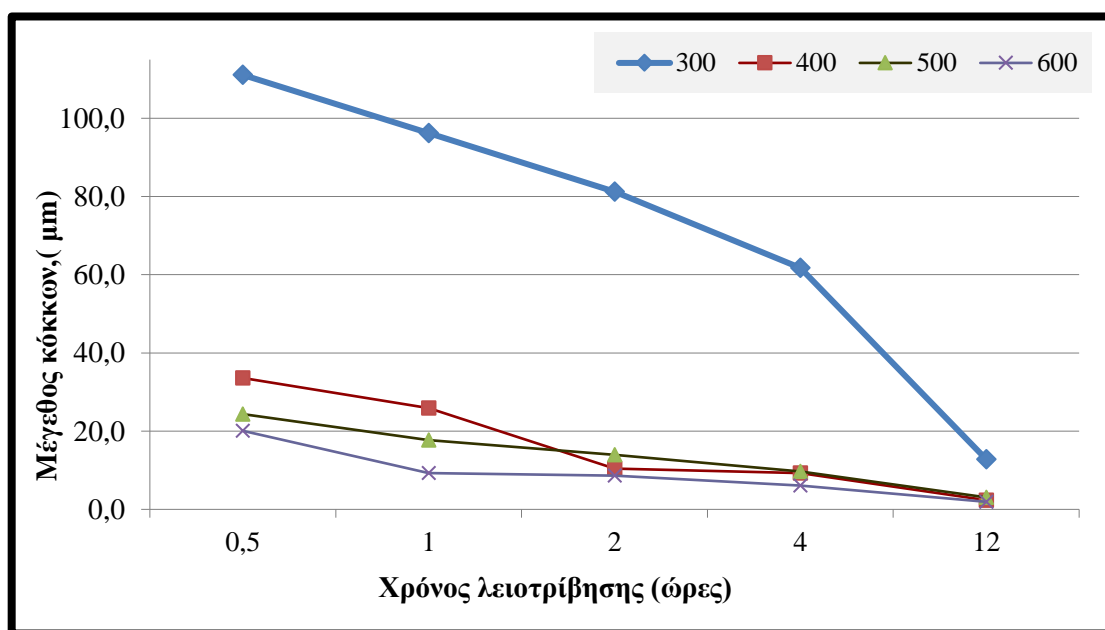


Διάγραμμα 11: Θερμοβαρυντική ανάλυση (TG) δείγματος νανο-βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργίας για χρόνο πυρόλυσης 1 h και θερμοκρασίες 300°C, 400°C και 600°C.

3.1.9 Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτριβήσης σε κοκκομετρία / pH /αγωγιμότητα (EC).

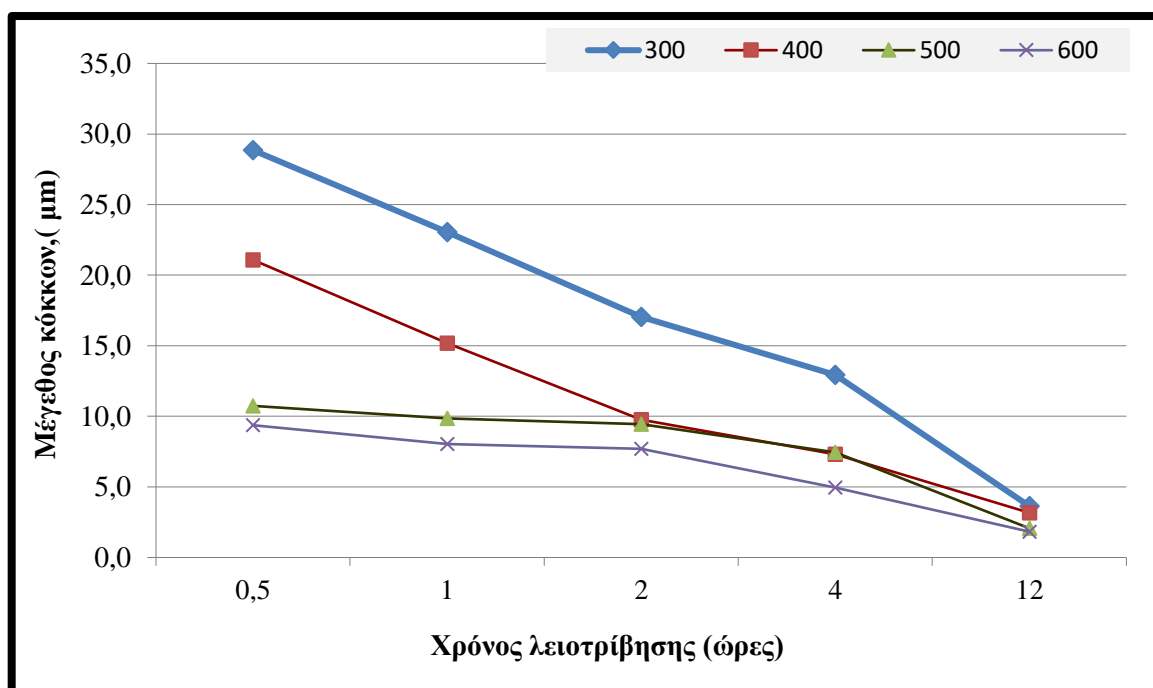
❖ Κοκκομετρία

Διάγραμμα 12 απεικονίζονται το μέγεθος d_{90} των δειγμάτων μικροβιοεξανθρακώματος με το χρόνο λειοτριβήσης για διαφορετικές θερμοκρασίες των 300°C/400°C/500°C/600°C σε χρόνο πυρόλυσης 1 h ως προς τους χρόνους λειοτριβήσης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε συνδυασμό με την αύξηση του χρόνου λειοτριβήσης το μέγεθος μειώνεται. Συγκεκριμένα στους 300°C παρατηρείται σταδιακή μείωση από τα 30 min λειοτριβήσης μέχρι τις 4 h, ενώ στο 12 h εντοπίζεται μια απότομη μείωση του μεγέθους φτάνοντας στο 12,81 μm . Αντιθέτως στις θερμοκρασίες των 400°C και 500°C, η μείωση της κοκκομετρίας είναι σταθερή, δηλαδή στους 400°C από 90,01 μm μεγέθους των κόκκων μειώθηκε κατά 70% περίπου στα 30 min λειοτριβήσης στην συνέχεια υπάρχει σταδιακή μείωση έως ότου το μέγεθος το κόκκων να είναι 2,35 μm . και 3,07 μm . στο χρόνο των 12 h. Αντίστοιχα και στους 500°C υπάρχει μια σταδιακή μείωση από την αρχική κατάσταση του δείγματος έως ότου φτάσει στο 3,7 μm του μεγέθους των κόκκων στο χρόνο λειοτριβήσης των 12 h. Ομοίως στους 600°C δεν εντοπίζονται απότομες μεταβολές, αλλά σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες η κοκκομετρία έχει μειωθεί σημαντικά φτάνοντας 1,93 μm .



Διάγραμμα 12: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτριβήσης σε σχέση με την κοκκομετρία του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 1 h).

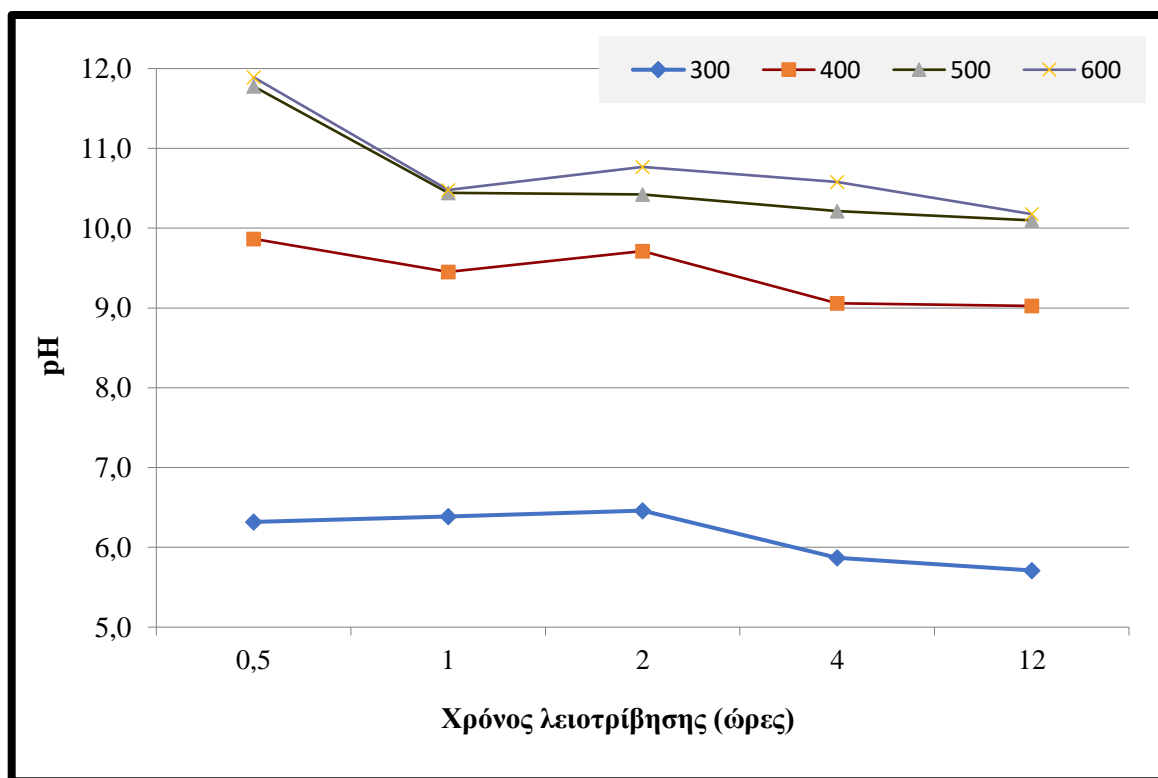
Διάγραμμα 13 η μείωση του μεγέθους των κόκκων με βάση το χρόνο λειοτρίβησης στις διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης των 300°C/400°C/500°C/600°C είναι πιο ομαλή σε σχέση με το διάγραμμα 12. Και σε αυτή όμως την περίπτωση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου λειοτρίβησης παρατηρείται μείωση των κόκκων του δείγματος. Στις θερμοκρασίες των 300°C και 400°C η κοκκομετρία μειώνεται απότομα από τα 30 min λειοτρίβησης μέχρι και τις 12 h , δηλαδή από 28,85 μm στα 3,64 μm και 21,08 μm στα 3,17 μm. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες η μείωση είναι πιο σταδιακή με μικρές διαφορές κυρίως στα 30 min λειοτρίβησης μέχρι τις 2 h. Γενικά παρατηρείται ότι σε όλες τις θερμοκρασίες πυρόλυσης κατά την διάρκεια των 12 h λειοτρίβησης το μέγεθος έχει μειωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό φτάνοντας το 1,83-3,64 μm. Και σε αυτό το διάγραμμα η μικρότερη τιμή της κοκκομετρίας την συναντάται στους 600 °C σε χρόνο λειοτρίβησης 12 h και τιμή μεγέθους κόκκων 1,83 μm.



Διάγραμμα 13: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την κοκκομετρία του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 3 h) .

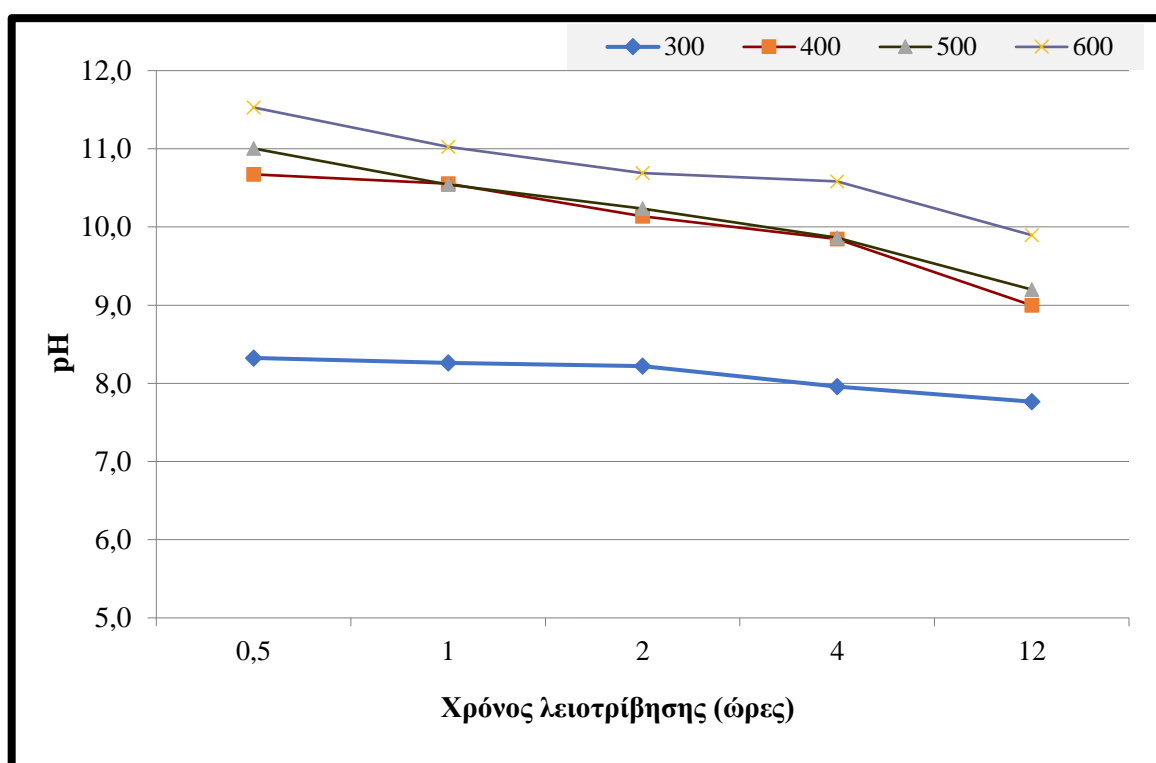
❖ pH

Διάγραμμα 14 αποτυπώνεται η μεταβολή του pH του νανο-βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργείου στους 300°C/400°C/500°C/600°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής 1 h συναρτήσει του χρόνου λειοτρίβησης. Είναι εμφανές ότι στους 300°C το pH είναι όξινο, καθώς αυξάνεται ο χρόνος μειώνεται ελαφρώς φτάνοντας στις 12 h λειοτρίβησης με pH 5,71. Αντίθετα, στις υπόλοιπες θερμοκρασίες το pH χαρακτηρίζεται αλκαλικό και κυμαίνεται στις τιμές 9 – 11,89. Επίσης παρατηρείται ότι στις θερμοκρασίες των 500°C και 600°C του δείγματος έχουμε μια μείωση του pH από τα 30 min στην 1 h λειοτρίβησης, στην συνέχεια όμως επέρχεται σταθερότητα και η τιμή κυμαίνεται στα 10.



Διάγραμμα 14: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με το pH του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 1 h).

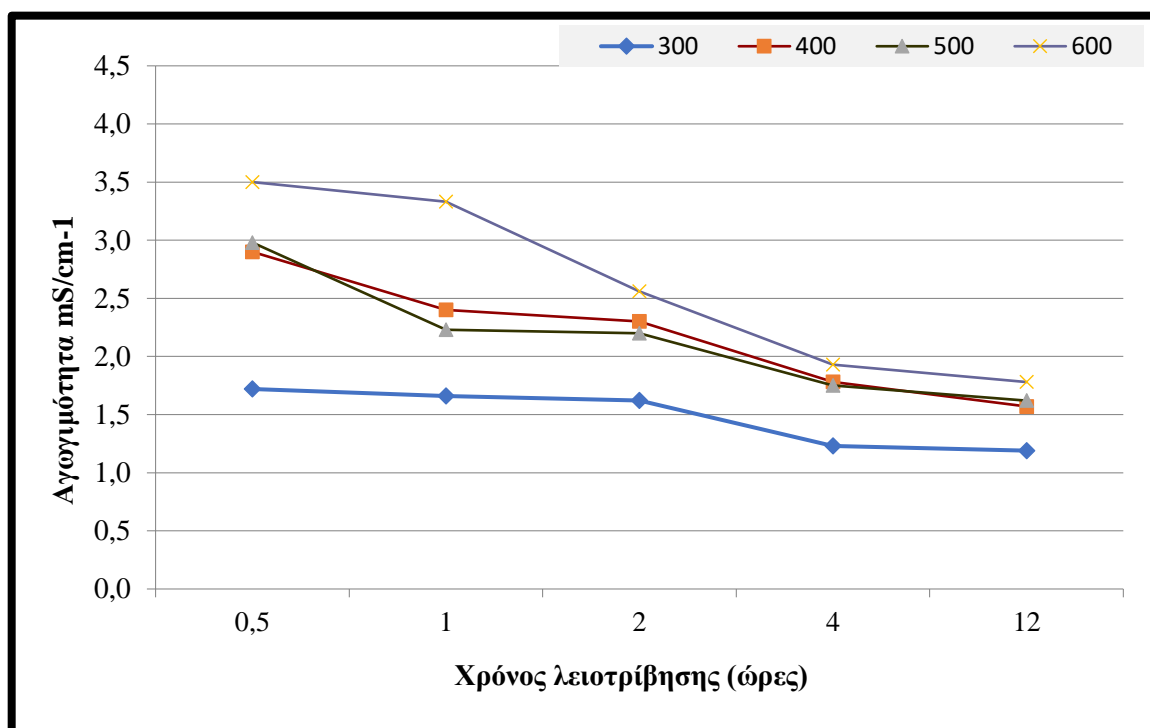
Εξίσου και στο διάγραμμα 15 αποτυπώνεται η μεταβολή του pH του νανοβιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργείου στους 300°C/400°C/500°C/600°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής 3 h συναρτήσεως του χρόνου λειοτρίβησης. Σύμφωνα με το διάγραμμα παρατηρείται ότι σε όλες τις θερμοκρασίες το pH είναι αλκαλικό και δεν μεταβάλλονται αρκετά οι τιμές του. Στους 300 °C οι τιμές είναι από 8,33-7,77, δηλαδή, όσο αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης μειώνεται το pH. Αντίστοιχα, το ίδιο συμβαίνει στους 400°C, 500°C και 600°C με τις τιμές να κυμαίνονται από 10,67-8,99, 11-9,2 και 11,53-9,89.



Διάγραμμα 15: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με το pH του δείγματος (Χρόνος πυρόλυσης 3 h).

❖ Αγωγιμότητα

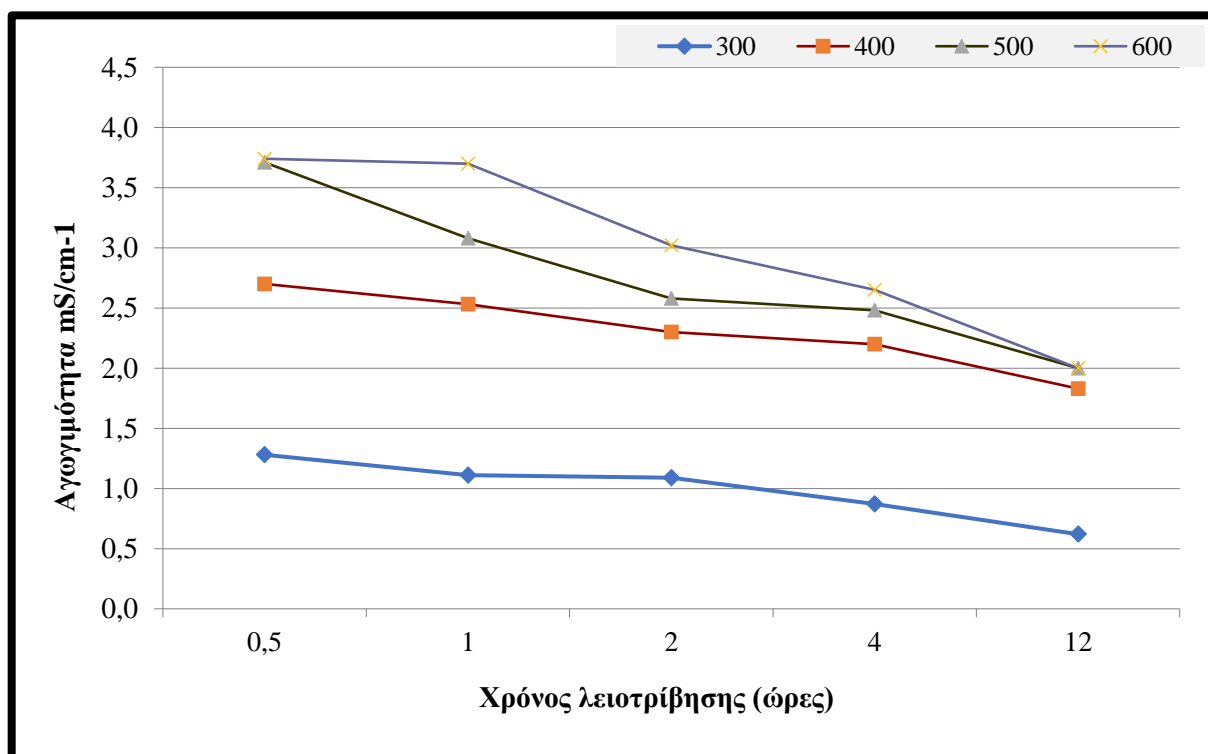
Το διάγραμμα 16 παρουσιάζει την μεταβολή της αγωγιμότητας (EC) σε συνάρτηση με το χρόνο λειοτρίβησης για διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Στους 300°C παρατηρείται σταδιακή μείωση από τα 30 min μέχρι τις 12 h λειοτρίβησης με τιμή αγωγιμότητας 1,72-1,19 mS/cm. Παρόμοιες μεταβολές εντοπίζονται στους 400°C και 500°C που μειώνεται η τιμή της αγωγιμότητας αισθητά από την 1h λειοτρίβησης και μετά. Όσον αφορά τους 600°C το διάγραμμα της αγωγιμότητας μειώνεται απότομα σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες, αφού από 3,5mS/cm φτάνει στα 1,78 mS/cm. Γενικότερα, συμπεραίνεται ότι με η μείωση της αγωγιμότητας εξαρτάται από το χρόνο λειοτρίβησης και τη θερμοκρασία πυρόλυσης.



Διάγραμμα 16: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την αγωγιμότητα(EC) (Χρόνος πυρόλυσης 1 h).

Ομοίως και στο διάγραμμα 17 παρουσιάζονται οι τιμές της αγωγιμότητας με βάση το χρόνο λειοτρίβησης σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες με χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h. Συγκριτικά με το διάγραμμα 16 παρατηρούνται απότομες μεταβολές στις τιμές της αγωγιμότητας και πιο αισθητή μείωση ιδιαίτερα στις θερμοκρασίες των 500°C και 600 °C, αφού και στις δυο θερμοκρασίες οι τιμές φτάνουν από 3,74-2. Στις θερμοκρασίες των 300°C και 400°C υπάρχουν μικρές μεταβολές. Οι τιμές της αγωγιμότητας είναι αρκετά χαμηλές, άρα οι ποσότητες διαλυμένων αλάτων του νανο-βιοεξανθρακώματος είναι αρκετά χαμηλές

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της αγωγιμότητας που καταγράφηκαν στο διάγραμμα 17 είναι πιο υψηλές σε σχέση με αυτές του διαγράμματος 16. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο χρόνος πυρόλυσης σε συνδυασμό με την κάθε θερμοκρασία επηρεάζει την αγωγιμότητα των δειγμάτων.



Διάγραμμα 17: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την αγωγιμότητα(EC)(Χρόνος πυρόλυσης 3 h).

Συμπεράσματα και Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος προέκυψε μικρο-βιοεξανθράκωμα και όχι νανο-βιοεξανθράκωμα, πιθανότατα να χρειαζόταν να θέσουμε άλλες παραμέτρους ώστε να καταφέρουμε να φτάσουμε σε νανοκλίμακα. Για παράδειγμα, να αυξήσουμε τους χρόνους ξηρής και υγρής λειοτρίβησης.
- Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την διαδικασία της λειοτρίβησης το μέγεθος των κόκκων των βιοεξανθρακωμάτων μειώνεται σε μεγάλο βαθμό, στην περίπτωση της 1 h πυρόλυσης το αρχικό μέγεθος των κόκκων πριν διεξαχθεί η υγρή λειοτρίβηση είχε τιμή 73,64 μm και μειώθηκε σημαντικά στους 600°C με τιμή 1,93 μm , η οποία είναι η χαμηλότερη σε σχέση με τις τιμές της κοκκομετρίας των άλλων θερμοκρασιών. Αντίστοιχα συμβαίνει και στην πυρόλυση των 3 h, αφού αρχικό μέγεθος των κόκκων πριν διεξαχθεί η υγρή λειοτρίβηση είχε τιμή 82,08 μm και μειώθηκε σημαντικά στους 600°C με τιμή 1,83 μm . Καθώς αυξάνοντας το χρόνο της πυρόλυσης σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας οι τιμές που προκύπτουν μειώνονται σημαντικά.
- Το pH των δειγμάτων ήταν αλκαλικό, συνεπώς το παραχθέν βιοεξανθράκωμα μπορεί να εφαρμοστεί σε όξινα εδάφη λειτουργώντας ως ρυθμιστής του pH των εδαφών. Εξαίρεση αποτελεί το pH βιοεξανθρακώματος το οποίο παράγεται στους 300 °C σε χρόνο πυρόλυσης 1 h το οποίο ήταν όξινο 5,71-6,46. Όσον αναφορά τις τιμές της αγωγιμότητας σε όλες τις θερμοκρασίες κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα από 1,19-3,5 στην πυρόλυση της 1 h και από 0,62-3,74 στην πυρόλυση των 3 h. Οι χαμηλές τιμές της αγωγιμότητας συμβάλουν στην καλύτερη συγκράτηση του νερού και των θρεπτικών συστατικών στα εδάφη. Έτσι αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδανικά για εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε αυτά και στην ανάπτυξη των φυτών.
- Επίσης, παρατηρείται βελτίωση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του μικρο-βιοεξανθρακώματος. Στις χημικές αναλύσεις που προέκυψαν το μικρο-βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, περιέχει CaO (7,39%), K₂O (5,61%) και SiO₂ (3,98%) και σε μικρότερες περιεκτικότητες Na₂O (2,66%) και Al₂O₃ (1,74%).

- Η περιεκτικότητα σε θείο βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα έως και μηδενικές. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι τα παραγόμενα μικρο-βιοεξανθρακώματα από απόβλητα ελαιουργίας είναι προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον και δεν προκαλούν ρύπανση εδαφών.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προτείνεται να γίνει περαιτέρω έρευνα σχετικά με :

- Τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος από απόβλητα ελαιουργείου (με την μέθοδο BET) , ώστε να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού.
- Την επεξεργασία του βιοεξανθρακώματος με διαφορετικούς παραμέτρους και αναλογίες.
 1. Αύξηση του χρόνου της ξηρής και της υγρής λειοτρήβης
 2. διαφορετικές μάζες των σφαιρών και αναλογία του νερού με το δείγμα βιοεξανθρακώματος πριν τοποθετηθεί το δείγμα στο πλανητικό.
- Πραγματοποίηση δοκιμαστικών εφαρμογών σε καλλιέργειες για να φανεί και να αποδειχθεί η αποτελεσματικότητα της χρήσης του.
- Την παραγωγή ενός μείγματος βιοεξανθρακωμάτων διαφορετικών πρώτων υλών, που λόγω της διαφορετικής πρώτης ύλης θα έχει το καθένα διαφορετικά χαρακτηριστικά. Οδηγώντας στην δημιουργία ενός πιο ολοκληρωμένου προϊόντος.

Βιβλιογραφία

1. Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan
2. Bruun EW (2011). “Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil - Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration”. Biomass Bioenergy, 35,1182-1189
3. Bonelli PR, Buonomo EL, Cukierman AL. (2007). “Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an argentinean subbituminous coal”. Energy Sources Part A 29, 731–740
4. Rafiq MK, Bachmann RT, Rafiq MT, Shang Z, Joseph S, Long R. (2016). “Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of corn stover (*Zea mays* L) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance”. 11, e0156894
5. Li X, Shen Q, Zhang D, Mei X, Ran W, Xu Y, Yu G, Motta A (2013). “Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional ^{13}C NMR correlation spectroscopy”. 8(6), e65949
6. Zhao S-X, Na T, Wang X-D.(2017). “Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. Energies”. 10, 1293
7. Shaaban A, Se S-M, Dimin MF, Juoi JM, Husin MH, Mitan NMM (2014). Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 107
8. Crombie K, Mašek O, Sohi SP, Brownsort P, Cross A (2013) “The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods”. GCB Bioenergy 5, 122–131
9. Tag AT, Duman G, Ucar S, Yanik J (2016) “Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 120, 200–206
10. Zhang J, Liu J, Liu R (2015). “Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate”. Bioresource Technol,176, 288 – 291
11. Bourke J, Manley-Harris M, Fushimi C, Dowaki K, Nunoura T, Antal MJ.(2007). “Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal”. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, 5954–5967
12. Zimmerman AR. (2010). “Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon”. Environmental Science Technology, 44, 1295–1301
13. Deenik JL, McClellan T, Uehara G, Antal MJ, Campbell S.(2010). “Charcoal volatile matter influences plant growth and soil nitrogen transformations”. Soil Sci Soc Am J ,74,1259–1270.
14. Mukherjee A, Zimmerman AR, Harris W. (2011). “Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochar”. Geoderma, 163, 247–255
15. Chun Y, Sheng GY, Chiou CT, Xing BS. (2004). “Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars”. Environmental Science Technology, 38, 4649–4655

16. Zama Eric F., Zhu Yong-Guan, Brian J Reid, Sun Gou-Xin.(2017). “The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution”. *Journal of Clean Production*, 148,127–136
17. Cao Xinde, Harris W.(2010). “Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation”. *Bioresource Technology* ,101,5222–5228
18. Chen T, Zhang Y, Wang H, Lu W, Zhou Z, Zhang Y, Ren L. (2014). “Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge”. *Bioresource Technology*, 164, 47 – 54
19. Zhao Shi-X, Na Ta, Wang Xu-D.(2017). “Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material”. *Energies* ,10, 1293
20. Domingues Rimena R., Trugilho PF, Silva CA, de Melo ICNA, Melo LCA, Magriotis ZM, Sánchez-Monedero MA.(2017). “Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits”. *PLOS ONE*, 12,e0176884
21. Tag AT, Duman G, Ucar S, Yanik J. (2016). “Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 200–206
22. Cantrell Keri B., Hunt PG, Uchimiya M., Novak JM, Ro KS. (2012). “Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar”. *Bioresource Technology*,107,419–428
23. Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M.(2010). “Dynamic molecular structure of plant-derived black carbon (biochar)”. *Environmental Science Technology*, 44,1247–1253
24. Yuan J-H, Xu R-K, Zhang H .(2011). “The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures”. *Bioresource Technology*, 102,v3488 – 3497
25. Al-Wabel MI, Al-Omran E, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman AR.(2013). “Pyrolysis temperature induced changes in characteristic and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes”. *Bioresource Technology*, 131, 374–379
26. Ding Wenchuan, Dong X, Ime Inyang M., Gao B, Ma LQ. (2014). “Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars”. *Chemosphere*, 105, 68–74
27. Yuan, P,Wang, J. Q.,Pan, Y. J., Shen, B. X.,Wu, C. F. “Review of Biochar for the Management of Contaminated Soil: Preparation, Application and Prospect”. *Sci. Total Environ.* (2019), 659, 473–490.
28. Yu H, Zhang Z, Li Z, Chen D.(2014). “Characteristic of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification”. *Fuel* ,118,25–256
29. Shinogi Y, Kanri Y.(2003). “Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products”. *Bioresource Technology*, 90, 241–247

30. Gupta VVSR, Germida JJ.(2015). “Soil aggregation: Influence on microbial biomass and implications for biological processes”. *Soil Biology and Biochemistry*, 80, A3 – A9.
31. Wang Daoyuan, Fonte Steven J., Parikh Sanjai J. (2017). “Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates”. *Geoderma*, 303, 110 – 117.
32. Razzaghi F, Obour PB, Arthur E.(2020). “Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis”. *Geoderma*
33. Ye L, Camps-Arbestain M, Shen Q.(2020). “Biochar effects on crop yields with and without fertilizer: a meta-analysis of field studies using separate controls”. *Soil Use Manag* 36,2–18.
34. Domingues RR, Sánchez-Monedero MA, Spokas KA et al (2020). “ Enhancing cation exchange capacity of weathered soils using biochar: feedstock, pyrolysis conditions and addition rate”. *Agronomy*, 10, 824.
35. Geng No, Kang X, Yan X et al (2022). “Biochar mitigation of soil acidification and carbon sequestration is influenced by materials and temperature”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 232,113241
36. Kumar A, Bhattacharya T, Mozammil Hasnain SM et al (2020a). “Applications of biomass-derived materials for energy production, conversion, and storage. *Materials Science for Energy Technology*, 3,905 – 920.
37. Yao B, Xiao T, Makgae Ofentse A.(2020). “Transforming carbon dioxide into jet fuel using an organic combustion-synthesized Fe-Mn-K catalyst”. *Nature Communications*.
38. Σέρελης, Κ. Γ.(2019). “Μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin σε υδατικά διαλύματα”. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα.
39. Ge, X., Cao, Y., Zhou, B., Xiao, W., Tian, X., Li, M.H.(2020). “Combined application of biochar and N increased temperature sensitivity of soil respiration but still decreased the soil CO₂ emissions in moso bamboo plantations”. *The Science of the. Total Environment*. 730, 139003.
40. Tong, S., Zhang, S., Yin, H., Wang, J., Chen, M.,(2021). “Study on co-hydrothermal treatment combined with pyrolysis of rice straw/sewage sludge: biochar properties and heavy metals behavior”. *Journal of. Analytical and. Applied Pyrolysis*. 155, 105074.
41. Dai, J., Meng, X., Zhang, Y., Huang, Y.,(2020). “Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water”. *Bioresource. Technology*, 311, 123455.
42. Harisankar, S., Francis Prashanth, P., Nallasivam, J., Vishnu Mohan, R., Vinu, R., (2021). “Effects of aqueous phase recirculation on product yields and quality from hydrothermal liquefaction of rice straw”. *Bioresource. Technology*, 342, 125951.
43. Ahmed, W., Mehmood, S., Qaswar, M., Ali, S., Khan, Z.H., Ying, H., Chen, D.-Y., NúñezDelgado, A., (2021b). “Oxidized biochar obtained from rice straw as adsorbent to remove uranium (VI) from aqueous solutions”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105104.

44. Yang, Q., Cui, P., Liu, C., Fang, G., Huang, M., Wang, Q., Zhou, Y., Hou, H., Wang, Y., (2021b). "In situ stabilization of the adsorbed Co(2+) and Ni(2+) in rice straw biochar based on LDH and its reutilization in the activation of peroxymonosulfate". *Journal Hazardous Materials*, 416, 126215
45. Cai, W., Wei, J., Li, Z., Liu, Y., Zhou, J., Han, B., (2019). "Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull". *Colloids and Surfaces. A Physicochemical Engineering Aspects*. 563, 102–111.
46. Wei, W., Guo, W., Ngo, H.H., Mannina, G., Wang, D., Chen, X., Liu, Y., Peng, L., Ni, B.J.,(2020). "Enhanced high-quality biomethane production from anaerobic digestion of primary sludge by corn Stover biochar". *Bioresource Technology*. 306, 123159
47. Zhao, W., Cui, Y., Sun, X., Wang, H., Teng, X., (2021)b. "Corn Stover biochar increased edible safety of spinach by reducing the migration of mercury from soil to spinach". *Science of Total Environment*. 758, 143883.
48. Haghighatjou, M., Shirvani, M.,(2020). "Sugarcane bagasse biochar: preparation, characterization, and its effects on soil properties and zinc sorption-desorption". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 51, 1391–1405.
49. Luo, Z., Wang, D., Zeng, W., Yang, J., (2020). "Removal of refractory organics from piggery biotreatment effluent by the catalytic ozonation process with piggery biogas residue biochar as the catalyst". *Science of Total Environment*. 734, 139448.
50. Suarez, L., Benavente-Ferraces, I., Plaza, C., de Pascual-Teresa, S., Suarez-Ruiz, I., Centeno, T.A., (2020). "Hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste". *Bioresource Technology*. 309, 123395.
51. Altaf, A.R., Teng, H., Zheng, M., Ashraf, I., Arsalan, M., Rehman, A.U., Gang, L., Pengjie, W., Yongqiang, R., Xiaoyu, L., (2021). "One-step synthesis of renewable magnetic tea-biochar derived from waste tea leaves for the removal of Hg0 from coal-syngas". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9, 105313.
52. Kang, C., Zhu, L., Wang, Y., Wang, Y., Xiao, K., Tian, T., (2018). "Adsorption of basic dyes using walnut shell-based biochar produced by hydrothermal carbonization". *Chemical Research in Chinese Universities*. 34, 622–627.
53. Andrade, T.S., Vakros, J., Mantzavinos, D., Lianos, P.,(2020). "Biochar obtained by carbonization of spent coffee grounds and its application in the construction of an energy storage device". *Chemical Engineering Journal Advances*. 4, 100061
54. Shi, Z., Yan, J., Ren, X., Wen, M., Zhao, Y., Wang, C., (2021). "Effects of biochar and thermally treated biochar on *eisenia fetida* survival, growth, lysosomal membrane stability and oxidative stress". *Science of Total Environment*. 770, 144778.
55. Lian F, Yu W, Zhou Q, Gu S, Wang Z, Xing B. "Size matters: nano-biochar triggers decomposition and transformation inhibition of antibiotic resistance genes in aqueous environments". *Environmental Science and Technology* 2020, 54, 8821–9.

56. Xiao J, Hu R, Chen G. "Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd (II), Cu (II) and Pb (II)". *Journal Hazardous Materials* (2020). 387, 121980.
57. Li R, Zhang Y, Deng H, Zhang Z, Wang JJ, Shaheen SM, Xiao R, Rinklebe J, Xi B, He X. "Removing tetracycline and Hg (II) with ball-milled magnetic nanobiochar and its potential on polluted irrigation water reclamation". *Journal Hazardous Materials* (2020),384,121095.
58. Naghdi M, Taheran M, Brar SK, Rouissi T, Verma M, Surampalli RY, Valero JR. "A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization". *Journal Cleaner Production* (2017). 164, 1394–405
59. Yue L, Lian F, Han Y, Bao Q, Wang Z, Xing B. "The effect of biochar nanoparticles on rice plant growth and the uptake of heavy metals: implications for agronomic benefits and potential risk". *Science of Total Environment*. (2019),65,9–18.
60. Shen Y, Tang H, Wu W, Shang H, Zhang D, Zhan X, Xing B. "Role of nanobiochar in attenuating the allelopathic effect from *Imperata cylindrica* on rice seedlings". *Environmental Science: Nano* (2020), 7, 116–26.
61. Ramanayaka S, Tsang DCW, Hou D, Ok YS, Vithanage M. "Green synthesis of graphitic nanobiochar for the removal of emerging contaminants in aqueous media". *Science of Total Environment* (2020), 706, 135725
62. Cao Y, Xiao W, Shen G, Ji G, Zhang Y, Gao C, Han L. "Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(II) adsorption by wheat straw: competitive effects of ion exchange and precipitation". *Bioresource Technology* (2019), 273, 70–6.
63. Bhandari G, Gangola S, Dhasmana A, Rajput V, Gupta S, Malik S, Slama P. (2023). "Nano-biochar: recent progress, challenges, and opportunities for sustainable environmental remediation". *Frontiers in Microbiology*.