

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
(M.Sc)

Παραγωγή ενεργού άνθρακα μέσω διεργασίας
πυρόλυσης παραπροϊόντων ελαιοτριβείων

ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΠΑΠΑΠΕΤΡΟΥ
ΕΠΙΒΛΕΨΗ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΛΜΑΣ
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

Εσώφυλλο:

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στη Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΑ

.....Επιβλέπων

.....

- 1. Κωνσταντίνος Σαλμάς, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ του Παν/μιου Ιωαννίνων, Επιβλέπων**
- 2. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων**
- 3. Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων**

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα πιο κρίσιμα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι μεσογειακές χώρες είναι τα απόβλητα ελαιοτριβείων (Olive Mill Waste). Έχει εκτιμηθεί ότι η ετήσια παγκόσμια παραγωγή OMW κυμαίνεται μεταξύ 7 και $30 \times 10^6 \text{ m}^3$. Δυστυχώς, η παραδοσιακή επεξεργασία που χρησιμοποιείται σήμερα, η οποία αποτελείται από λαγούμια και την απαγορευμένη απόρριψη στο νερό, δεν είναι η κατάλληλη. Το OMW έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες που μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητα στο έδαφος και να βλάψουν τα γεωργικά προϊόντα.

Επίσης, έχουν όξινο pH και η μυρωδιά τους είναι πολύ έντονη και ενοχλητική ειδικά εάν η απόρριψή τους είναι κοντά σε οικιακή περιοχή. Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα πολύπλοκο πρόβλημα επειδή είναι ισχυροί ρύποι, αλλά ταυτόχρονα αποτελούν πηγή πολύτιμων συστατικών. Ο στόχος αυτής της εργασίας ήταν η μετατροπή κάτι άχρηστου και επιβλαβούς, όπως τα απόβλητα σε ένα εξαιρετικό υλικό με πολλές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, στο εργαστήριό μας παρήγαμε ενεργό άνθρακα από τα παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων για καθαρισμό νερού.

Πιο συγκεκριμένα, έχουμε χρησιμοποιήσει τρία διαφορετικά υλικά για την παραγωγή ενεργού άνθρακα (AC): πυρηνόξυλο, κατσίγαρο και πυρήνα και έχουμε ενεργοποιήσει χημικά αυτόν τον AC με KOH. Διεξήχθη διαδικασία πυρόλυσης για διάφορες θερμοκρασίες και κλάσματα KOH / βιομάζας. Μετά την πυρόλυση, τα δείγματα αναδεύτηκαν με HCL 1N για μία ημέρα. Ως εκ τούτου, αφαιρέσαμε από τα δείγματα τα ανόργανα άλατα. Για την απομάκρυνση παραγώγων και προσμείξεων, το προϊόν πλύθηκε με απιονισμένο νερό έως ότου η τιμή pH του διαλύματος πλύσης έγινε ουδέτερη. Συλλέξαμε τα δείγματα με τη μέθοδο διήθησης και τα αφήσαμε να στεγνώσουν για μία ημέρα στο φούρνο στους 90 °C.

Τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν και αξιολογήθηκαν με προσρόφηση N_2 σε 77 K και φασματοσκοπία FTIR. Η ικανότητα προσρόφησης των παραγόμενων δειγμάτων εκτιμήθηκε μέσω πειραμάτων προσρόφησης του Methylene Blue (MB) στον ενεργό άνθρακα (AC). Αυτές οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική UV-Vis.

Ολοκληρώνοντας την εργασία αυτή, τα βέλτιστα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα εξής: πετύχαμε την παραγωγή ενεργού άνθρακα με επιφάνεια κατά Langmuir και CPSM περίπου $1460 \text{ m}^2/\text{g}$, μέση τιμή μεγέθους πόρων 1.39 nm, μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 1.41 mg MB/g AC, σταθερά ρυθμού κινητικής 59.80.

ABSTRACT

One of the most crucial environmental problems that Mediterranean countries have to deal with is Olive Mill Wastes (OMW). It has been estimated that the annual world production of OMW is between 7 to 30 x 10⁶ m³. Unfortunately, the traditional treatment that is used currently, which consists of lagoons and the forbidden disposal in water, isn't the appropriate. OMW have high content of polyphenols which can provoke toxicity into the soil and harm the agricultural products.

Also, they have acid pH and their smell is too intense and annoying especially if their disposal is close to domestic region. OMW constitute a complex problem because they are strong pollutants but at the same time, they are a source of valuable components. The aim of this work was the conversion of something useless and harmful, such as the waste into an exceptional material with numerous applications. For this reason, in our laboratory we produced activated carbon from OMW for water purification.

More specifically, we have used three different materials to produce AC: olive stones, olive mill wastes, and olive pomace and we have chemically activated this AC with KOH. Pyrolysis process was carried out for various temperatures and KOH/biomass fractions. After the pyrolyzation, the samples were stirred with HCl 1N for one day. Hence, we removed from the samples the inorganic salts. To remove activating agent derivatives and impurities, the product was washed with de-ionized water until the pH value of the washing solution became neutral. We collected the samples with the filtration method and left them dry for one day in the oven at 90 °C.

The products were characterized and evaluated by N₂ adsorption at 77 K and FTIR spectroscopy. The adsorption capacity of the produced samples was estimated via adsorption experiments of Methylene Blue (MB) into the activated carbon (AC). These measurements were carried out using the UV-Vis technique.

Completing this work, the optimal results obtained are as follows: we achieved the production of activated carbon with a surface according to Langmuir and CPSM about 1460 m²/g, average pore size 1.39 nm, maximum adsorption capacity 1.41 mg MB / g AC, kinetic rate constant 59.80.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα τον καθηγητή μου, κ. Σαλμά Κωνσταντίνο, για την επίβλεψη καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, τη σχεδίαση των πειραμάτων, την επιστημονική καθοδήγηση και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές όπου ήταν καθοριστικές για την επιτυχή υλοποίηση της εργασίας. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής για τη συμμετοχή τους στη διεξαγωγή και την τελική εξέταση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ, επίσης, όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις συζητήσεις μας κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της διπλωματικής εργασίας, και για το γεγονός ότι με έκαναν να αισθανθώ άμεσα μέλος της ομάδας του εργαστηρίου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την συνεχή ενθάρρυνση, την ηθική και υλική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Με εκτίμηση,
Παπαπέτρου Βασιλική

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
1.1 Κυκλική οικονομία	9
1.2 Βιομάζα.....	10
1.3 Ενεργός άνθρακας.....	11
1.3.1 Φυσική και χημική ενεργοποίηση.....	13
1.3.2 Η διεθνής αγορά γύρω από τον ενεργό άνθρακα	14
1.4 Παραγωγή ενεργού άνθρακα από απόβλητα/παραπροϊόντα ελαιοτριβείων.....	15
1.4.1 Παραγωγή αποβλήτων και παραπροϊόντων από τη διεργασία παραγωγής ελαιόλαδου ..	15
1.4.2 Εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας και απόρριψης λυμάτων ελαιοτριβείου	16
1.4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από παραπροϊόντα ελαιοτριβείων.....	20
1.5 Πυρόλυση.....	22
1.5.1 Ιστορικό υπόβαθρο	22
1.5.2 Βασική αρχή της Πυρόλυσης.....	24
1.5.3 Προϊόντα πυρόλυσης	25
1.5.4 Τύποι πυρόλυσης	26
1.5.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του προϊόντος.....	28
2.1 Ποροσιμετρία.....	30
2.1.1 Ποιοτική ερμηνεία των ισόθερμων.....	34
2.2 Μοντέλο Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου (CPSM).....	36
2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	37
2.3.1 Βασική αρχή της FTIR.....	38
Π.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΛΙΚΟΥ	40
2.4 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)	40
2.4.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης με ποσοτικοποίηση	41
2.4.2 Methylene blue.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	45
3.1 Χημικά Αντιδραστήρια	45
3.2 Δείγματα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.....	46
3.3 Πυρόλυση-Οργανολογία.....	47
3.4 Πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού και προετοιμασία δειγμάτων.....	51
3.4.1 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)	51

3.4.2 Κινητική απορρόφησης για το Methylene Blue	52
3.4.3 Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂)	55
3.4.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV- ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	57
4.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης ποροσιμετρίας	57
4.2 Ποροσιμετρική ανάλυση των δειγμάτων	63
4.3 Αποτελέσματα ανάλυσης της φασματοσκοπίας FTIR.....	79
4.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης των πειραμάτων με Methylene Blue	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Κυκλική οικονομία

Η υιοθέτηση συμπεριφορών τόσο σε βιομηχανικό, όσο και σε προσωπικό επίπεδο χρήσης προϊόντων στα πρότυπα του γραμμικού μοντέλου σκέψης, με κύριες τακτικές : παράγω, καταναλώνω, πετάω, έχουν αποβεί μοιραίες εξαιτίας των εκατομμυρίων τόνων αποβλήτων που παράγουμε κάθε χρόνο, της μείωσης των ενεργειακών αποθεμάτων και της επιδείνωσης της κλιματικής αλλαγής. Γι' αυτό το λόγο η στροφή σε ένα βιώσιμο τρόπο σκέψης, ανάπτυξης και χρήσης αυτών που παράγουμε, αποτελεί μονόδρομο.

Η αντικατάσταση του παραδοσιακού γραμμικού μοντέλου ανάπτυξης με το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας και του τρόπου που αυτή μιμείται τη φύση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τάση στις μέρες μας. Θα πρέπει να προσανατολιστούμε σε ένα νέο τρόπο σκέψης που οδηγεί στη μείωση κατανάλωσης, στην επαναχρησιμοποίηση και στην ανακύκλωση των αγαθών. Η εφαρμογή μιας τέτοιας προσέγγισης θα αποφέρει οφέλη στις επιχειρήσεις όσον αφορά το χαμηλότερο κόστος παραγωγής και στο περιβάλλον με αύξηση της βιωσιμότητας της οικολογικής ισορροπίας [1]. Σύμφωνα με εκτιμήσεις της Παγκόσμιας Τράπεζας, οι πόλεις παγκοσμίως παράγουν 1,3 δισεκατομμύρια τόνους στερεών αποβλήτων ετησίως. Αυτό αναμένεται να φθάσει τα 2,5 δισεκατομμύρια τόνους μέχρι το 2025 [2].

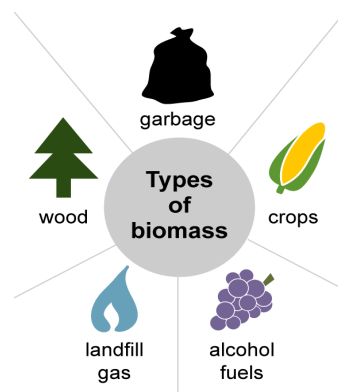


Εικόνα 1: Κυκλική Οικονομία

Για να γίνει η μεταφορά σε μια κυκλική οικονομία με ομαλό τρόπο είναι απαραίτητο να παρθούν μέτρα σχετικά τόσο με την παραγωγή και την χρήση των προϊόντων όσο και με το σχεδιασμό τους. Γι' αυτό η ΕΕ, με την εφαρμογή του νέου Σχεδίου Δράσης, ανακοινώνει πρωτοβουλίες για ολόκληρο τον κύκλο ζωής των προϊόντων. Επίσης, ένας άλλος σημαντικός παράγοντας σε αυτή τη μετάβαση είναι ο καταναλωτής. Η ύπαρξη μιας συνεχούς και επαρκούς ενημέρωσης είναι απαραίτητο κριτήριο για την αποτελεσματική εφαρμογή αυτού του νέου σχεδίου δράσης [3].

1.2 Βιομάζα

Η βιομάζα είναι οργανικό υλικό που προέρχεται από φυτά και ζώα, αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας (στερεά, υγρά και αέρια βιοκαύσιμα), όσο και σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Η βιομάζα αποτελείται κυρίως από τρία βασικά συστατικά: (i) κυτταρίνη, (ii) ημικυτταρίνη, και (iii) λιγνίνη και τρία δευτερεύοντα συστατικά, (iv) πρωτεΐνες, (v) σάκχαρα και αλειφατικά οξέα και (vi) λίπη. Μπορεί να προέρχεται από γεωργικά, αγροτοβιομηχανικά και δασικά υπολείμματα καθώς και από ανθρώπινες δραστηριότητες [4].



Εικόνα 2: Διάφορα είδη βιομάζας

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι βιομάζας που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως όπως: ξύλο από φυσικά δάση και δασικές εκτάσεις, δασικές φυτείες και υπολείμματα, γεωργικά κατάλοιπα, αγροτοβιομηχανικά απόβλητα, απορρίμματα ζώων, βιομηχανικά απόβλητα, αστικά στερεά

απόβλητα και απόβλητα επεξεργασίας τροφίμων. Κάποιες από τις πρώτες ύλες που έχουν χρησιμοποιηθεί και έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια είναι οι εξής: χρησιμοποιημένοι κόκκοι ζυθοποιίας, σόγια, άχυρο ρυζιού, φλούδα μπανάνας, φλοιός φιστικιών, φλοιός βρώμης, φλούδες καφέ κ.α [5].

Εκτός από ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η βιομάζα είναι πλούσιος πόρος που αποθηκεύει την ενέργεια από τον ήλιο και μπορεί να μετατραπεί σε βιοπροϊόντα με προστιθέμενη αξία. Μεταξύ των διαφόρων ειδών βιομάζας, τα απόβλητα (βιολογικά απόβλητα) που δεν μπορούν να αξιοποιηθούν στην τροφική αλυσίδα ή σε άλλες δραστηριότητες θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενη πηγή παραγωγής βιοκαυσίμων και χημικών.

Ιδιαίτερη σημασία για την χώρα μας έχει η χρήση παραπροϊόντων ελαιοτριβείων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, όπως ο ενεργός άνθρακας. Η Ελλάδα βρίσκεται ανάμεσα στους τρεις πρώτους παραγωγούς ελαιόλαδου παγκοσμίως. Αν και το ελαιόλαδο θεωρείται προϊόν μοναδικής αξίας, η παραγωγή του έχει δυσμενείς συνέπειες για το περιβάλλον. Επομένως, είναι απαραίτητο σήμερα όσο ποτέ άλλοτε η εύρεση μιας βιώσιμης και οικονομικής λύσης διάθεσης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

1.3 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας, ο οποίος ονομάζεται επίσης ενεργός άνθρακας, είναι το πιο διαδεδομένο υλικό προσρόφησης. Η κατασκευή και η χρήση του χρονολογούνται από τον 19ο αιώνα [6]. Η χρησιμότητά του προέρχεται κυρίως από τους μεγάλους όγκους μικροπόρων και μεσοπόρων και την προκύπτουσα υψηλή ειδική επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, είναι μια μορφή άνθρακα που έχει υποστεί επεξεργασία και έχει μικρούς, πόρους που αυξάνουν την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση. Το πλήθος των πόρων και το επιθυμητό μέγεθος του προσαρμόζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ενεργοποίησης. Ο όγκος των πόρων κυμαίνεται συνήθως από 0,20 έως 0,60 cm^3g^{-1} ενώ η επιφάνεια κυμαίνεται από 800 έως 2000 m^2g^{-1} [7].

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένας γενικός όρος για μια οικογένεια εξαιρετικά πορωδών ανθρακούχων ουσιών, χωρίς συγκεκριμένο δομικό τύπο ή συγκεκριμένη χημική ανάλυση. Ο ενεργός άνθρακας με τη μορφή κόκκων, σκόνης, εκβόλων, ινών ή σφαιριδίων μπορεί να παραχθεί από σχεδόν οποιοδήποτε ανθρακούχο στερεό πρόδρομο με μεθόδους φυσικής ή χημικής ενεργοποίησης ή συνδυασμό των δύο. Οι ιδιότητες προσρόφησης του ενεργού άνθρακα διαφέρουν ανάλογα με τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες και τον τρόπο ενεργοποίησης.



Εικόνα 3: Σκόνη ενεργού άνθρακα

Ανθρακούχα υλικά όπως το ξύλο, η τύρφη, ο άνθρακας, το πετρέλαιο, τα κόκαλα, τα κελύφη καρύδας κ.λπ. είναι οι πιο συνηθισμένες πρώτες ύλες για τον ενεργό άνθρακα. Το κόστος παραγωγής μπορεί να μειωθεί επιλέγοντας μια φθηνή πρώτη ύλη και πραγματοποιώντας μια κατάλληλη παραγωγική διαδικασία. Τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ή, γενικά, τα απόβλητα υπολειμμάτων βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κατάλληλες πρώτες ύλες για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Αυτά τα απορρίμματα είναι παντού διαθέσιμα και η αξία τους θεωρείται από μικρή έως ασήμαντη. Απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής και ο τεράστιος όγκος τους αποτελεί πρόβλημα [8]. Τέλος, αυτά τα υλικά είναι ανανεώσιμα και σε ετήσια βάση, σε αντίθεση με τον άνθρακα, την τύρφη, το ξύλο.

Μια σημαντική πτυχή στην κατασκευή ενεργού άνθρακα είναι η χρήση διαφόρων μερών φυτών, όπως ο πυρήνας, τα στελέχη, τα κελύφη, οι φλούδες, τα λουλούδια, τα φρούτα, οι σπόροι, τα κουκούτσια, οι φλοιοί και τα φύλλα. Πρόσφατα, η χρήση υδρόβιας βιομάζας, ινών, γρασιδιού, αμύλου, και άλλων μη συμβατικών πρώτων υλών περιγράφεται στην παραγωγή ενεργού άνθρακα [9].

Οι επιλεγείσες πειραματικές συνθήκες όπως ο τύπος της βιομάζας, η τελική θερμοκρασία ενεργοποίησης, ο ρυθμός θέρμανσης και ο ρυθμός εμποτισμού του χημικού παράγοντα έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στην ποιότητα του ενεργού άνθρακα. Από αυτές τις συνθήκες επηρεάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες όπως ειδική επιφάνεια, πυκνότητα, και περιεκτικότητα σε τέφρα. Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να μην σχετίζονται άμεσα με την αποτελεσματικότητά τους στην εφαρμογή του ενεργού άνθρακα, αλλά είναι σημαντικές για εμπορική χρήση.

Ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο δημοφιλής προσροφητής, καθώς μπορεί να απομακρύνει ένα ευρύ φάσμα ρύπων, όπως βαρέα μέταλλα, βαφές, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, οργανικές και

ανόργανες μολυσματικές ουσίες, ακόμη και όταν υπάρχουν σε ιχνοστοιχεία. Επίσης, βρίσκεται στην καρδιά πολλών διαφορετικών διεργασιών στη βιομηχανία. Πολλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της βιομηχανίας που επηρεάζουν την ποιότητα του αέρα και του νερό επιλύονται με τη χρήση ενεργού άνθρακα. Νέες εφαρμογές αναπτύσσονται συνεχώς σε αυτό το πνεύμα όπως ο διαχωρισμός των αερίων, η ανάκτηση των διαλυτών, η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από το πόσιμο νερό και η ανάπτυξη νέων καταλυτικών υποστρωμάτων.

1.3.1 Φυσική και χημική ενεργοποίηση

Για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα υπάρχουν δύο ειδών διεργασίες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η πρώτη ονομάζεται φυσική ενεργοποίηση (physical activation) και η δεύτερη με την οποία ασχοληθήκαμε στην παρούσα διπλωματική εργασία ονομάζεται χημική ενεργοποίηση (chemical activation).

Η φυσική μέθοδος ενεργοποίησης περιλαμβάνει την ανθρακοποίηση της πρώτης ύλης σε αυξημένη θερμοκρασία (500-900 °C) σε αδρανή ατμόσφαιρα, ακολουθούμενη από ενεργοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (800-1000 °C) σε ατμόσφαιρα CO₂ ή ατμού. Μέσω αυτής της διεργασίας γίνεται αρχικά επιλεκτική εξάλειψη των πιο δραστικών ατόμων άνθρακα της δομής που παράγει το πορώδες και έπειτα με περαιτέρω αεριοποίηση θα παραχθεί ο τελικός άνθρακας με την επιδιωκόμενη δομή πόρων.

Στη μέθοδο χημικής ενεργοποίησης, μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονη εξανθράκωση και ενεργοποίηση με εμποτισμό με ένα αντιδραστήριο αφυδάτωσης όπως το φωσφορικό οξύ ή το καυστικό κάλιο σε χαμηλότερη θερμοκρασία από εκείνη της φυσικής ενεργοποίησης. Με αυτή τη μέθοδο, ένα ανθρακούχο προϊόν με καλά αναπτυγμένο πορώδες (μετά από κατάλληλο πλύσιμο) θα μπορούσε να ληφθεί με το πέρας της διαδικασίας. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των ουσιών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία χημικής ενεργοποίησης είναι ότι υπάρχουν αντιδραστήρια αφυδάτωσης που επηρεάζουν την πυρολυτική αποσύνθεση και αναστέλλουν τον σχηματισμό πίσσας, ενισχύοντας έτσι την απόδοση της παραγωγής ενεργού άνθρακα [10].

Η χημική μέθοδος ενεργοποίησης παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την φυσική ενεργοποίηση. Αρχικά, χρησιμοποιεί χαμηλότερες θερμοκρασίες για πυρόλυση. Συνήθως, μπορεί να ολοκληρωθεί σε ένα μόνο βήμα. Ο ενεργός άνθρακας που παράγεται παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη δραστηριότητα από εκείνους που παράγονται με φυσική ενεργοποίηση, και μπορούν να ληφθούν ενεργοί άνθρακες πολύ υψηλής ειδικής επιφάνειας. Έπειτα, το μικροπορώδες μπορεί να αναπτυχθεί καλά, να ελεγχθεί και να διατηρηθεί σε στενή περιοχή μεγέθους πόρων, εάν είναι

επιθυμητό. Τέλος, υπάρχει σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε ορυκτές ύλες. Από την άλλη πλευρά η χημική ενεργοποίηση του άνθρακα εμφανίζει μερικά μειονεκτήματα όπως η διαβρωτικότητα της διεργασίας και το στάδιο πλύσης το οποίο παράγει απόβλητα τα οποία πρέπει να διαχειριστούν. Τέλος, ο έλεγχος του μεγέθους των πόρων είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του ενεργού άνθρακα σε πολλές εφαρμογές [11].

Η χημική ενεργοποίηση της βιομάζας γενικά οδηγεί σε πορώδη δομή άνθρακα και, το πιο σημαντικό, έχει ως αποτέλεσμα υλικά υψηλής ειδικής επιφάνειας [12]. Αν και η χημική ενεργοποίηση της βιομάζας είναι ένα δημοφιλές θέμα, η όλη διαδικασία δεν είναι πολύ καλά κατανοητή λόγω της πολύπλοκης και ετερογενούς φύσης του περιεχομένου της βιομάζας. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι χημικοί παράγοντες ενεργοποίησης είναι οι KOH, ZnCl₂ και H₃PO₄ και οι λιγότερο συχνά χρησιμοποιούμενοι: HNO₃, H₂SO₄, KMnO₄ και H₂O₂ [13].

Η ενεργοποίηση της βιομάζας με χρήση KOH είναι μια κοινή αλλά εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος για τη σύνθεση υλικών ενεργού πορώδους άνθρακα με αυξημένο βαθμό πορώδους. Τα υλικά αυτά είναι κυρίως μικροπορώδη στη φύση τους και μια ποικιλία διαφορετικών πρώτων υλών όπως φύκια, κερασιές, καλαμπόκι, έλατο, σπόρος σταφυλιών και πριονίδι έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για το σκοπό αυτό [14]. Προηγούμενες μελέτες έχουν αναφέρει ότι ο σχηματισμός πορώδους ευνοείται σε υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνη και κυτταρίνη, καθώς αυτά είναι τα συστατικά που αποικοδομούνται κατά την πυρόλυση [15].

1.3.2 Η διεθνής αγορά γύρω από τον ενεργό άνθρακα

Το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς ενεργού άνθρακα υπολογίστηκε σε 4,72 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ το 2018 και υπολογίζεται ότι μέχρι το 2021 θα αυξηθεί περίπου στα 8 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ. Δηλαδή θα υπάρχει μια αύξηση στη ζήτηση [16].

Το ξύλο και τα κελύφη των καρυδιών αποτελούν τις πιο συνηθισμένες πρώτες ύλες για τον σχηματισμό του ενεργού άνθρακα με ετήσια παραγωγή που ανέρχεται σε 300,000 τόνους. Αυτός ο ρυθμός θεωρείται αρκετά μεγάλος, αν όμως κάποιος τον συγκρίνει με την παγκόσμια ζήτηση των 13,000,000 τόνων το χρόνο, είναι αρκετά πίσω από την ζήτηση. Υπάρχει μια τάση για την αξιοποίηση των αποβλήτων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη απόβλητα είναι το κλειδί για μια βιώσιμη ανάπτυξη και για την αποσυμφόρηση των χώρων υγειονομικής ταφής και των προβλημάτων που αυτοί επιφέρουν. Ολοκληρώνοντας, ο ενεργός άνθρακας αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προϊόν και γι' αυτό το λόγο η ζήτηση του είναι αυξημένη τα τελευταία χρόνια [9].

1.4 Παραγωγή ενεργού άνθρακα από απόβλητα/παραπροϊόντα ελαιοτριβείων

Η καλλιέργεια των ελαιόδεντρων, η παραγωγή και χρήση του ελαιόλαδου υπήρξε μια πολύ γνωστή και καθιερωμένη πρακτική στην περιοχή της Μεσογείου για περίπου 7000 χρόνια. Η κατανάλωση ελαιόλαδου αυξάνεται ραγδαία παγκοσμίως, λόγω της υψηλής διατροφικής και θρεπτικής του αξίας. Υπάρχουν περίπου 750 εκατομμύρια παραγωγικές ελιές παγκοσμίως, το 98% από αυτές βρίσκονται στην περιοχή της Μεσογείου, όπου παράγεται περισσότερο από το 97% του ελαιόλαδου.

Τα τρία τέταρτα της ετήσιας παραγωγής στον κόσμο προέρχονται από χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης γύρω από τη Μεσόγειο Θάλασσα. Οι τρεις μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιόλαδου παγκοσμίως είναι η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα, ακολουθούμενες από την Τουρκία, την Τυνησία και, σε μικρότερο βαθμό, την Πορτογαλία, το Μαρόκο και την Αλγερία. Καθώς η ζήτηση ελαιόλαδου αυξάνεται ραγδαία παγκοσμίως, η περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλούν τα απόβλητα ελαιοτριβείων (Olive Mill Wastewater) είναι ένα αυξανόμενο πρόβλημα, ιδίως στην περιοχή της Μεσογείου. Οι χώρες παραγωγής ελαιόλαδου αντιμετωπίζουν μια σοβαρή πρόκληση να βρουν μια φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμη λύση στη διαχείριση και τη διάθεση του OMW.

Η ετήσια παραγωγή υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου στις μεσογειακές χώρες παραγωγής ελαιόλαδου κυμαίνεται μεταξύ 7×10^6 και $30 \times 10^6 \text{ m}^3$. Το OMW είναι ένα υδατικό, σκουρόχρωμο, άσχημο στην οσμή και θολό υγρό που χαρακτηρίζεται από σχετικά όξινο pH (4,5-5,5), υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (3,5-12,5 dS / m), υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά συστατικά (40-165 g / L) και αυξημένη αναλογία βιοχημικά προς χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD / BOD (2,05-2,35). Το OMW είναι εύκολα ζυμώσιμο και παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάλογα με την ποικιλία και την ωριμότητα των ελιών, το κλίμα, τον τύπο του εδάφους καθώς και τη μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε [17].

1.4.1 Παραγωγή αποβλήτων και παραπροϊόντων από τη διεργασία παραγωγής ελαιόλαδου

Η παραγωγή ελαιόλαδου πραγματοποιείται σε «μύλους». Τα απόβλητα του μύλου αποτελούνται από στερεά απόβλητα που απαρτίζονται από πολτό ελιάς που έχει απομείνει μετά την συμπίεση των καρπών, υγρά απόβλητα καθώς και πρόσθετο νερό που εξάγεται κατά την απόχυση. Οι παρτίδες και οι συνεχείς διαδικασίες είναι οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ελαιόλαδου. Ανάλογα με τη μέθοδο διαχωρισμού που χρησιμοποιείται στη συνεχή

λειτουργία, αναγνωρίζονται δύο τεχνολογίες: οι διεργασίες δύο και τριών φάσεων. Αυτές οι διεργασίες διαφέρουν κυρίως στις απαιτήσεις σε νερό. Σε συστήματα τριών φάσεων, προστίθεται νερό και παράγονται τρεις φάσεις (λάδι, λύματα, στερεά απόβλητα υπό μορφή κέικ ελιάς).

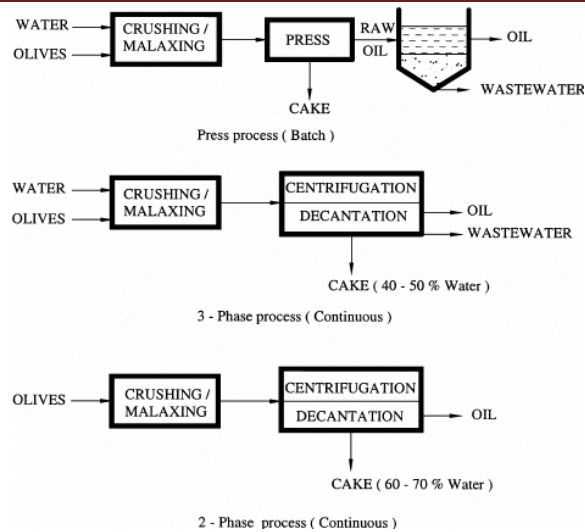
Στην παραδοσιακή διαδικασία πρέσας, οι ελιές πλένονται, συνθλίβονται και ζυμώνονται με την προσθήκη ζεστού νερού. Η προκύπτουσα πάστα στη συνέχεια πιέζεται για να στραγγίσει το λάδι. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από πρέσες αποτελούνται από ένα μείγμα χυμού ελιάς και προστιθέμενου νερού και περιέχει υπολειμματικό λάδι. Τέλος, το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από το νερό με κάθετη φυγοκέντρωση ή απόχυση. Τα συμπιεσμένα στερεά είναι μια πάστα που με περαιτέρω αποελαιοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλες διεργασίες. Αυτό απαιτεί ειδικές εγκαταστάσεις.

Οι στερεές φάσεις που λαμβάνονται στις συνεχείς διεργασίες είναι αρκετά πλούσιες σε νερό. 30-50% στο τριφασικό σύστημα και 60-70% στο διφασικό σύστημα, αντίστοιχα. Τα απόβλητα περιέχουν επίσης 2-4% του εναπομείναντος ελαιόλαδου. Ωστόσο, οι υψηλές απαιτήσεις σε νερό και οι προκύπτοντες όγκοι λυμάτων είναι σημαντικοί παράγοντες για τον επανέλεγχο της χρήσης τριφασικού συστήματος για την παραγωγή ελαιόλαδου.

Μια τριφασική διεργασία παράγει όγκο λυμάτων ελαιοτριβείου περίπου τρεις φορές περισσότερο από το σύστημα πρέσας. Ωστόσο, το σύστημα πρέσας οδηγεί σε ένα συμπυκνωμένο λύμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε ρύπους σε σύγκριση με το τριφασικό σύστημα. Το διφασικό σύστημα ονομάζεται «οικολογικό», λόγω των λιγότερων αναγκών σε νερό και ενέργεια και το συγκριτικά μειωμένο φορτίο ρύπανσης. Παρ' όλα αυτά, τα προβλήματα που σχετίζονται με τη διάθεση μικτών, στερεών-υγρών, αποβλήτων από αυτά τα συστήματα δεν έχουν επιλυθεί πλήρως. Το μικτό OMW είναι μικρότερο στη συνολική ποσότητα, αλλά η επεξεργασία των μικτών στερεών-υγρών αποβλήτων δεν είναι ευκολότερη. Εκτός αυτού, δεν είναι δυνατόν να διαχωριστούν τα στερεά και να σταλούν σε εγκαταστάσεις απολίπανσης [18].

1.4.2 Εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας και απόρριψης λυμάτων ελαιοτριβείου

Οι παραδοσιακές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του OMW στην περιοχή της Μεσογείου περιλαμβάνουν: (α) τη διάθεση σε ρηχές λίμνες εξάτμισης, (β) τη διάθεση στο έδαφος, (γ) την αποτέφρωση και (δ) τη χρήση για την παραγωγή προϊόντων ζύμωσης, συντηρητικά λίπους και ελαίων (δηλ. φαινολικές ενώσεις) κ.λπ [19].



Εικόνα 4: Διάγραμμα διεργασίας παραγωγής ελαιόλαδου

Η υποβάθμιση των φυσικών υδάτινων πόρων λόγω των αποβλήτων των ελαιουργείων αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, λόγω του χρωματισμού, την εμφάνιση ελαιώδους λάμψης και τα αυξημένα ποσοστά BOD και COD. Επίσης, αυτά τα απόβλητα επηρεάζουν την ποιότητα του εδάφους, είναι τοξικά για τη ζωή των φυτών και δημιουργούν οσμές όταν διατίθενται στο έδαφος. Ως εκ τούτου, η άμεση απόρριψη των λυμάτων των ελαιοτριβείων στο περιβάλλον δεν είναι επιτρεπτή και πρέπει να ληφθούν ορισμένα μέτρα πριν από τη διάθεσή τους σ' αυτό.

Παρ' όλο που δεν επιτρέπεται η άμεση απόρριψη των μη επεξεργασμένων αποβλήτων των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα, εκτιμάται ότι περίπου 1,5 εκατομμύρια τόνοι διατίθενται κάθε χρόνο σε υδρόβια ρεύματα. Η συνήθης πρακτική επεξεργασίας και διάθεσης που ακολουθείται στην Ελλάδα περιλαμβάνει εξουδετέρωση με ασβέστη και διάθεση σε δεξαμενές (λαγούμια) εξάτμισης [19].

Αν και δεν μπορεί να προταθεί μια εναλλακτική λύση για την επιτυχή και οικονομική μεταχείριση, η αποθήκευση και η εξάτμιση σε λαγούμια είναι η πιο κοινή μέθοδος για την απόρριψη των λυμάτων του ελαιοτριβείου. Σε αυτή τη μέθοδο, τα λύματα αποθηκεύονται σε ανοιχτές ρηχές δεξαμενές κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του ελαιοτριβείου, η οποία διαρκεί περίπου 3 μήνες και το υγρό κλάσμα εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου.

Η κατασκευή δεξαμενών / λαγούμιών εξάτμισης σπάνια πληροί τα τεχνικά κριτήρια για τη σταθερότητα και την ασφαλή φύλαξη υγρών αποβλήτων, επομένως στην πλειοψηφία των περιπτώσεων υπερχειλίζουν και επηρεάζουν τα γειτονικά συστήματα (γεωργικά εδάφη, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα). Η βάση των δεξαμενών στις περισσότερες περιπτώσεις είναι διαπερατή και συνεπώς θεωρείται υψηλή η πιθανότητα δημιουργίας υπόγειων υδάτινων όγκων και βαθιάς μόλυνσης

του εδάφους. Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες τα απόβλητα απορρίπτονται σε θάλασσες, ποτάμια ή υπογείως [20].

Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν μελέτες που δείχνουν ότι το OMW μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως οικονομικός πόρος. Μεταξύ αυτών των πρακτικών, μπορεί να μετρηθεί η χρήση του ως βελτιωτικού εδάφους, καυσίμου βιομάζας, λιπάσματος ή ως πρώτης ύλης για να ληφθούν πολύτιμα προϊόντα όπως αντιοξειδωτικά, ένζυμα και καύσιμο βιοαέριο. Η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του νερού επεξεργασίας για σκοπούς άρδευσης μπορεί επίσης να ληφθεί υπόψη, αλλά πρέπει να διασφαλιστεί η αποδεκτή ποιότητα του νερού [17].

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η εναπόθεση του OMW στα εδάφη σε αποδεκτούς ρυθμούς ενισχύουν τη ζιζανιοκτόνο δραστηριότητα και έχουν ευεργετικά αποτελέσματα τόσο για τις καλλιέργειες όσο και για την καλιεργησιμότητα των εδαφών [21]. Η ελεγχόμενη εναπόθεση στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαθεσιμότητας της οργανικής ύλης και των θρεπτικών συστατικών και, ως εκ τούτου, βελτιώνει τη γονιμότητα και την παραγωγικότητα του εδάφους ελέγχοντας τη διατροφική και βιολογική ισορροπία στη διασύνδεση χώματος-φυτού [22].

Εντούτοις, αρνητικές επιδράσεις μπορεί να εμφανιστούν όταν μερικοί παράγοντες, όπως οι ιδιότητες και ο τύπος του εδάφους, η περιεκτικότητα σε υγρασία και ο τύπος καλλιέργειας είτε υποτιμώνται είτε δεν εξετάζονται καθόλου. Είναι επίσης γνωστό ότι το OMW περιέχει ενώσεις ελαίου που μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένη υδροφοβικότητα του εδάφους και μείωση της κατακράτησης νερού και του ρυθμού διείσδυσης του νερού σε αυτό [23].

Η χρήση του OMW στη γεωργία μπορεί επίσης να επηρεάσει την οξύτητα, την αλατότητα, την ακινητοποίηση του N_2 τη μικροβιακή απόκριση, την έκπλυση θρεπτικών συστατικών και τη συγκέντρωση λιπιδίων, οργανικών οξέων και φαινολικών. Αυτές οι τελευταίες ενώσεις με βακτηριοκτόνες και φυτοτοξικές ιδιότητες μπορεί να προκαλέσουν μεταβολές στον κύκλο του N_2 , αλλαγές στη μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους καθώς και μόλυνση επιφανειακών και υπογείων υδάτων. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η αποκατάσταση του εδάφους δεν είναι ούτε πρακτική ούτε εφικτή όταν μολυνθεί [24].

Προκειμένου να αποφευχθεί το οικονομικό και κοινωνικό πρόβλημα που μπορεί να οδηγήσει σε πιθανή κρίση στην παραγωγή ελαιόλαδου λόγω των απαιτήσεων πολύ δαπανηρών επενδύσεων στην επεξεργασία OMW, εκδόθηκαν αρκετές προσωρινές νομοθετικές και υπουργικές αποφάσεις και εφαρμόστηκαν στρατηγικά σχέδια σε ορισμένες χώρες. Κάποιες από αυτές έχουν προβλέψει τη διάθεση των λυμάτων στην ξηρά, όπως στην Ιταλία. Η Ισπανία άλλαξε σχεδόν πλήρως τις τεχνικές παραγωγής από συμπιεσμένα και τριφασικά (ελαίου-νερού-πάστα) συνεχόμενα συστήματα, σε συστήματα δύο φάσεων για να παράγουν λιγότερα απόβλητα [25].

Παρόλο που τα τρία τέταρτα του παγκόσμιου ελαιόλαδου παράγονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση, έχοντας αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, εξακολουθεί να υπάρχει ανάγκη θέσπισης ενός διεθνούς κανονιστικού πλαισίου για την επιβολή κοινής στρατηγικής μεταξύ των χωρών παραγωγής ελαιόλαδου στη λεκάνη της Μεσογείου. Ένας τέτοιος κανονισμός πρέπει να διασφαλίζει τις περιβαλλοντικές αξίες χωρίς να βλάπτει τους μικρούς παραγωγούς και τις αγορές ελαιόλαδου [18].

Ολοκληρώνοντας, ο τομέας του ελαιόλαδου απαιτεί βελτιώσεις στα περιβαλλοντικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά ολόκληρης της αλυσίδας παραγωγής για την οικονομική ανταγωνιστικότητα. Η ελιά είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον αγροτικό προϊόν, οι υψηλές ποσότητες χημικών ουσιών δεν είναι απαραίτητες για την ανάπτυξή της και απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την επεξεργασία της. Η παραγωγή ελαιόλαδου αναμένεται να είναι φιλική προς το περιβάλλον εξαιτίας της παραγωγικής διαδικασίας, χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και χημικών ουσιών. Ωστόσο, η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων υψηλής ρυπαντικής ικανότητας κατά την επεξεργασία των ελιών είναι αναπόφευκτη. Η επεξεργασία και διάθεση των OMW είναι ένα πρόβλημα με μεγάλη πολυπλοκότητα λόγω της έντονης φύσης των αποβλήτων και πολλών οικονομικών, τεχνικών και οργανωτικών περιορισμών που εμπλέκονται στον τομέα του ελαιόλαδου.

Πρακτικά, όλες οι διαδικασίες επεξεργασίας που αναπτύχθηκαν για οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα έχουν δοκιμαστεί σε OMW, αλλά καμία από αυτές δεν φαίνεται κατάλληλη για γενική υιοθέτηση. Όλες οι προσεγγίσεις μέχρι στιγμής, αν και τεχνικά επιτυχείς, στερούνται οικονομικής βιωσιμότητας. Αυτό συμβαίνει επειδή μέχρι τώρα έχει δοθεί έμφαση στην επεξεργασία του OMW όπως όλα τα άλλα απόβλητα, δηλαδή στη μείωση των ρυπογόνων φορτίων σε νομικά αποδεκτά επίπεδα για απόρριψη στο περιβάλλον. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, απαιτούνται εξελιγμένες τεχνικές λύσεις που η πλειονότητα των ελαιοτριβείων μικρού μεγέθους και υψηλής γεωγραφικής διάδοσης δεν μπορούν να αντέξουν οικονομικά. Έτσι, η μελλοντική στρατηγική διαχείρισης αποβλήτων ελαιόλαδου πρέπει να είναι ένας συνδυασμός μείωσης της τοξικότητας του OMW και αυτόχρονης χρήσης του για την παραγωγή πολύτιμων υποπροϊόντων. Με αυτόν τον τρόπο, το υψηλό κόστος μείωσης της τοξικότητας θα μπορούσε να αντισταθμιστεί [17].

Αυτό συμβαίνει με τις μεγάλες ποσότητες φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στο OMW. Αποτελούν το μεγαλύτερο εμπόδιο στην μείωση της τοξικότητας του OMW, ενώ ταυτόχρονα είναι προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Έτσι, η τάση τώρα είναι να μετατρέψουμε αυτό το πρόβλημα σε οικονομικό όφελος εξαγοντας αυτές τις ενώσεις. Η βέλτιστη λύση θα δοθεί τελικά από τοπικούς παράγοντες σε κάθε περίπτωση ξεχωριστά. Ωστόσο, προσεγγίσεις διεργασιών που είναι οικονομικά βιώσιμες θα αποτελέσουν τον πυρήνα της επεξεργασίας αποβλήτων.

Τέλος, καθώς οι χημικές και εμπειρικές ονομασίες των ροών αποβλήτων διαφέρουν από χώρα σε χώρα, δεν υπάρχει τυποποιημένη ορολογία σχετικά με τα απόβλητα επεξεργασίας ελιών. Ανάλογα με τη χώρα προέλευσης της δημοσίευσης, στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται αρκετοί διπλοί όροι.

1.4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από παραπροϊόντα ελαιοτριβείων

Οι διαδικασίες καλλιέργειας ελιάς και παραγωγής ελαιόλαδου οδηγούν σε μεγάλη ποσότητα βιομάζας και αποβλήτων, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για ένα ευρύ φάσμα προϊόντων [26]. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με την παραγωγή ενεργού άνθρακα μέσω αξιοποίησης των παραπροϊόντων ελαιοτριβείων. Εδώ θα παρουσιαστεί ένα δείγμα των συμπερασμάτων από τις εργασίες αυτών. Το πυρηνόξυλο, ένα παραπροϊόν της επεξεργασίας της ελιάς, έχει επιλεχθεί ως πρώτη ύλη, καθώς παράγεται εκτενώς στην Ευρώπη (τα υπολείμματα που παράγονται από τη βιομηχανία άλεσης ελαιόλαδου της ΕΕ εκτιμάται ότι είναι 6,8 εκατομμύρια τόνοι / έτος) [27].

Η ελιά και τα παραπροϊόντα της ανήκουν στην λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο ανανεώσιμο φυσικό βιοπολυμερές στη γη. Η ημικυτταρίνη είναι σχετικά ευαίσθητη σε συνθήκες λειτουργίας, επομένως, παράμετροι όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής πρέπει να ελέγχονται [28]. Η βιομάζα με βάση λιγνίνη είναι η πιο άφθονη ανανεώσιμη πηγή άνθρακα στη γη μετά την κυτταρίνη, με παγκόσμια παραγωγή 40-50 εκατομμυρίων τόνων ετησίως [29]. Μεταξύ των τριών κλασμάτων των λιγνοκυτταρινικών υλικών, η λιγνίνη έχει αναγνωριστεί ως το κύριο συστατικό της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας που μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται στις διεργασίες προσρόφησης [30]. Λόγω της πλούσιας περιεκτικότητας σε άνθρακα της λιγνίνης, η λιγνοκυτταρίνη είναι μια καλή επιλογή που χρησιμοποιείται ως πρόδρομος για την παραγωγή ενεργού άνθρακα.

Οι González et al. μετά από μια σειρά πειραμάτων το 2019 κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το πυρηνόξυλο αποτελείται από κυτταρίνη σε ποσοστό 30.1%, ημικυτταρίνη 17.1% και λιγνίνη 32.6% [31].

Οι παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην παραγωγή ενεργού άνθρακα υψηλής προσροφητικής ικανότητας είναι η πρώτη ύλη, η θερμοκρασία ενεργοποίησης ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ενεργοποίησης, το μέσο ενεργοποίησης, και η αναλογία μεταξύ της πρόδρομης ύλης και του μέσου ενεργοποίησης [32] [33]. Η υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και η συμπυκνωμένη

παρουσία φυτικών ινών στον καρπό της ελιάς απαιτούν υψηλότερη αναλογία εμποτισμού για να αποκτήσουν την κατάλληλη επιφανειακή οξύτητα και κατάλληλες μεσοπορώδης δομές.

Οι Obregón-Valencia et al. μετά την διεξαγωγή σειράς πειραμάτων συμπέραναν ότι για κουκούτσια ελιάς η βέλτιστη ικανότητα προσρόφησης (9.01 mg g^{-1}) ήταν για ενεργό άνθρακα που δημιουργήθηκε με πυρόλυση σε θερμοκρασία $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Το υλικό εμφάνισε υψηλή ειδική επιφάνεια $1169 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1})$ όπου το μεσοπορώδες είχε ειδική επιφάνεια $125 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1})$. Ο φορέας ενεργοποίησης ήταν το H_3PO_4 και η αναλογία μεταξύ πρώτης ύλης και H_3PO_4 ήταν 1:1 [34].

Οι Molina-Sabio et al. χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικές ενώσεις ενεργοποίησης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Παρατήρησαν ότι για το ZnCl_2 η βέλτιστη θερμοκρασία ήταν $500 \text{ }^\circ\text{C}$ με αναλογία 2:1 όπου 1 το πυρηνόξυλο. Για το H_3PO_4 οι βέλτιστες θερμοκρασίες ήταν $<450 \text{ }^\circ\text{C}$ που οδηγούν σε εξαιρετικά ενεργοποιημένους άνθρακες. Χρησιμοποιώντας ως φορέα ενεργοποίησης το KOH είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι με αυτόν τον τρόπο παράγονται μικροπορώδεις άνθρακες [33] [35]. Τέλος, παρατήρησαν ότι για το εύρος θερμοκρασιών από $500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ ο ενεργός άνθρακας εμφάνισε μειωμένο πορώδες αλλά υψηλή απόδοση. Αντιθέτως στις θερμοκρασίες $850\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ το προϊόν εμφάνισε υψηλό πορώδες.

Οι Rwayhah et al. παρατήρησαν ότι με την χρήση KOH υπάρχει αύξηση της παραγωγής του ενεργού άνθρακα αφού εμποδίζει την περαιτέρω καύση της πρώτης ύλης, στη προκειμένη περίπτωση του πυρηνόξυλου, κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, μειώνοντας το περιεχόμενο της στάχτης. Το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος ήταν $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε τόσο μείωση της παραγωγής όσο και του αριθμού ιωδίου (iodine number), δηλαδή της ειδικής επιφάνειας. Επομένως, η βέλτιστη θερμοκρασία ήταν αυτή των $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν από 30 έως 90 λεπτά [36].

Η υψηλότερη απόδοση (54%) παρατηρήθηκε στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$ με το μείγμα να παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για 60 λεπτά. Ο μέγιστος αριθμός ιωδίου 2296 mg/g ήταν στους 600 για 90 λεπτά. Τέλος, συμπέραναν ότι η μείωση των τιμών της απόδοσης σημαίνει πως οι πόροι γίνονται μεγαλύτεροι. Όταν οι πόροι γίνονται φαρδύτεροι ο όγκος που απομένει για τον ενεργό άνθρακα μειώνεται. (36) Ο Allwar συμπέρανε ότι η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να οδηγήσει στο σπάσιμο των τειχών των πόρων και να κλείσει τους πόρους [37].

Οι ειδικές επιφάνειες του BET αυξάνονται με το χρόνο ενεργοποίησης και τη θερμοκρασία από μια ελάχιστη τιμή $1339 \text{ m}^2/\text{g}$ σε 1 ώρα και $800 \text{ }^\circ\text{C}$ σε $3049 \text{ m}^2 / \text{g}$ κατ 'ανώτατο όριο στις 4 ώρες και $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Από την άλλη πλευρά, η ειδική επιφάνεια BET δείχνει αύξηση με την αύξηση του burn-off, (X), ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία ενεργοποίησης. Αυτό δείχνει ότι η καύση του ενεργού άνθρακα έχει την πιο σημαντική επίδραση στην αύξηση της επιφάνειας. Πράγματι, η ειδική

επιφάνεια εξαρτάται από τη μάζα, που αφαιρείται κατά την ενεργοποίηση του άνθρακα, δημιουργώντας πόρους στο υλικό. Για ενεργοποιημένους άνθρακες, ο όγκος των πόρων είναι μια άλλη παράμετρος που χαρακτηρίζει τη πορώδη τους. Ο συνολικός όγκος πόρων γενικά αυξάνεται με το χρόνο και τη θερμοκρασία πυρόλυσης και κυμαίνεται μεταξύ 0,57 και 1,52 cm³ /g [35].

Συμπερασματικά, τα υπολείμματα ελαιοτριβείων είναι μια εξαιρετική πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά (μεγάλη ικανότητα προσρόφησης και μεγάλη ειδική επιφάνεια). Η επιθυμητή κατανομή μεγέθους πόρων μπορεί να επιτευχθεί, ελέγχοντας τις συνθήκες ενεργοποίησης (χρόνος ενεργοποίησης, θερμοκρασία ενεργοποίησης).

1.5 Πυρόλυση

Η λέξη πυρόλυση έχει τις ρίζες της στα ελληνικά, πυρ που σημαίνει φωτιά, και λύσις που σημαίνει να χαλαρώσει ή να ξεκολλήσει, να λυθεί [38]. Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική αποσύνθεση ή διάσπαση βιομάζας, ή παρόμοιας πρώτης ύλης, σε μια σειρά χρήσιμων προϊόντων. Η διεργασία αυτή διεξάγεται είτε απουσία οξειδωτικών παραγόντων είτε με περιορισμένη παροχή αυτών ώστε να μην επιτρέπει την αεριοποίηση σε σημαντικό βαθμό. Το παραγόμενο προϊόν περιλαμβάνει αέρια (gases), βιο-έλαιο (biooil) και βιοεξανθράκωμα (biochar), αλλά το πρωταρχικό κίνητρο για να διεξαχθεί διεργασία πυρόλυσης είναι η παραγωγή υγρών ή στερεών για παραγωγή καυσίμων ή χημικών. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, μεγάλα σύνθετα μόρια υδρογονάνθρακα βιομάζας διασπώνται σε σχετικά μικρότερα και απλούστερα μόρια αερίου, υγρού και άνθρακα. Η πυρόλυση είναι πρόδρομος τόσο των διαδικασιών καύσης όσο και της αεριοποίησης, αλλά απαιτεί εξωτερικούς παράγοντες όπως οξυγόνο για την καύση ή ατμό για την αεριοποίηση. Η πυρόλυση της βιομάζας πραγματοποιείται συνήθως σε εύρος θερμοκρασίας 300-650 °C, σε σύγκριση με τους 800-1000 °C που χρειάζονται για αεριοποίηση και 200-300 °C για φρύξη (torrefaction). Η παραγωγή αερίων όπως CH₄, CO είναι δευτερεύουσας σημασίας στην πυρόλυση. Το βιο-έλαιο είναι το υγρό προϊόν της πυρόλυσης και είναι πρωταρχικής σημασίας σε αυτήν τη διαδικασία. Το βιοεξανθράκωμα είναι το στερεό προϊόν της πυρόλυσης της βιομάζας [39].

1.5.1 Ιστορικό υπόβαθρο

Η παραγωγή άνθρακα από ξύλο μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης ήταν απαραίτητη για την εξαγωγή σιδήρου από σιδηρομεταλλεύματα στην προϊστορική εποχή. Αυτή η πρακτική

συνεχίστηκε έως ότου η φθινή εξόρυξη άνθρακα από ορυχεία αντικατέστησε την ακριβότερη παραγωγή άνθρακα από ξύλο. Η σύγχρονη βιομηχανία πετροχημικών οφείλει πολλά στην εφεύρεση μιας διαδικασίας παραγωγής κηροζίνης χρησιμοποιώντας τη πυρόλυση. Στα μέσα της δεκαετίας του 1840, ο Abraham Gesner, ένας γιατρός που εργαζόταν στο Χάλιφαξ του Καναδά, άρχισε να ψάχνει για ένα καθαρότερο ορυκτέλαιο για να αντικαταστήσει το έλαιο λίπους από φάλαινες, το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια εκείνων των χρόνων στην ανατολική ακτή των Ηνωμένων Πολιτειών και στον Καναδά προς τη μεριά του Ατλαντικού. Με προσεκτική απόσταξη κομματιών άνθρακα στους 427 °C, καθαρισμό του προϊόντος μέσω επεξεργασίας με θειικό οξύ και ασβέστη, και στη συνέχεια επαναπόσταξη του, ο Gesner έλαβε αρκετές ουγιές διαυγούς υγρού. Όταν αυτό το υγρό κάρηκε σε λάμπα πετρελαίου, παρήγαγε ένα καθαρό φωτεινό φως που ήταν πολύ ανώτερο από το γεμάτο καπνό φως που παράγεται από την καύση λαδιού από λίπος φάλαινας. Ο Δρ. Gesner ονόμασε το καύσιμο του κηροζίνη - από τις ελληνικές λέξεις για το κερί και το λάδι. Αργότερα, τη δεκαετία του 1850, όταν το αργό πετρέλαιο άρχισε να ρέει στην Πενσυλβάνια και το Οντάριο, ο Gesner εξήγαγε κηροζίνη με βάση αυτό.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά ορισμένων διεργασιών θερμικής αποσύνθεσης

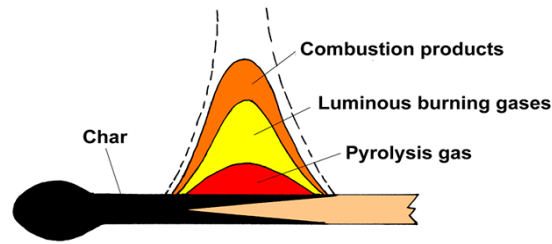
Πυρόλυση	Χρόνος Παραμονής	Ρυθμός Θέρμανσης	Τελική Θερμοκρασία	Προϊόντα
Φρύξη	10-60 min	Πολύ μικρός	280	Φρύγμα βιομάζας
Ανθρακοποίηση	Μέρες	Πολύ χαμηλός	>400	Εξανθράκωμα
Γρήγορη	<2s	Πολύ ψηλός	~500	Βιο-έλαιο
Flash	< 1s	Υψηλός	< 650	Βιο-έλαιο, χημικά, αέριο
Υπερ-γρήγορη	< 0.5s	Πολύ ψηλός	~1000	Χημικά, αέριο
Κενού	2-30s	Μέτριος	400	Βιο-έλαιο
Υδροπυρόλυση	<10s	Υψηλός	< 500	Βιο-έλαιο
Μεθανοπυρόλυση	<10s	Υψηλός	>700	Χημικά

Η εφεύρεση της κηροζίνης, του πρώτου μεταφερόμενου υγρού καυσίμου, επέφερε μια επανάσταση στον φωτισμό που άγγιξε ακόμα και τα πιο απομακρυσμένα μέρη του κόσμου. Είχε επίσης σημαντικό θετικό αντίκτυπο στην οικολογία. Για παράδειγμα, το 1846, περισσότερα από 730 πλοία κυνηγούσαν φάλαινες για να καλύψουν την τεράστια ζήτηση ελαίου από λίπος φαλαινών. Σε λίγα χρόνια μετά την εφεύρεση της κηροζίνης, το κυνήγι μειώθηκε σε λίγα μόνο πλοία, σώζοντας τις φάλαινες από πιθανή εξαφάνιση [39].

1.5.2 Βασική αρχή της Πυρόλυσης

Η πυρόλυση είναι μια διεργασία θέρμανσης των οργανικών υλικών απουσία ή περιορισμένη παρουσία οξυγόνου σε αυξημένη θερμοκρασία (<700 °C). Περιλαμβάνει κυρίως τρεις υποκατηγορίες: (α) αργή πυρόλυση, (β) ενδιάμεση πυρόλυση και (γ) γρήγορη πυρόλυση. Η ενδιάμεση πυρόλυση περιέχει χαρακτηριστικά τόσο αργής όσο και γρήγορης πυρόλυσης στην οποία το κύριο προϊόν είναι υγρό (50%) και το υπόλοιπο είναι στερεό (25%) και αέριο (25%). Κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη μετατρέπονται σε πίσσα, μη συμπυκνωμένους ατμούς, και άνθρακα κατά την πυρόλυση στους 150-350 °C, 275-350 °C και 250-500 °C αντίστοιχα [5].

Η φύση του προϊόντος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως: θερμοκρασία πυρόλυσης και ρυθμός θέρμανσης. Όταν εκτίθενται σε ταχεία θέρμανση, τα μεγάλα μόρια βιομάζας υφίστανται πρωτογενή αποσύνθεση. Το προϊόν της αντίδρασης πυρόλυσης αποτελείται από συμπυκνωμένα αέρια και στερεό άνθρακα. Το συμπυκνωμένο αέριο μπορεί να υποστεί δευτερογενή διάσπαση των μορίων του και διασπάται περαιτέρω σε μη συμπυκνωμένα αέρια (CO, CO₂, H₂ και CH₄), υγρό και άνθρακα. Αυτή η αποσύνθεση συμβαίνει εν μέρει μέσω αντιδράσεων αερίου-φάσης και εν μέρει μέσω θερμικών αντιδράσεων αερίου-στερεάς φάσης. Στις αντιδράσεις αερίου φάσης, ο συμπυκνωμένος ατμός σπάει σε μικρότερα μόρια μη συμπυκνωμένων μόνιμων αερίων όπως CO και CO₂, αλλά αυτά έχουν μικρότερο ενδιαφέρον για την πυρόλυση. Η πυρόλυση είναι ουσιαστικά ένα πρόδρομο βήμα σε έναν αεριοποιητή, και αυτό το βήμα είναι σχετικά γρήγορο, ειδικά σε αντιδραστήρες με ταχεία ανάμιξη. Αυτή η διαδικασία παράγει ένα στερεό προϊόν που είναι πιο πυκνό σε ενέργεια από τη μητρική βιομάζα, αλλά το υγρό προϊόν ή το αέριο προϊόν του είναι λιγότερο πυκνό σε ενέργεια.



Εικόνα 5: Στάδια πυρόλυσης

Η βιομάζα τροφοδοτείται σε θάλαμο πυρόλυσης που περιέχει θερμά στερεά (ρευστοποιημένος θάλαμος) που θερμαίνουν τη βιομάζα στη θερμοκρασία της πυρόλυσης, στην οποία ξεκινά η αποσύνθεσή της. Οι συμπυκνωμένοι και οι μη συμπυκνωμένοι ατμοί που απελευθερώνονται από τη βιομάζα φεύγουν από τον θάλαμο, ενώ ο συμπαγής άνθρακας που παράγεται παραμένει εν μέρει στον θάλαμο και εν μέρει φεύγει στο αέριο σαν σκόνη. Το αέριο διαχωρίζεται από το κάρβουνο και ψύχεται στον αντιδραστήρα. Οι συμπυκνωμένοι ατμοί συμπυκνώνονται ως βιο-έλαιο ή έλαιο πυρόλυσης. Τα μη συμπυκνωμένα αέρια αφήνουν τον θάλαμο ως αέριο προϊόν. Παρομοίως, ο στερεός άνθρακας μπορεί να συλλεχθεί ως εμπορικό προϊόν ή να καεί σε ξεχωριστό θάλαμο για την παραγωγή θερμότητας που είναι απαραίτητη για την πυρόλυση. Καθώς αυτό το αέριο είναι απαλλαγμένο από οξυγόνο, μέρος αυτού μπορεί να ανακυκλωθεί στον θάλαμο πυρόλυσης ως φορέας θερμότητας ή μέσο ρευστοποίησης [39].

1.5.3 Προϊόντα πυρόλυσης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η πυρόλυση συνεπάγεται διάσπαση μεγάλων πολύπλοκων μορίων σε αρκετά μικρότερα μόρια. Οι σχετικές ποσότητες αυτών των προϊόντων εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του ρυθμού θέρμανσης και της τελικής θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται από την πρώτη ύλη. Το προϊόν του ταξινομείται σε τρεις βασικούς τύπους:

1. Υγρό (πίσσες, βαρύτεροι υδρογονάνθρακες και νερό)
2. Στερεό (κυρίως άνθρακας ή άνθρακας)
3. Αέριο (π.χ. CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆)

Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, γνωστό ως βιο-έλαιο, πίσσα ή βιο-αργό, είναι ένα σκουρόχρωμο υγρό που περιέχει έως και 20% νερό, και το οποίο αποτελείται κυρίως από ομόλογες φαινολικές ενώσεις. Το βιο-έλαιο είναι ένα μείγμα πολύπλοκων υδρογονανθράκων με μεγάλες ποσότητες οξυγόνου και νερού.

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι το στερεό προϊόν της πυρόλυσης. Το biochar είναι κυρίως άνθρακας (>85%), αλλά μπορεί επίσης να περιέχει λίγο οξυγόνο και υδρογόνο και κάποια ανόργανη τέφρα εάν αυτό υπάρχει στη μητρική βιομάζα. Καθώς ο κύκλος της βιομάζας, από την δημιουργία της με φωτοσύνθεση και CO₂ μέχρι την καύση της για παραγωγή ενέργειας, θεωρείται ουδέτερος ως προς τις εκπομπές CO₂, η καύση του οργανικού φορτίου της βιομάζας θεωρείται πιο φιλική προς το περιβάλλον από τον άνθρακα. Το biochar χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια. Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προσροφήσεις χημικών και διοξειδίου του άνθρακα και αποθήκευση τους στο έδαφος.

Τέλος, η αποσύνθεση της βιομάζας παράγει τόσο συμπυκνωμένα αέρια (ατμοί) όσο και μη συμπυκνωμένα αέρια (πρωτογενές αέριο). Οι ατμοί, που είναι κατασκευασμένοι από βαρύτερα μόρια, συμπυκνώνονται κατά την ψύξη, αυξάνοντας την απόδοση της πυρόλυσης σε υγρό προϊόν.

1.5.4 Τύποι πυρόλυσης

Με βάση το ρυθμό θέρμανσης, η πυρόλυση μπορεί γενικά να ταξινομηθεί ως αργή και γρήγορη. Θεωρείται αργή εάν ο χρόνος, t_{heating} , που απαιτείται για τη θέρμανση του καυσίμου στη θερμοκρασία της πυρόλυσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χαρακτηριστικό χρόνο αντίδρασης της πυρόλυσης, t_r , και αντίστροφα. Έτσι:

Αργή πυρόλυση: $t_{\text{heating}} \gg t_r$

Γρήγορη πυρόλυση: $t_{\text{heating}} \ll t_r$

Αργή πυρόλυση: Είναι η θέρμανση της βιομάζας / οργανικού υλικού απουσία ή με περιορισμένη παροχή οξυγόνου με αργό ρυθμό θέρμανσης και παράγει κυρίως ένα στερεό προϊόν που ονομάζεται βιοεξανθράκωμα ή απλά εξανθράκωμα (char). Αυτό το προϊόν έχει διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαφορετικές εφαρμογές. Τα περισσότερα από τα οργανικά απόβλητα προέρχονται από διαφορετικές πηγές, συμπεριλαμβανομένων ενδεικτικά των απορριμμάτων ξύλου, των αγροτικών και γεωργικών

αποβλήτων, των αστικών στερεών αποβλήτων (MSW) και των βιομηχανικών αποβλήτων. Το προϊόν που παράγεται από λιγνοκυτταρινική βιομάζα και αγροτοβιομηχανικά απόβλητα θεωρείται ότι είναι πιο κατάλληλο για παραγωγή στερεών καυσίμων λόγω της ενεργειακής πυκνότητάς τους.

Γρήγορη πυρόλυση: Η γρήγορη πυρόλυση αποδίδει υψηλή ποσότητα υγρού προϊόντος που ονομάζεται βιο-έλαιο. Διεξάγεται με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, οι οποίοι μερικές φορές κυμαίνονται από μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου έως δευτερόλεπτα. Έτσι, το προκύπτον προϊόν έχει αρκετές διαφορετικές ιδιότητες και έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές ως βάση για καύσιμα και χημικά. Η σημαντική παράμετρος σε αυτό το σενάριο είναι ο ρυθμός θέρμανσης, ο οποίος καθορίζει τη συνολική παραγωγή προϊόντος και τις ιδιότητές του. Το βιο-έλαιο που παράγεται μέσω αυτής της διαδικασίας έχει πολλά διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως υψηλό ιξώδες, χαμηλή τιμή θέρμανσης και κλάσματα νερού. Υπάρχουν δύο τρόποι αξιοποίησης του παραγόμενου βιο-ελαίου: είτε γίνεται μετατροπή σε βιοκαύσιμο μέσω αναβάθμισης, είτε μετατροπή σε κατάλληλα χημικά που μπορούν περαιτέρω να υποβληθούν σε επεξεργασία για χρήση σε διάφορες εφαρμογές [5].

Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί απευθείας από τις διαδικασίες ταχείας ή γρήγορης πυρόλυσης με την ακόλουθη αντίδραση:



Πέρα από την απευθείας παραγωγή υδρογόνου από τη διεργασία πυρόλυσης, περισσότερη ποσότητα υδρογόνου μπορεί να ληφθεί έμμεσα με περαιτέρω επεξεργασία των αερίων και υγρών προϊόντων που λαμβάνονται στην πυρόλυση. Η χρήση διαφορετικών καταλυτικών υλικών στη διαδικασία της πυρόλυσης είναι άλλος ένας τρόπος για την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου και την εξάλειψη των οργανικών ακαθαρσιών (πίσσες) στο αέριο καύσιμο [40].

Συμβατική πυρόλυση: Η συμβατική πυρόλυση θερμαίνει τη βιομάζα με μέτριο ρυθμό σε μέτρια θερμοκρασία (~600 °C). Ο χρόνος παραμονής του προϊόντος είναι της τάξης των λεπτών. Παράγει και τους τρεις τύπους προϊόντων πυρόλυσης (αέριο, υγρό και άνθρακα) [39].

1.5.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του προϊόντος

Το προϊόν της πυρόλυσης εξαρτάται από το σχεδιασμό της πυρόλυσης, από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της βιομάζας και από σημαντικές παραμέτρους λειτουργίας όπως:

- Ρυθμός θέρμανσης
- Τελική θερμοκρασία (θερμοκρασία πυρόλυσης)
- Χρόνος παραμονής στη ζώνη αντίδρασης

Εκτός από αυτούς, άλλοι παράγοντες όπως η πίεση, η σύνθεση του μέσου πυρόλυσης και η παρουσία καταλυτών επηρεάζουν επίσης το προϊόν [41]. Οι Mahinprey et al. [42] για παράδειγμα αναφέρουν ότι σημειώθηκε αύξηση της απόδοσης σε υγρό και μείωση της απόδοσης σε αέριο όταν αυξήθηκε η πίεση. Με την αλλαγή της τελικής θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του ρυθμού θέρμανσης, είναι δυνατόν να αλλάξουν οι σχετικές αποδόσεις σε στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα. Για παράδειγμα, η ταχεία θέρμανση δίνει περισσότερα πτητικά και πιο δραστικά από αυτά που παράγονται με μια πιο αργή διαδικασία θέρμανσης. Ο βραδύτερος ρυθμός και ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής οδηγούν σε δευτερογενές εξανθράκωμα (char) που παράγεται από μια αντίδραση μεταξύ του πρωτεύοντος char και των πτητικών.

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, ένα σωματίδιο καυσίμου θερμαίνεται με καθορισμένο ρυθμό από το περιβάλλον έως τη μέγιστη θερμοκρασία, γνωστή ως θερμοκρασία πυρόλυσης. Το καύσιμο διατηρείται εκεί μέχρι την ολοκλήρωση της διεργασίας. Η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει τόσο τη σύνθεση όσο και την αποδοτικότητα του προϊόντος. Η ποσότητα του παραγόμενου άνθρακα εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία της πυρόλυσης. Οι χαμηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη παραγωγή ποσότητας άνθρακα, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα μικρότερες ποσότητες παραγόμενου άνθρακα.

Ο ρυθμός θέρμανσης σωματιδίων βιομάζας έχει σημαντική επίδραση στην ποσότητα και τη σύνθεση του προϊόντος πυρόλυσης. Η ταχεία θέρμανση σε μέτρια θερμοκρασία (400-600 °C) αποδίδει υψηλότερες συμπυκνωμένες πτητικές ουσίες και ως εκ τούτου περισσότερο υγρό, ενώ η βραδύτερη θέρμανση σε αυτήν τη θερμοκρασία παράγει περισσότερο στερεό άνθρακα. Ο ρυθμός θέρμανσης από μόνος του, ωστόσο, δεν καθορίζει το προϊόν πυρόλυσης. Ο χρόνος παραμονής του προϊόντος στον αντιδραστήρα είναι επίσης σημαντικός.

Τέλος, η σύνθεση της βιομάζας, ειδικά η αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα (H/C), έχει σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοση της πυρόλυσης. Καθένα από τα τρία κύρια συστατικά μιας

λιγνοκυτταρινικής βιομάζας έχει το προτιμώμενο εύρος θερμοκρασίας αποσύνθεσης. Η ημικυτταρίνη: 150-350 °C, η κυτταρίνη: 275-350 °C και η λιγνίνη: 250–500 °C [39].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ - ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

2.1 Ποροσιμετρία

Όλα τα υλικά άνθρακα, εκτός από τον ιδιαίτερα προσανατολισμένο γραφίτη, περιέχουν πόρους, επειδή είναι πολυκρυσταλλικά και προκύπτουν από τη θερμική αποσύνθεση των οργανικών πρώτων υλών τους. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και της εξανθράκωσής τους, σχηματίζεται μεγάλη ποσότητα αερίων αποσύνθεσης σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, το προφίλ των οποίων εξαρτάται έντονα από τις πρόδρομες ουσίες. Η συμπεριφορά του αερίου κατά την εξέλιξη της διεργασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες θέρμανσης, όπως ο ρυθμός θέρμανσης, η πίεση κλπ. Και ως εκ τούτου οι πόροι στα υλικά άνθρακα εμφανίζουν ένα ευρύ φάσμα μεγεθών και σχημάτων.

Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες είναι συχνά οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης των εξανθρακωμάτων. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη, τα λίπη, το άμυλο κλπ., διασπώνται θερμικά κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης της βιομάζας και σχηματίζονται μικροπόροι σε εξανθρακώματα λόγω της απώλειας νερού στη διαδικασία αφυδάτωσης. Οι πόροι που σχηματίζονται μέσω αυτής της διαδικασίας εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία σε μέγεθος και μπορούν να κυμαίνονται από διάμετρο νανομέτρου έως μικρομέτρου.

Το μέγεθος των πόρων είναι σημαντικό για την προσρόφηση ρύπων, διότι ανεξάρτητα από την πολικότητα ή το φορτίο τα εξανθρακώματα με μικρό μέγεθος πόρων δεν μπορούν να συλλάβουν μεγάλες ποσότητες προσροφητικών [7].

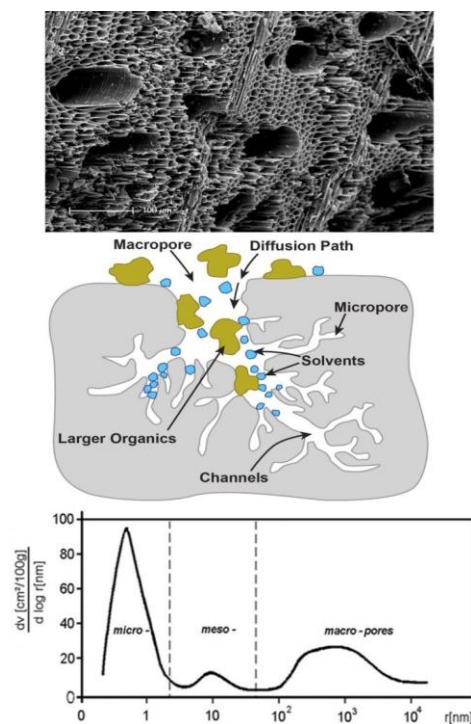
Η έρευνα δείχνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης παράγει μεγαλύτερο πλήθος πόρων, μικρότερου μεγέθους και τελικά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Οι Chen et al (2014) παρατήρησαν ότι με μια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας από 500 σε 900 °C το πορώδες του εξανθρακώματος αυξήθηκε από 0,056 έως 0,099 cm^3g^{-1} συνοδευόμενο από αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 25,4 σε 67,6 m^2g^{-1} [43]. Μαζί με το είδος της πυρόλυσης, η σύνθεση της πρώτης ύλης ελέγχει επίσης το πορώδες του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, η πυρόλυση πλούσιας σε λιγνίνη βιομάζας, όπως το κέλυφος καρύδας και το μπαμπού, παράγει εξανθράκωμα με μακροπόρους. Αντίθετα, η πλούσια σε κυτταρίνη βιομάζα κατά την πυρόλυση μετατρέπεται σε εξανθράκωμα με μικροπόρους [44].

Στους περισσότερους ενεργοποιημένους άνθρακες, σχηματίζονται πολλοί πόροι διαφόρων μεγεθών στην περιοχή νανομέτρου λόγω του τυχαίου προσανατολισμού των κρυσταλλιτών. Η

ταξινόμηση των πόρων με βάση τα μεγέθη τους προτάθηκε από τη Διεθνή Ένωση για την Καθαρή και Εφαρμοσμένη Χημεία (IUPAC). Οι πόροι ταξινομούνται συνήθως σε τρεις κατηγορίες: μακροπόρους ($> 50 \text{ nm}$), μεσοπόρους ($2\text{-}50 \text{ nm}$) και μικροπόρους ($<2\text{nm}$).

Οι πόροι μπορούν επίσης να ταξινομηθούν με βάση την κατάσταση τους, είτε ως διαμερείς είτε ως τυφλοί στο ένα άκρο. Προκειμένου να προσδιοριστούν οι πόροι, η διεργασία προσρόφησης-συμπύκνωσης αερίων αξιοποιείται. Κατά τη μέθοδο αυτή ο ενεργός άνθρακας πρέπει να εκτίθεται στο προσροφούμενο αέριο σε θερμοκρασία βρασμού του. Εάν ορισμένοι πόροι είναι πολύ μικροί για να δεχτούν τα μόρια του αερίου, δεν μπορούν να αναγνωριστούν ως πόροι με το συγκεκριμένο προσροφούμενο αέριο. Με άλλα λόγια, αυτοί οι πόροι είναι κλειστοί πόροι για το χρησιμοποιούμενο αέριο.

Οι πόροι σε υλικά άνθρακα έχουν μελετηθεί με διαφορετικές τεχνικές που εξαρτώνται κυρίως από τα μεγέθη τους. Οι πόροι με μεγέθη νανομέτρων, δηλ. μικροπόροι και μεσοπόροι, μελετώνται με την ανάλυση ισοθέμων προσρόφησης αερίου, κυρίως αερίου αζώτου στους 77 K .



Εικόνα 6: Ενεργός άνθρακας και κατανομή πόρων.

Στις μελέτες φυσικής προσρόφησης οι πειραματικές πληροφορίες που κατέχουν κυρίαρχη σημασία είναι η ισόθερμη προσρόφησης, η οποία είναι μια γραφική παράσταση ισορροπίας προσροφημένων ποσοτήτων (n^a σε mmol g^{-1}) έναντι της σχετικής πίεσης (p / p^0) του προσροφητικού. Τα τελευταία χρόνια, ακολουθώντας την εξέλιξη του αυτόματου εξοπλισμού διεξαγωγής πειραμάτων προσρόφησης και την ηλεκτρονική ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης, υπάρχει μια τάση να υποτιμάται η αξία και η σημασία της ισόθερμης προσρόφησης. Η αξιολόγηση και ο ρόλος αυτού που αποκαλείται "εσωτερικός χώρος ειδικής επιφάνειας" θεωρείται ότι πλέον κυριαρχεί [45].

Μια από τις δυνατότητες του αυτοματοποιημένου ηλεκτρονικού εξοπλισμού των οργάνων μέτρησης είναι ότι προγραμματίζονται ώστε να επανασυνδυάσουν τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης με βάση τις συντεταγμένες των εξισώσεων προσρόφησης Brunauer-Emmett-Teller (BET) ή Dubinin-Radushkevich (DR). Η παρεχόμενη βέλτιστη ευθεία γραμμή που προκύπτει μέσω των δεδομένων μας δίνει μια τιμή για την ειδική επιφάνεια.

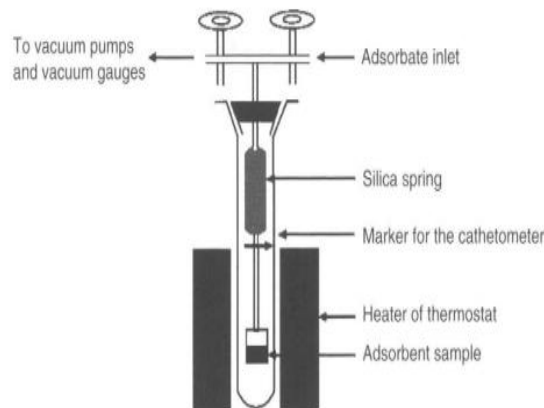
Η ισόθερμη προσρόφησης προκύπτει από την ελεγχόμενη φυσική προσρόφηση ενός αερίου ή ατμού ή διαλυτής ουσίας από ένα διάλυμα, σε έναν ενεργό άνθρακα. Αυτή η διαδικασία φυσικής προσρόφησης είναι ο τρόπος με τον οποίο το προσροφούμενο μέσο (αέριο, ατμός ή διαλυτή ουσία) εισέρχεται στο πορώδες του στερεού. Η κοντινές αποστάσεις των ατόμων άνθρακα μεταξύ τους, καθώς αυτά αποτελούν την επιφάνεια του πορώδους, έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια του προσροφημένου αερίου να "διατηρούνται" εντός του πορώδους.

Η "συγκράτηση" των προσροφημένων μορίων είναι το αποτέλεσμα των ενισχυμένων δυνάμεων Van der Waals (δυνάμεις διασποράς) εντός του πορώδους. Αυτή η διαδικασία φυσικής προσρόφησης είναι εξαιρετικά δυναμική. Ενεργειακά, μια προσροφημένη κατάσταση είναι πιο σταθερή από την αέρια κατάσταση του προσροφούμενου στα 273 K και 0,1 MPa πίεσης. Δεδομένου ότι το πορώδες είναι ουσιαστικά ένας μοριακός χώρος, οι πλέον κατάλληλες μέθοδοι που διατίθενται για τη διερεύνηση της πορώδους δομής κάνουν χρήση μορίων που έχουν τις ίδιες διαστάσεις με αυτές της εισόδου των πόρων. Νέες τεχνικές μετρούν την έκταση της προσρόφησης των αερίων χρησιμοποιώντας αυτόματες ογκομετρικές μεθόδους που είναι κατάλληλες για τα περισσότερα στερεά με επιφάνειες μεγαλύτερες από 1 m^2/g .

Η ογκομετρική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τους Emmett και Brunauer το 1937 [46]. Νωρίτερα, οι ίδιες μετρήσεις γινόταν με βαρυμετρικές μεθόδους που χρησιμοποιούσαν ένα ζυγό είτε απλό με ελατήριο πυριτίου όπως ο ζυγός McBain, είτε ζυγό με αυτόματο ηλεκτρομαγνητικό εξοπλισμό και υπολογιστή που χρησιμοποιεί ηλεκτρονικούς μετατροπείς πίεσης για μέτρηση πίεσης.

Σε ένα διάγραμμα του εξοπλισμού McBain, όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα, το δείγμα άνθρακα, που περιέχεται σε ένα υποδοχέα, είναι προσαρτημένο στο κάτω άκρο μιας λεπτής

ράβδου πυριτίας η οποία με τη σειρά της είναι προσαρτημένη στο κατώτερο άκρο ενός βαθμονομημένου ελατηρίου πυριτίας, μέσα σε σωλήνες γυαλιού στους οποίους μπορεί να εφαρμοστεί κενό. Είναι απαραίτητο να απαερώνεται ο άνθρακας με ελεγχόμενη θέρμανση και δημιουργία κενού, σε θερμοκρασίες περίπου 200 °C και πιέσεις 1.0 Pa ή λιγότερο. Ο θερμαντήρας αντικαθίσταται από ένα θερμοστάτη χαμηλής θερμοκρασίας (υγρό άζωτο για 77 K ή παγωμένο νερό για 273 K).



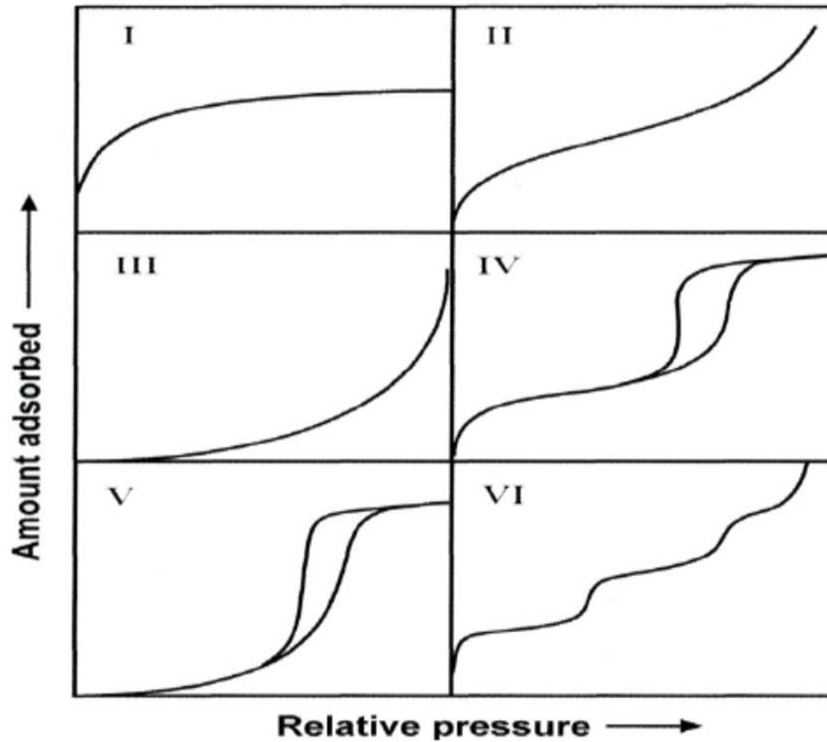
Εικόνα 7: Διάγραμμα του συστήματος McBain για τη μέτρηση των εκτάσεων των ισόθερων προσρόφησης

Το αέριο εισέρχεται στο σύστημα αρχικά μέσω βαλβίδων ελέγχου ροής (για να αποφευχθεί τόσο ο εκτοπισμός του δείγματος άνθρακα από τον υποδοχέα όσο και η δόνηση του ελατηρίου) για να ξεκινήσει η διαδικασία προσρόφησης. Καθώς ο άνθρακας προσροφά το αέριο (το προσροφητικό), το βάρος του αυξάνεται και το άκρο της ράβδου πυριτίου χαμηλώνει. Οι νέες θέσεις ελέγχονται με ένα καθετόμετρο (ταξινομημένο τηλεσκόπιο) και οι αποστάσεις μετατρέπονται σε αύξηση βάρους.

Ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί μια θέση ισορροπίας πρέπει να παρακολουθείται προσεκτικά, καθώς αυτό μπορεί να ποικίλει από περίπου 30 λεπτά έως σε περισσότερες από μία μέρες ή ίσως και σε απεριόριστο χρόνο. Τα ποσά που προσροφούνται στις μετρούμενες πιέσεις (μετατρέπονται σε σχετικές πιέσεις) υπολογίζονται στη συνέχεια και δημιουργείται η γραφική παράσταση (ισόθερμος) της προσροφημένης ποσότητας (n^a_m σε mmol g^{-1}) έναντι της σχετικής πίεσης (P/P_0).

2.1.1 Ποιοτική ερμηνεία των ισόθερμων

Ο οπτικός έλεγχος των ισόθερμων παρέχει σημαντικές χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την έκταση της προσρόφησης και την πορώδη δομή στην οποία έχει λάβει μέρος η διεργασία προσρόφησης. Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων:



Εικόνα 8: Ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης κατά IUPAC

Τύπος I: Επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή προσρόφησης από τα πρώτα στάδια χωρίς καμπές και είναι χαρακτηριστικός τύπος για άνθρακες που περιέχουν μόνο μικροπορώδες. Οι βαθμίδες του αρχικού τμήματος της ισόθερμου, με τιμές p / p^0 από μηδέν έως περίπου 0,05 είναι ενδεικτικές των διαστάσεων του μικροπορώδους, όσο πιο απότομη είναι η κλίση τόσο στενότεροι είναι οι μικροπόροι.

Τύπος II: Αυτές οι καμπύλες δείχνουν μια καμπή στην περιοχή $p / p^0 > 0,1$ και μια σε υψηλή σχετική πίεση, $p / p^0 > 0,9$ όπου οι προσροφούμενοι όγκοι αυξάνονται πολύ γρήγορα. Τέτοιες ισόθερμες είναι χαρακτηριστικές της προσρόφησης σε ανοιχτές επιφάνειες με σχηματισμό πολλών στρωμάτων που συμβαίνουν στα τελικά στάδια της διεργασίας. Επιπλέον, οι ισόθερμες Τύπου II περιγράφουν την προσρόφηση σε μικτές καταστάσεις μικροπόρων, μακροπόρων, και ανοικτών επιφανειών.

Τύπος III: Σε αυτόν τον τύπο οι ισόθερμες είναι κυρτές, κοιτάζουν προς τα πάνω και χαρακτηρίζουν την προσρόφηση σε θέσεις χαμηλού δυναμικού προσρόφησης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση προσρόφησης σε επιφάνειες οργανικών πολυμερικών συστημάτων.

Τύπος IV: Οι ισόθερμες τύπου IV μοιάζουν με αυτές του τύπου II αλλά επιπλέον, αντί της προσρόφησης σε ανοιχτές επιφάνειες και σε υψηλές σχετικές πιέσεις, η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μεσοπορώδη. Τέτοιες ισόθερμες μπορεί να εμφανίζουν υστέρηση όταν ο μηχανισμός πλήρωσης με τριχοειδή συμπύκνωση στους μεσοπόρους διαφέρει από εκείνον της εκκένωσης με τριχοειδή εξάτμιση στους μεσοπόρους. Είναι συνηθισμένο οι ενεργοί άνθρακες να μην εμφανίζουν πλατώ στην περιοχή υψηλών μερικών πιέσεων κατά την ποροσιμετρία αζώτου.

Τύπος V: Αυτός ο τύπος αντιστοιχεί σε υλικά με χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ομοιογενή επιφάνεια στερεού που έχουν μεσοπορώδη δομή.

Τύπος VI: Τέλος, σε αυτόν τον τύπο ανήκουν οι ισόθερμες υλικών με επιφάνειες με εξαιρετικά ομοιογενή δομή (π.χ. πυρολυτικός γραφίτης). Για τις μετρήσεις αυτού του τύπου χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, αργό και μεθάνιο ως προσροφητικά (αλλά όχι άζωτο) [47].

Η εξίσωση BET

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)p}{V_m c p^0}$$

όπου V = ο όγκος που προσροφάται σε STP (cm^3g^{-1}), V_m = ο όγκος της μονοστοιβάδας προσροφούμενου αερίου σε STP (cm^3g^{-1}).

2.2 Μοντέλο Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου (CPSM)

Το μοντέλο Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου είναι ένα απλό, μονοδιάστατο, καταναμημένο, γεωμετρικό πρότυπο πόρων. Το πρότυπο αυτό αποτελεί την ελάχιστη δυνατή τροποποίηση του συμβατικού και ευρύτατα χρησιμοποιούμενου προτύπου της «δέσμης παράλληλων κυλινδρικών πόρων, σταθερού μήκους και καταναμημένης διαμέτρου» και συνίσταται στην στατιστικά τυχαία ομαδοποίηση κυλινδρικών στοιχείων πόρων σε ομάδες ανά N_S . Με τον τρόπο αυτό εισάγεται η έννοια του «ονομαστικού μήκους πόρων N_S ». Όσον αφορά τα μονο-διάστατα πρότυπα φαίνεται ότι το πρότυπο CPSM αποτελεί την απλούστερη δυνατή διαμόρφωση πορώδους δομής, επαρκές για να ερμηνεύσει τα περισσότερα φαινόμενα της ποροσιμετρίας.

Το πρότυπο CPSM-Hg βασίζεται στη θεώρηση των πόρων με μεταβλητή διάμετρο. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή η πορώδης δομή θεωρείται ότι απαρτίζεται από ένα μεγάλο στατιστικά πλήθος πόρων (N) οι οποίοι προκύπτουν από τη σύνδεση πολλών κυλινδρικών στοιχείων πόρων συνδεδεμένων στη σειρά. Οι πόροι είναι μονοδιάστατοι ανοικτοί στα δύο άκρα τους. Μια άλλη εκδοχή του προτύπου CPSM-Hg είναι αυτή των πόρων ανοικτών μόνο στο ένα άκρο. Η εφαρμογή του προτύπου CPSM-Hg δίνει τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε την περιοχή τριών ανεξάρτητων αθροιστικών κατανομών όγκου πόρων.

Το πρότυπο CPSM- N_2 βασίζεται στη στατιστική ανάλυση ενός προτύπου σύνθετου κυλινδρικού πόρου με τυχαία καταναμημένη διάμετρο. Το δομικό αυτό πρότυπο έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν για την ερμηνεία φαινομένων απενεργοποίησης καταλυτών λόγω της εναπόθεσης ανθρακούχων ουσιών, στην ερμηνεία της υστέρησης βρόχων ποροσιμετρίας υδραργύρου και φαινομένων παγίδευσης καθώς και στον προσδιορισμό μιας τομογραφίας της πορώδους δομής των υλικών, που βασίζεται στη σάρωση του βρόχου υστέρησης της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Το πρότυπο CPSM- N_2 αντιπροσωπεύει την απλούστερη δυνατή εξέλιξη του προτύπου «δέσμης ανεξάρτητων κυλινδρικών πόρων, με καταναμημένη διάμετρο» [48].

CPSM-Tortuosity: Το μοντέλο CPSM-tortuosity επιτρέπει ρεαλιστικές προβλέψεις παραγόντων δαιδαλώδους της πορώδους δομής σε ικανοποιητική συμφωνία με τα σχετικά βιβλιογραφικά δεδομένα και συνίσταται σε μια εμπειρική συσχέτιση που βασίζεται σε προβλέψεις του CPSM- N_2 για την εγγενή κατανομή μεγέθους πόρων και το ονομαστικό μήκος πόρου.

CPSM-Μικροπορώδες: Το μοντέλο CPSM-N₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για τον προσδιορισμό του όγκου μικροπόρων μέσω της ολοκλήρωσης της εγγενούς κατανομής όγκου πόρων στην περιοχή $0 < D \leq 2$ nm.

Ειδική επιφάνεια CPSM: Η ειδική επιφάνεια που προκύπτει από την ανάλυση κατά CPSM των δεδομένων προσρόφησης αζώτου αντιπροσωπεύει την αθροιστική επιφάνεια που υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της σχετικής διαφορικής κατανομής επιφανείας πόρων στην περιοχή του μεγέθους πόρων που ανιχνεύτηκε από την ποροσιμετρία [49].

2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την αναγνώριση των λειτουργικών ομάδων στα υλικά (αέριο, υγρό και στερεό) χρησιμοποιώντας τη δέσμη υπέρυθρων ακτινοβολιών. Μια φασματοσκοπία υπερύθρου μετράει την απορρόφηση της IR ακτινοβολίας που πραγματοποιήθηκε από κάθε δεσμό στο μόριο του υπό μελέτη υλικού και ως αποτέλεσμα δίνει ένα φάσμα το οποίο συνήθως ορίζεται ως επί τοις εκατό (%) διαπερατότητα έναντι του κυματαριθμού (cm^{-1}).

Η περιοχή IR είναι σε χαμηλότερη ενέργεια και υψηλότερο μήκος κύματος από το ορατό και υπεριώδες φως και έχει υψηλότερη ενέργεια ή βραχύτερο μήκος κύματος από τις ακτινοβολίες μικροκυμάτων. Ένα μόνο άτομο δεν μπορεί να απορροφήσει την ακτινοβολία IR καθώς δεν έχει χημικό δεσμό. Τα συμμετρικά μόρια επίσης δεν απορροφούν την ακτινοβολία IR, λόγω μηδενικής διπολικής ροπής. Για παράδειγμα, το μόριο H₂ έχει δύο άτομα H, όπου το ένα εξουδετερώνει την επίδραση του άλλου και δίνουν μηδενική διπολική ροπή στο μόριο H₂. Συνεπώς, το μόριο H₂ δεν είναι ένα ενεργό IR μόριο.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι μια συγκεκριμένη IR ακτινοβολία (συχνότητα) θα απορροφηθεί από έναν συγκεκριμένο δεσμό στο μόριο, επειδή κάθε δεσμός έχει μια ιδιαίτερη φυσική συχνότητα δόνησης (ιδιοσυχνότητα). Η περιοχή IR βρίσκεται μεταξύ του ορατού και του μικροκυματικού άκρου του φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, διαιρείται σε τρία βασικά τμήματα: κοντά στο IR (14000-4000 cm^{-1}), στο μέσα IR (4000-400 cm^{-1}), και στο μακρινό IR (400-40 cm^{-1}).

Η φασματοσκοπία IR είναι ένα προηγμένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο αναλυτικό εργαλείο που διερευνά τη δομική χημεία του υπό εξέταση δείγματος ακτινοβολώντας το με ακτινοβολίες IR.

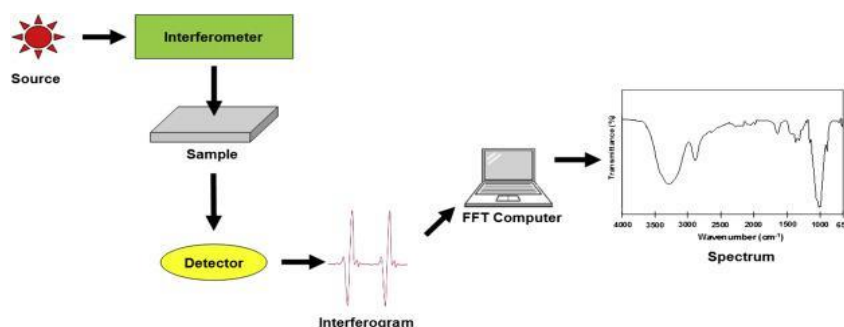
Τα μόρια ή το δείγμα απορροφούν τις ακτινοβολίες IR και εμφανίζουν ένα φάσμα απορρόφησης. Το IR μετράει την ποσότητα και την έντασή των ακτινοβολιών που απορροφούνται από το μόριο [50].

2.3.1 Βασική αρχή της FTIR

Όταν ένα δείγμα βομβαρδίζεται από υπέρυθρη ακτινοβολία, απορροφά το φως και δημιουργεί διάφορες λειτουργίες δόνησης. Αυτή η απορρόφηση σχετίζεται ακριβώς με τη φύση των δεσμών στο μόριο. Οι κλίμακες συχνοτήτων μετριοούνται ως αριθμοί κυμάτων (κυμματαριθμοί) τυπικά στην περιοχή από $4000-600\text{ cm}^{-1}$. Το φάσμα FTIR μετρείται ως αριθμός κύματος, επειδή ο αριθμός κυμάτων είναι άμεσα συνδεδεμένος με την ενέργεια και τη συχνότητα, παρέχοντας έτσι έναν εύκολο τρόπο για την ερμηνεία του φάσματος.

Πριν από την ανάλυση του δείγματος, καταγράφεται το υπόβαθρο, προκειμένου να αποφευχθούν αιχμές (spikes) ρύπανσης αέρα και υδρατμών. Η αναλογία του υποβάθρου και του φάσματος του δείγματος σχετίζονται άμεσα με το φάσμα απορρόφησης του δείγματος. Το φάσμα απορρόφησης δείχνει διάφορες δονήσεις των δεσμών που υπάρχουν στο μόριο του δείγματος. Πολλές από αυτές προκύπτουν λόγω των διαφορετικών τρόπων δόνησης των ίδιων δεσμών. Έτσι, με τον τρόπο αυτό μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν οι χαρακτηριστικές ομάδες σε ένα μόριο.

Το τυπικό φασματοόμετρο FTIR αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας IR, ένα συμβολόμετρο, ένα δειγματοφορέα, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή και υπολογιστή. Η φωτεινή πηγή παράγει ακτινοβολία που χτυπά το δείγμα περνώντας μέσα από το συμβολόμετρο και φτάνει στον ανιχνευτή [51].



Εικόνα 9 : Βασική διάταξη των οργάνων στη φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier

Οι Benzekri et al., είχαν ως στόχο την παραγωγή ενεργού άνθρακα από κατάλοιπα ελιάς για την απομάκρυνση του Methylene blue. Μέσω της FTIR ανάλυσης παρατηρήθηκε μια ευρεία ταινία [38]

στα 3400 cm^{-1} , χαρακτηριστική ταινιών δόνησης της υδροξυλικής ομάδας, εξαιτίας του δεσμού υδρογόνου του χημειοροφημένου νερού. Η κορυφή στα 2920 cm^{-1} είναι ενδεικτική των συμμετρικών ή ασύμμετρων C-H δονήσεων των αλειφατικών οξέων. Οι κορυφές στα 1641 cm^{-1} υποδεικνύουν την ύπαρξη καρβονυλικών ομάδων CO και στα 1439 cm^{-1} καρβοξυλικών COO^- ιόντων. Η κορυφή στα 1384 cm^{-1} μπορεί να είναι εξαιτίας των ασύμμετρων δονήσεων των $-\text{CH}_3$ ομάδων, και στα 1060 cm^{-1} εξαιτίας της C-O ομάδας στις καρβοξυλικές και αλκοολικές ομάδες. Επίσης, για τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα, η ζώνη στα 2924 cm^{-1} μπορεί να σημαίνει συμμετρικές ή ασύμμετρες C-H δονήσεις των αλειφατικών οξέων. Η ζώνη στα 2053 cm^{-1} πιθανόν είναι εξαιτίας των δονήσεων της $\text{C}\equiv\text{C}$ -ομάδας ενώ στα 788 cm^{-1} από μια αρωματική ομάδα. Τέλος, η φασματοσκοπική ανάλυση δείχνει την παρουσία διάφορων λειτουργικών ομάδων όπως καρβοξυλικών, ή φαινολικών ομάδων στην επιφάνεια των ενεργών ανθράκων σύμφωνα με την μέθοδο των αποτελεσμάτων Boehm [52].

Οι Rodriguez-Corea et al., ερεύνησαν την επίδραση που έχουν τα συστατικά από τα οποία αποτελείται η βιομάζα στον σχηματισμό πόρων στον ενεργό άνθρακα. Χρησιμοποίησαν την μέθοδο χαρακτηρισμού FTIR για να μελετήσουν τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια, ειδικά αυτές που περιέχουν οξυγόνο, για να μπορέσουν να καθορίσουν ποιος τύπος προσρόφησης είναι κυρίαρχος. Παρατήρησαν ότι κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης των ενεργών ανθράκων οι περισσότερες από τις ομάδες επιφάνειας είχαν αποσυντεθεί. Επίσης οι ενεργοί άνθρακες από λιγνίνη και κυτταρίνη εμφάνισαν μια ζώνη στα 3350 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί σε μια $-\text{OH}$ ομάδα. Αυτή η ομάδα δεν παρατηρήθηκε στους ενεργούς άνθρακες από ξύλινη. Μιας και αυτή η ζώνη είναι συνήθως συνηφασμένη με της προσρόφηση νερού, μπορεί να διαπιστωθεί ότι αυτοί οι ενεργοί άνθρακες έχουν μεγαλύτερο υδροφοβικό χαρακτήρα. Επίσης, για τους ενεργούς άνθρακες από λιγνίνη και κυτταρίνη, κάποιες αδύναμες ζώνες εμφανίστηκαν ανάμεσα στα 3400 και 1500 cm^{-1} , το οποίο μπορεί να αιτιολογηθεί σαν ύπαρξη συγκέντρωσης ομάδων που περιέχουν οξυγόνο. Η ύπαρξη χαμηλής συγκέντρωσης ή ακόμα και η παντελής έλλειψη επιφανειακών ομάδων μπορεί να οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία ενεργοποίησης [53].

Οι Aziz et al., έκαναν μια σειρά πειραμάτων σχετικά με την απορρόφηση βαρέων μετάλλων και βαφών από προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους, όπως ενεργός άνθρακας από ελιά. Μια από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποίησαν ήταν η FTIR. Πιο συγκεκριμένα μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου παρατήρησαν μια μεγάλη καμπύλη στα 3400 cm^{-1} ενδεικτική της $-\text{OH}$ ομάδας. Επίσης παρατήρησαν δύο αδύναμες αλκαλικές ζώνες απορρόφησης C-H στα 2916 και 2888 cm^{-1} και τέλος δύο χαρακτηριστικές καρβοξυλικές ζώνες $\text{C}=\text{O}$ στα 1704 και 1608 cm^{-1} [54].

II.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΛΙΚΟΥ

2.4 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Για την περαιτέρω αξιολόγηση των δειγμάτων, χρησιμοποιήσαμε μεθόδους της μοριακής φασματοσκοπίας. Μελετήσαμε την προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος στην περιοχή UV (190-400 nm) και την ορατή περιοχή (400-780 nm). Τα φάσματα UV-Vis δίνουν πληροφορίες για ορισμένες ομάδες του μορίου (χρωμοφόρες ομάδες) που απορροφούν ακτινοβολία. Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

Η απορρόφηση φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αναλυτική χημεία για τον χαρακτηρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ουσιών. Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι μια τεχνική που βασίζεται στην απορρόφηση του φωτός στο φάσμα του ορατού από μια άγνωστη ουσία ή από ένα άγνωστο δείγμα. Ανάλογα με την ουσία, το φως απορροφάται εν μέρει. Το υπόλοιπο φως, δηλαδή το μεταδιδόμενο φως, καταγράφεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος με κατάλληλο ανιχνευτή, παρέχοντας το φάσμα UV-Vis του δείγματος. Ως αποτέλεσμα, επειδή κάθε ουσία απορροφά το φως με διαφορετικό τρόπο, υπάρχει μια μοναδική και συγκεκριμένη σχέση μεταξύ της συγκεκριμένης ουσίας και του φάσματος UV-Vis. Το φάσμα μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ή την ποσοτικοποίηση μιας ουσίας.

Η φασματοσκοπία UV-Vis εφαρμόζεται συνήθως σε οργανικά μόρια, ανόργανα ιόντα ή σύμπλοκα σε διαλύματα, αν και μπορούν επίσης να αναλυθούν στερεά υλικά όπως μεμβράνες ή γυαλί. Τα ληφθέντα φάσματα είναι πολύ χρήσιμα για ποσοτικές μετρήσεις μιας συγκεκριμένης ένωσης. Τέλος, η φασματοσκοπία UV-Vis είναι μια τεχνική μέτρησης στην οποία η καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης διαφόρων δειγμάτων χρησιμοποιώντας υπεριώδες (UV) και ορατό (Vis) φως επιτυγχάνεται με ένα φασματοφωτόμετρο, δηλαδή ένα όργανο ικανό να μετρήσει το φάσμα ενός δείγματος στην ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία [55].

2.4.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης με ποσοτικοποίηση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας με φασματοσκοπία UV - Vis βασίζεται στον νόμο Lambert-Beer, ο οποίος αναφέρει ότι η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι άμεσα ανάλογη με τη συγκέντρωση της απορροφητικής ουσίας στο διάλυμα και το μήκος διαδρομής της κυβέτας. Έτσι, για σταθερό μήκος διαδρομής, μπορεί να χρησιμοποιηθεί φασματοσκοπία UV-Vis για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της απορροφητικής ουσίας σε ένα διάλυμα. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε πόσο αλλάζει η απορρόφηση με τη συγκέντρωση. Αυτό μπορεί να ληφθεί από αναφορές, όπως πίνακες συντελεστών εξαφάνισης, ή πιο εύκολα, να προσδιοριστεί από μια καμπύλη βαθμονόμησης. Το πρώτο βήμα σε μια ποσοτική ανάλυση είναι να επιλεγεί ένα κατάλληλο μήκος κύματος. Το μήκος κύματος επιλέγεται κανονικά στη μέγιστη κορυφή, δηλαδή στην κορυφή της ζώνης απορρόφησης, επειδή η μεταβολή στην απορρόφηση για μια δεδομένη αλλαγή συγκέντρωσης είναι μέγιστη, οδηγώντας σε μεγαλύτερη ευαισθησία και ακρίβεια στις μετρήσεις. Επιπλέον, ο ρυθμός αλλαγής της απορρόφησης με το μήκος κύματος είναι μικρότερος και η μέτρηση δεν επηρεάζεται τόσο σοβαρά από μικρά σφάλματα στη ρύθμιση του μήκους κύματος.

2.4.2 Methylene blue

Η παρουσία βαφών στις υδάτινες ροές αποτελεί βασική ανησυχία λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους σε πολλές μορφές ζωής. Η απόρριψη βαφών στο περιβάλλον αποτελεί ζήτημα ανησυχίας τόσο για τοξικολογικούς όσο και για αισθητικούς λόγους. Οι βιομηχανίες όπως οι κλωστοϋφαντουργίες, δέρματος, χαρτιού, πλαστικών κλπ., χρησιμοποιούν βαφές για να χρωματίζουν τα προϊόντα τους και καταναλώνουν επίσης σημαντικούς όγκους νερού. Ως αποτέλεσμα, παράγουν μια σημαντική ποσότητα χρωματιστών λυμάτων.

Εκτιμάται ότι περισσότερες από 100.000 εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές με πάνω από 7×10^5 τόνους χρωστικής ουσίας παράγονται ετησίως. Το χρώμα είναι η πρώτη μολυσματική ουσία που αναγνωρίζεται στα λύματα. Η παρουσία ακόμη και πολύ μικρών ποσοτήτων βαφών σε νερό - λιγότερο από 1 ppm για ορισμένες βαφές - είναι ιδιαίτερα ορατή και ανεπιθύμητη. Το Methylene Blue είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη ουσία για το βαμβάκι, το ξύλο και το μετάξι. Μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα στη περιοχή των ματιών που μπορεί να είναι υπεύθυνη για μόνιμη βλάβη στα μάτια ανθρώπων και ζώων. Κατά την εισπνοή, μπορεί να προκαλέσει βραχείες ή δύσκολες αναπνοές, ενώ η κατάποση μέσω του στόματος προκαλεί αίσθηση καύσου και μπορεί να προκαλέσει ναυτία, έμετο, εφίδρωση, διανοητική σύγχυση και μεθαιμοσφαιριναιμία. Συνεπώς, η επεξεργασία των

υδάτινων ροών που περιέχουν αυτή τη χρωστική ουσία παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω των επιβλαβών επιπτώσεών της στα ύδατα υποδοχής

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών δεκαετιών έχουν αναφερθεί διάφορες μέθοδοι φυσικού, χημικού και βιολογικού αποχρωματισμού. Λίγες, ωστόσο, έγιναν δεκτές από τις βιομηχανίες χαρτιού και κλωστοϋφαντουργίας. Μεταξύ των πολυάριθμων τεχνικών αφαίρεσης χρωστικών, η προσρόφηση δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση διαφόρων τύπων χρωστικών υλικών. Πρόσφατα, έχουν μελετηθεί πολυάριθμες προσεγγίσεις για την ανάπτυξη φθηνότερων και αποτελεσματικών προσροφητικών ουσιών. Πολλοί μη συμβατικοί προσροφητές χαμηλού κόστους, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών υλικών, των βιοσυσσωρευτών και των αποβλήτων από τη γεωργία και τη βιομηχανία, έχουν προταθεί από διάφορους εργαζόμενους. Αυτά τα υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά για την απομάκρυνση των χρωμάτων από το διάλυμα.

Πολλές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση βαφών από λύματα όπως: φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση, μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων, διεργασίες προσρόφησης / καθίζησης, ολοκληρωμένη χημική βιολογική αποικοδόμηση, σύστημα βιολογικής επεξεργασίας Fenton, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλες. Καθώς οι συνθετικές βαφές στα λύματα δεν μπορούν να αποχρωματιστούν αποτελεσματικά με παραδοσιακές μεθόδους, η προσρόφηση συνθετικών βαφών σε φθηνά και αποδοτικά στερεά υποστρώματα θεωρήθηκε ως μια απλή και οικονομική μέθοδος για την απομάκρυνσή τους από το νερό και τα λύματα.

Η προσρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για εφαρμογές απολύμανσης ύδατος. Έχει βρεθεί ότι είναι ανώτερη από άλλες τεχνικές για επαναχρησιμοποίηση νερού όσον αφορά το αρχικό κόστος, την ευελιξία και την απλότητα του σχεδιασμού, την ευκολία λειτουργίας και την έλλειψη ευαισθησίας σε τοξικούς ρύπους. Η προσρόφηση επίσης δεν έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό επιβλαβών ουσιών [56].

Πολλοί άλλοι παράγοντες μπορούν επίσης να επηρεάσουν την ικανότητα προσρόφησης στις ίδιες συνθήκες ρόφησης, όπως η χημεία επιφανείας, το επιφανειακό φορτίο και η δομή των πόρων. Ένας κατάλληλος άνθρακας πρέπει να διαθέτει όχι μόνο πορώδη υφή αλλά και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Πρόσφατα, οι Guo et al., έδειξαν ότι η προσρόφηση δεν αυξάνεται πάντα με την ειδική επιφάνεια.

Εκτός από τη φυσική δομή, η ικανότητα προσρόφησης ενός δεδομένου άνθρακα επηρεάζεται έντονα από τη χημική φύση της ειδικής επιφάνειας. Ο όξινος ή αλκαλικός χαρακτήρας ενός άνθρακα επηρεάζει επίσης τη μορφή των ισόθερμων προσρόφησης χρωστικών. Η ικανότητα προσρόφησης

εξαρτάται επίσης από την προσβασιμότητα των ρύπων στην εσωτερική επιφάνεια του προσροφητικού, η οποία εξαρτάται από τα μεγέθη των πόρων.

Η ισοθερμική προσρόφηση απορρέει από την ελεγχόμενη φυσική προσρόφηση ενός αερίου ή ατμού ή διαλυτής ουσίας ενός διαλύματος σε έναν ενεργό άνθρακα. Αυτή η διαδικασία φυσικής προσρόφησης είναι ο τρόπος με τον οποίο το προσροφούμενο μέσο (αέριο, ατμός ή διαλυτή ουσία) εισέρχεται στο πορώδες. Η δυνατή αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων άνθρακα, καθώς αποτελούν την επιφάνεια του πορώδους, έχει ως αποτέλεσμα αυτά τα μόρια προσροφούμενου αερίου να "διατηρούνται" εντός του πορώδους.

Οι ειδικοί μηχανισμοί απορρόφησης μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η προσρόφηση βαφών σε αυτά τα προσροφητικά δεν είναι ακόμη σαφείς. Αυτό συμβαίνει επειδή η προσρόφηση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και εξαρτάται από αρκετές αλληλεπιδράσεις όπως ηλεκτροστατικές και / ή μη ηλεκτροστατικές (υδρόφοβες) αλληλεπιδράσεις. Παρόλο που πολλά έχουν ερμηνευθεί όσον αφορά τις ιδιότητες ρόφησης και κινητικής, είναι ακόμη απαραίτητη η έρευνα στο αντικείμενο αυτό για την σαφή ερμηνεία των μηχανισμών απορρόφησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα διάφορα στάδια της διεργασίας παραγωγής και χαρακτηρισμού του ενεργού άνθρακα.

1. Στάδιο εμποτισμού βιομάζας (ελαιοπυρήνας, πυρηνόξυλο, κασίγαρος) με ενεργοποιητή (activator) πριν την πυρόλυση.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ

H₂O	Απεσταγμένο νερό
-----------------------	-------------------------

ΒΑΣΕΙΣ

KOH Potassium hydroxide	Υδροξείδιο του καλίου από την Riedel-deHaen
--	--

2. Στάδιο πυρόλυσης βιομάζας, αδρανοποίηση ατμόσφαιρας και ενίσχυση της διεργασίας ενεργοποίησης του εξανθρακώματος. Επίσης το ίδιο αντιδραστήριο σε καθαρότητα 99.999% χρησιμοποιείται και στο στάδιο χαρακτηρισμού του υλικού με ποροσιμετρία αζώτου.

ΑΕΡΙΑ

N₂	Αέριο αζώτου
----------------------	---------------------

3. Στάδιο εξουδετέρωσης μέχρι της τιμής pH=7 των υπολειμμάτων ενεργοποιητή (activator) και απομάκρυνση υπολειμμάτων αλάτων και πτητικών ελαίων από το τελικό προϊόν (ενεργός άνθρακας).

ΟΞΕΑ

HCl Hydrochloric acid	Υδροχλωρίο
--	-------------------

4. Στάδιο χαρακτηρισμού του τελικού προϊόντος με την τεχνική FT-IR με τη δημιουργία πελετών KBr.

ΑΛΑΤΑ

KBr Potassium bromide	Βρωμιούχο κάλιο FT-IR grade, >99% trace metal basis από την Sigma Aldrich
--	---

5. Στάδιο προσδιορισμού μέγιστης δυναμικότητας προσρόφησης του τελικού προϊόντος μέσω πρότυπης διεργασίας προσρόφησης.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΕΝΩΣΗ

C₁₆H₁₈ClN₃S	Methylene blue
---	-----------------------

3.2 Δείγματα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της πυρόλυσης έγινε χρήση τριών διαφορετικών ειδών δειγμάτων. Η προμήθεια τους πραγματοποιήθηκε από το Τοπικό Ελαιοτριβείο Αγρινίου, Αιτωλοακαρνανίας. Πιο συγκεκριμένα από τον Θεόδωρο Χρήστου και ΣΙΑ ΟΕ εφοδιαστήκαμε υπολείμματα κασιόγαρου 3ετών (2014), με πυρηνόξυλο 1 έτους (2017) και με πυρήνα της ίδιας χρονιάς (2017).

Ο ελαιοπυρήνας (ή αλλιώς πυρήνας) είναι ένα μίγμα πυρηνελαίου (~5%), πυρηνόξυλου (~45%) και νερού (~50%). Τα παραγόμενα προϊόντα από το πυρηνελαιουργείο είναι το πυρηνέλαιο και το πυρηνόξυλο. Το πυρηνόξυλο είναι παραπροϊόν που παράγεται από την επεξεργασία της ελιάς, είναι φιλικό προς το περιβάλλον και μπορεί να αντικαταστήσει σε πολλές περιπτώσεις την χρήση του πετρελαίου. Πρόκειται για ένα προϊόν που κοστίζει περίπου μόνο το 1/3 της αξίας του πετρελαίου και χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες, θερμοκήπια αλλά και σε οικιακούς λέβητες. Είναι δηλαδή μια ανανεώσιμη φυσική βιομάζα που παράγεται σε ετήσια βάση από τα ελαιόδεντρα με μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.



Εικόνα 10: Από αριστερά προς δεξιά: κασίγαρος, πυρήνας, πυρηνόζυλο.

Το πυρηνελαιουργείο επεξεργάζεται τον ελαιοπυρήνα ο οποίος παραμένει μετά την αφαίρεση του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο στα ελαιοτριβεία. Στο πυρηνελαιουργείο με τη διαδικασία της ξήρανσης θα εξατμισθεί το νερό και με την εκχύλιση (απόσταξη) και διαχώριση θα αφαιρεθεί το λάδι, το πυρηνέλαιο όπως ονομάζεται, το οποίο έχει διάφορες χρήσεις.

Το πυρηνόζυλο αποτελείται από: α) τον πυρήνα της ελιάς, που είναι ξυλώδης και κατακερματισμένος, β) το σαρκώδες μέρος - ψίχα της ελιάς (αποξηραμένη) σε μορφή σκόνης, γ) τη φλούδα του καρπού, επίσης σε μορφή σκόνης. Σημαντική από περιβαλλοντικής άποψης είναι η πολύ χαμηλή έως μηδαμινή περιεκτικότητα του σε θείο (το οποίο συμβάλλει στη δημιουργία της όξινης βροχής) καθώς και ότι το καύσιμο δεν περιέχει τοξικές ενώσεις ή βαρέα μέταλλα. Επιπλέον η καύση του πυρηνόζυλου έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - επειδή οι ποσότητες CO_2 που απελευθερώνονται κατά την καύση του, δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.

3.3 Πυρόλυση-Οργανολογία



Εικόνα 11: Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε στην πυρόλυση

Τα πειράματα της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν στο φούρνο Thermansys Furnaces, μοντέλο που φαίνεται στην Εικόνα 11, και βρίσκεται στο Εργαστήριο Κεραμικών Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Οι πειραματικές συνθήκες ήταν οι εξής: Το εύρος της θερμοκρασίας ήταν από 120 έως 650 °C και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κυμάνθηκε από 1 έως 20 °C/min. Οι αναλογίες της βιομάζας με τον ουσία ενεργοποίησης (biomass:KOH) ήταν 1:1, 10:1, 1:2 και 2:1. Τέλος, η ροή αζώτου ήταν στα 0,2 L/min καθ' όλη τη διάρκεια της πυρόλυσης.

Πιο αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται με περισσότερες λεπτομέρειες για κάθε παραχθέν δείγμα στους παρακάτω Πίνακες 3 & 4. Στους πίνακες αυτούς:

- η στήλη Samples εμπεριέχει την κωδικοποιημένη ονομασία του εκάστοτε δείγματος,
- η στήλη Ratio εμπεριέχει τον λόγο w/w βιομάζας προς ενεργοποιητή (KOH activator) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του εκάστοτε δείγματος.
- η στήλη Rate εμπεριέχει τον εκάστοτε ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη διεργασία πυρόλυσης.
- οι στήλες MAX εμπεριέχουν τα βήματα μέγιστων θερμοκρασιών των ενδιάμεσων βημάτων ανόδου της θερμοκρασίας καθώς και την τελική μέγιστη θερμοκρασία στα οποία εξελίσσεται η διεργασία πυρόλυσης.
- η στήλη Steady εμπεριέχει το χρόνο σε ώρες που παραμένει το δείγμα στην αντίστοιχη θερμοκρασία κατά τη διεργασία πυρόλυσης.

Πίνακας 2: Συνθήκες συνολικών πειραμάτων

Samples	Ratio (C/KOH)	Rate(°C/min)	Max (°C)	Steady (h)
BP01	1:1	3	650	2
BP02	1:1	3	550	3
BP03	10:1	3	550	3
BP04	1:1	20	650	4
BP05	10:1	3	600	3
BP06	1:1	3	650	3
BP08	1:2	3	650	3
BP09	1:1	20	500	2
ΚΚΟΗ02	1:1	6	550	3
ΚΚΟΗ03	1:1	3	650	3
ΚΚΟΗ04	1:1	3	650	2
ΠΚΟΗ01	1:1	3	650	3

Πίνακας 3: Συνθήκες συνολικών πειραμάτων με κλιμακωτή αύξηση θερμοκρασίας

Samples	Ratio (C/KOH)	Rate (°C/min)	Max 1 (°C)	Max 2 (°C)	Max 3 (°C)
BP07	1:1	3	300 (1h)	500 (1h)	650 (3h)
BP010	1:1	3	120 (1h)	300 (1h)	600 (2h)
BP011	2:1	3	120 (1h)	300 (1h)	450 (2h)
BP012	1:1	10	120 (1h)	300 (1h)	650 (2h)
BP013	1:1	3	120 (1h)	300 (1h)	650 (2h)
BP014	1:1	1	120 (1h)	300 (1h)	650 (2h)
BP015	1:2	20	120 (1h)	300 (1h)	650 (2h)
ΚΚΟΗ05	1:1	3	300 (1h)	500 (1h)	650 (3h)
ΚΚΟΗ06	1:1	3	120 (1h)	300 (1h)	550 (2h)
ΚΚΟΗ07	1:1	3	120 (1h)	300 (1h)	600 (2h)
ΠΚΟΗ02	1:1	3	300 (1h)	500 (1h)	650 (3h)

Μετά το πέρας της διαδικασίας της πυρόλυσης γινόταν συλλογή του προϊόντος σε ένα ποτήρι ζέσεως. Στην αρχή και για τα πρώτα δυο δείγματα έγινε προσθήκη απιονισμένου νερού, και το προϊόν αναδεύονταν για μια ημέρα. Με τη μέθοδο της διήθησης και με αρκετές πλύσεις για να γίνει το pH του δείγματος ουδέτερο, προέκυπτε το τελικό προϊόν (ενεργός άνθρακας) το οποίο τοποθετούνταν για ξήρανση στους 90 °C για μια ημέρα. Με αυτό τον τρόπο παραγόταν ο ενεργός άνθρακας χωρίς την υγρασία.

Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετούνταν σε ποτήρι ζέσεως για ανάδευση με HCl 1N για μια ημέρα. Με τη χρήση του HCl ξεπλένεται το δείγμα από τα ανόργανα άλατα. Έπειτα, όπως και πριν με τη μέθοδο της διήθησης και με αρκετές πλύσεις με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των οξέων, έμπαινε το δείγμα για ξήρανση στο φούρνο στους 90 °C για μια ημέρα. Τέλος, το τελικό προϊόν ζυγίζονταν.

Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε μόνο για τα δύο πρώτα δείγματα (BP02 και BP03) , διότι παρατηρήθηκε ότι η πρώτη ανάδευση με απιονισμένο νερό δεν ήταν απαραίτητη, αφού μετά το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας, αζώτου διαπιστώθηκε ότι η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα ήταν αυξημένη για τα δείγματα που αναδεύτηκαν με HCl.

Επομένως, υιοθετήθηκε στα υπόλοιπα πειράματα η απευθείας ανάδευση με HCl. Τα επόμενα βήματα παρέμειναν ίδια.



Εικόνα 12: Ανάδευση μείγματος ενεργού άνθρακα με HCl σε ποτήρι ζέσεως



Εικόνα 13: Ιδιαίτερος σχηματισμός ενεργού άνθρακα (BP011) μετά το πέρας της διαδικασίας της πυρόλυσης

3.4 Πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού και προετοιμασία δειγμάτων

Για τη σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εργαστηριακές συσκευές:

- 1 Θερμαινόμενοι αναδευτήρες της εταιρείας Velp Scientifica
- 2 Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- 3 Φούρνος πυρόλυσης Thermansys Furnaces

Για την αξιολόγηση και τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές:

3.4.1 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)

Για τα φάσματα UV των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Shimadzu UV-VIS-NIR (UV-3600) του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Για να χαρακτηρίσουμε ως προς την προσροφητική τους ικανότητα τους ενεργούς άνθρακες που αποκομίσαμε μέσω της πυρόλυσης ακολουθήσαμε την εξής διαδικασία. Αρχικά φτιάξαμε διαλύματα Methylene blue με 2, 4, 6, 8, και 10 ppm συγκέντρωση. Τα διαλύματα αυτά τα μετρήσαμε στο όργανο UV-Vis και κατασκευάσαμε την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου. Η μέγιστη

κορυφή στο φάσμα μέτρησης η οποία και χρησιμοποιήθηκε για τις ποσοτικοποιήσεις ήταν αυτή στα 670 nm περίπου.

Στη συνέχεια και για τις μετρήσεις ζυγίσαμε από το κάθε δείγμα ενεργού άνθρακα μια ποσότητα 0.25 gr. Έπειτα χρησιμοποιήσαμε ένα φίλτρο (ηθμό) όπου εγκυβώτισαμε τον ενεργό άνθρακα και όλο μαζί το βυθίσαμε σε 300ml διάλυμα Methylene blue συγκέντρωσης 10 ppm. Από το διάλυμα δειγματοληπούσαμε ανά 5 λεπτά μια ποσότητα 5ml την οποία και μετρούσαμε άμεσα στο όργανο UV-Vis. Στη συνέχεια η ποσότητα επιστρεφόταν στον αντιδραστήρα (ποτήρι ζέσεως) για αποφυγή μεταβολής του όγκου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν μέχρι τη συμπλήρωση των 75 λεπτών. Για τον προσδιορισμό του σημείου κορεσμού του ενεργού άνθρακα έγινε και μέτρηση με αρχική συγκέντρωση διαλύματος 50 ppm για 48 ώρες. Τα πειράματα γινόταν σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C) η οποία ελέγχονταν με υδραργυρικό θερμόμετρο.

3.4.2 Κινητική απορρόφησης για το Methylene Blue

Τέσσερα διαφορετικά κινητικά μοντέλα εφαρμόστηκαν για να ερμηνευτούν τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης. Οι αρχικές εξισώσεις για τα πρώτα δύο μοντέλα βασίζονται στις εξισώσεις ισοζυγίων μάζας σε μια διεργασία ισορροπίας σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Batch) πλήρους ανάδευσης. Στην περίπτωση μιας διεργασίας τάξης n^{th} αυτό το ισοζύγιο γίνεται ως εξής:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_n * (q_e - q_t)^n \quad (1)$$

όπου q_t (mg_{MB}/g_{AC}) είναι η συνολική ποσότητα MB που προσροφήθηκε από τον ενεργό άνθρακα μετά από χρόνο t (min), q_e (mg_{MB}/g_{AC}) είναι η συνολική ποσότητα MB που προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα στη τελική κατάσταση ισορροπίας ($t \rightarrow \infty$), και k_n (g_{AC}/mg_{MB}) ^{$n-1$} *hr⁻¹ είναι η σταθερά ρυθμού προσρόφησης για μια διεργασία προσρόφησης νιοστής τάξης.

Υποθέτοντας ότι για $t=0$ η ποσότητα $q_t=0$, τότε από την εξίσωση (1) μπορούμε να πάρουμε τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης:

$$r_i = \left. \frac{dq(t)}{dt} \right|_{t=0} = k_n * q_e^n \quad (2)$$

όπου r_i [$\text{mg}_{\text{MB}}/(\text{g}_{\text{AC}} \cdot \text{hr})$] ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης σε χρόνο $t=0$.

Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Υποθέτοντας την πρώτης τάξης διεργασία προσρόφησης [57], η οποία σημαίνει ότι $n=1$, η εξίσωση (1) μετατρέπεται ως εξής:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (3)$$

όπου k_1 (hr^{-1}) είναι η σταθερά ρυθμού προσρόφησης για μια διεργασία προσρόφησης πρώτης τάξης ($n=1$).

Μετά από ορισμένη ολοκλήρωση του ισοζυγίου μάζας (3) μέχρι την κατάσταση ισορροπίας, χρησιμοποιώντας τις συνοριακές συνθήκες $q_t=0$ για $t=0$ και $q_t=q_e$ για $t=t$, φθάνουμε στην εξίσωση (4) η οποία περιγράφει το ψευδο πρώτης μοντέλο πρόβλεψης για το q_t της διεργασίας προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα μετά από χρόνο t :

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 * t}) \quad (4)$$

Από την εξίσωση (3), υποθέτοντας ότι για $t=0$ η ποσότητα $q_t=0$, μπορούμε να πάρουμε τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης:

$$r_i = \left. \frac{dq(t)}{dt} \right|_{t=0} = k_1 * q_e \quad (5)$$

Κινητικό μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξης

Για $n=2$ η εξίσωση (1) μετασχηματίζεται σε ισοζύγιο μάζας μιας δεύτερης τάξης διεργασίας προσρόφησης [58], η οποία είναι η εξής:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Χρησιμοποιώντας τις ίδιες συννοριακές συνθήκες όπως στην εξίσωση (3), και με ορισμένη ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης (6) καταλήγουμε στην εξίσωση (7):

$$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + q_e * k_2 * t} \quad (7)$$

Από την εξίσωση (6), υποθέτοντας ότι για $t=0$ η ποσότητα $q_i=0$, μπορούμε να πάρουμε τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης:

$$r_i = \left. \frac{dq(t)}{dt} \right|_{t=0} = k_2 * q_e^2 \quad (8)$$

Κινητικό μοντέλο διάχυσης στο εσωτερικό της πορώδους δομής των σωματιδίων

Μια ημι-εμπειρική εξίσωση προτάθηκε από τους Weber και Morris [59] για τον υπολογισμό του ποσοστού της διάχυσης στο εσωτερικό των σωματιδίων. Η προτεινόμενη εξίσωση είναι η εξής:

$$q_t = K_{ID} * t^{1/2} + c \quad (9)$$

Όπου q_i (mg_{MB}/g_{AC}) είναι το προσροφούμενο που προσλαμβάνεται στον ενεργό άνθρακα σε χρόνο t (min). Επιπλέον, K_{ID} είναι η σταθερά της διάχυσης στο εσωτερικό των σωματιδίων και c (mg/g) είναι ένας δείκτης του πάχους του οριακού στρώματος στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα.

Κινητικό μοντέλο διάχυσης - χημικής προσρόφησης

Το κινητικό μοντέλο διάχυσης- χημικής προσρόφησης περιγράφεται από μια εμπειρική διαφορική εξίσωση η οποία είχε προταθεί από τον Sutherland [60] και είναι ως εξής:

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{n * K_{DC} * t^{n-1}}{q_e^2} * (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

όπου q_t (mg/g) είναι η προσροφούμενη ποσότητα του MB στα σωματίδια του AC σε χρόνο t (min), q_e (mg/g) είναι η προσροφούμενη ποσότητα στη φάση ισορροπίας, K_{DC} είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης των ιόντων MB που μεταφέρονται από το υγρό στα στερεά σωματίδια και (n) είναι μια αδιάστατη εμπειρική χρονική σταθερά η οποία εμφανίζει μια βέλτιστη γενική τιμή περίπου 0,5 [61].

3.4.3 Ποροσιμετρία αζώτου (N₂)

Για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο αζώτου AutosorbIQ Quantachrome instruments, του Εργαστηρίου Κεραμικών Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Οι συνθήκες ποροσιμετρίας ήταν οι εξής:

Tol=0

Προσρόφηση (adsorption)

$eq=10, 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5}$

$eq=8, 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$

$eq=6, 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$

$eq=4, 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}$

$eq=3, 0,1 - 0,995$

Εκρόφηση (desorption)

$eq=4, 0,995 - 0.01$

Απαέρωση

Μέχρι 50 °C με 1 °C /min για 15 min

Μέχρι 150 °C με 1,5 °C /min για 600 min

Ψύξη

Μέχρι τους 25 °C κατέβαινε με 10 °C /min για 60 min.

Backfil με άζωτο

Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο σύνθετου κυλινδρικού πόρου με κατανεμημένη διάμετρο (CPSM-N₂) για τη μελέτη της πορώδους δομής των υλικών. Επίσης χρησιμοποιήθηκε μια εμπειρική συσχέτιση (CPSM-tortuosity) για την πρόβλεψη των συντελεστών δαιδαλώδους:

$$\tau_{\text{CPSM}} = 1 + A[(D_{\text{max,eff}} - D_{\text{min,eff}})/D_{\text{mean}}](N_s - 2)^{\alpha} \quad (11)$$

Οι σταθερές A και α είναι ρυθμιζόμενες παράμετροι με βάση την ποροσιμετρία γνωστών υλικών, γνωστού δαιδαλώδους. Ο δεύτερος παράγοντας αντικατοπτρίζει την επίδραση της εγγενούς κατανομής μεγέθους πόρων και ο τρίτος εκφράζει τη συμβολή της παραμέτρου ονομαστικού μήκους πόρου N_s . Το τελευταίο είναι, εξ ορισμού, ο αριθμός κυλινδρικών τεμαχίων που σχηματίζουν έναν μονό σύνθετο κυλινδρικό πόρο του μοντέλου διαμόρφωσης πόρων CPSM και αντιπροσωπεύει τη συχνότητα διακύμανσης της διατομής των πόρων ανά μονάδα μήκους. Ο προσδιορισμός των N_s και $(D_{\text{max, eff}} - D_{\text{min, eff}}) / D_{\text{mean}}$ επιτυγχάνεται προσαρμόζοντας το μοντέλο CPSM-N₂ πάνω στα αντίστοιχα δεδομένα υστέρησης προσρόφησης αζώτου [62].

3.4.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR)

Τα φάσματα μέσου υπέρυθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ με Fourier-transform (FT) φασματόμετρο Perkin-Elmer GX του Εργαστηρίου Κεραμικών Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα δείγματα ήταν σε στερεή μορφή και έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: αναμίχθηκε σκόνη δείγματος περίπου 5% κ.β και σκόνη KBr περίπου 95% κ.β σε γουδί από αχάτι μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκοκκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι πάρα πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από την πηγή του οργάνου. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόκκων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (7N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1cm και ύψους 1-1.5 mm.



Εικόνα 14: Συμπιεσμένο δίσκιο με KBr και ενεργό άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV- ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης ποροσιμετρίας

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία αλλά και την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων ποροσιμετρίας αζώτου. Πιο συγκεκριμένα στην οριζόντια πρώτη γραμμή των πινάκων υπάρχουν οι κωδικοποιημένες ονομασίες των δειγμάτων ενώ στην κάθετη πρώτη στήλη οι παράμετροι είναι οι εξής:

$C_{BET} = \exp[(E_I - E_L)/RT]$ σταθερά συσχέτισης της ενθαλπίας μονοστρωματικής προσρόφησης E_I με την ενθαλπία πολυστρωματικής προσρόφησης E_L . Σε περίπτωση αρνητικών πειραματικών τιμών ή πειραματικών τιμών >1000 σημαίνει αδυναμία της BET multilayer για καλή πρόβλεψη της ειδικής επιφάνειας.

S_{gBET} (m^2/g) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο BET multilayer.

C_{Lang} σταθερά ενθαλπίας μονοστρωματικής προσρόφησης. Όσο πιο κοντά στη μονάδα τόσο καλύτερη η πρόβλεψη ειδικής επιφάνειας κατά Langmuir monolayer.

S_{gLang} (m^2/g) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir.

S_{fCPSM} (m^2/g) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο CPSM αγνοώντας την καμπυλότητα των πόρων (πολύ κοντά στην πρόβλεψη BET)

S_{gCPSM} (m^2/g) ειδική επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο CPSM λαμβάνοντας υπόψη την καμπυλότητα των πόρων.

Total V_{pore} (cc liquid/g) συνολικός ειδικός όγκος προσροφημένου υγρού αζώτου και άρα των πόρων του υλικού.

% CPSM micropore volume ποσοστό όγκου μικροπόρων (< 2 nm) υπολογισμένο από την κατανομή όγκου πόρων (pore volume distribution) σύμφωνα με το μοντέλο CPSM.

% D-R micropore volume ποσοστό όγκου πόρων σύμφωνα με το μοντέλο Dubinin-Radushkevich.

Tortuosity factor CPSM συντελεστής δαιδαλώδους (πολυπλοκότητα) πορώδους δομής σύμφωνα με το μοντέλο CPSM.

$D_{mean N}$ (nm) μέση διάμετρος πόρων σύμφωνα με την κατανομή πλήθους πόρων (κατά CPSM).

$D_{mean V}$ (nm) μέση διάμετρος πόρων σύμφωνα με την κατανομή όγκου πόρων (κατά CPSM).

Πίνακας 4: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας

	BP01	BP02	BP02-1	BP05	BP05-1
C_{BET}	-65.90	-51.46	-64.48	-104.74	-143.45
S_{gBET} (m²/g)	743.08	407.73	548.12	427.55	685.31
C_{Lang}	110.41	403.12	279.11	111.49	131.40
S_{gLang} (m²/g)	1041.59	563.69	743.26	581.35	886.44
S_{fsCPSM} (m²/g)	743.07	407.73	548.19	427.54	685.29
S_{gCPSM}(m²/g)	1034.23	556.99	765.72	594.34	939.11
Total V_{pore} (cc liquid/g)	0.384	0.273	0.365	0.263	0.437
% CPSM micropore volume	88.29	71.07	64.03	69.31	56.4
% D-R micropore volume	92.2	73.5	70.1	69.4	11.4
Tortuosity factor CPSM	3.66	1.87	1.58	1.81	1.79
D_{mean N} (nm)	1.38	1.46	1.36	1.37	1.42
D_{mean V} (nm)	2.49	12.45	11.05	4.84	4.24

Πίνακας 5: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας

	BP06-1	BP08-1	BP08-2	BP08-2 low
C_{BET}	-14416.51	-1218.58	-383.83	-307.44
S_{gBET} (m²/g)	761.41	1093.47	762.03	694.70
C_{Lang}	76.70	62.61	95.02	80.57
S_{gLang} (m²/g)	964.31	1447.96	966.01	902.99
S_{isCPSM} (m²/g)	761.72	1093.46	762.04	694.71
S_{gCPSM}(m²/g)	1019.09	1460.35	1030.18	938.92
Total V_{pore} (cc liquid/g)	0.0555	0.689	0.458	0.404
% CPSM micropore volume	59.17	64.6	73.5	78.8
% D-R micropore volume	55.6	60.9	66.2	70.1
Tortuosity factor CPSM	1.80	2.27	1.87	1.94
D_{mean N} (nm)	1.55	1.55	1.49	1.50
D_{mean V} (nm)	7.60	5.88	5.83	5.01

Πίνακας 6: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας

	ΚΚΟΗ03	ΚΚΟΗ06	ΒΡ011	ΒΡ012
C_{BET}	637.57	-79.07	-269.85	-515.30
S_{gBET} (m²/g)	44.91	292.71	23.45	958.35
C_{Lang}	59.80	173.71	94.11	86.55
S_{gLang} (m²/g)	58.21	395.05	30.26	1217.75
S_{fsCPSM} (m²/g)	44.91	292.74	23.45	958.35
S_{gCPSM}(m²/g)	46.42	402.45	30.22	1303.46
Total V_{pore} (cc liquid/g)	0.314	0.266	0.0451	0.610
% CPSM micropore volume	0	42.304	13.22	69.23
% D-R micropore volume	5.88	51.1	26.2	61.4
Tortouosity factor CPSM	1.14	1.26	1.40	1.60
D_{mean N} (nm)	10.90	1.41	1.70	1.46
D_{mean V} (nm)	58.67	11.22	26.87	6.99

Πίνακας 7: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας

	BP013	BP014	BP015-1
C_{BET}	-194.67	-142.77	-462.74
S_{gBET} (m²/g)	525.26	402.93	106.45
C_{Lang}	87.96	123.99	84.63
S_{gLang} (m²/g)	689.36	523.62	136.01
S_{fsCPSM} (m²/g)	525.26	402.93	106.46
S_{gCPSM}(m²/g)	725.57	557.46	143.09
Total V_{pore} (cc liquid/g)	0.347	0.261	0.123
% CPSM micropore volume	62.44	57.51	34.47
% D-R micropore volume	63.9	64.8	43.6
Tortouosity factor CPSM	2.16	1.69	1.51
D_{mean N} (nm)	1.39	1.39	1.51
D_{mean V} (nm)	7.84	5.34	17.23

Από τους παραπάνω πίνακες μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα: εκτός από την περίπτωση του υλικού ΚΚΟΗ₃ όπου η παράμετρος C_{BET} είναι θετική ($C_{BET} > 0$) και άρα έχουμε πολυστρωματική προσρόφηση σε μεγάλους πόρους ($> 10\text{nm}$), σε όλες τις άλλες περιπτώσεις η παράμετρος C_{BET} είναι αρνητική ($C_{BET} < 0$) και άρα η προσρόφηση δεν είναι πολυστρωματική (multi-layer) αλλά κατά κύριο λόγο μονοστρωματική (mono-layer). Αυτό ήταν αναμενόμενο μιας και μιλάμε για ενεργό άνθρακα και άρα μικροπορώδες υλικό. Για το λόγο αυτό υπολογίσαμε το C_{Lang} για κάθε υλικό το οποίο και βγήκε θετικό ($C_{Lang} > 0$) κάτι που υποδεικνύει ότι έχουμε μονοστρωματικό μοντέλο προσρόφησης (monolayer) και άρα πιο αξιόπιστη είναι η ειδική επιφάνεια κατά Langmuir και όχι κατά BET. Αυτό πιστοποιείται και από το μοντέλο CPSM-N₂ το οποίο όπως φαίνεται και από τους Πίνακες 5, 6, και 7 προβλέπει επιφάνεια ίση περίπου με την BET μόνο στην περίπτωση του υλικού ΚΚΟΗ₃ ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις προβλέπει επιφάνεια περίπου ίση με την Langmuir.

Ακόμη, ο παράγοντας δαιδαλώδους (tortuosity factor) είναι πολύ μικρός. Αυτό μας ενδιαφέρει ιδιαίτερος γιατί μας δείχνει την προσβασιμότητα των πόρων του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, μας δείχνει την πολυπλοκότητα των πόρων και αν υπάρχει δυσκολία διάχυσης, στην δική μας περίπτωση, του Methylene Blue στο εσωτερικό της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα.

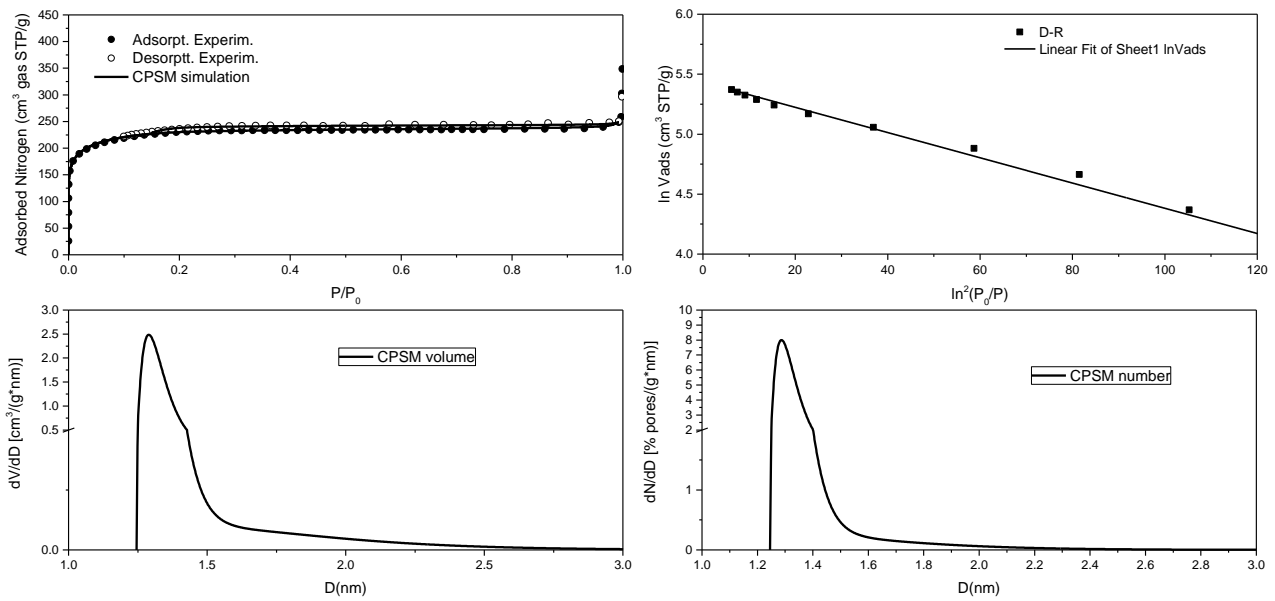
Η μέση διάμετρος που προκύπτει από την κατανομή πλήθους πόρων είναι πολύ μικρή κάτι το οποίο είναι θετικό διότι το μέγεθος πόρων των ενεργών ανθράκων που έχουμε παράγει κυμαίνονται στην περιοχή του μικροπορώδους.

4.2 Ποροσιμετρική ανάλυση των δειγμάτων

Η ανάλυση της πορώδους δομής των παραχθέντων υλικών έγινε με τη χρήση των ακόλουθων μοντέλων:

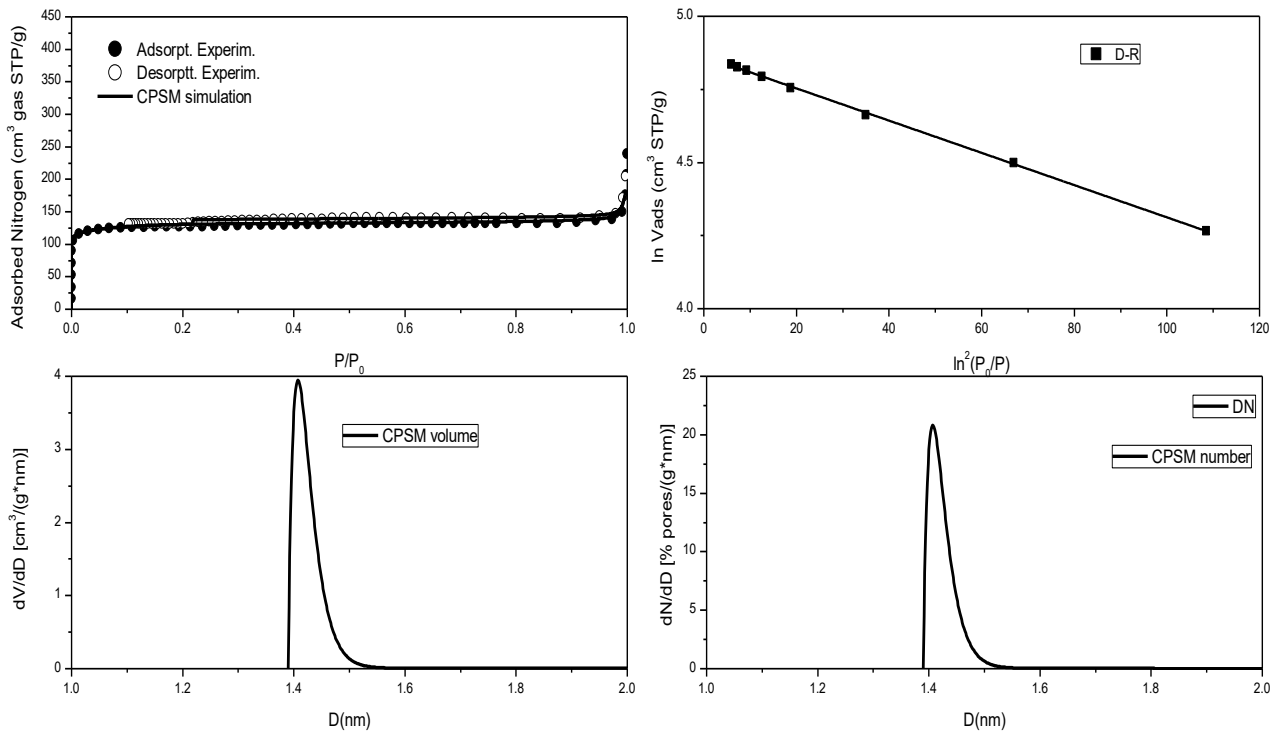
- Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων ποροσιμετρίας αζώτου με τη χρήση του μοντέλου CPSPM-N₂. Η προσαρμογή του μοντέλου φαίνεται στο πρώτο γράφημα όπου τα μαύρα σημεία είναι οι πειραματικές τιμές προσρόφησης-συμπύκνωσης αζώτου, τα ανοικτά σημεία είναι οι πειραματικές τιμές εξάτμισης - εκρόφησης αζώτου, και τέλος ο βρόχος με τη συνεχή μαύρη γραμμή είναι η προσομοίωση που επιτυγχάνεται με τη χρήση του μοντέλου CPSPM. Σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων παρατηρείται άριστη προσαρμογή του θεωρητικού CPSPM στα πειραματικά σημεία.
- Προσδιορισμός της κατανομής όγκου πόρων για τη μικροπορώδη και τη χαμηλή μεσοπορώδη περιοχή με τη χρήση του μοντέλου DFT (σε κάποια από τα υλικά).
- Διάγραμμα Dubinin-Radushkevich για τον προσδιορισμό του κλάσματος όγκου που ανήκει στην περιοχή των μικροπόρων (προσδιορισμός μικροπορώδους).
- Γράφημα κατανομής όγκου πόρων όπως αυτή προβλέπεται από το μοντέλο CPSPM και προσδιορισμός περιοχών μικροπορώδους, μεσοπορώδους, και μακροπορώδους (αν υπάρχει).
- Γράφημα κατανομής πλήθους πόρων όπως αυτή κατανέμονται πληθυσμιακά στις περιοχές του μικροπορώδους, μεσοπορώδους, και μακροπορώδους (αν υπάρχει).

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP01



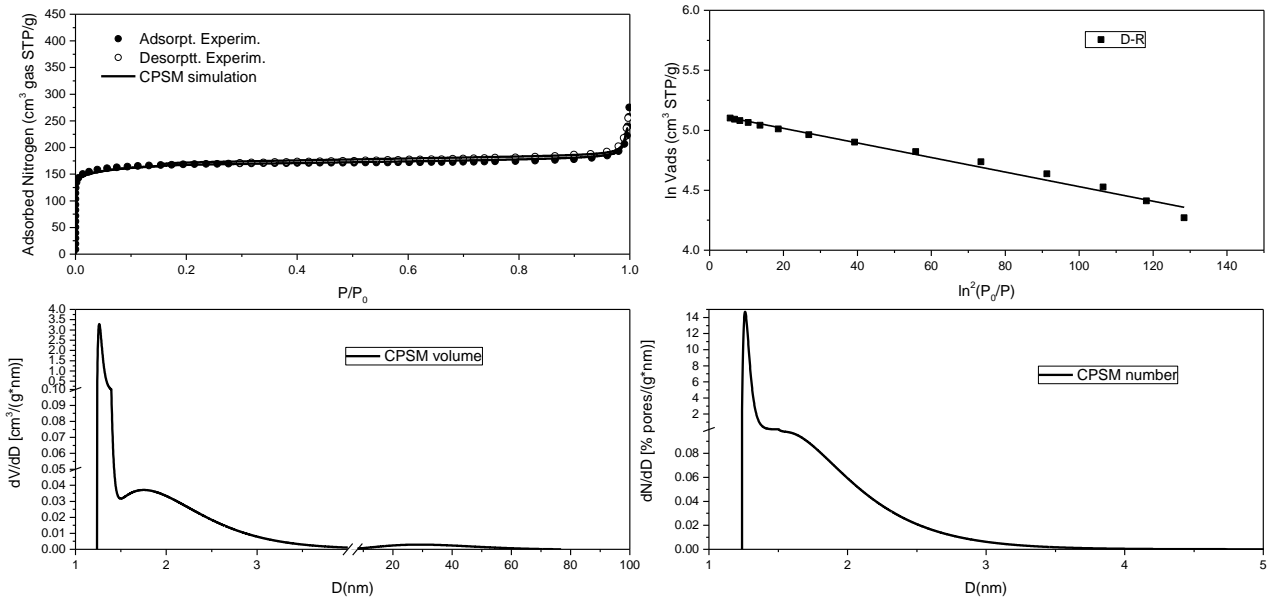
Εικόνα 15: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP01

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP02



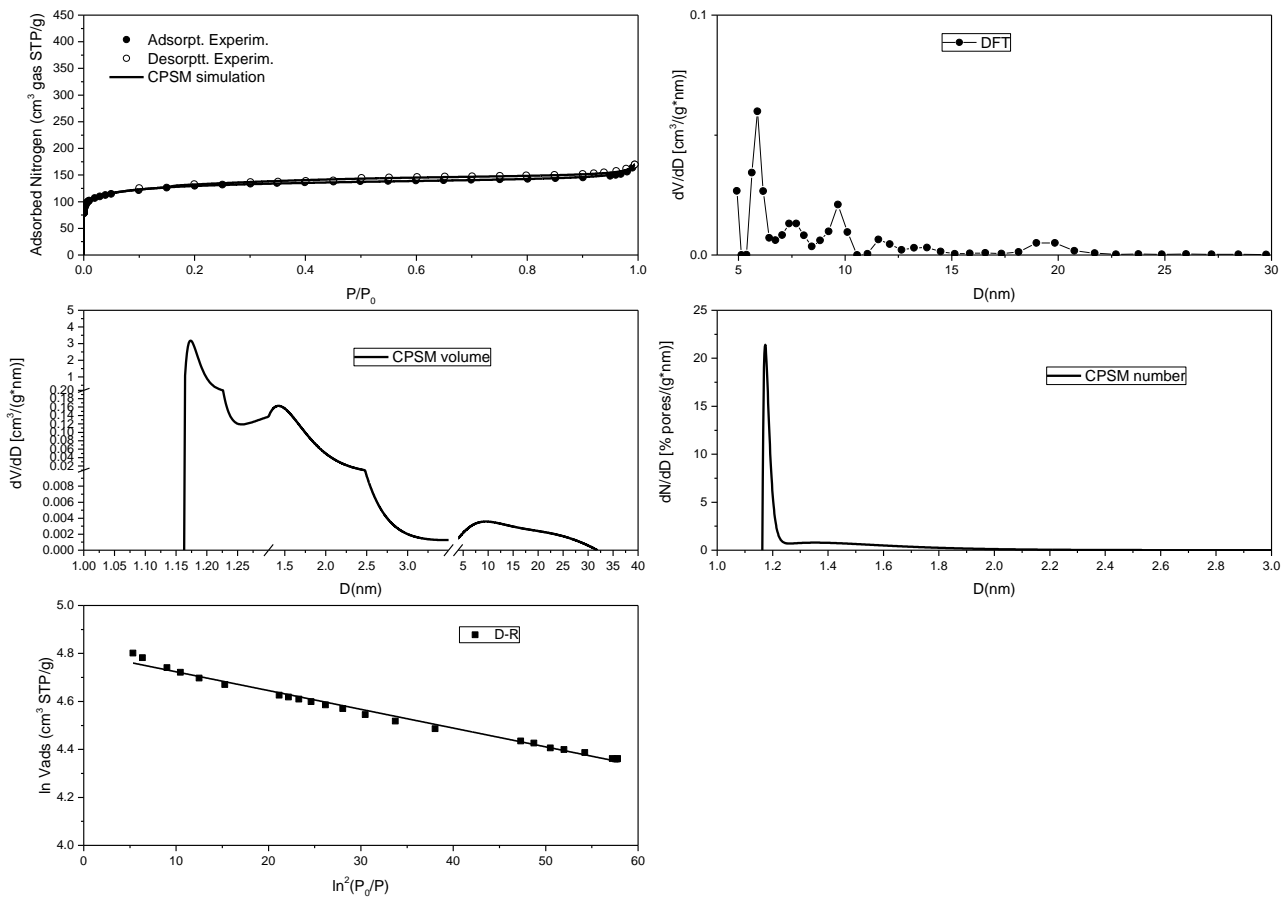
Εικόνα 16: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP02

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP02-1



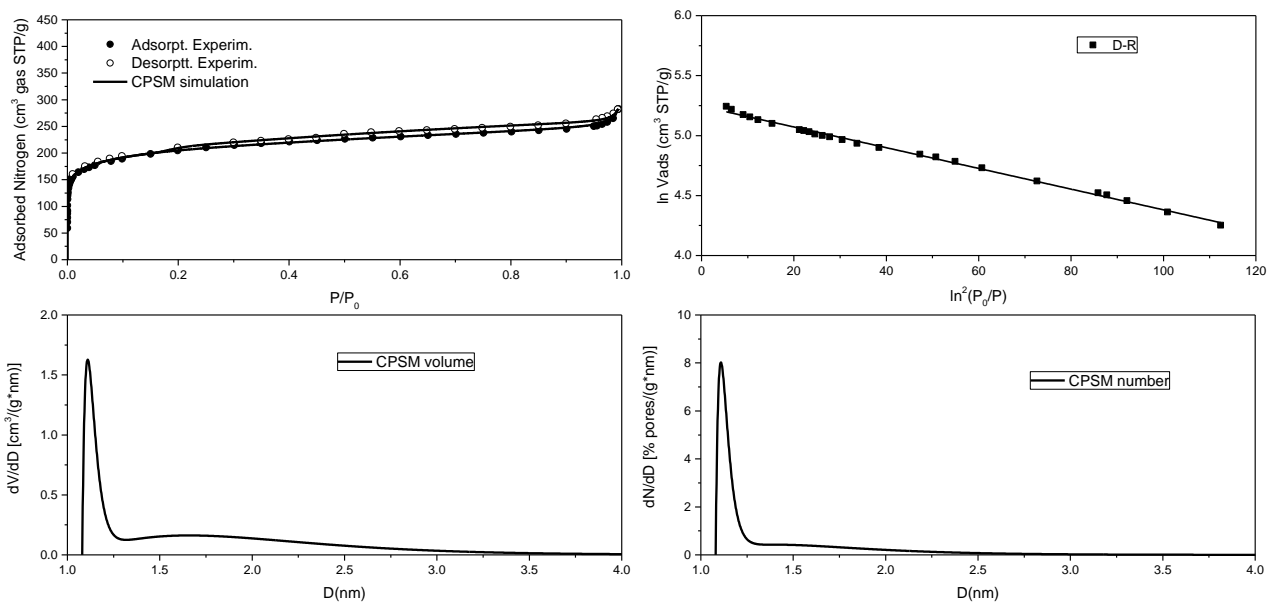
Εικόνα 17: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP02-1

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP05



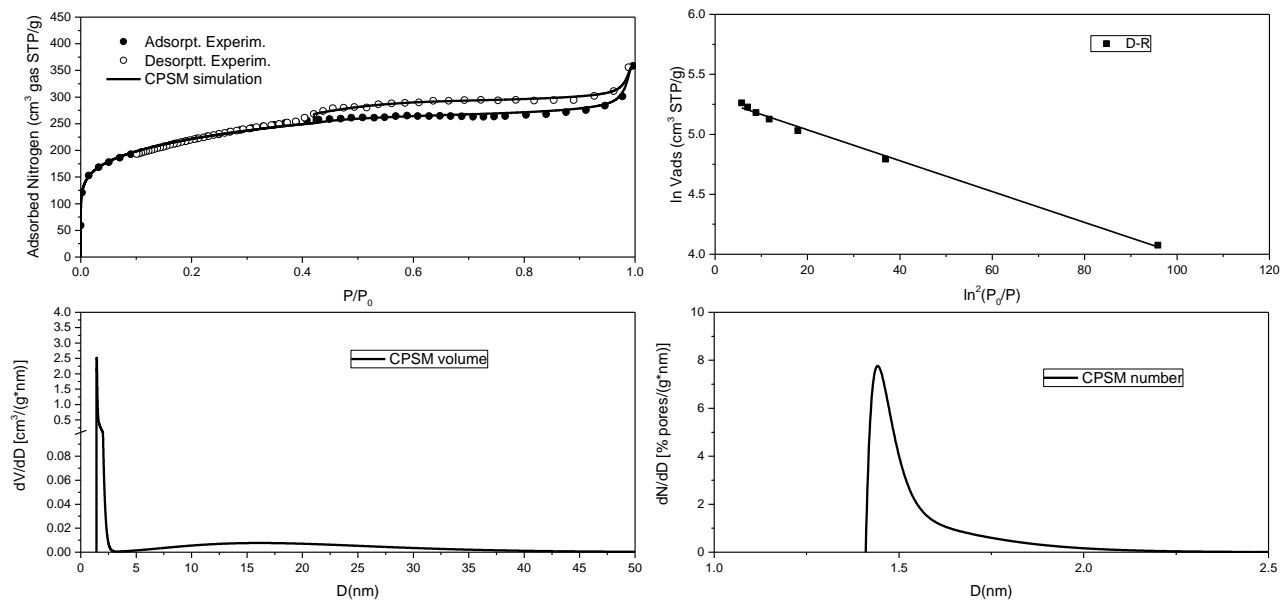
Εικόνα 18: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP05

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP05-1



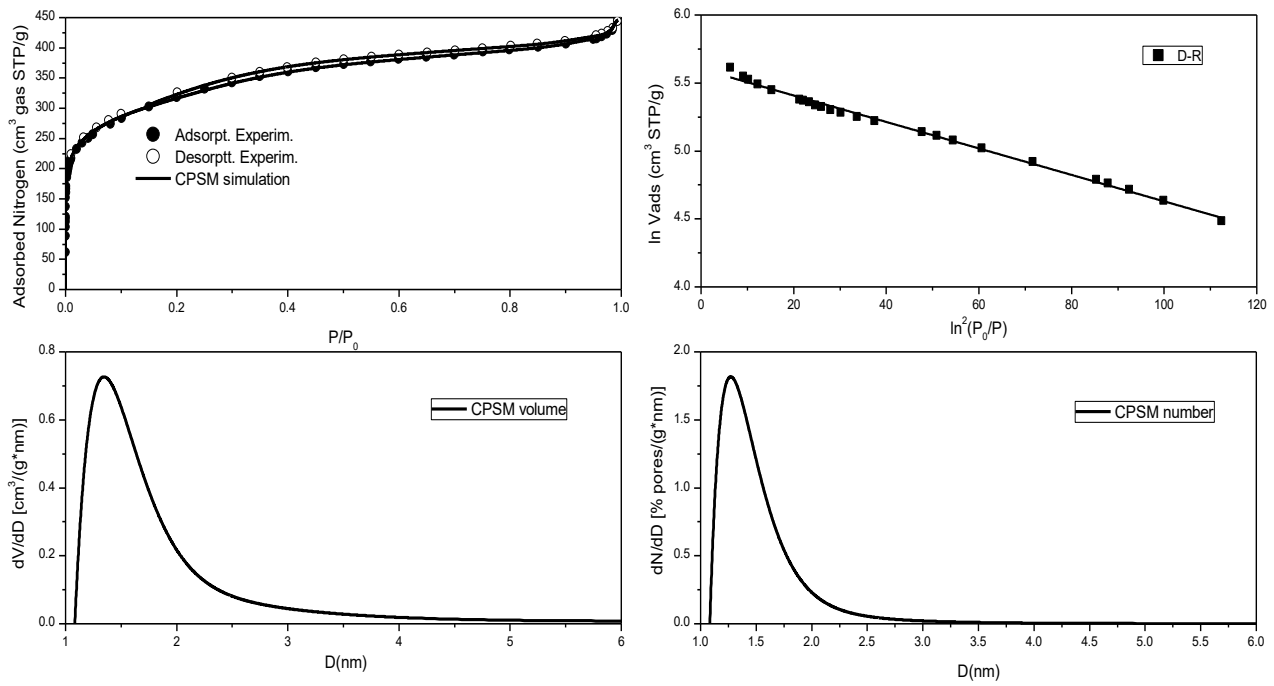
Εικόνα 19: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP05-1

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP06-1



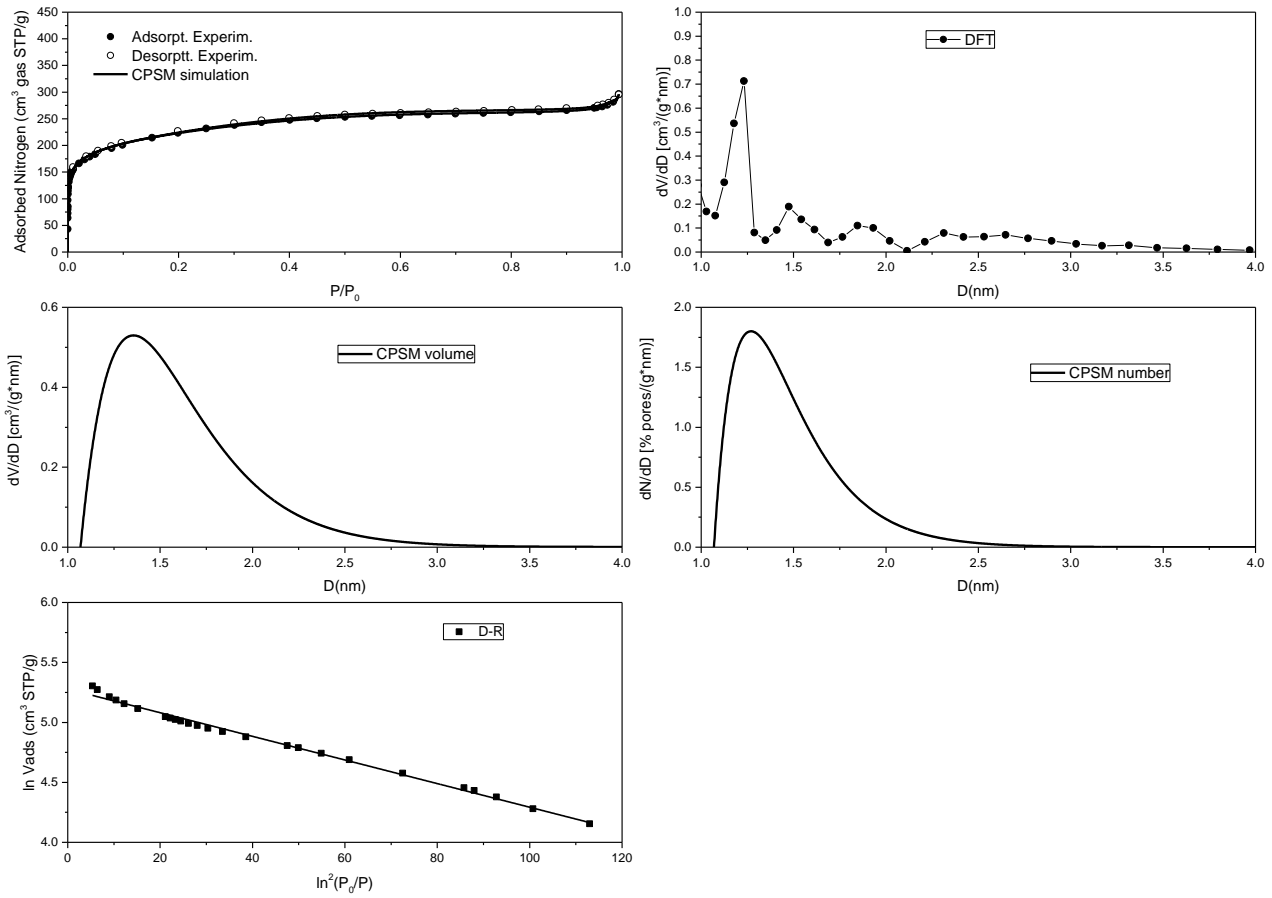
Εικόνα 20: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP06-1

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP08-1



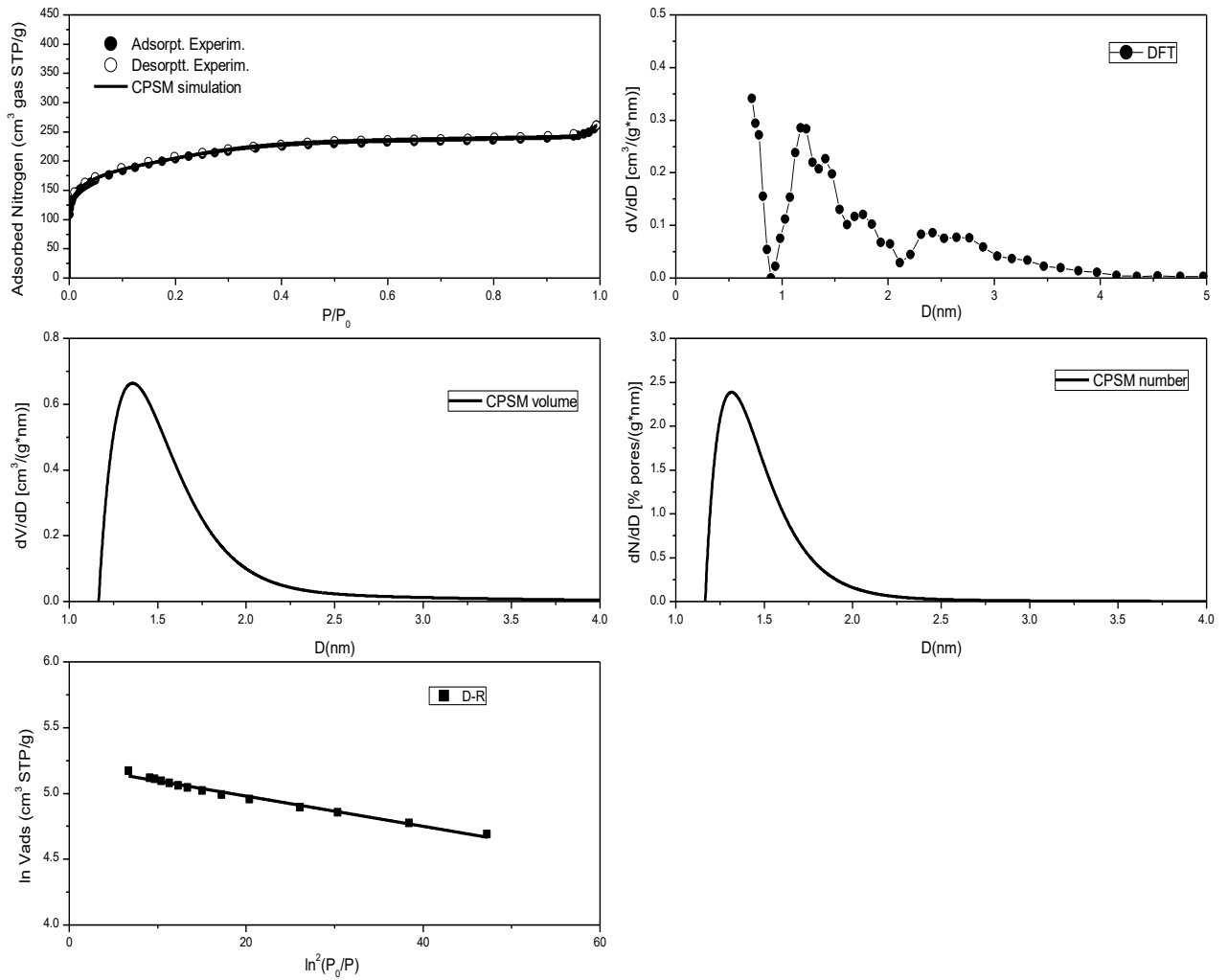
Εικόνα 21: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP08-1

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP08-2



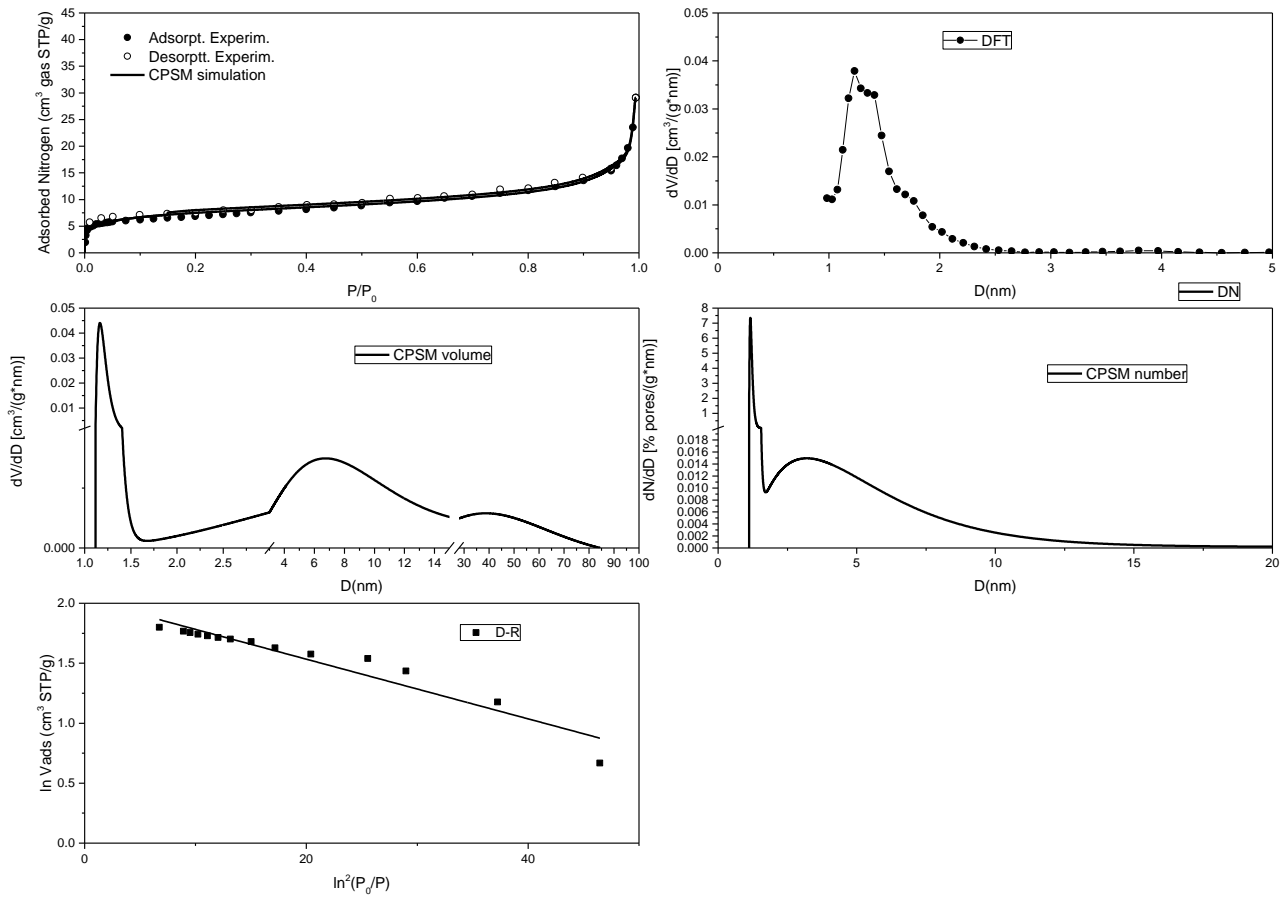
Εικόνα 22: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP08-2

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP08-2 low



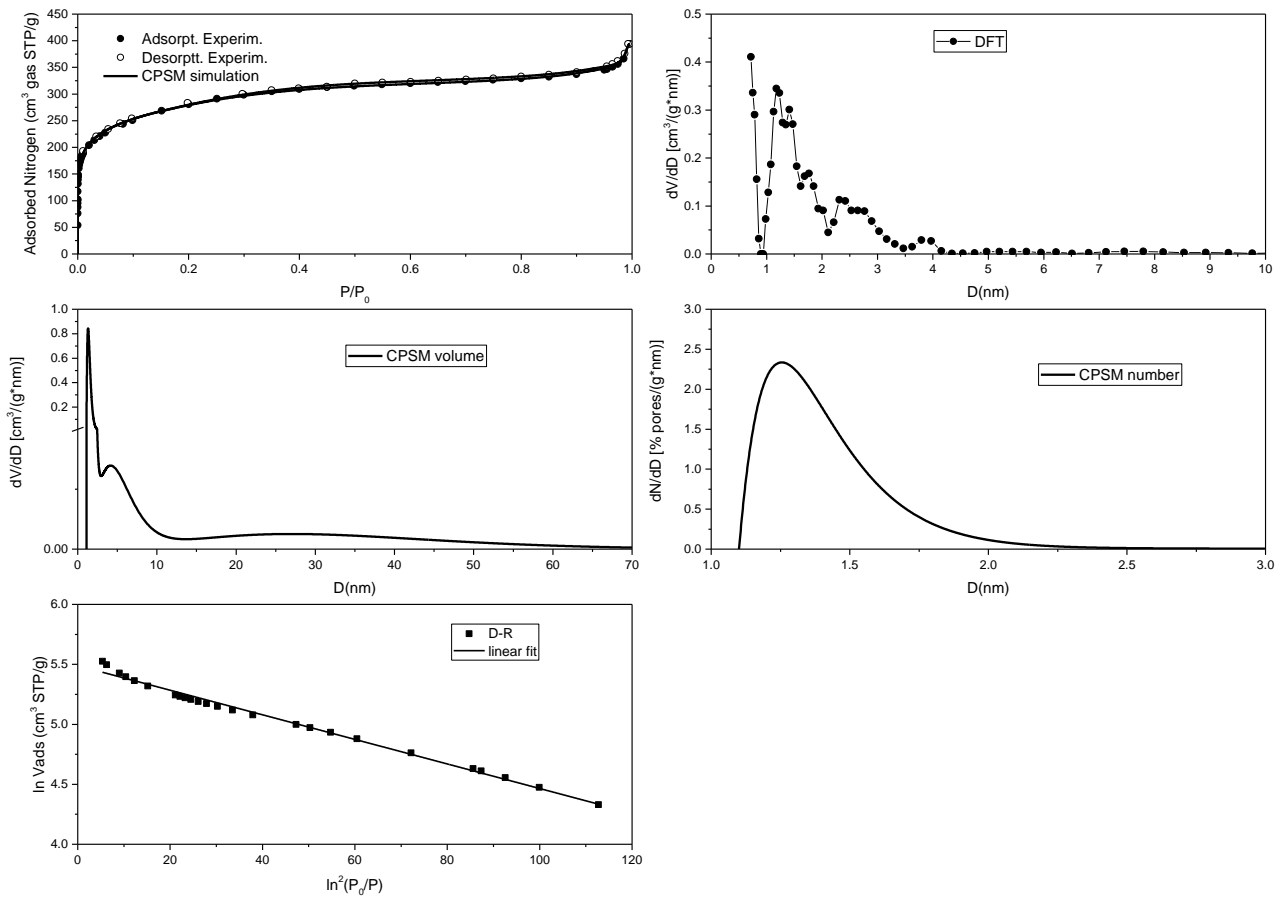
Εικόνα 23: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP08-2 low

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP011



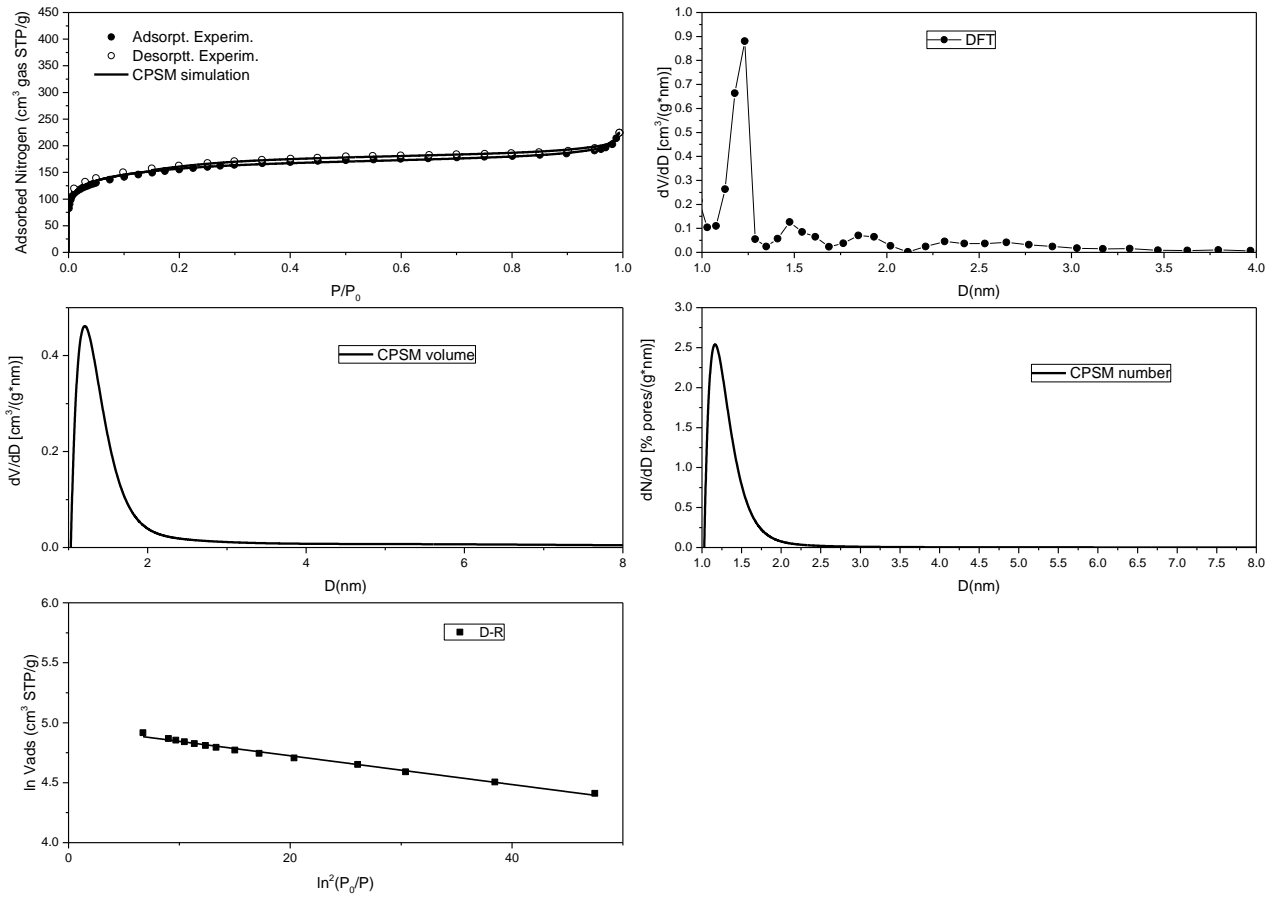
Εικόνα 24: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP011

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP012



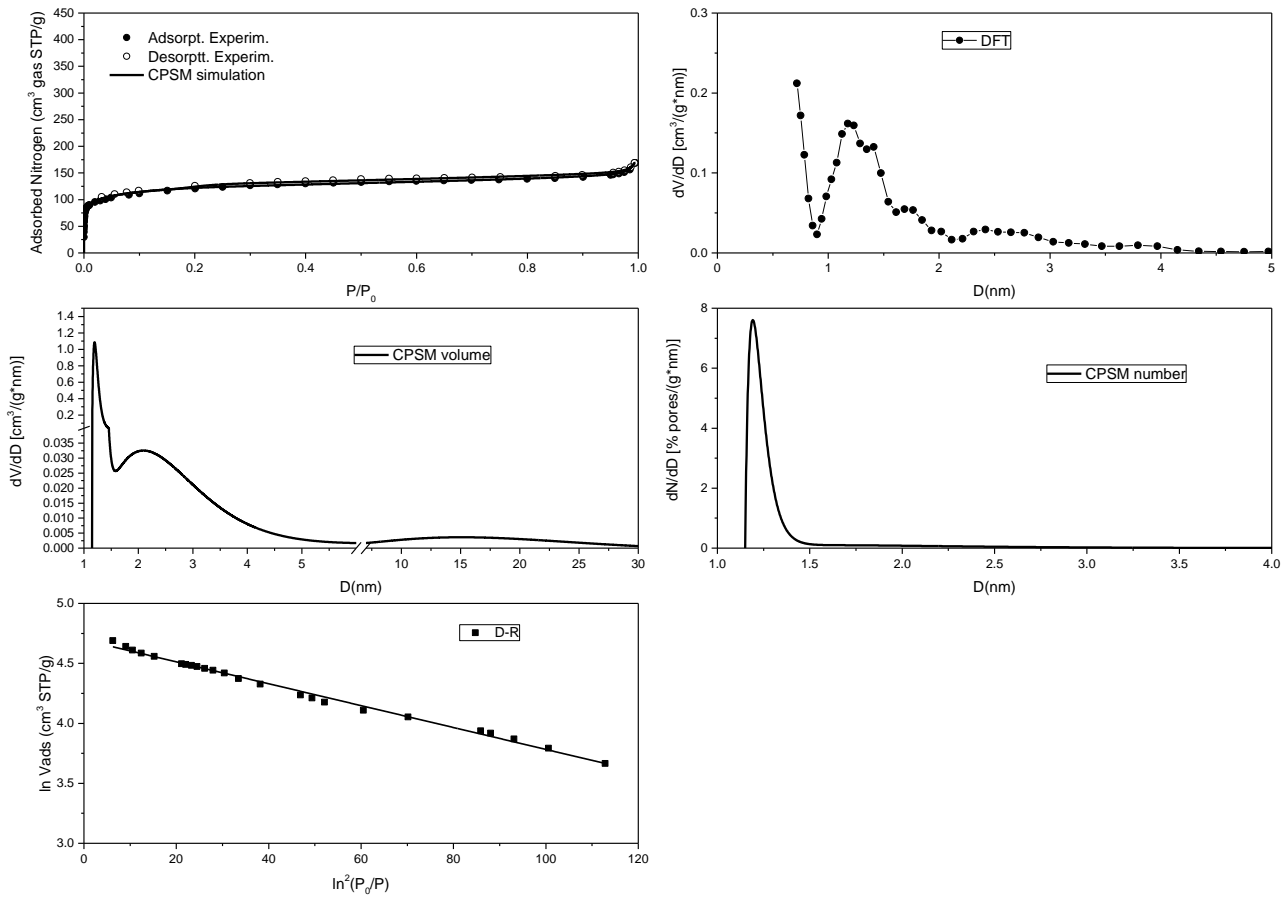
Εικόνα 25: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP012

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP013



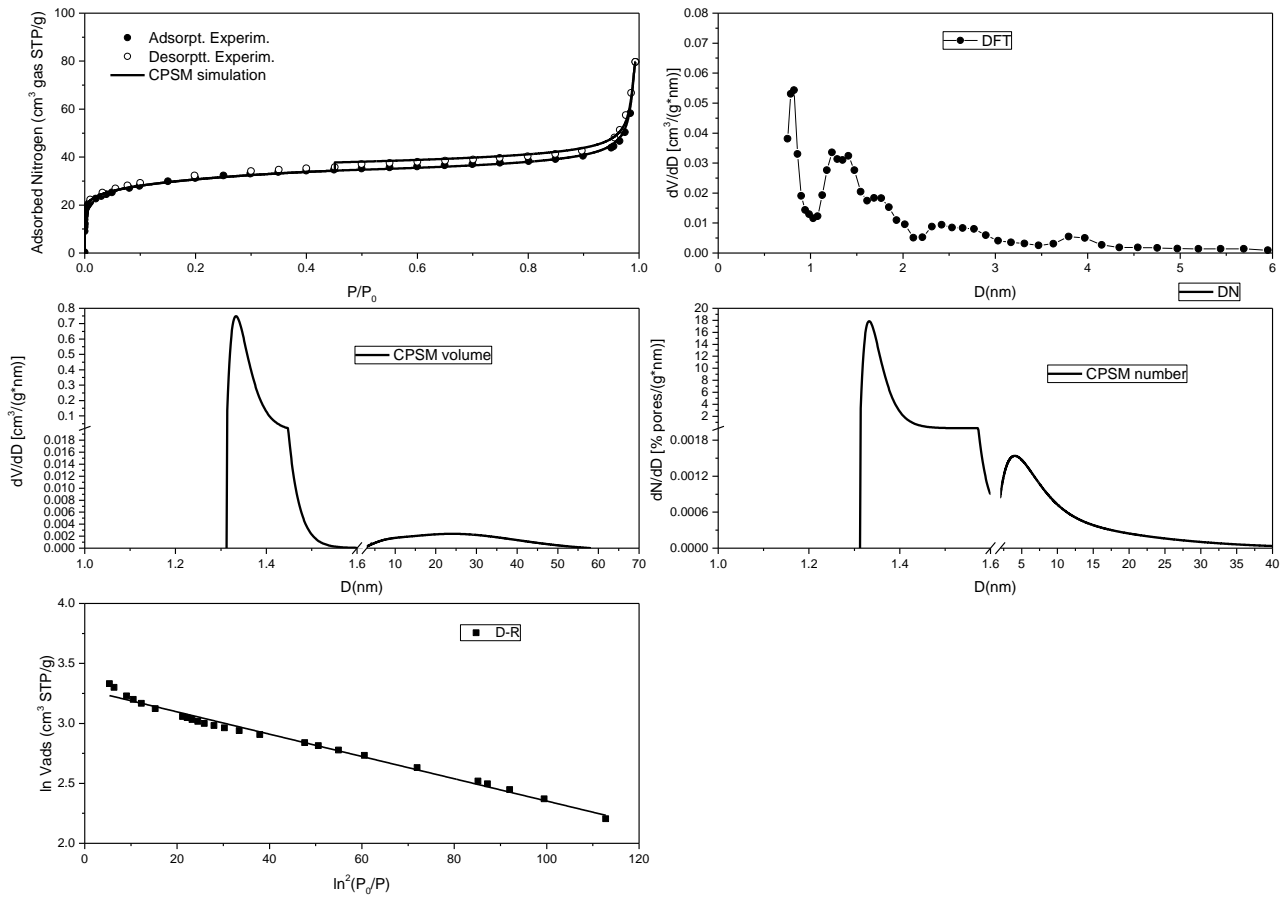
Εικόνα 26: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP013

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP014



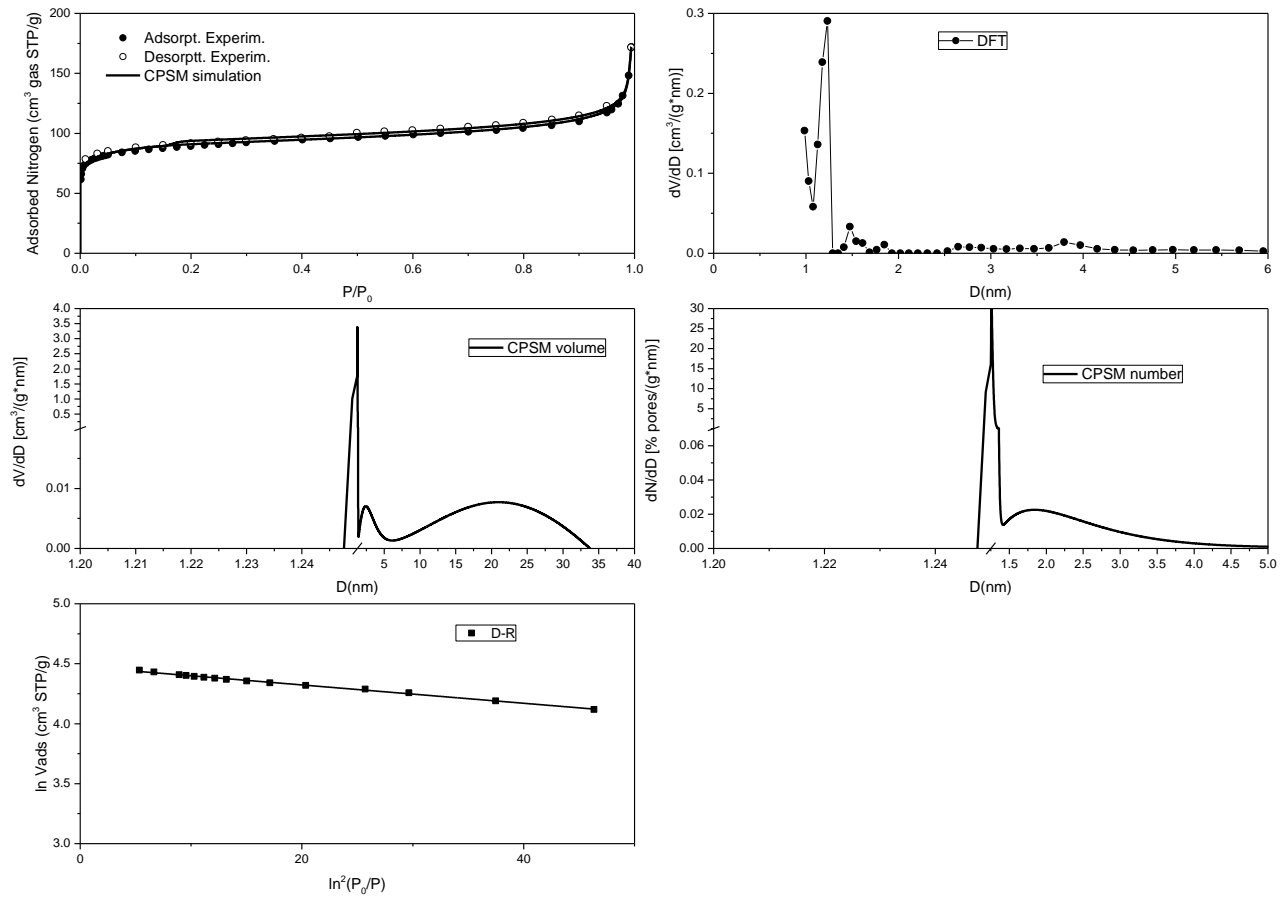
Εικόνα 27: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP014

Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP015-1



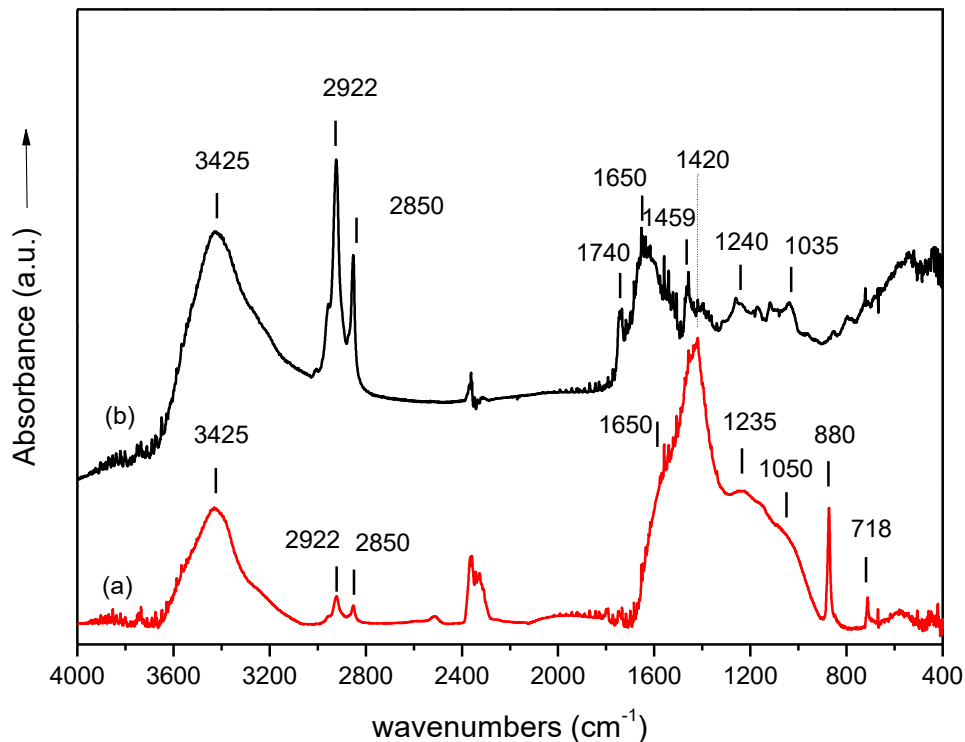
Εικόνα 28: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου BP015-1

Ποροσιμετρική ανάλυση του κατσίγαρου ΚΚΟΗ06



Εικόνα 29: Ποροσιμετρική ανάλυση του πυρηνόξυλου ΚΚΟΗ06

4.3 Αποτελέσματα ανάλυσης της φασματοσκοπίας FTIR



Εικόνα 30: Φάσματα FT-IR των ενεργών ανθράκων (a) ΠΚΟΗ01 (πυρήνας) και (b) ΒΡ06 (πυρηνόξυλο).

Στην Εικόνα 30 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης FT-IR των δύο ενεργοποιημένων ανθράκων (a) ΠΚΟΗ01 και (b) ΒΡ06. Το υπέρυθρο φάσμα του ενεργού άνθρακα (a) εμφανίζει ισχυρή ταινία απορρόφησης στους 1420cm^{-1} που σε συνδυασμό με την ύπαρξη των χαρακτηριστικών οξειών ταινιών στους 880 και 718cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη ανθρακικών ανιόντων πιθανότατα του ανθρακικού καλίου. Τα ελεύθερα ανθρακικά ανιόντα CO_3^{2-} είναι επίπεδα και έχουν τριγωνική D_{3h} συμμετρία. Προκαλούν τέσσερις ενδομοριακές δονήσεις: ν_1 (συμμετρική έκταση), ν_2 (κάμψη εκτός επιπέδου), ν_3 (ασύμμετρη έκταση) και ν_4 (κάμψη στο επίπεδο [63]. Με βάση τα παραπάνω οι απορροφήσεις στους 1420cm^{-1} , 880cm^{-1} και 718cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις ν_3 , ν_2 και ν_4 του ανθρακικού ανιόντος αντίστοιχα. Είναι πιθανό κατά την διάρκεια της πυρόλυσης να σχηματίζονται ανθρακικά άλατα μέσω αντίδρασης του περιεχομένου KOH και των παραγομένων αερίων CO_2 και CO . Κάτι παρόμοιο αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. [64], [65] Παράλληλα το φάσμα του ενεργού άνθρακα ΠΚΟΗ01 εμφανίζει απορροφήσεις στους 3425 και 1650cm^{-1} που μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις των υδροξυλίων (OH) του άνθρακα και σε προσροφημένο νερό, (H_2O) από τη μήτρα του KBr . Οι πλατιές απορροφήσεις που παρατηρούνται

στους 1235 και 1050 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη των οργανικών ομάδων και των δεσμών C-C του υλικού. Τέλος στους 2922 και 2850 cm^{-1} παρατηρούνται ασθενείς ταινίες που αποδίδονται σε δονήσεις των ομάδων CH_3 και CH_2 αντίστοιχα.

Στο φάσμα του ενεργού άνθρακα BP06 παρατηρούνται καθαρότερα οι ταινίες του ανθρακικού σκελετού, ενώ απουσιάζουν εντελώς οι απορροφήσεις των ανθρακικών ανιόντων (1420cm^{-1} , 880cm^{-1} και 718cm^{-1}). Συγκεκριμένα, παρατηρούνται ιδιαίτερα ισχυρές οι απορροφήσεις των ομάδων CH_3 και CH_2 αντίστοιχα (2922 και 2850cm^{-1}) και οι αντίστοιχες κάμπυς των δεσμών (1459cm^{-1}), οι δονήσεις των υδροξυλίων (OH) του άνθρακα και του προσροφημένου H_2O . Η οξεία ταινία στους 1740cm^{-1} μπορεί να αντιστοιχιστεί σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των καρβοξυλικών ομάδων $-\text{COOH}$ ή κετονικών ομάδων $-\text{C}=\text{O}$. Οι ασθενείς απορροφήσεις στην περιοχή συχνοτήτων γύρω στους 1240cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες εκτάσεις των γεφυρών $-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ σε κετονικές ομάδες και / ή σε δονήσεις παραμόρφωσης του O-H στις ομάδες καρβοξυλικού οξέος. Τέλος η κορυφή κοντά στους 1035cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη αιθερικών ομάδων C-O.

4.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης των πειραμάτων με Methylene Blue

Η προσροφητική ικανότητα των παραχθέντων δειγμάτων ενεργού άνθρακα αξιολογήθηκε με την πρότυπη διεργασία προσρόφησης αντιδραστηρίου Methylene Blue. Από τα πειράματα και την ερμηνεία αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι μεταξύ των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης (pseudo-first), ψευδο-δευτέρας (pseudo-second), ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion), και διάχυσης-χημικής προσρόφησης (diffusion-chemisorption), η κινητική που φαίνεται να ακολουθείται είναι αυτή της ψευδο-δευτέρας τάξης. Περεταίρω ανάλυση όμως με μεταβλητή παράμετρο την τάξη της αντίδρασης έδειξε ότι η κινητική για κάθε υλικό είναι ελαφρά διαφορετική με τιμές που κυμαίνονται από $n=0.4$ έως $n=1.5$ και επικρατέστερη αυτή του $n=0.6$.

Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται από τα γραφήματα που ακολουθούν τους πίνακες όπου με διακριτά σημεία είναι οι πειραματικές τιμές της διεργασίας προσρόφησης, με μαύρη συνεχή γραμμή η προσομοίωση με το κινητικό μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξης, και με κόκκινη συνεχή γραμμή η προσομοίωση με κινητικό μοντέλο νιοστής τάξης.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται στην πρώτη κάθετη στήλη η κωδικοποιημένη ονομασία των υλικών ενώ στην πρώτη οριζόντια γραμμή οι εξής παράμετροι:

- **Pseudo second:**

q_e ($\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{AC}}$) προβλεπόμενη τιμή μέγιστης προσρόφησης σε κατάσταση κινητικής ισορροπίας με κινητική δευτέρας τάξης.

K_2 [$\text{g}_{\text{AC}}/(\text{mg}_{\text{MB}}*\text{s})$] προβλεπόμενη τιμή της σταθεράς της ταχύτητας προσρόφησης με κινητική δευτέρας τάξης.

- **Pseudo n^{th} :**

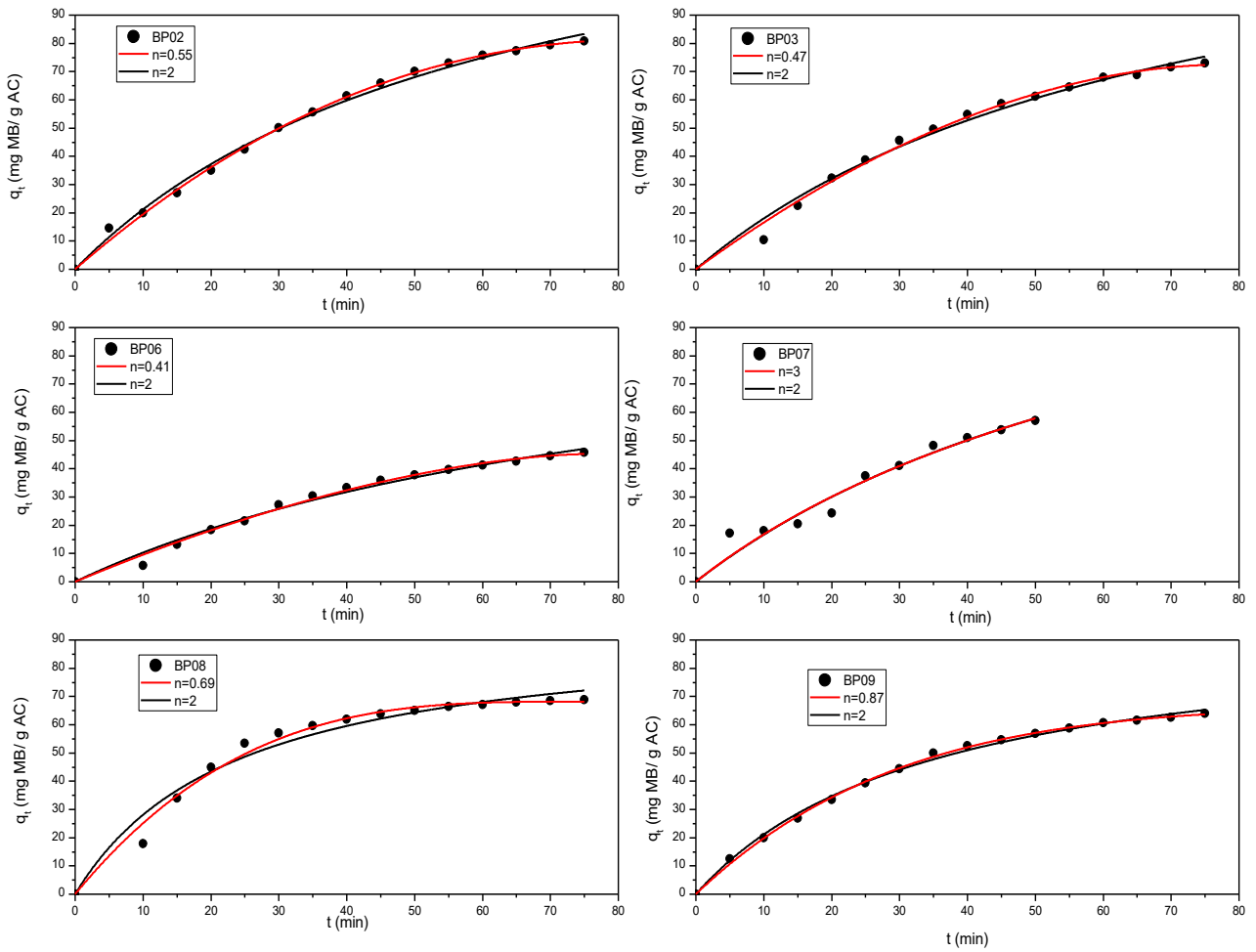
q_e ($\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{AC}}$) προβλεπόμενη τιμή μέγιστης προσρόφησης σε κατάσταση κινητικής ισορροπίας με κινητική νιοστής τάξης.

K_n [$(\text{g}_{\text{AC}}/\text{mg}_{\text{MB}})^{(1-n)}*\text{s}^{-1}$] προβλεπόμενη τιμή της σταθεράς της ταχύτητας προσρόφησης με κινητική νιοστής τάξης.

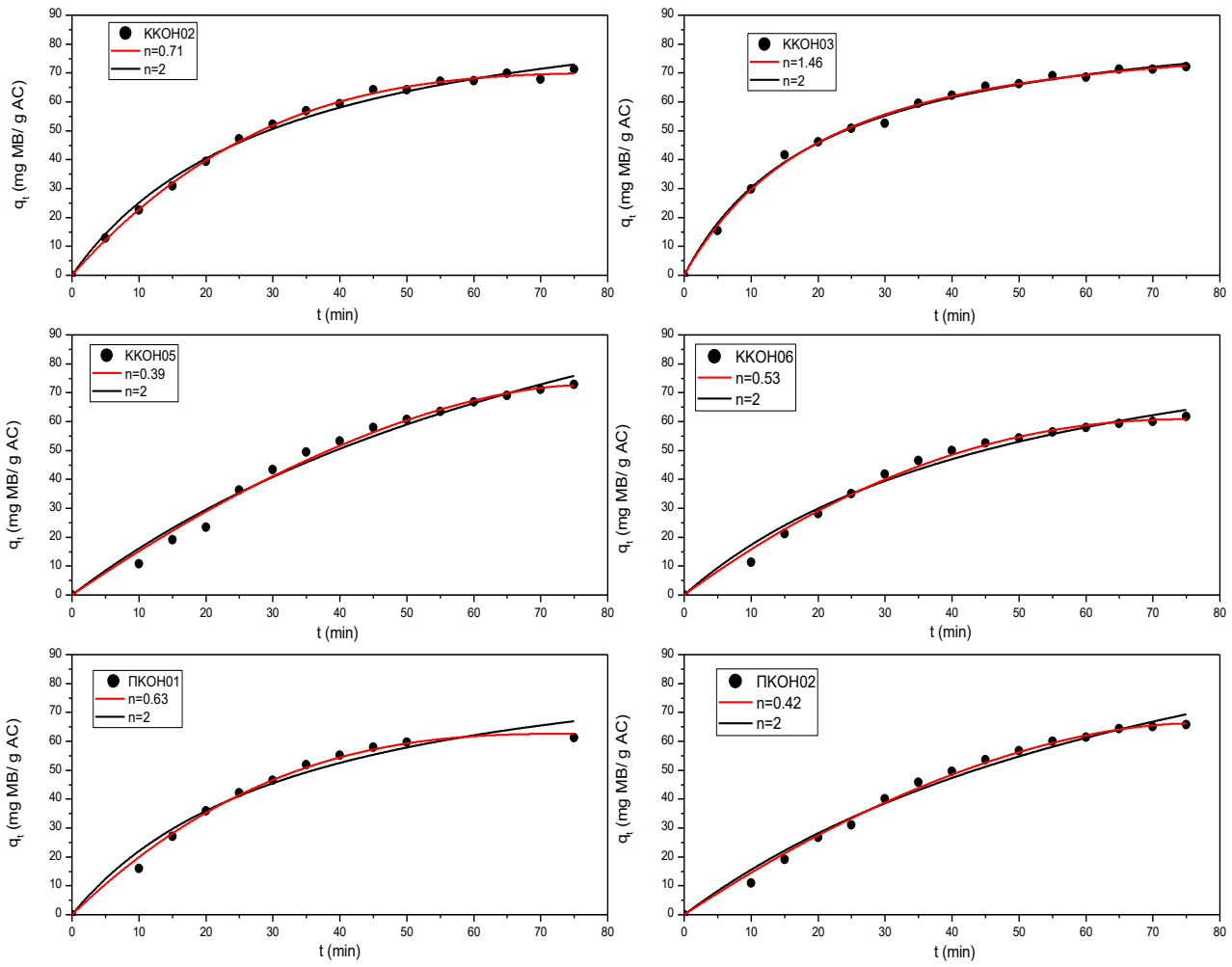
n προβλεπόμενη τιμή της τάξης της διεργασίας προσρόφησης.

Πίνακας 8: Κινητικά αποτελέσματα με UV-VIS

	Pseudo Second		Pseudo n th		
	q _e	K ₂	q _e	K _n	n
BP02	151.69	1.07 x 10 ⁻⁴	81.60	0.18	0.54
BP03	147.88	9.36 x 10 ⁻⁵	72.47	0.23	0.46
BP06	104.42	1.05 x 10 ⁻⁴	45.27	0.21	0.40
BP07	150.95	8.23 x 10 ⁻⁵	209.87	2.05855E-7	3
BP08	95.00	4.42 x 10 ⁻⁴	68.18	0.15	0.68
BP09	96.12	2.93 x 10 ⁻⁴	66.52	0.06	0.86
ΚΚΟΗ02	103.17	3.12 x 10 ⁻⁴	70.07	0.13	0.71
ΚΚΟΗ03	93.60	5.12 x 10 ⁻⁴	81.76	0.07	1.46
ΚΚΟΗ05	176.85	5.66 x 10 ⁻⁵	72.57	0.29	0.39
ΚΚΟΗ06	109.57	1.71 x 10 ⁻⁴	60.82	0.19	0.52
ΠΚΚΟΗ01	97.643	2.98 x 10 ⁻⁴	62.62	0.16	0.62
ΠΚΚΟΗ02	148.20	7.91 x 10 ⁻⁵	66.17	0.25	0.42



Εικόνα 31: Διαγράμματα των κινητικών πειραμάτων



Εικόνα 32: Διαγράμματα των κινητικών πειραμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των ενεργών ανθράκων αξιοποιώντας ως αρχική ύλη τη βιομάζα από παραπροϊόντα ελαιοτριβείων. Με βάση τους τρεις διαφορετικούς τύπους βιομάζας που είχαμε στη διάθεση μας (πυρήνας, πυρηνόξυλο, κατσίγαρος) προσπαθήσαμε να συνθέσουμε ενεργό άνθρακα με υψηλό μικροπορώδες, μεγάλη ενεργή επιφάνεια και υψηλή προσροφητική ικανότητα. Η ανάπτυξη ενεργού άνθρακα έγινε μέσω της διεργασίας πυρόλυσης σε διαφορετικές συνθήκες για να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός πειραματικών παραμέτρων. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διαδικασία της πυρόλυσης έγινε χρήση του ΚΟΗ για την ενεργοποίηση του βιοεξανθρακώματος. Το καυστικό κάλιο έχει αποδειχτεί ότι είναι ιδιαίτερος αποτελεσματικό για τον σχηματισμό των πόρων. Τα παραγόμενα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με τις εξής τεχνικές: (i) της ποροσιμετρίας αζώτου (N_2), (ii) της φασματοσκοπίας μέσου υπερώθρου (FTIR), και τέλος (iii) της προσροφητικής ικανότητας με τη χρήση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (UV-VIS).

Μέσω της ποροσιμετρίας αζώτου εξάγαμε πολλά συμπεράσματα σχετικά με την πορώδη δομή των υλικών, την ειδική επιφάνεια πόρων, την κατανομή όγκου και πλήθους πόρων.

- 1 Θεωρώντας κριτήριο την ειδική επιφάνεια και μόνο φαίνεται από τους πίνακες ότι ο κατσίγαρος δεν είναι καταλληλότερη πρώτη ύλη για παραγωγή ενεργού άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια.
- 2 Παρατηρώντας όμως την προσροφητική ικανότητα που προκύπτει από την παράμετρο q_e της κινητικής μελέτης, βλέπουμε πως αυτή του ενεργού άνθρακα από κατσίγαρο είναι συγκρίσιμη με εκείνη του ενεργού άνθρακα από πυρήνα ή πυρηνόξυλο. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες (functional groups) που υπάρχουν στις επιφάνειες των πόρων των δυο δειγμάτων και πόσο αυτές είναι κατάλληλες για προσρόφηση Methylene Blue.
- 3 Όπως φαίνεται από τα δείγματα BP02 και BP05 (έκπλυση μόνο με νερό μέχρι $pH=7$) καθώς και BP02-1 και BP05-1 (έκπλυση με διάλυμα HCl και μετά με νερό μέχρι $pH=7$) η έκπλυση με HCl προσθέτει μέχρι και $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ειδική επιφάνεια στο τελικό προϊόν. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην διαλυτοποίηση και απομάκρυνση με την έκπλυση με HCl αλάτων (όπως KCO_3 κ.α.) ή και άλλων ακαθαρσιών και υπολειμμάτων (π.χ. ΚΟΗ) που προέκυψαν κατά τη διεργασία πυρόλυσης και προκάλεσαν απόφραξη των πόρων.
- 4 Η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης για επίτευξη μεγάλων ειδικών επιφανειών είναι στην περιοχή από $600 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $700 \text{ }^\circ\text{C}$ με βέλτιστη αυτή των $650 \text{ }^\circ\text{C}$ συμπέρασμα που συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία [66]. Επίσης η θερμοκρασία αυτή είναι ιδανική γιατί περαιτέρω αύξηση προκαλεί μείωση των λειτουργικών ομάδων (functional groups) της ειδικής επιφάνειας οι

- οποίες ενισχύουν την προσροφητική ικανότητα του υλικού [67]. Συγκρίνοντας τα δείγματα BP05, BP06, και BP08 παρατηρούμε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε ΚΟΗ στο αρχικό μίγμα προκαλεί αύξηση της ειδικής επιφάνειας του τελικού προϊόντος ενεργού άνθρακα.
- 5 Από τα δείγματα που πυρολύθηκαν με κλιμακωτή αύξηση θερμοκρασίας συμπεραίνουμε ότι δεν είναι αναγκαία γιατί δεν υπάρχει συνεισφορά στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας.
 - 6 Με βάση τις προκύπτουσες ειδικές επιφάνειες των δειγμάτων υπάρχει μια αύξηση σε αυτές καθώς ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αυξάνεται από 1 °C/min σε περίπου 7 °C/min. Περαιτέρω όμως αύξηση δείχνει να προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας.
 - 7 Η μέγιστη ειδική επιφάνεια στη συγκεκριμένη εργασία επιτεύχθηκε για τις συνθήκες πυρόλυσης του δείγματος BP08-1 και ήταν περίπου 1450 m²/g (κατά Langmuir και CPSM, 1093 m²/g κατά BET). Το ίδιο δείγμα είχε και το μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων ο οποίος ήταν περίπου 0.69 m³/g.
 - 8 Ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη όλα τα υλικά έδειξαν υψηλό ποσοστό μικροπορώδους. Η μέση διάμετρος που προκύπτει από την κατανομή πλήθους πόρων (Pore Number Distribution) είναι στην περιοχή 1.3-1.5 nm. Αυτή που προκύπτει από την κατανομή όγκου πόρων (Pore Volume Distribution) είναι μεγαλύτερη (από 2.5 nm έως 14 nm).
 - 9 Με βάση την κινητική μελέτη για την προσρόφηση Methylene Blue ισχύει ότι σε όλες τις περιπτώσεις πυρηνόξυλου η τάξη της αντίδρασης είναι κάτω από 1 πράγμα που σημαίνει ότι ακόμα και σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Methylene Blue το υλικό κρατάει τη σταθερότητά του και ο ρυθμός πέφτει αλλά όχι τόσο δραστικά.
 - 10 Παρ' όλο που το υλικό με μέγιστη ειδική επιφάνεια είναι το BP08-1, τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα στο Methylene Blue την έδειξαν το υλικό BP02-1 (πυρηνόξυλο με ειδική επιφάνεια 750 m²/g κατά Langmuir και CPSM, q_e=82 mgMB/gAC) και το υλικό ΚΚΟΗ3 (μεσοπορώδης κατσίγαρος με ειδική επιφάνεια 45 m²/g κατά BET και CPSM, q_e=82 mgMB/gAC). Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 0.1-0.3 (min⁻¹)*(mol/l)^{0.5}.
 - 11 Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ο συντελεστής δαιδαλώδους των δειγμάτων (tortuosity factor) είναι στην περιοχή τ=1.3 έως 2.3. Αυτό δείχνει ότι η το πορώδες των υλικών είναι αρκετά προσβάσιμο και η διεργασία διάχυσης στους πόρους αρκετά εύκολη. Επίσης ενδεικνύει διατεταγμένη πορώδη δομή (ordered pore structure).
 - 12 Η αρνητική σταθερά C_{BET} και η θετική σταθερά C_{Lang} δείχνουν διεργασία μονοστρωματικής προσρόφησης κατά την ποροσιμετρία αζώτου. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω του μικροπορώδους των υλικών. Επίσης αυτό ενδεικνύει αδυναμία πρόβλεψης της ειδικής

επιφάνειας με τη μέθοδο BET και ακρίβεια στην πρόβλεψη της μεθόδου Langmuir monolayer.

- 13 Τέλος, από την φασματοσκοπία FTIR μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στην περίπτωση του πυρηνόξυλου έχουμε περισσότερες λειτουργικές ομάδες (functional groups) στην ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με την περίπτωση του ακατέργαστου πυρήνα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Sandeep Goyal, LM Gurgaon, Haryana.** Reducing Waste in Circular Economy. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. 2019.
2. **Shareable.** Shareable. [Online] May 24, 2018. <https://www.shareable.net/these-3-organizations-are-creating-a-circular-economy-through-waste-reduction-schemes/>.
3. **European Commission.** Questions and answers. [Online]
4. **Ali Akhtar, Vladimir Krepl, and Tatiana Ivanova.** Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *ACS Publications*. 2018.
5. **Stanislav V. Vassilev, Christina G. Vassileva, Vassil S. Vassilev.** Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *ELSEVIER*. 2015.
6. **H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma.** Active carbon. *Ellis Horwood Limited*. December 1992.
7. **Rizwan Tareq, Nahida Akter and Md. Shafiu Azam.** Chapter 10: Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation. *Biochar from biomass and waste*. 2019.
8. **Ramonna I. Kosheleva, Athanasios C. Mitropoulos, George Z. Kyzas.** Synthesis of activated carbon from food waste. *Environmental Chemistry Letters*. 2018.
9. **P. González-García.** Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, pp. 1393-1414.
10. **Mohd AdibYahya, Z.Al-Qodah, C.W.ZanariahNgah.** Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. 2015.
11. **Mina Madadi Yeganeh, Tahereh Kaghazchi, Mansooreh Soleimani.** Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons. *WILEY*. 2006, pp. 1247-1251.
12. **H. Teng, L.-Y. Hsu.** High-Porosity Carbons Prepared from Bituminous Coal with. 1999, pp. 2947-2953.
13. **G. Singh, K.S. Lakhi, S. Sil, S.V. Bhosale, I. Kim, K. Albahily, A. Vinu.** 2019.
14. **F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang.** Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. 2005, pp. 10-19.

15. **Silvia Román, Beatriz Ledesma, Andrés Álvarez-Murillo, Awf Al-Kassir and Talal Yusaf.** Dependence of the Microporosity of Activated Carbons on the Lignocellulosic Composition of the Precursors. *Energies*. 2017.
16. *Activated Carbon Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Powdered, Granular), By Application (Liquid, Gas), By End Use (Water Treatment, Air Purification), By Region, And Segment Forecasts.* [Online] 2019.
17. **Evagelia Tsagaraki, Harris N. Lazarides, Konstantinos B. Petrotos.** Olive Mill Wastewater Treatment. *Springer Science+Business Media*. 2017.
18. **NURI AZBAR, ABDURRAHMAN BAYRAM, AYSE FILIBELI, AYSEN MUEZZINOGLU, FUSUN SENGUL, & ADEM OZER.** A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2004, pp. 209-247.
19. **V Kavvadias, M K Doula, K Komnitsas, N Liakopoulou.** Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: Effects on soil properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, σσ. 144-155.
20. **Theodora-Ioanna Lafka, Andriana E.Lazou, Vassilia J.Sinanoglou, Evangelos S.Lazos.** Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chemistry*. 2011, σσ. 92-98.
21. **Maria Kotsou, Ioanna Mari, Katia Lasaridi, Iordanis Chatzipavlidis, Costas Balis, Adamanti iKyriacou.** The effect of olive mill wastewater (OMW) on soil microbial communities and suppressiveness against *Rhizoctonia solani*. *Applied Soil Ecology*. 2004, σσ. 113-121.
22. **Gennaro Brunetti, Nicola Senesi.** Effects of amendment with treated and untreated olive oil mill wastewaters on soil properties, soil humic substances and wheat yield. *Geoderma*. 2007, σσ. 144-152.
23. **Majed Abu-Zreig, Mohamad I Al-Widyan.** Influence of olive mills solid waste on soil hydraulic properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2007, σσ. 505-517.
24. **P. Gioacchini, L. M. Manici, N. A. Ramieri, C. Marzadori & C. Ciavatta.** Nitrogen dynamics and microbial response in soil amended with either olive pulp or its byproducts after biogas production. *Biology and Fertility of Soils*. 2007, σσ. 621-630.
25. **Rozzi, A., and Malpei, F.** Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 1997, σσ. 135-144.

26. **Encarnación Ruiz, Juan Miguel Romero-García, Inmaculada Romero, Paloma Manzanares, María José Negro, Eulogio Castro.** Olive-derived biomass as a source of energy and chemicals. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2017.
27. **S. Román, J. F. González, J. M. Encinar.** Olive stone: a source of energy generation and a suitable precursor for activated carbon production. *Renewable energy & power quality journal.* 2008.
28. **Haghighi Mood S, Hossein Golfeshan A, Tabatabaei M, Salehi Jouzani G, Najafi GH, Gholami M.** Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013, σσ. 77-93.
29. **Suhas, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML.** Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresour Technol.* 2007.
30. **Mohamad Nor N, Lau LC, Lee KT, Mohamed AR.** Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Environ Chem Eng.* 2013.
31. **González JF, Román S, Encinar JM, Martínez G.** Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Anal Appl Pyrolysis.* 2009, σσ. 34-41.
32. **Valencia, María del Rosario Sun-Kou.** Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea L.*). *Journal of Environmental Chemical Engineering* . 2014, σσ. 2280-2288.
33. **M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso.** Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* . 2004, σσ. 15-25.
34. **Daniel Obregón-Valencia a, María del Rosario Sun-Kou.** Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea L.*). *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2014, σσ. 2280-2288.
35. **G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou.** Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials* . 2005, σσ. 79-85.
36. **Y.M.N. Rwayhah, Mohammad L. Hassan, Mohamed R. Shehata.** Nanoporous activated carbon from olive stones wastes.
37. **Allwar Allwar.** Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, Ftir And Boehm Methods. *IOSR Journal of Applied Chemistry.*
38. **M. Serio, E. Kroo, Marek A. Wójtowicz.** Biomass Pyrolysis for Distributed Energy Generation. *Environmental Science.* 2003.

39. **Basu, Prabir.** *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction.* s.l. : Academic Press, 2018. σ. 582.
40. **Author links open overlay panel G.Itskos N.Nikolopoulos D.-S.Kourkoumpas A.Koutsianos I.Violidakis P.Drosatos P.Grammelis.** Chapter 6 - Energy and the Environment. *Environment and Development.* 2016, σσ. 363-452.
41. **Fred, Shafizadeh.** The Chemistry of Pyrolysis and Combustion. *The Chemistry of Solid Wood.* 1984, Τόμ. Chapter 13, σσ. 489-529.
42. **Nader Mahinpey, Pulikesi Murugan, Thilakavathi Mani and Renata Raina.** Analysis of Bio-Oil, Biogas, and Biochar from Pressurized Pyrolysis of Wheat Straw Using a Tubular Reactor. *Energy Fuels.* 2009.
43. **Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y.** Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 2014.
44. **Joseph, S.D., Downie, A., Crosky, A., Lehmann, J., Munroe, P.** Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; a review of the materials science. *Rend. Circ. Mat. Palermo Suppl.* 2007.
45. **M. Inagaki and J. M. D. Tascon.** Pore formation and control in carbon materials. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation.* 2006.
46. **Brunauer, Stephen; Emmett, P. H.; Teller, Edward.** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society.* 1938, σσ. 309-319.
47. **Sing KSW, Everett DH, Haul RA, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniewska T.** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *PureAppl Chem.* 1985.
48. **Κωνσταντίνος, Σαλμάς.** *Χαρακτηρισμός Πορώδων Υλικών: Ανάπτυξη Νέων Υπολογιστικών Μεθόδων Προσδιορισμού της Πορώδους Δομής.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2004.
49. **Androutsopoulos, Constantinos E. Salmas and George P.** Rigid Sphere Molecular Model Enables an Assessment of the Pore Curvature Effect upon Realistic Evaluations of Surface Areas of Mesoporous and Microporous Materials. *American Chemical Society.* 2005, σσ. 11146-11160.
50. **Shahid Ali KhanSher Bahadar KhanEmail authorLatif Ullah KhanAliya FarooqKalsoom AkhtarAbdullah M. Asiri.** Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. *Handbook of Materials Characterization.* 2018, σσ. 317-344.

51. **Author links open overlay panel M.A.Mohamed J.Jaafar A.F.Ismail M.H.D.Othman M.A.Rahman.** Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization*. 2017, σσ. 3-29.
52. **M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux.** Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2017.
53. **Catalina Rodriguez Correa, Thomas Otto, Andrea Kruse.** Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy*. 2017, σσ. 53-64.
54. **Abdellah Aziz, Mohand Said Oualia, El Hadj Elandaloussi, Louis Charles De Menorval, Marc Lindheimer.** Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 163. σσ. 441-447.
55. **Cosimo A. De Caro.** UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications. 2017.
56. **Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Anees Ahmad.** Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, σσ. 70-80.
57. **Kannan N. and Murugavel S.** Comparative study on the removal of acid violet by adsorption on various low cost adsorbents. *Global NEST Journal*. 2008, σσ. 395-403.
58. **Y.S. Ho, G. McKay.** Kinetic Model for Lead(II) Sorption on to Peat. σσ. 243-255.
59. **W. J. Weber and C. J. Morris.** *Advances in Water Pollution Research*. 1962.
60. **Sutherland, Clint.** *Removal of Heavy Metals from Water using Low-Cost Adsorbents: Process Development*.
61. **Georgios Asimakopoulos, Maria Baikousi, Vasilis Kostas, Marios Papantoniou, Athanasios Bourlinos, Radek Zbořil, Michael Karakassides, Constantinos Salmas.** Nanoporous activated carbon derived via pyrolysis process of spent coffee. Structural characterization. Investigation of its use for hexavalent chromium removal. *Applied Science*. 2020.
62. **Androutsopoulos, Constantinos E. Salmas and George P.** A Novel Pore Structure Tortuosity Concept Based on Nitrogen Sorption Hysteresis Data. *American Chemical Society*. 2001, σσ. 721-730.
63. **Nakamoto, Kazuo.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition*. s.l. : Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc, 2008. Print ISBN:9780471743392 |Online ISBN:9780470405840 |DOI:10.1002/9780470405840.

64. **Kaskel, Jiacheng Wang and Stefan.** KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*. 2012.
65. **Katarzyna Januszewicz, Pawel Kazimierski, Maciej Klein, Dariusz Kardas and Justyna Łuczak.** Activated Carbon Produced by Pyrolysis of Waste Wood and Straw for Potential Wastewater Adsorption. *Materials 2020, 13, 2047*. 2020.
66. **Dilek Angin and Sevgi Sensoz.** Effect of Pyrolysis Temperature on Chemical and Surface Properties of Biochar of Rapeseed (*Brassica napus L.*). *International Journal of Phytoremediation*, 16:684–693, 2014.
67. **N Claoston, A W Samsuri, M H Ahmad Husni, M S Mohd Amran.** Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste Management & Research* 2014, Vol. 32(4) 331–339.