ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών "Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική" του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, την περίοδο Σεπτέμβριο 2009 – Ιούλιος 2010.

Με την ολοκλήρωση της διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν με τις γνώσεις και τη συμπαράσταση τους στην εκπόνηση της.

Καταρχάς, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την καθοδήγηση, την συμπαράσταση και την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

Ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Καλδέρη και την υπέυθυνη του Εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Δρ. Ελισσάβετ Κουκουράκη για την πολύτιμη βοήθειά τους στην διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την κα. Όλγα Παντελάκη, μέλος του Ειδικού Τεχνικού Εργαστηριακού Προσωπικού (ΕΤΕΠ) και τον κ. Παναγιώτη Παπούλια, μέλος του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν, με σκοπό την διεξαγωγή μέρους των πειραμάτων.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους υπόλοιπους Μεταπτυχιακούς και Διδακτορικούς επιστήμονες του εργαστηρίου, για την άψογη συνύπαρξή μας στον χώρο του εργαστηρίου και την επικράτηση κλίματος συνεργασίας και ομαδικότητας.

Κλείνοντας, νιώθω την ανάγκη να δώσω ένα μεγάλο ευχαρηστώ στους γονείς μου, την αδερφή μου και τους κοντινούς μου ανθρώπους για την συμπαράσταση και την κατανόησή τους.

Στέφανος Παπαϊωάννου

Χανιά, 6 Ιουλίου 2010

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΦΛΟΙΟ ΡΥΖΙΟΥ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΕΝΑ ΣΤΑΔΙΟ

Εκπόνηση : Στέφανος Ν. Παπαϊωάννου Μεταπτυχιακή Διατριβή

Επιβλέπων : Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Περίληψη :

Η έρευνα για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες, επειδή πέρα από το γεγονός ότι ασχολείται με το πρόβλημα εναπόθεσης και διαχείρησης των αποβλήτων των παραπροϊόντων, παράλληλα παρέχεται ένα προϊόν κατάλληλο για χρήση σε ένα μεγάλο αριθμό περιβαλλοντικών εφαρμογών. Στην παρούσα διατριβή μελετάται η παραγωγή ενεργών ανθράκων από φθηνό αγροτικό παραπροϊόν, όπως είναι ο φλοιός ρυζιού, με χημική ενεργοποίηση σε ένα στάδιο καθώς επίσης, η προσροφητικής ικανότητα των ανθράκων χρησιμοποιόντας φαινόλη και χουμικό οξύ. Η φαινόλη, είναι ουσία η οποία ανιχνέυεται συχνά σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών και αγροτικών μονάδων ενώ το χουμικό οξύ είναι φυσική οργανική ύλη, η οποία απαντάται στα εδάφη και τα νερά, προκαλόντας τον χρωματισμό τους.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητοί στόχοι, πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα στάδια:

1. Μελέτη των μεθόδων παραγωγής ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα.
2. Επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου παραγωγής ενεργού άνθρακα (χημικοί καταλύτες, θερμοκρασία ενεργοποίησης, χρόνος κατακράτησης) για τα δείγματα που μελετάμε.
3. Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας των παραγόμενων ενεργών ανθράκων σε σχέση με τις ουσίες φαινόλη και χουμικό οξύ.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε, περιλαμβάνει τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού με τους καταλύτες NaOH, K_2CO_3 και H_3PO_4, σε αναλογία 1 : 1 και 1 : 2 (καταλύτης : φλοιός ρυζιού) και την εξανθράκωση / ενεργοποίηση των εμποτισμένων δειγμάτων σε ρεύμα αζώτου (N_2) σε θερμοκρασία ενεργοποιησης 700° C και χρόνο κατακράτησης 30 λεπτά. Έπειτα, ακολούθησε η έκπλυση των χημικών καταλυτών από τη μήτρα των ενεργών ανθράκων με απιονισμένο νερό, με σκοπό την δημιουργία αποτελεσματικών προϊόντων. Επιπλέον, σε ένα δείγμα φλοιού ρυζιού πραγματοποιήθηκε φυσική ενεργοποίηση στις ίδιες συνθήκες (ΣΚΕΤΟ).

Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων εξετάστηκαν οι κινητικές και οι ισόθερμες προσρόφησης της φαινόλης και του χουμικού οξέος στους ενεργούς άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2, AC-H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ.

Οι ενεργοί άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 2 και AC-K_2CO_3 1 : 1 εμφάνισαν τα καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά με ειδικές επιφάνειες 1277 και 1109 m^2 / g και όγκους πορώδους 0,71 και 0,63 cc / g αντίστοιχα. Οι υπόλοιποι ενεργοί άνθακες εμφάνισαν ειδική επιφάνεια έως και 434 m^2 / g και όγκους πορώδους έως και 0,37 cc / g. Οι ενεργοί άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 2 και AC-K_2CO_3 1 : 1 παρουσίασαν τις καλύτερες προσροφήσεις σε σχέση με την φαινόλη με μέγιστη απομάκρυνση 80 και 60 % και ισορροπία τις 4 ώρες. Χρησιμοποιόντας χουμικό οξύ, τα δείγματα AC-H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ εμφάνισαν την καλύτερη προσροφητική ικανότητα με μέγιστη απομάκρυνση 80 και 45 % και ισορροπία τις 1 - 2 μέρες. Οσό αφορά την ανάκτηση των καταλυτών, το Na και το K απομακρύνθηκε στο μεγαλύτερο ποσοστό του, ενώ τα PO_4^{3-} παρέμειναν στη μήτρα των ενεργών ανθράκων.

Λέξεις κλειδιά: **Ενεργός άνθρακας, αγροτικά παραπροϊόντα, φλοιός ρυζιού, χημική ενεργοποίηση, NaOH, K_2CO_3, H_3PO_4, φαινόλη, χουμικό οξύ, ειδική επιφάνεια, όγκος πορώδους**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 8

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 9

II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 11

1. ΦΛΟΙΟΣ ΡΥΖΙΟΥ 12
1.1. ΔΟΜΗ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ 13
1.1.1. ΚΥΤΤΑΡΊΝΗ 14
1.1.2. ΗΜΙΚΥΤΤΑΤΙΝΗ 14
1.1.3. ΛΙΓΝΙΝΗ 14
1.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ 15

2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ 17
2.1. SILICA GEL 17
2.2. ΕΝΕΡΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑ 18
2.3. ΖΕΟΛΙΘΟΙ 18
2.4. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ 19

3. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (ACTIVATED CARBON) 19
3.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 20

4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 20
4.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ 20
4.2. ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ 22
4.3. ΠΟΡΩΔΕΣ 22
4.3.1. ΤΥΠΟΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ 23
4.3.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ 24
4.4. ΔΟΜΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 24

5. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ 25

6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 28
6.1 ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ 28
6.2. ΒΑΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ 29
6.3. ΦΥΣΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ 29
6.3.1. ΣΧΕΣΗ ΜΕΣΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 30
6.3.2. ΣΧΕΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ – ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ 30
6.3.3. ΣΧΕΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 31
6.3.4. ΣΧΕΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 31
6.3.5. ΣΧΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 32

6.3.6. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ 32
6.4. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ 35
6.4.1. ΣΧΕΣΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 36
6.4.2. ΣΧΕΣΗ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 37
6.4.3. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ 37

7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 44
7.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ 44
7.1.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΑΤΩΝ 45
7.1.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΑΦΕΨΗΜΑΤΩΝ 46
7.1.3. ΛΟΙΠΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 46
7.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ 46
7.2.1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ 47
7.2.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ 48
7.2.3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ 48

8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ 49
8.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ 50
8.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ 51
8.2.1. ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH 52
8.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR 53
8.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΑΤΑ 54
8.3.1. ΦΑΙΝΟΛΗ 54
8.3.2. ΧΟΥΜΙΚΟ ΟΞΥ 56
8.4. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ 57

III. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 61

1. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 62

2. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 62

IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 63

1. ΥΛΙΚΑ 64
1.1. ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ 64
1.2. ΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 64
1.3. ΜΕΣΟ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ / ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ 64
1.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΑΤΑ 65
1.5. ΦΙΛΤΡΑ 65

2. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ 65
2.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 65
2.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ 66
2.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ 66

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 67
3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 67
3.1.1. ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ 67
3.1.2. ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ 68
3.1.3. ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΣΗ / ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΣΤΑΣ 70
3.1.4. ΕΚΠΛΥΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ 71
3.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ 72
3.2.1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 73
3.2.1.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 73
3.2.1.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 73
3.2.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 74
3.2.2.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 74
3.2.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 75

4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ 76
4.1. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΉΤΩΝ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ 76
4.1.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ 76
4.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ 77
4.1.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ 77
4.1.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ 78
4.1.5. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΧΤΗΣ ΤΟΥ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ 79
4.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΉΤΩΝ ΠΑΣΤΑΣ 79
4.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΉΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 80
4.3.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 81
4.3.2. ΟΓΚΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ 81
4.3.3. ΟΓΚΟΣ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΟΥΣ 82
4.3.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ 82
4.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na) 82
4.5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΛΙΟΥ (K) 83
4.6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (PO_4^{3-}) 83
4.7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 84
4.8. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ 84

V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ 86

1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ 87

2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΠΑΣΤΑΣ 89

3. ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΔΟΣΗ (YIELD) 90

4. ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ 92

5. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 93

6. ΕΚΠΛΥΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ 99
6.1. ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ 100
6.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na) ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΕ 100
6.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ (PO_4^{3-}) ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΑΝ 102
6.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΛΙΟΥ (K) ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΕ 104

7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 106
7.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 106
7.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 109
7.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ 112

8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 114
8.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 115
8.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 117
8.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ 121

VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 124

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 128

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 137

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ταχεία εκβιομηχάνιση και αστικοποίηση που παρατηρείται τον τελευταίο αιώνα, έχουν αυξήσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων και μη, για μελέτη και εφαρμογή καινοτόμων και ταυτόχρονα οικονομικών και αποδοτικών μεθόδων διαχείρισης και επεξεργασίας αποβλήτων, με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος.

Επίσης, λόγω αύξησης του πληθυσμού, είναι αναγκαία η ανάπτυξη νέων διεργασιών επεξεργασίας καθαρισμού του πόσιμου νερού και γενικά του υδροφόρου ορίζοντα, ο οποίος ρυπαίνεται από την αλόγιστη εναπόθεση βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων.

Μια από τις εφαρμογές για τον καθαρισμό των υδάτων είναι η τεχνολογία της προσρόφησης με χρήση ενεργού άνθρακα, η οποία είναι ευρέως διαδεδομένη ως μια από τις πιο αποδοτικές τεχνολογίες για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, μετάλλων, χρωστικών, κ.α. Ο ενεργός άνθρακας είναι υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια, ο οποίος μπορεί να παραχθεί θεωρητικά, από οποιοδήποτε οργανικό υλικό που είναι πλούσιο σε πηγές άνθρακα.

Τις τελευταίες δεκαετίας παρατηρείται αυξημένη ζήτηση για παραγωγή ενεργού άνθρακα παρασκευασμένο από αγροτικά παραπροϊόντα. Η μετατροπή των αγροτικών παραπροϊόντων σε ενεργό άνθρακα με βέλτιστες προσροφητικές ικανότητες θα μπορούσε να εξαλείψει διάφορα προβλήματα όπως είναι η εναπόθεση και διαχείριση των αποβλήτων των συγκεκριμένων παραπροϊόντων, ενώ παράλληλα, παρέχεται ένα προϊόν κατάλληλο για την επεξεργασία καθαρισμού των υδάτων και άλλων ρύπων.

Νομοθεσίες σε διάφορες χώρες αρχίζουν να δείχνουν προτίμηση στην παραγωγή «πράσινων» προϊόντων από ανανεώσιμες πηγές, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας από αγροτικά παραπροϊόντα. Λόγω του χαμηλού κόστους της πρώτης ύλης μειώνεται το κόστος του τελικού προϊόντος του ενεργού άνθρακα. Ως αποτέλεσμα, πέρα από το γεγονός ότι δίνεται ευκαιρία να ξεπεραστούν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς αναπροσαρμόζεται ο οικονομικός σχεδιασμός για την επεξεργασία των αποβλήτων, τονώνεται η οικονομία σε τοπικό επίπεδο και συγκεκριμένα, στις περιοχές που παράγονται τα παραπροϊόντα.

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η παραγωγή ενεργών ανθράκων από φθηνό αγροτικό παραπροϊόν, όπως είναι ο φλοιός ρυζιού, καθώς επίσης, η μελέτη της προσροφητικής ικανότητα των ανθράκων χρησιμοποιώντας φαινόλη, η οποία ανιχνεύεται συχνά σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών και αγροτικών μονάδων και χουμικό οξύ, το οποίο είναι φυσική οργανική ύλη που απαντάται στα εδάφη και τα νερά, προκαλώντας τον χρωματισμό τους.

ΙΙ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΦΛΟΙΟΣ ΡΥΖΙΟΥ

Το ρύζι είναι το δεύτερο δημητριακό στη σειρά με την μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως. Εκτιμάται ότι η παγκόσμια παραγωγή ρυζιού ετησίως ξεπέρασε τους 600 εκατομμύρια τόνους το 2008 (UN News Centre, 2010). Περισσότερες από 50 χώρες συμβάλλουν στη συνολική παραγωγή του ρυζιού με ελάχιστη ποσότητα 100.000 τόνους ετησίως. Παρατηρείται ότι στην Ασία παράγεται το 92 % της συνολικής παραγωγής, με τις δύο χώρες, Κίνα (συμπεριλαμβανομένου της Ταϊβάν) και Ινδία να παράγουν το 57 % του συνόλου.

Ο φλοιός ρυζιού (Rice Husk), ο οποίος είναι το κύριο παραπροϊόν της βιομηχανίας αλέσματος ρυζιού, θεωρείται αγροτική βιομάζα. Υπολογίζεται ότι το 20 % του συνολικού κόκκου ρυζιού αποτελείται από τον φλοιό ρυζιού (Guo *et al.*, 2000). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agricultural Organization, 2007), η συνολική ποσότητα του φλοιού ρυζιού στις αναπτυσόμενες χώρες υπολογίζεται σε 100 - 140 εκατομμύρια τόνους ετησίως, ενώ από αυτή την ποσότητα μόνο ένα μικρό ποσοστό χρησιμοποιείται περεταίρω σε εφαρμογές ετησίως.

Το πρόβλημα της εναπόθεσης τόσο μεγάλων ποσοτήτων φλοιού ρυζιού οξύνεται από την αύξηση του πληθυσμού και άρα, από την αυξανόμενη απαίτηση παραγωγής ρυζιού. Η επιλογή της υγειονομικής ταφής των αγροτικών παραπροϊόντων, η οποία θεωρούνταν μία οικονομικώς αποδεκτή λύση στο παρελθόν, έχει αρχίσει να καταργείται λόγω της εξάντλησης των ήδη διαθέσιμων χώρων υγειονομικής ταφής.

Παρόλο την ευρεία κατανάλωση του φλοιού ρυζιού σε εναλλακτικές εφαρμογές, όπως ως καύσιμο σε λέβητες μύλων, για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού, ως ζωοτροφή και πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού, τα υπολείμματα παραμένουν σε πλεόνασμα θέτοντας πρόβλημα εναπόθεσης για τους ιδιοκτήτες των ορυζάμυλων.

Τα τελευταία χρόνια δίνεται περαιτέρω προσοχή στην ανάπτυξη νέων εφαρμογών επαναχρησιμοποίησης των υπολειμμάτων από την καλλιέργεια ρυζιού, όπως είναι η παραγωγή ενεργού άνθρακα από φλοιούς ρυζιού και άλλα παραπροϊόντα, με σκοπό τη βέλτιστη διαχείριση αυτών.

1.1. ΔΟΜΗ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ

Ο φλοιός ρυζιού είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα λιγνοκυτταρινικά υλικά, ο οποίος μπορεί να μετατραπεί σε διάφορα ήδη καυσίμων και χημικών πρώτων υλών λόγω μεγάλης ποικιλίας θερμοχημικών διαδικασιών μετατροπής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή θερμικής ενέργειας, όχι μόνο για την ανάκτηση ενέργειας και τη μείωση προβλημάτων ρύπανσης, αλλά επίσης, για την παραγωγή πολύτιμων κεραμικών υλικών.

Σύμφωνα με αναλύσεις διάφορων αναφορών (Nguyen Thi Tihn *et al*., 2001, Rahman *et a*l., 1997), η δομή του φλοιού ρυζιού διαφέρει καθώς επηρεάζεται από το είδος του αναποφλοίωτου ρυζιού και από το κλίμα. Τα κύρια συστατικά του φλοιού ρυζιού είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, τα οποία περιλαμβάνουν το 70 – 85 % του συνολικού βάρους. Επίσης, σημαντικό συστατικό είναι η τέφρα, η οποία υπολογίζεται σε 15 – 25 %. Κατά κανόνα, είναι ένα υλικό ελεύθερης ροής, το οποίο παρουσιάζει θερμογόνο δύναμη 3500 Kcal / Kg. Η συνηθισμένη σύσταση της οργανικής και ανόργανης φάσης του φλοιού ρυζιού σε συνθήκες επί ξηρού δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Σύσταση φλοιού ρυζιού

Οργανική ύλη	**Σύσταση επί ξηρού (%)[1]**	**Σύσταση (%) [2]**
Κυτταρίνη	37.01	35
Ημικυτταρίνη	20.65	23
Λιγνίνη	17.82	24
Crude fibre	49.46	-
NDF (neutral detergent fibre)	75.48	-
Εκχύλισμα αιθέρα	1.45	2
Mineral Ash	16.06	16
Θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)	3700	3500

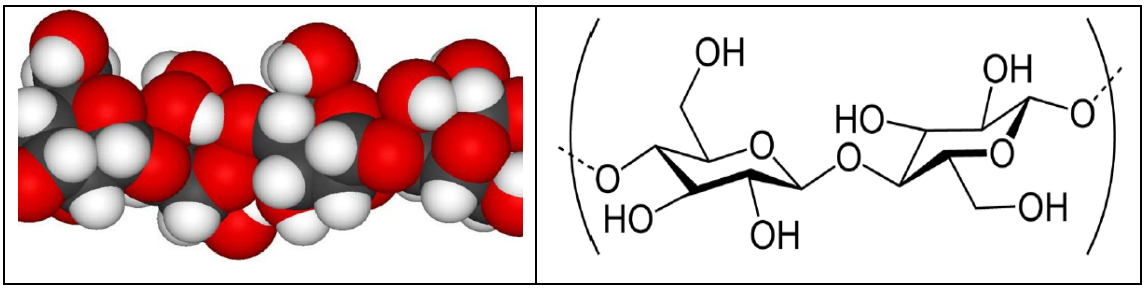
[1] : Nguyen Thi Tihn *et al*. (2001)

[2] : Rahman *et a*l. (1997)

1.1.1. ΚΥΤΤΑΡΊΝΗ

Ως ο πιο διαδεδομένος υδατάνθρακας, η κυτταρίνη $(C_6H_{10}O_5)_n$ είναι ένα αλυσιδωτό πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους (ΜΒ = 300.000 - 500.000), το οποίο ανήκει στους μη σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες (Σχήμα 2). Αποτελεί το βασικό δομικό συστατικό των φυτικών οργανισμών, αφού μαζί με την λιγνίνη, την ξυλίνη, τα πυριτικά άλατα, κ.λ.π., σχηματίζουν το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών.

Η κυτταρίνη και η λιγνίνη συνδυαζόμενες σχηματίζουν την λιγνοκυτταρίνη (ξύλο), η οποία είναι το ποιο κοινό βιοπολυμερές στη γη, καθώς συναντάται σε όλους τους φυτικούς οργανισμούς.



Σχήμα 1. Απεικόνιση της δομής της κυτταρίνης

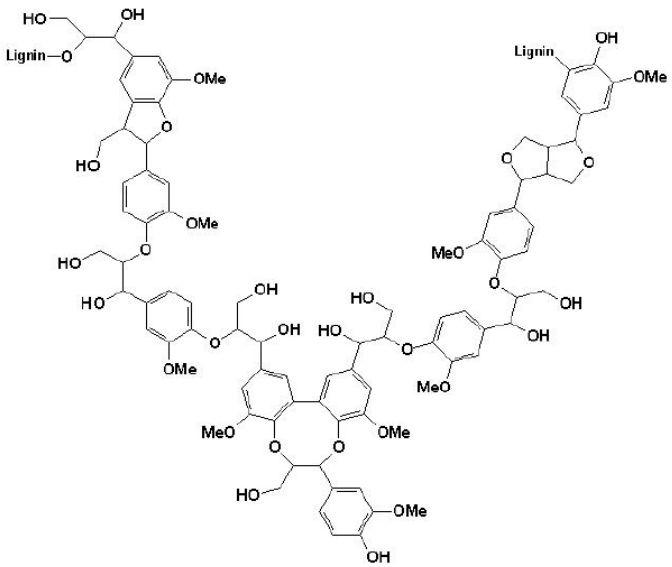
1.1.2. ΗΜΙΚΥΤΤΑΤΙΝΗ

Όπως και η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη είναι ένα πολυμερές, με τη διαφορά πως το μοριακό βάρος των ημικυτταρινών είναι συνήθως μικρότερο από αυτό των κυτταρινών και η δομή τους είναι ελαφρά διαφοροποιημένη, καθώς είναι διακλαδιζόμενη σε αντίθεση με της κυτταρίνης που είναι σε ευθεία.

1.1.3. ΛΙΓΝΙΝΗ

Η λιγνίνη είναι το σπουδαιότερο και πιο άφθονο συστατικό της βιομάζας μετά την κυτταρίνη. Είναι ένα πολυμερές τεράστιου βαθμού πολυμερισμού (Σχήμα 2), υδρόφοβο, και χημικά και θερμικά ανθεκτικό.

Αποτελεί τη βασική συγκολλητική ουσία του ξύλου. Το ποσοστό της στα είδη ξύλου κυμαίνεται από 17 % έως 35 %. Προσδίδει αντοχή στα κυτταρικά τοιχώματα και την γενικότερη δομή του φυτού, ενώ διασπάται πολύ δύσκολα.



Σχήμα 2. Δομή της λιγνίνης

1.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ

Ο φλοιός ρυζιού είναι ένα ακανόνιστο σωματίδιο σε μορφή βάρκας (Σχήμα 3). Συνήθως, το μέγεθος του φλοιού ρυζιού που χρησιμοποιείται σε πειραματικές μελέτες κυμαίνεται μεταξύ 8 – 10 mm μήκος, 2 – 3 mm πλάτος και 0,2 mm πάχος. Είναι αρκετά ελαφρύ με πυκνότητα κατά τη συσκευασία 122 Kg / m^3.

Σχήμα 3. Ο φλοιός ρυζιού

Επίσης, ο φλοιός ρυζιού χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα πτητικών, από ένα σχεδόν ομοιόμορφο μέγεθος και από υψηλά σημεία τήξης της τέφρας. Η τέφρα περιέχει 87 – 98 % ποσότητα πυριτίου και μικρές ποσότητες από οξείδια του ασβεστίου, του μαγνησίου, του νατρίου και ίχνη από οξείδια του σιδήρου. Τέλος, η περιεκτικότητα της υγρασίας στον φλοιό ρυζιού κυμαίνεται από 6 έως 10 %, ενώ η φαινομενική πυκνότητα από 90 έως 150 Kg / m^3. Στον Πίνακα 2 δίνεται η ανάλυση της τέφρας του φλοιού ρυζιού από τους Daifullah *et al.* (2003) και Fang *et al.* (2004).

Πίνακας 2. Ανάλυση φλοιού ρυζιού

Συστατικό	**Περιεκτικότητα (%)[1]**	**Περιεκτικότητα (%)[2]**
Υγρασία	-	6
Πυκνότητα (kg/m^3)	-	500
Πτητικό κλάσμα στερεών	-	51.98
Τέφρα	20,5	16.92
Άνθρακας	37.0	37.60
Οξυγόνο	36.0	32.61
Υδρογόνο	5.1	4.89
Άζωτο	0.4	1.89
Θείο	-	0.09
Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	-	13.40

[1] : Daifullah *et al.* (2003)

[2] : Fang *et al.* (2004)

Η επιλογή του φλοιού ρυζιού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα γίνεται λόγω της κοκκώδης δομής, της μη διαλυτότητας στο νερό, της χημικής σταθερότητας, της υψηλής μηχανικής αντοχής και της διαθεσιμότητάς του σε τοπικό επίπεδο σχεδόν χωρίς καθόλου κόστος. Η κατανόηση των φυσικών και θερμοχημικών ιδιοτήτων του φλοιού ρυζιού είναι απαραίτητη για τον βέλτιστο σχεδιασμό της διαδικασίας παραγωγής ενεργού άνθρακα. Πολλοί ερευνητές έχουν

μελετήσει την παραγωγή ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού, με σκοπό την παραγωγή προσροφητών χαμηλού κόστους.

2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Τα πορώδη υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία και συγκεκριμένα, στην χημική και περιβαλλοντική βιομηχανία λόγω της υψηλής προσροφητικής τους ικανότητας. Διάφορα πορώδη υλικά, τα οποία είναι στερεά με υψηλή εσωτερική ειδική επιφάνεια (συνήθως μεγαλύτερη από 500 m^2/g), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητές. Τα πιο γνωστά πορώδη υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι το silica gel, η ενεργή αλουμίνα (οξείδιο του αλουμινίου), οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας.

Τα υλικά αυτά έχουν συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Φυσικά χαρακτηρίζονται από την ειδική επιφάνεια, το πορώδες και το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ χημικά χαρακτηρίζονται από τη χημική σύσταση και την πολικότητα. Ως αποτέλεσμα, η επιλογή του υλικού ως προσροφητή είναι σημαντική ανάλογα με την εφαρμογή τους.

2.1. SILICA GEL

Το silica gel μπορεί να παραχθεί από την ανάμειξη διαλύματος πυριτικού νατρίου με θειικό οξύ. Το μίγμα παίρνει τη μορφή ζελέ κατά τη διάρκεια της πήξης. Υπάρχουν δύο είδη silica gel (A και B) ανάλογα με το μέγεθος των πόρων. Κατά μέσο όρο το μέγεθος των πόρων στο είδος A κυμαίνεται στα 2- 3 nm, ενώ στο είδος B κυμαίνεται περίπου στα 7 nm. Η ειδική επιφάνεια είναι περίπου 650 m^2/g και 450 m^2/g για το είδος A και B αντίστοιχα.

Η κύρια εφαρμογή του silica gel είναι για την προσρόφηση των υδρατμών από ουσίες με μεγάλη σχετική υγρασία.

2.2. ΕΝΕΡΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑ

Η ενεργή αλουμίνα (activated alumina) παρασκευάζεται μέσω θερμικής ενεργοποίησης της ένυδρης αλουμίνας. Η ειδική επιφάνεια της ενεργής αλουμίνας κυμαίνεται από 200 έως 400 m^2/g με ακτίνα πόρων από 1,5 έως 6 nm.

Το συγκεκριμένο υλικό χρησιμοποιείται ως ξηραντικό μέσο σε υψηλές πιέσεις, καθώς και ως καταλύτης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, είναι συνηθισμένη η διαδικασία του εμποτισμού των πόρων της με πλατίνα ή παλλάδιο.

2.3. ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Σε αντίθεση με τους άλλους προσροφητές, οι ζεόλιθοι εμφανίζουν κρυσταλλική δομή, η οποία αποτελείται από τετραεδρικές δομές. Στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται ένα άτομο πυριτίου (Si) ή αλουμινίου (Al), το οποίο περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου.

Οι ζεόλιθοι χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τους φυσικούς και τους τεχνητούς ζεόλιθους. Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά μέσα και αποσμητικά, καθώς επίσης, για τον διαχωρισμό αερίων και την επεξεργασία του νερού. Ωστόσο, η παραγωγή των φυσικών ζεόλιθων είναι αρκετά περιορισμένη. Οι εμπορικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται με τεχνητό τρόπο, με χρήση πυριτίου, αλουμινίου και ένυδρων αλκαλικών μετάλλων. Οι τεχνιτοί ζεόλιθοι περιέχουν κυβικούς μονοκρυστάλλους με μέγεθος από 1 έως 10 μm.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό του αέρα με σκοπό την παραγωγή οξυγόνου και αζώτου, για τον καθαρισμό του υδρογόνου, ως ξηραντικό μέσο και ως καταλύτες.

2.4. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται μέσω των διαδικασιών της εξανθράκωσης και της ενεργοποίησης οποιουδήποτε υλικού που περιέχει άνθρακα. Ανάλογα με τη θερμοκρασία της εξανθράκωσης και της ενεργοποίησης, της ποσότητας του ενεργοποιημένου υλικού και το είδος των πρώτων υλών παρουσιάζεται διαφορετική προσροφητική ικανότητα. Η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από 600 έως 3.000 m^2/g.

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται κυρίως, για τον καθαρισμό ουσιών που βρίσκονται στην υγρή φάση. Ένα μικρότερο ποσοστό των εφαρμογών του σχετίζεται με τον διαχωρισμό και τον έλεγχο τοξικών αερίων και πτητικών αερίων.

3. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (ACTIVATED CARBON)

Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως ως προσροφητικό σε διάφορες βιομηχανίες, όπως είναι οι χημικές, οι πετροχημικές, οι πυρηνικές, οι φαρμακευτικές, οι βιομηχανίες τροφίμων και οι βιομηχανίες εξόρυξης. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί τις τελευταίες δεκαετίες για τη χρήση του σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως είναι ο καθαρισμός του νερού και των λυμάτων στους βιολογικούς καθαρισμούς, στα φίλτρα αερίων, κ.α., με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος.

Θεωρητικά, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από οποιοδήποτε οργανικό υλικό που είναι πλούσιο σε πηγές άνθρακα. Παραδοσιακά, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα, είναι το κάρβουνο, ο λιγνίτης, η τύρφη, ο οπτάνθρακας (κοκ), το ξύλο. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίας παρατηρείται αυξημένη ζήτηση για παραγωγή ενεργού άνθρακα παρασκευασμένου από αγροτικά παραπροϊόντα

Ο ενεργός άνθρακας είναι υλικό ανεπτυγμένου πορώδους και μεγάλης ειδικής επιφανείας, χαρακτηριστικά που το καθιστούν ένα υλικό με υψηλές προσροφητικές

ικανότητες. Συνήθως, η ειδική επιφάνεια που παρατηρείται, κυμαίνεται από 600 έως 1.600 m^2/g, η οποία ισοδυναμεί όσο δέκα φορές το εμβαδόν ενός ποδοσφαιρικού γηπέδου. Ωστόσο, μπορεί να επιτευχθεί και ενεργός άνθρακας με ειδική επιφάνεια έως και 3.000 m^2/g.

3.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Σύμφωνα με ιστορικά ευρήματα, υπάρχουν αναφορές για τη χρήση προσροφητών από άνθρακα από το 1600 π.Χ. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν αυτούς τους προσροφητές για τον καθαρισμό υλικών, ενώ οι αρχαίοι Hindu στην Ινδία καθάριζαν το νερό μέσω φίλτρων από κάρβουνο (Suzuki, 1990).

Μεγάλης κλίμακας βιομηχανική παραγωγή ενεργού άνθρακα ξεκίνησε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και συγκεκριμένα το 1901 για τη διύλιση της ζάχαρης χρησιμοποιώντας εξανθρακώματα οστών. Κατά τη διάρκεια του Πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε εντατικά ως αέριο προσροφητικό για την προστασία από δηλητηριώδη αέρια. Μετά τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, εντατικές έρευνες άρχισαν να λαμβάνουν χώρα με σκοπό την παραγωγή υψηλής ποιότητας ενεργού άνθρακα και την ανάπτυξη νέων εφαρμογών.

4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

Σύμφωνα με τις απαιτήσεις για νέες πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, ο ενεργός άνθρακας παράγεται και ταξινομείται σε κοκκώδη μορφή (Granular – GAC), σε κονιορτοποιημένη μορφή (Powdered – PAC) και σε προϊόντα συγκεκριμένου σχήματος (Extruded - EAC).

Ο κονιορτοποιημένος ενεργός άνθρακας παράγεται από τη λειοτρίβιση κοκκωδών προϊόντων. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος είναι σε μορφή σκόνης ή σε μορφή κόκκων μεγέθους μικρότερο από 1 mm και έχει διάμετρο 15 – 25 μm. Αυτά τα μικρά σωματίδια ενεργού άνθρακα παρέχουν μεγάλη εξωτερική επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται υψηλοί συντελεστές προσρόφησης και χαμηλοί συντελεστές διάχυσης.

Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας παράγεται απ' ευθείας από κοκκώδεις πρώτες ύλες, όπως είναι τα πριονίδια και τα θρυμματισμένα εξανθρακώματα κοκκοφοίνικα και κάρβουνου. Το μέγεθος των σωματιδίων, που κυμαίνεται από 4 έως 10 mm, είναι γενικά, μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα, με αποτέλεσμα να εμφανίζει μικρότερη εξωτερική επιφάνεια και γρηγορότερους συντελεστές διάχυσης.

Οι ενεργοί άνθρακες συγκεκριμένου σχήματος ή εξωθούμενοι ενεργοί άνθρακες προέρχονται από την ανάμιξη πρώτης ύλης με ένα κατάλληλο συνδετικό και την εξώθησή τους σε μορφή κυλινδρικών σωματιδίων πριν την ενεργοποίηση του υλικού.

Ανάλογα με την εφαρμογή που ακολουθούμε στην υγρή ή στην αέρια φάση, χρησιμοποιούμε συγκεκριμένο τύπο ενεργού άνθρακα. Γενικά, ο κονιορτοποιημένος ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό υγρών σε συστήματα batch, όπου εύκολα μπορεί να μετακινηθεί μετά το πέρας της διαδικασίας. Ωστόσο, η χρησιμοποιούμενη πάστα του ενεργού άνθρακα δύσκολα μπορεί να ανακτηθεί λόγω των προβλημάτων που σχετίζονται με την ανακύκλωση του άνθρακα. Γι αυτό, αποτεφρώνεται ή τοποθετείται σε ΧΥΤΑ. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στην υγρή και στην αέρια φάση. Είναι ο μόνος που χρησιμοποιείται στην αέρια φάση, διότι τα κοκκώδη υλικά επιτρέπουν επαρκή ροή με ικανοποιητική πτώση πίεσης στην κλίνη του άνθρακα. Η επανάκτηση του κοκκώδους ενεργού άνθρακα είναι σχεδόν πάντα εφικτή.

Επίσης, σε κάποιες εφαρμογές απαιτείται άνθρακας με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα υψηλή μηχανική αντοχή. Σε αυτή την περίπτωση, ο χρησιμοποιούμενος άνθρακας έχει ένα προκαθορισμένο σχήμα όπως η μορφή πελλέτας (pelletized). Σε κάποιες περιπτώσεις, η σκληρότητα δεν εξαρτάται

μόνο από τις πρώτες ύλες και το συνδετικό, αλλά από τον βαθμό ενεργοποίησης και το βαθμό πορώδους. Ενεργοί άνθρακες υψηλής ποιότητας έχουν υψηλό αριθμό πόρων, αλλά χαμηλή πυκνότητα και αντοχή. Αντίστοιχα, προϊόντα με ανοιχτούς πόρους δεν είναι τόσο σκληρά όσο εκείνα με κλειστούς πόρους.

Λόγω των απαιτήσεων των νέων εφαρμογών, έχουν κατασκευαστεί ενεργοί άνθρακες με τη μορφή ινών, υφασμάτων, τσόχας, ανθρακικών μεμβρανών, μονολιθικών δομών.

4.2. ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Η ειδική επιφάνεια (specific surface area) είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που επιδρούν στην προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητή. Σύμφωνα με τον ορισμό, η ειδική επιφάνεια προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια του προσροφητή που μπορεί να έρθει σε επαφή με μία υγρή ή αέρια ουσία και ισούται με τη συνολική επιφάνεια του υλικού ανά μονάδα βάρους του υλικού. Γενικά, ο προσροφητής με μεγάλη ειδική επιφάνεια παρουσιάζει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τον προσροφητή με χαμηλότερη ειδική επιφάνεια. Η μονάδα μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι συνήθως m^2 / g υλικού.

4.3. ΠΟΡΩΔΕΣ

Πέρα από την ειδική επιφάνεια, μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του προσροφητή είναι το πορώδες του υλικού. Πορώδες (porosity) ενός υλικού είναι η παράμετρος που περιγράφει το μέγεθος του όγκου που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά σε ένα σύνολο όγκου ή υλικού.

Το πορώδες (ε) είναι ίσο με τον λόγο του όγκου των διακένων που υπάρχουν σε ένα υλικό, προς τον συνολικό όγκο του υλικού και περιγράφεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{Vp}}{\mathrm{Vtot}}$$

όπου ε : το πορώδες του υλικού

V_p : ο όγκος των διακένων που υπάρχει μέσα στο υλικό

V_{tot} : ο συνολικός όγκος του υλικού

Κατά μέσο όρο, ενεργοί άνθρακες με ειδική επιφάνεια 600 – 1.600 m^2/g παρουσιάζουν μικρούς εσωτερικούς πόρους με διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm. Βέβαια, οι περισσότεροι ενεργοί άνθρακες παρουσιάζουν και μεγάλους πόρους πέρα από αυτούς τους μικροσκοπικούς.

4.3.1. ΤΥΠΟΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ

Γενικά, το πορώδες μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων: το μακροπορώδες, το μεσοπορώδες και το μικροπορώδες.

Το μακροπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 50 nm. Λόγω του μεγέθους των πόρων, το μακροπορώδες δεν συμβάλει ουσιαστικά στην συνολική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Η κύρια λειτουργία του είναι ότι δρα ως αγωγός για τις προσροφητέες ουσίες ώστε να εισέλθουν στο μεσοπορώδες και στο μικροπορώδες.

Το μεσοπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, που κυμαίνεται από 2 nm έως 50 nm. Το μεσοπορώδες είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των συνηθισμένων μορίων των προσροφητέων ουσιών. Παρατηρείται πολυστρωματική προσρόφηση, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω της διαδικασίας τριχοειδούς συμπύκνωσης.

Το μικροπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μικρότερη από 2 nm. Το μέγεθος των συγκεκριμένων πόρων είναι αυτό που χαρακτηρίζει το μεγαλύτερο μέρος της ειδικής επιφάνειας του ενεργού άνθρακα. Η προσροφητική ικανότητα εκφρασμένη από το πορώδες του ενεργού άνθρακα προσδιορίζεται από την ισόθερμη προσρόφησης μετρώντας τον αριθμό του μικροπορώδους που πληρώνεται από την προσροφητέα ουσία.

4.3.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ

Διάφοροι τρόποι υπάρχουν για την μέτρηση του πορώδους, όπως η μέθοδος κορεσμού με νερό (Water Saturation Method), η μέθοδος εξάτμισης του νερού (Water Evaporation Method), η μέθοδος εισαγωγής ηλίου - υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry), καθώς και η μέθοδος απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption), η οποία και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πορώδους στην παρούσα εργασία.

4.4. ΔΟΜΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η δομή του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει στοιχειακούς μικροκρυστάλλους γραφίτη, οι οποίοι περιέχουν ανακατεμένους εξαγωνικούς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Ωστόσο, σε αντίθεση με τον γραφίτη, αυτοί οι μικροκρύσταλλοι είναι ενωμένοι μεταξύ τους με τυχαίο προσανατολισμό (Wonhee, 1996). Στο γραφίτη, η τρισδιάστατη δομή παρουσιάζει κρυσταλλικό πλέγμα, δηλαδή ένα πλέγμα από ομοιόμορφα επίπεδα από εξαγωνικούς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Το κάθε επίπεδο ενώνεται με το άλλο παράλληλα σε απόσταση 20 – 50 Å (Å $=10^{-10}$ m).

Στον ενεργό άνθρακα, η δομή των μικροκρυστάλλων δεν ακολουθεί τη διάταξη του γραφίτη, καθώς παρατηρούνται κενές θέσεις ή ακαθαρσίες όπως οξυγόνο, θείο, υδρογόνο, δημιουργώντας ένα σύστημα ετεροκυκλικών δακτυλίων. Επίσης, η τρισδιάστατη δομή του παρουσιάζει τη μορφή δικτύου, δηλαδή τη τυχαία ένωση των μικροκρυστάλλων. Το δίκτυο του ενεργού άνθρακα περιέχει μερικά επίπεδα και το συνολικό πλάτος του δεν ξεπερνά τα 100 Å. Οι μικροκρύσταλλοι εμφανίζουν ατελή δομή, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την πραγματοποίηση αντιδράσεων των εξωτερικών ανθράκων του δικτύου με το εξωτερικό περιβάλλων.

Έχει διαπιστωθεί ότι το μέγεθος των μικροκρυστάλλων επηρεάζεται από την θερμοκρασία εξανθράκωσης και από τη φύση των αρχικών υλών. Γενικά, το μικροπορώδες του ενεργού άνθρακα δημιουργείται με τη διαδικασία της

ενεργοποίησης, πραγματοποιώντας καύση σε βασικές επίπεδες δομές του μικροκρυστάλλου, συμβάλλοντας έτσι, στην συνολική επιφάνεια του υλικού.

5. ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΑΠΟ ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες, υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα και υπολείμματα αποβλήτων από τη βιομηχανία. Αγροτικά παραπροϊόντα, όπως είναι κελύφη, κουκούτσια, φλοιοί, μεμβράνες φρούτων, δημητριακών και λαχανικών, απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της σοδειάς και της διαδικασίας της βιομηχανικής επεξεργασίας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν γίνει διάφορες έρευνες για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από κουκούτσια ελιάς, κελύφη φουντουκιών και αμύγδαλων, κουκούτσια δαμάσκηνων και άλλων φρούτων, φλοιούς ρυζιού, υπολείμματα ζαχαροκάλαμου καθώς επίσης, από πριονίδια και υπολείμματα ξύλου, υπολείμματα χαρτιού και πολτό (ιλύς) χαρτιού από την παραγωγή χαρτιού, κ.α.

Ήδη, ανάλογα από το είδος της καλλιέργειας, κάποια από αυτά τα παραπροϊόντα χρησιμοποιούνται ως τροφή για τα ζώα, υλικά πληρώσεως για την κατασκευή γυψοσανίδων, πρόσθετα για την παρασκευή χαρτιού, καύσιμη ύλη κατά τη διαδικασία της καύσης και άλλων διαδικασιών, κ.α. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια μεγάλη ποσότητα παραπροϊόντων που παράγονται σε χιλιάδες τόνους ετησίως, χωρίς την απαραίτητη διαχείρισή τους, δημιουργώντας ως αποτέλεσμα, περιβαλλοντικά προβλήματα.

Για την παρασκευή ενεργού άνθρακα, η επιλογή της κατάλληλης πρώτης ύλης εξαρτάται από τα παρακάτω κριτήρια (Marsh *et al*., 2006):

- Δυνατότητα απόδοσης καλού ενεργού άνθρακα με ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα, υψηλή πυκνότητα και σκληρότητα.

- Χαμηλό ανόργανο υλικό. Η προσροφητική ικανότητα μετριέται ανά μονάδα μάζας και καθώς τα ανόργανα υλικά είναι μη πορώδη, η παρουσία τους μειώνει την προσροφητική ικανότητα.
- Διαθεσιμότητα και κόστος. Όπως και με οποιοδήποτε άλλο υλικό, η τιμή της πρώτης ύλης επιδρά στο τελικό κόστος. Ως αποτέλεσμα, η μεγάλη διαθεσιμότητα της ύλης είναι σημαντική ώστε να διατηρηθούν οι τιμές. Θα ήταν καλό επίσης, να ληφθεί υπόψη ότι κατά τη διαδικασία οποιασδήποτε ενεργοποίησης παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση της μάζας, με αποτέλεσμα την μείωση της στερεάς απόδοσης του προϊόντος και την αύξηση του κόστους. Για παράδειγμα, οι ενεργοί άνθρακες από ξύλο μπορούν να εμφανίσουν στερεά απόδοση έως και 5 – 10 %. Επιπλέον, η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης προφανώς, εξαρτάται από το μέρος του κόσμου όπου αυτή βρίσκεται.

Τα αγροτικά παραπροϊόντα είναι πλούσια σε πηγές κυτταρινικών υλών με σύνθεση κατά μέσο όρο 40 – 50 % κυτταρίνης, 20 – 30 % ημικυτταρίνης, 20 -25 % λιγνίνης και 1 – 5 % στάχτης, σύνθεση που τα καθιστά ελκυστικά για την παραγωγή ενεργού άνθρακα.

Γενικά, τα αγροτικά παραπροϊόντα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Μαλακά, συμπιέσιμα προϊόντα αποβλήτων με χαμηλή πυκνότητα όπως είναι ο φλοιός ρυζιού, τα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου, τα κελύφη φιστικιών, περίβλημα της σόγιας, κ.α.
- Σκληρά, με μεγάλη πυκνότητα αγροτικά παραπροϊόντα, τα οποία δεν συμπιέζονται εύκολα όπως είναι τα κελύφη καρυδιών, τα κουκούτσια του κερασιού και του βερίκοκου.

Για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, τα μαλακά παραπροϊόντα χρησιμοποιούνται χωρίς καμιά επεξεργασία ή με την προσθήκη ενός συνδετικού, ώστε να αυξήσουμε την πυκνότητα. Συνήθως, το συνδετικό είναι ένα άλλο αγροτικό προϊόν ή απόβλητο, όπως είναι η μελάσα και το σιρόπι αραβόσιτου (Ahmenda *et al.*, 2000, Pendyal *et al.*, 1999). Επίσης, πέρα από τα κελύφη, τα κουκούτσια και τους φλοιούς ως πρώτη ύλη

για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, χρησιμοποιούνται και τα πριονίδια από τα δέντρα.

Κάποιες από τις φυσικές ιδιότητες αγροτικών παραπροϊόντων αναγράφονται στον Πίνακα 3 (Paraskeva *et al*., 2008).

Πίνακας 3. Φυσικοχημικές ιδιότητες διάφορων αγροτικών παραπροϊόντων

Πρώτη ύλη	**Περιεκτικότητα κ.β. (%)**							
	Υγρασία	**Στάχτη**	**Πτητικά στερεά**	**C**	**H**	**N**	**S**	**O**
Κουκούτσια βερίκοκου	4,5 – 6,5	0,2 – 2,4	80,5 - 83	46 – 51,5	6 – 6,5	0,2 – 1,4	0,1 – 0,25	41 - 44
Κουκούτσια κερασιού	6	0,9	82	54	7,1	0,3	0,3	38,4
Κουκούτσια ελαιοφοινικα	-	2,6	77,6	-	-	-	-	-
Κουκούτσια ελιάς	-	3	-	49,7	6,1	2	0,2	39,1
Σπόροι σταφυλιού	7,6	2,5	75,3	55,4	7	1,5	0,2	35,9
Κελύφη αμύγδαλου	8,7	2,3	79,7	54,7	7,5	0,3	0,3	37.4
Κελύφη καρυδιού	6,7	3,8	84,1	53,6	7,5	0,3	0,3	38,3
Κελύφη φιστικιού	4	1	73,37	-	-	-	-	-
Κώνοι αραβόσιτου	4,3	0,9	78,7	46,8	6	0,9	-	46,3
Φλοιοί ρυζιού	6	17	52	37,6	4,9	1,9	0,1	32,6
Φλοιοί ζαχαροκάλαμου	6,1	3,3	65,9	77	5	4	-	14

6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

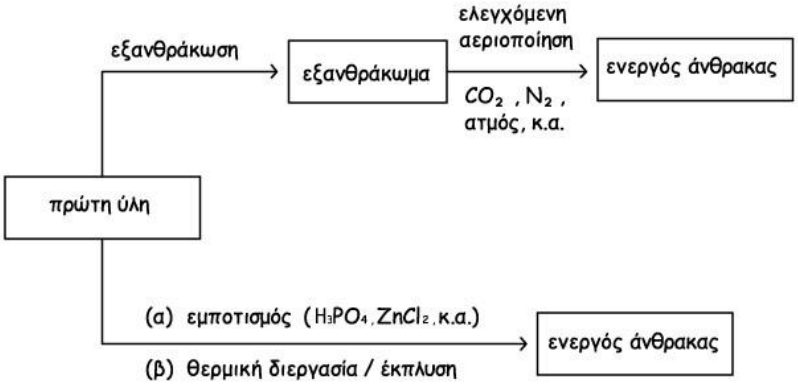
6.1 ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

Το υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα περνάει από ένα αρχικό στάδιο επεξεργασίας πριν εισέλθει στο βασικό στάδιο της παραγωγής. Συνήθως, οι πρώτες ύλες συνθλίβονται, λειοτρίβονται και κοσκινίζονται έως ότου φθάσουν σε ένα επιθυμητό μέγεθος. Το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού είναι σημαντικό για τον μετέπειτα χειρισμό της πρώτης ύλης, όπως είναι η ανάμιξη με καταλύτη ή ο εμποτισμός, αλλά και για τις τελικές ιδιότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα. Έχει παρατηρηθεί, ότι οι περισσότεροι ερευνητές κοσκινίζουν την πρώτη ύλη σε κόσκινο με διάμετρο πόρων 1 – 2 mm δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα στα επόμενα στάδια παραγωγής του υλικού ενώ μερικοί άλλοι χρησιμοποιούν την πρώτη ύλη σε μικρότερα μεγέθη ή στο αρχικό μέγεθος.

Οι Sentorum–Shalaby *et al.* (2006) εξέτασαν τη επίδραση του μεγέθους του κουκουτσιού βερίκοκων στις ιδιότητες του παραγόμενου άνθρακα. Συγκεκριμένα, εξέτασαν διαφορετικά δείγματα με διάμετρο 0,85 – 1,7 mm, 1,7 – 3,35 mm και 3,35 – 4,00 mm, των οποίων τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο πιο χοντρά ήταν τα δείγματα, τόσο πιο μικρή ήταν η ειδική επιφάνεια του παραγόμενου άνθρακα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι τα πιο χοντρά δείγματα επηρέασαν το ποσοστό του μικροπορώδους του τελικού προϊόντος, μειώνοντάς το ελαφρά. Ωστόσο, τα δείγματα με τα μεγαλύτερα μεγέθη εμφάνισαν καλύτερη τελική απόδοση στερεού. Σύμφωνα με τους Lua και Guo (2001), τα δείγματα ενεργού άνθρακα που παρασκεύασαν από κουκούτσια φοίνικα με διαφορετικά μεγέθη πρώτης ύλης, εμφάνισαν την ίδια κατάσταση ισορροπίας κατά την προσρόφηση του SO_2 αλλά σε διαφορετικούς χρόνους. Πιο συγκεκριμένα, οι ενεργοί άνθρακες πού παρασκευάστηκαν από πρώτη ύλη μικρού μεγέθους (1- 2 mm) έφτασαν σε κατάσταση ισορροπίας σε χρόνο τρεις φορές μικρότερο από το χρόνο που χρειάστηκε ώστε να φτάσει ο ενεργός άνθρακας που προερχόταν από μεγαλύτερα μεγέθη πρώτης ύλης (2,4 – 4 mm).

6.2. ΒΑΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα: η φυσική ενεργοποίηση και η χημική ενεργοποίηση (Σχήμα 5). Η φυσική ενεργοποίηση πραγματοποιείται με τη βοήθεια αερίων όπως για παράδειγμα άζωτο, ατμό, διοξείδιο του άνθρακα, αέρα ή μίγμα αυτών, χωρίς την παρουσία καταλύτη. Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει ένα στάδιο προεργασίας όπου το υλικό αναμιγνύεται με κάποια χημική ουσία πριν τη διαδικασία της ενεργοποίησης. Τα χημικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την συγκεκριμένη προεργασία είναι τα H_3PO_4, KOH, NaOH, H_2SO_4, $ZnCl_2$.



Σχήμα 5. Διαδικασίες παραγωγής ενεργού άνθρακα

6.3. ΦΥΣΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Συνήθως η φυσική ενεργοποίηση ή αλλιώς θερμική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα σε δύο διαδοχικά στάδια, χωρίς να είναι απαραίτητο. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει θερμική εξανθράκωση της πρώτης ύλης σε μέτριες ή υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου (N_2, αργό), με αποτέλεσμα την απαέρωση (devolatilization) του υλικού. Σε αυτό το στάδιο, το υλικό αποσυντίθενται σε τρία μέρη: εξανθράκωμα (char), πίσσα και αέρια. Κατά την παραγωγή του ενεργού

άνθρακα, η θέρμανση γίνεται σε μέτριες θερμοκρασίες και με αργό ρυθμό θέρμανσης με σκοπό τη μεγιστοποίηση του εξανθρακώματος.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το βασικό στάδιο ενεργοποίησης, όπου το εξανθρακωμένο υλικό έρχεται σε επαφή με το μέσο ενεργοποίησης (ατμό, αέρα, CO_2) με τη βοήθεια θερμότητας και για συγκεκριμένο χρόνο κατακράτησης. Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διεργασίας, διάφορες αντιδράσεις μεταξύ του εξανθρακώματος και του μέσου ενεργοποίησης οδηγούν στο σχηματισμό μεσοπορώδους και μικροπορώδους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα (Encinar *et al.* 1998). Στην περίπτωση που τα δύο στάδια πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, ονομάζουμε τη διαδικασία απευθείας ενεργοποίηση.

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και της διαδικασίας ενεργοποίησης οι παράμετροι που θα πρέπει να εξετάζονται είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, το μέσο ενεργοποίησης, ο χρόνος κατακράτησης και το μέσο όπου πραγματοποιούνται οι διαδικασίες.

6.3.1. ΣΧΕΣΗ ΜΕΣΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Στις περισσότερες μελέτες ως μέσο ενεργοποίησης χρησιμοποιείται ατμός, CO_2 ή μίγμα CO_2 / N_2. Από τα παραπάνω, σύμφωνα με άλλες μελέτες, το μέσο ενεργοποίησης που εμφάνισε μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες ήταν ο ατμός σε σύγκριση με το CO_2 ή το μίγμα CO_2 / N_2 στις ίδιες θερμοκρασίες.

6.3.2. ΣΧΕΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ – ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ

Έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία μειώνεται η απόδοση του στερεού της πρώτης ύλης, επειδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο πιο πολύ υλικό εξατμίζεται. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (600 – 800°C) η απόδοση μειώνεται από 20 – 25 % σε 12 – 20 %. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 950°C) η απόδοση μειώνεται σε ποσοστά μικρότερα του 10 % ενώ σε μερικές περιπτώσεις

μπορεί να είναι μικρότερη του 5 %. Κατ' ανάλογο τρόπο, το υλικό που καίγεται μπορεί να φθάσει σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90 %.

6.3.3. ΣΧΕΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Ανεξάρτητα από τη διαδικασία που ακολουθούμε (ενός ή δύο σταδίων), με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται στις περισσότερες περιπτώσεις αύξηση της ειδικής επιφάνειας του παραγόμενου ενεργού άνθρακα. Οι Lua και Guo *et al.* (2001) παρατήρησαν αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 400 m^2 / g στους 500°C έως και 1100 m^2 / g στους 900°C με γραμμική σχέση σε διάγραμμα θερμοκρασίας – ειδικής επιφάνειας. Παρόμοια, όταν ακολουθήθηκε φυσική ενεργοποίηση δύο σταδίων με τη βοήθεια ατμού σε πριονίδια αμυγδαλιάς από τους 650°C έως τους 800°C, η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε από 193 m^2 / g σε 840 m^2 / g (Ganan *et al.* 2006). Σύμφωνα με τους Juang *et al.* (2002), η ενεργοποίηση εξανθρακώματος ζαχαροκάλαμου στους 750 – 840°C είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, εμφανίστηκαν ειδικές επιφάνειες 446, 545, 593 και 607 m^2 / g στις θερμοκρασίες 750, 780, 810 και 840°C αντίστοιχα.

6.3.4. ΣΧΕΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Παρομοίως, με αύξηση του χρόνου κατακράτησης παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας του παραγόμενου ενεργού άνθρακα. Οι Lua και Guo *et al.* (2001) εξέτασαν την ανάπτυξη της ειδικής επιφάνειας ενεργού από κουκούτσια βερίκοκου σε διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους κατακράτησης 10 και 60 λεπτά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε με αύξηση του χρόνου κατακράτησης. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες (>800° C) παρατηρήθηκε πτώση της ειδικής επιφάνειας με αύξηση του χρόνου κατακράτησης. Οι Shalaby *et al.* (2006) παρατήρησαν αύξηση της τάξης 20 – 30% της ειδικής επιφάνειας ενεργού άνθρακα από κελύφη αμύγδαλων με αύξηση του χρόνου κατακράτησης από 1 έως 4 ώρες αλλά για μέγιστη θερμοκρασία τους 800°C. Σε υψηλούς χρόνους κατακράτησης, καθώς αυξάνεται η εξάτμιση του υλικού, αυξάνεται και το μικροπορώδες. Η κατανομή του μικροπορώδους γίνεται ομοιόμορφα μέσα στη

στερεά δομή του εξανθρακώματος με αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας (Turmuzi *et al.* 2004).

6.3.5. ΣΧΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Στη φυσική ενεργοποίηση μια άλλη παράμετρος πού παίζει ρόλο στην τελική ειδική επιφάνεια του παραγόμενου ενεργού άνθρακα είναι η προσθήκη καταλύτη κατά το στάδιο της ενεργοποίησης. Με τον καταλύτη αυξάνεται η ειδική επιφάνεια καθώς επίσης, μας επιτρέπει να εργαστούμε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι Ganan *et al.* (2006) πρόσθεσαν κοβάλτιο και κάλιο ως καταλύτες σε οξινισμένα δείγματα πριονιδίων αμυγδαλιάς για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Ενώ τα δείγματα χωρίς καταλύτη εμφάνισαν ειδικές επιφάνειες από 193 m^2 / g έως 840 m^2 / g σε θερμοκρασίες από 650°C έως 800°C, τα δείγματα με κάλιο και κοβάλτιο εμφάνισαν ειδικές επιφάνειες από 450 m^2 / g έως 513 m^2 / g και από 472 m^2 / g έως 442 m^2 / g αντίστοιχα σε θερμοκρασίες από 450°C έως 600°C. Από τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήγουμε ότι η προσθήκη καταλύτη είναι αποτελεσματική σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών.

6.3.6. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Διάφορες μελέτες έχουν αποδείξει ότι από ένα μεγάλο αριθμό αγροτικών παραπροϊόντων μπορεί να παραχθεί ενεργός άνθρακας με υψηλή ειδική επιφάνεια μέσω φυσικής ενεργοποίησης. Στον Πίνακα 3 δίνονται οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών από την παραγωγή ενεργού άνθρακα με φυσική ενεργοποίηση από διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα.

Πίνακας.3 Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα παραγωγής ενεργού άνθρακα με φυσική ενεργοποίηση άλλων ερευνητών

Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία πυρόλυσης (^oC)	Χρόνος πυρόλυσης (h)	Μέσο ενεργοποίησης	Θερμοκρασία ενεργοποίησης	Χρόνος ενεργοποίησης (h)	BET m^2/g	Ερευνητές
Κουκούτσια ελιάς	850	1	ατμός	850	2	680	El Sheikh *et al.*(2004)
Τσόφλια φιστικιού	750	2	ατμός	800	12	478	Johns *et al.* (1998)
Κελύφη καρυδιού pecan	700	1	ατμός	900	9	917	Bansode *et al.* (2003)
Κουκούτσια ελαιοφοίνικα	600	2	CO_2	900	0,5	1366	Lua & Guo (2001)
Κελύφη αμυγδάλου	-	-	ατμός	800	1	998	Savova *et al.* (2001)
Κουκούτσια βερίκοκου	-	-	ατμός	800	1	1190	Savova *et al.* (2001)
Κουκούτσια ροδάκινου	-	-	ατμός	850	4	1092	Shalaby *et al.* (2006)

Σύμφωνα με τον Bansode et al. (2003), παράχθηκε ενεργός άνθρακας από κελύφη καρυδιού pecan σε δύο στάδια. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε πυρόλυση του υλικού στους 700°C για 1 ώρα ενώ στη συνέχεια, ακλούθησε ενεργοποίηση με ατμό ή CO_2 στους 900°C για 6 ώρες. Ο ενεργός άνθρακας από ατμό εμφάνισε ειδική επιφάνεια 917 m^2 / g ενώ ο ενεργός άνθρακας από CO_2 εμφάνισε ειδική επιφάνεια 435 m^2 / g. Θρυμματισμένα και ξηρά κουκούτσια ελιάς έδωσαν ειδική επιφάνεια από 600 έως 680 m^2 / g μετά από πυρόλυσης στους 850°C και ενεργοποίηση με ατμό στην ίδια θερμοκρασία (El – Sheikh *et al.* 2004). Η πυρόλυση πριονιδιών αμυγδαλιάς στους 800°C για 1 ώρα και στη συνέχεια, η ενεργοποίηση με CO_2 έδωσε ενεργούς άνθρακες με ειδική επιφάνεια μέχρι και 840 m^2 / g (Ganan *et al.* 2006). Η συγκεκριμένη μελέτη έδειξε ότι οι αυξημένες θερμοκρασίες ενεργοποίησης και οι παρατεταμένοι χρόνοι κατακράτησης επηρέασαν θετικά την ανάπτυξη της ειδικής επιφάνειας του τελικού προϊόντος.

Στην έρευνα του Johns *et al.* (1998) μελετήθηκε ένα μεγάλο εύρος αγροτικών παραπροϊόντων για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Από τα «μαλακά» υλικά επιλέχθηκαν φλοιοί σόγιας, ρυζιού και κελύφη φιστικιού, τα οποία συνδυάστηκαν με μελάσα ως συνδετικό ενώ από τα «σκληρά» υλικά επιλέχθηκαν κελύφη καρυδιού και καρυδιού pecan. Όλα τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 750°C με σκοπό τη λήψη εξανθρακώματος με τη βοήθεια N_2 και ύστερα θρυμματίστηκαν, κοσκινιστήκαν ή πήραν τη μορφή πελετών. Στη συνέχεια, τα κελύφη καρυδιού και τα εξανθρακώματα σε μορφή πελέτας ενεργοποιήθηκαν στους 850°C με τη βοήθεια μίγματος CO_2 (13%) και N_2 (87%) για 5, 10 και 15 ώρες. Τα κελύφη καρυδιού pecan και τα εξανθρακώματα σε κοκκώδη μορφή ακολούθησαν την ίδια διαδικασία αλλά σε θερμοκρασία στους 800°C. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση με ατμό στους 800°C για 12 ώρες στα κελύφη φουντουκιού και σε εξανθρακώματα σε μορφή πελέτας. Η ειδική επιφάνεια των ενεργών ανθράκων που παράχθηκαν από την ενεργοποίηση με CO_2 βρέθηκε μεταξύ 201 – 534 m^2 / g. Η προσθήκη συνδετικού στις μαλακές πρώτες ύλες βοήθησε στην ανάπτυξη της ειδικής επιφάνειας καθώς επίσης, στο σχηματισμό πελετών και πλίνθων. Οι ενεργοί άνθρακες από σόγια με συνδετικό σε αναλογία 1:2 υλικού εμφάνισαν ειδική επιφάνεια 338 m^2 / g. Αντίστοιχα, η επιφάνεια για αναλογία 1:3 ήταν 481 m^2 / g. Όσο αφορά το μέσο ενεργοποίησης, οι ενεργοί άνθρακες με ενεργοποίηση από ατμό παρουσίασαν εμφανώς μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες από αυτούς που ενεργοποιήθηκαν με μίξη N_2 / CO_2. Συγκεκριμένα, για τους φλοιούς ρυζιού και τα κελύφη φιστικιού η αύξηση έφτασε στο 100 % ενώ για τα κελύφη φουντουκιού και ελαιοκάρυδου η αύξηση της ειδικής επιφάνειας έφτασε στο 36% και 11,5% αντίστοιχα.

Οι Lua και Guo (2001) παρατήρησαν ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία, υπήρχε μια αύξηση στην ειδική επιφάνεια του προϊόντος. Επίσης, οι χρόνοι κατακράτησης έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στα τελικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Παρήγαγαν ενεργό άνθρακα από καρπό φοίνικα στους 600°C για 2 ώρες στο πρώτο στάδιο και στους 600 - 900°C με CO_2 και χρόνο κατακράτησης 10 – 60 min στο στάδιο ενεργοποίησης. Στους 900°C και με χρόνο κατακράτησης 30 min πραγματοποιήθηκε η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (1366 m^2 / g) ενώ στη χαμηλότερη θερμοκρασία (600°C) πραγματοποιήθηκε η χαμηλότερη ειδική επιφάνεια (356 m^2 / g). Όσο αφορά τους χρόνους κατακράτησης, αυξάνοντας το χρόνο από 15 στα 30 min αυξήθηκε η

ειδική επιφάνεια από 1140 m^2 / g στα 1366 m^2 / g ενώ περαιτέρω αύξηση του χρόνου σε 60 min είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας στα 875 m^2 / g.

Πέρα από την φυσική ενεργοποίηση δύο σταδίων, ένα μέρος της έρευνας έχει επικεντρωθεί στην φυσική ενεργοποίηση ενός σταδίου όπου το στάδιο της εξανθράκωσης και το στάδιο της ενεργοποίησης γίνονται ταυτόχρονα. Πυρόλυση ενός σταδίου πραγματοποιήθηκε σε κελύφη αμύγδαλων και καρυδιών, κουκούτσια βερίκοκων, κερασιών και σταφυλιών από τον Savova *et al.* (2001). Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με απευθείας θέρμανση ρυθμού 15°C / min χρησιμοποιώντας ατμό και χρόνο κατακράτησης 1 ώρα στους 800°C. Καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισαν τα κουκούτσια βερίκοκου με ειδική επιφάνεια 1190 m^2 / g ενώ στη συνέχεια ακολούθησαν τα κελύφη αμύγδαλου με 998 m^2 / g, τα κουκούτσια κερασιών με 875 m^2 / g, τα κελύφη καρυδιών με 743 m^2 / g και τέλος, τα κουκούτσια σταφυλιών με 497 m^2 / g. Ο Shalaby *et al.* (2006) εξέτασε την παραγωγή από κουκούτσια ροδάκινου σε ένα στάδιο πυρόλυσης με χρήση ατμού μέχρι τους 850°C και ποικίλους χρόνους κατακράτησης. Το καλύτερο αποτέλεσμα πραγματοποιήθηκε σε χρόνο κατακράτησης 4 ωρών στους 800°C όπου η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε 1092 m^2 / g.

6.4. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Η χημική ενεργοποίηση είναι μια διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα όπου παρατηρείται η χρήση ενός χημικού μέσου πριν από το στάδιο της ενεργοποίησης. Τα χημικά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες περιλαμβάνουν το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), το θειικό οξύ (H_2SO_4), τον χλωριούχο ψευδάργυρο ($ZnCl_2$), διάφορα υδροξείδια αλκαλίων όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH), υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), κ.α. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο εξανθράκωσης / ενεργοποίησης όπου η θερμοκρασία εξαρτάται από το χημικό μέσο που χρησιμοποιείται.

Ωστόσο, αρχικά, η πρώτη ύλη περνάει το στάδιο του εμποτισμού με το χημικό μέσο το οποίο βρίσκεται σε στερεή ή υγρή μορφή. Το στάδιο του εμποτισμού μπορεί να

διαρκέσει έως και 24 ώρες σύμφωνα με το χημικό μέσο και την πρώτη ύλη που χρησιμοποιούνται, καθώς και το ακόλουθο στάδιο παραγωγής ενεργού άνθρακα.

Εκτός από τη θερμοκρασία και το χρόνο κατακράτησης, η αναλογία του χημικού μέσου προς την αρχική ύλη κατέχει εξίσου σημαντικό ρόλο. Συνήθως, το χημικό μέσο βρίσκεται σε αναλογία από 1 : 1 έως 1 : 4 με την πρώτη ύλη.

Μετά την παραγωγή ενεργού άνθρακα είναι απαραίτητο το στάδιο της έκπλυσης του υλικού με σκοπό την απομάκρυνση υπολειμμάτων του χημικού στο υλικό. Η έκπλυση γίνεται συνήθως, με απιονισμένο νερό ή με ένα ήπιο οξύ.

6.4.1. ΣΧΕΣΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Στην χημική ενεργοποίηση, μια παράμετρος που παίζει καθοριστικό ρόλο στα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος είναι το χημικό μέσο, καθώς επηρεάζει το πορώδες άρα και την ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Συγκεκριμένα, για τις ενώσεις αλκαλίων (π.χ. Na_2CO_3, K_2CO_3) που είναι διαδεδομένες ως χημικό μέσο έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνεται το μικροπορώδες σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά αλκαλίων: Li < Na << K < Rb < Cs (Guo *et al.*, 2000).

Στην έρευνα του Otawa *et al.* (1992), ο ενεργός άνθρακας που παρασκευάστηκε με τη βοήθεια K_2CO_3 εμφάνισε μεγαλύτερο πορώδες από τον αντίστοιχο με Na_2CO_3. Ο Guo *et al.* (2000) παρασκεύασε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού με χημική ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες 650°C, 700°C και 750°C, σε χρόνους 1 και 2 ωρών και με χημικό μέσο Na_2CO_3 και K_2CO_3. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ενεργός άνθρακα με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (1100 m^2 / g) ήταν αυτός που εμποτίστηκε με K_2CO_3 στους 750°C και για 1 ώρα ενώ στη συνέχεια, ακολούθησαν οι ειδικές επιφάνειες 900 m^2 / g (K_2CO_3, 700°C, 2 h), 700 m^2 / g (K_2CO_3, 650 C, 2 h), 600 m^2 / g (Na_2CO_3, 750°C, 1 h), 400 m^2 / g (Na_2CO_3, 700°C, 2 h) και 200 m^2 / g (Na_2CO_3, 650°C, 2 h).

6.4.2. ΣΧΕΣΗ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ – ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Παρατηρείται ότι με τον εμποτισμό δημιουργείται ενεργός άνθρακας με υψηλό πορώδες και ειδική επιφάνεια και χαμηλά ποσοστά τέφρας. Το νερό που προέρχεται από τον εμποτισμό βοηθάει το μέσο ενεργοποίησης να διεισδύσει στο εσωτερικό ή να διασπαρθεί επιτυχώς με τα σωματίδια της πυρόλυσης.

Επίσης, η ανάπτυξη του πορώδους σε ενεργό άνθρακα όπου έχει πραγματοποιηθεί με εμποτισμό είναι μεγαλύτερη από τον ενεργό άνθρακα που προέρχεται με φυσική ανάμιξη του καταλύτη. Σύμφωνα με την μελέτη του Guo *et al.* (2000), οι ενεργοί άνθρακες που δημιουργήθηκαν με φυσική ανάμιξη K_2CO_3, Na_2CO_3 στους 750^oC, για 2 ώρες εμφάνισαν ειδικές επιφάνειες μόλις 46 m^2 / g και 50 m^2 / g αντίστοιχα.

6.4.3. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Παρακάτω δίνονται οι μελέτες άλλων ερευνητών σχετικά με την παραγωγή ενεργού άνθρακα από παραπροϊόντα μέσω χημικής ενεργοποίησης (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα παραγωγής ενεργού άνθρακα με χημική ενεργοποίηση άλλων ερευνητών

Πρώτη ύλη	Καταλύτης	Μέσο ενεργοποίησης	Θερμοκρασία ενεργοποίησης (^oT)	Χρόνος ενεργοποίησης (h)	BET m^2/g	Ερευνητές
Φλοιός ρυζιού	H_3PO_4	N_2	500	1	1741	Liou et al. (2009)
Κελύφη κοκκοφοίνικα	K_2CO_3	N_2	800	1	1800	Hayashi *et al.* (2002)
Βιομάζα ξύλου	H_3PO_4	ατμός	700	1	1360	Budinova *et al.* (2006),
Κώνοι αραβόσιτου	NaOH	N_2	780	1	2318	Tseng *et al.* (2006)
Κορμός ελαιοφοίνικα	H_3PO_4	N_2 / CO_2	500	3 / 1	1900	Hussein *et al.* (2001)

Κελύφη καρυδιού pecan	H_3PO_4	N_2 / αέρας	450	1	1250	Ahmedna *et al.* (2000)
Κουκούτσια ελιάς	KOH	N_2	900	4	3000	Stavropoulos *et al.* (2005)
Κελύφη φουντουκιού	$ZnCl_2$	N_2	750	10	793	Aygun *et al.* (2003)
Τσόφλια φιστικιού	H_3PO_4	N_2	500	3	1177	Girgis *et al.* (2002)
Κουκούτσια ροδάκινου	$ZnCl_2$	CO_2	850	-	3000	Caturla *et al.* (1991)
Κελύφη αμυγδάλου	H_3PO_4	αέρας	450	1	1340	Bansode *et al.* (2003)

Σύμφωνα με τους Guo *et al.* (2000), παράχθηκαν ενεργοί άνθρακες από φλοιό ρυζιού με εμποτισμό K_2CO_3, καθώς επίσης, με φυσική ανάμιξη K_2CO_3, σε αναλογία 3 : 1 (K_2CO_3 : φλοιός ρυζιού), σε θερμοκρασίες 650 – 750^oC και χρόνους 1 και 2 ώρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη ειδική επιφάνεια πραγματοποιήθηκε στο δείγμα με χημικό εμποτισμό στους 750^oC και χρόνο 1 ώρα (1100 m^2 / g), ενώ ακολούθησαν τα δείγματα στους 700^oC και χρόνο 2 ώρες (900 m^2 / g) και στους 650^oC για 2 ώρες (700 m^2 / g). Αντίστοιχα, από τα δείγματα που προήλθαν από τη φυσική ανάμιξη με K_2CO_3, αυτό που εμφάνισε μέγιστη ειδική επιφάνεια (μόλις 46 m^2 / g) βρέθηκε στους 750^oC και για 2 ώρες. Όσον αφορά στον συνολικό όγκο πορώδους, τα δείγματα με την ίδια σειρά εμφάνισαν φθίνουσα σειρά τιμών (0,536 cc / g το δείγμα 750^oC, 1 h, 0,526 cc / g το δείγμα 700^oC, 2 h, 0,393 cc / g το δείγμα 650^oC, 2 h). Το δείγμα που προήλθε από την φυσική ανάμιξη εμφάνισε όγκο πορώδους 0,02 cc / g.

Οι Liou et al. (2009) πραγματοποίησαν ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού και χημικό καταλύτη H_3PO_4 σε διάφορες θερμοκρασίες (400 – 700^oC) και αναλογίες από 1 σε 2. Στους 500^oC, παρατηρήθηκε το δείγμα με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (1741 m^2 / g), όγκο πορώδους 1,315 cc / g και όγκο μικροπορώδους 0,286 cc / g. Στους 700^oC, το δείγμα εμφάνισε ειδική επιφάνεια 1380 m^2 / g, όγκο πορώδους 0,912 cc / g και όγκο μικροπορώδους 0,293 cc / g. Στους 500^oC, με αύξηση της αναλογίας εμποτισμού του H_3PO_4 από 1 σε 2 παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές αναλογίες πραγματοποιείται ενεργοποίηση στο εξωτερικό μέρος του φλοιού ρυζιού, μειώνοντας έτσι, το σχηματισμό του πορώδους. Αντίστοιχα, σε θερμοκρασίες ενεργοποίησης από 400 έως 500°C παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας ενώ σε θερμοκρασίες ενεργοποίησης από 500 έως 700°C παρατηρήθηκε μείωση.

Χημικός εμποτισμός με KOH και NaOH πραγματοποιήθηκε σε φλοιούς ρυζιού και στη συνέχεια ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες από 650°C έως 800°C με αποτέλεσμα την παραγωγή ενεργού άνθρακα με ειδικές επιφάνειες από 1413 m^2 / g έως 3014 m^2 / g (Guo *et al.* 2000). Σύμφωνα με τον Kennedy *et al.* (2004), μετά τον εμποτισμό και την πυρόλυση φλοιών ρυζιού με H_3PO_4, ακολούθησε ενεργοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες (700 – 900°C) όπου και παράχθηκε υλικό με ειδική επιφάνεια περίπου 450 m^2 / g. Σε σύγκριση με τους εμπορικούς ενεργούς άνθρακες, οι ενεργοί άνθρακες από φλοιούς ρυζιού εμποτισμένοι με KOH και H_3PO_4 εμφάνισαν μεγάλη απόδοση υλικού και αποτελεσματική απομάκρυνση ουσιών (Rahman *et al.* 2005).

Ο Ahmedna *et al.* (2000a) χρησιμοποίησε κελύφη καρυδιού pecan για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με χημική ενεργοποίηση. Η διαδικασία που ακολούθησε περιλάμβανε το στάδιο του εμποτισμού της πρώτης ύλης με 25 % και 50 % φωσφορικού οξέος (H_3PO_4), την εξανθράκωση με N_2 στους 175°C για μισή ώρα και στη συνέχεια την ενεργοποίηση με αέρα ή μίγμα αέρα / N_2 σε θερμοκρασία 450°C και χρόνο κατακράτησης 1 ώρα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ειδική επιφάνεια κυμαινόταν μεταξύ 900 m^2 / g και 1250 m^2 / g. Στις υψηλές συγκεντρώσεις H_3PO_4 (50 %) η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε από 900 m^2 / g σε 1150 m^2 / g. Με τη χρήση ρεύματος αέρα / N_2 ή N_2, η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε σε 1250 m^2 / g ενώ με χρήση ρεύματος αέρα η μέγιστη ειδική επιφάνεια ήταν 1150 m^2 / g. Επίσης, μετά από σύγκριση της ειδικής επιφάνειας με αυτή των ενεργών ανθράκων που προέρχονταν από την ίδια πρώτη ύλη με φυσική ενεργοποίηση παρατήρησε ότι ο ενεργός άνθρακας από χημική ενεργοποίηση εμφάνισε μεγαλύτερη πυκνότητα και ειδική επιφάνεια σχεδόν στο διπλάσιο από εκείνον που προήλθε από φυσική ενεργοποίηση. Αυτά τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία (450°C) σε σχέση με τις θερμοκρασίες της φυσικής ενεργοποίησης (700 – 800°C).

Ο Aygun *et al.* (2003) χρησιμοποίησε κελύφη αμύγδαλου, καρυδιών, φουντουκιού και κουκούτσια βερίκοκου για την παραγωγή ενεργού άνθρακα σε ένα στάδιο χημικής ενεργοποίησης, με εμποτισμό $ZnCl_2$ 30 % κ.β. για 24 ώρες. Οι ειδικές επιφάνειες ήταν ίσες με 736, 783, 793 και 774 m^2 / g για τα κουκούτσια βερίκοκου, τα κελύφη αμύγδαλου, φουντουκιού και καρυδιού αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για τα κουκούτσια βερίκοκου παρουσιάστηκε σε θερμοκρασία ενεργοποίησης 800°C και χρόνο κατακράτησης 18 ώρες. Για τις υπόλοιπες πρώτες ύλες οι βέλτιστες συνθήκες παρουσιάστηκαν στους 750°C και για 10 ώρες.

Σύμφωνα με τους Hayashi *et al.* (2002), πραγματοποιήθηκε χημική ενεργοποίηση σε κελύφη αμύγδαλου, κοκοφοίνικα, ελαιοφοίνικα, φιστικιών και καρυδιού με εμποτισμό K_2CO_3, σε θερμοκρασίες από 500 – 900°C με τη βοήθεια N_2. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 800°C, όλοι οι ενεργοί άνθρακες εμφάνισαν απότομη αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, στους 800°C οι ενεργοί άνθρακες από κελύφη κοκοφοίνικα και φιστικιών παρουσίασαν ειδικές επιφάνειες περίπου 1800 m^2 / g, ενώ οι υπόλοιποι ενεργοί άνθρακες παρουσίασαν ειδικές επιφάνειες περίπου 1200 m^2 / g. Επίσης, ο ενεργός άνθρακας που προήλθε από τα κελύφη φιστικιών εμφάνισε απότομη αύξηση του όγκου του μικροπορώδους με αύξηση της θερμοκρασίας στους 800°C, ενώ ο ενεργός άνθρακας που προήλθε από τα κελύφη ελαιοφοίνικα εμφάνισε βαθμιαία αύξηση του όγκου του μικροπορώδους με ίδια αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συγκεκριμένη θερμοκρασία οι όγκοι του μικροπορώδους των ανθράκων από κελύφη φιστικιών και ελαιοφοίνικα βρέθηκαν περίπου 0,75 και 0,5 mL / g αντίστοιχα. Ωστόσο, η αύξηση του μεσοπορώδους του άνθρακα από κελύφη φιστικιών παρουσιάστηκε μεγαλύτερη από αυτή του άνθρακα από κελύφη ελαιοφοίνικα στους 800°C. Μετά τους 800°C παρατηρήθηκε μείωση του μικροπορώδους και αύξηση του μεσοπορώδους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δομή του μικροπορώδους καταρρέει μετά από υπερβολική ενεργοποίηση, αυξάνοντας έτσι, το ποσοστό του μεσοπορώδους και μειώνοντας τελικά, την ειδική επιφάνεια.

Οι Stavropoulos and Zabaniotou (2005) εμπότισαν εξανθράκωμα από κουκούτσια ελιάς με KOH σε αναλογία 4 : 1 (KOH : υλικό) και σύγκριναν τις ιδιότητες των παραγόμενων ενεργών ανθράκων σε θερμοκρασίες από 800°C έως 900°C και χρόνους κατακράτησης 1, 2, 3 και 4 ώρες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, επιτεύχθηκαν πολύ

υψηλές ειδικές επιφάνειες (έως και 3000 m^2 / g). Γενικά, η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε είτε με αύξηση της θερμοκρασίας είτε με αύξηση του χρόνου κατακράτησης.

Στην μελέτη που έκαναν οι Adinata *et al.* (2007), πραγματοποιήθηκε εμποτισμός φοίνικα με K_2CO_3 σε αναλογίες από 0,5 έως 2 και στη συνέχεια χημική ενεργοποίηση του μίγματος σε θερμοκρασίες από 600 – 1000°C για 2 ώρες με τη βοήθεια ρεύματος αζώτου. Σε θερμοκρασίες από 600 έως 800°C παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας ενώ αντίθετα, ελαφρά μείωση παρατηρήθηκε μετά τους 800°C. Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (1170 m^2 / g) εμφανίστηκε στο δείγμα με αναλογία εμποτισμού 1 σε θερμοκρασία στους 800°C, ενώ στους 700°C εμφανίστηκε αντίστοιχα ειδική επιφάνεια 425 m^2 / g. Επίσης, με αύξηση της αναλογίας εμποτισμού από 0,5 σε 1 αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια, ενώ για αναλογίες μεγαλύτερες από 1, η ειδική επιφάνεια μειώθηκε. Στους 800°C, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας βρέθηκαν 248, 476, 1170, 540, 332 m^2 / g για αναλογίες 0,5 0,75, 1, 1,5 και 2 αντίστοιχα. Όσο αφορά τον όγκο μικροπορώδους, ο ενεργός άνθρακας με αναλογία εμποτισμού 1 εμφάνισε όγκους μικροπορώδους 0,23, 0,50, 0,57, 0,48 και 0,15 cm^3 / g σε θερμοκρασίες 600, 700, 800, 900 και 1000°C αντίστοιχα. Σε σχέση με την αναλογία εμποτισμού, οι αναλογίες 0,5 0,75, 1, 1,5 και 2 εμφάνισαν όγκους μικροπορώδους 0,13, 0,28, 0,57, 0,43, και 0,21 cm^3 / g αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η στερεά απόδοση του ενεργού άνθρακα εμποτισμένο με K_2CO_3 μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποίησης. Ο ενεργός άνθρακας με αναλογία 1 εμφάνισε στερεά απόδοση 26,34 % στους 600°C, ενώ μέχρι του 900°C μειώθηκε σταδιακά, όπου έφτασε 16,79 %. Η μείωση της στερεάς απόδοσης με αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στην πραγματοποίηση πτητικών προϊόντων ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης αφυδάτωσης και του περιορισμού της αντίδρασης. Επίσης, με αύξηση της αναλογίας εμποτισμού εμφανίστηκε μείωση της στερεάς απόδοσης και αύξηση του “burn - off” των κελυφών φοίνικα (Gomez – Serrano *et al.*, 2005). Στους 800°C, ο ενεργός άνθρακας με αναλογία 0,5 εμφάνισε στερεά απόδοση 27,84 % ενώ αντίστοιχα, ο ενεργός άνθρακας με αναλογία 2 εμφάνισε 11,85 %.

Ο Bansode *et al.* (2003) ακολούθησε το στάδιο του εμποτισμού με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) 50 % κ.β. σε κελύφη καρυδιού pecan και αμυγδάλου και στη συνέχεια, υπέβαλλε τα δείγματα σε θέρμανση στους 170°C για 1 ώρα με τη βοήθεια N_2 και σε

ενεργοποίηση με αέρα στους 450°C για 1 ώρα. Οι ειδικές επιφάνειες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα υπολογιστήκαν 1340 m^2 / g για τα κελύφη αμυγδάλου και 902 m^2 / g για τα κελύφη καρυδιού pecan. Σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα που προήλθαν ύστερα από φυσική ενεργοποίηση, η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε στα ίδια επίπεδα και στις δύο διαδικασίες αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στην χημική ενεργοποίηση (450°C σε σύγκριση με τους 900°C της φυσικής ενεργοποίησης).

Στην μελέτη των Budinova *et al.* (2006), παράχθηκαν διάφοροι ενεργοί άνθρακες από βιομάζα ξύλου με τα παρακάτω χαρακτηριστικά. Σε ένα δείγμα πραγματοποιήθηκε εμποτισμός 50 % H_3PO_4 σε αναλογία 1,5 (καταλύτη : πρώτη ύλη) και στη συνέχεια, ενεργοποίηση στους 600° C για 1 ώρα μέσω αζώτου. Σε άλλο δείγμα πραγματοποιήθηκε εμποτισμός 50 % H_3PO_4 σε αναλογία 1,5 και στη συνέχεια, ενεργοποίηση στους 700° C για 2 ώρες μέσω ρεύματος ατμού. Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση των παραγόμενων ενεργών ανθράκων, το δείγμα με ενεργοποίηση στους 700°C εμφάνισε μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα (92,43 %) από το άλλο δείγμα (86,33 %). Επίσης, το δείγμα με ενεργοποίηση στους 700° C μέσω ατμού εμφάνισε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (1360 m^2 / g) σε σχέση με το δείγμα όπου πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση στους 600°C μέσω N_2 (761 m^2 / g). Αντίστοιχα, το πρώτο δείγμα εμφάνισε μεγαλύτερο συνολικό όγκο πορώδους (1,026 cm^3 / g) από το δεύτερο (0,618 cm^3 / g).

Ο Cao *et al.* (2006) εξέτασε την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου κατακράτησης για παρασκευή ενεργού άνθρακα από τα φύλλα αραβόσιτου. Οι συνθήκες εξανθράκωσης έγιναν με άζωτο στους 450°C για 4 ώρες ενώ στη συνέχεια, τα δείγματα αναμίχτηκαν με ξηρό KOH, με κορεσμένο διάλυμα KOH και με διάλυμα KOH με την προσθήκη σάπωνα. Οι θερμοκρασίες κυμαίνονταν μεταξύ 500 – 900°C και οι χρόνοι ενεργοποίησης μεταξύ 0,5 – 2,5 ώρες. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η μορφή του προστιθέμενου KOH δεν έπαιξε ιδιαίτερο ρόλο στην τελική ειδική επιφάνεια που βρίσκονταν στα 2700 m^2 / g. Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες αυξήθηκαν στους 850°C, γι αυτό κρίθηκε η βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η ειδική επιφάνεια άρχισε να μειώνεται διότι παρατηρήθηκε καταστροφή του μικροπορώδους. Παρομοίως, με αύξηση του χρόνου κατακράτησης από μισή στη 1 ώρα, αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια από 2435 m^2 / g σε

2714 m^2 / g αλλά με περαιτέρω αύξηση του χρόνου κατακράτησης στις 2,5 ώρες, η ειδική επιφάνεια μειώθηκε.

Σύμφωνα με τον Caturla *et al.* (1991), εμποτισμένα δείγματα κουκουτσιού ροδάκινου με $ZnCl_2$ σε αναλογίες 0,4 : 1 – 2,5 : 1 ($ZnCl_2$: υλικό) κρατήθηκαν σε θερμοκρασία στους 85^oC από 7 έως 24 ώρες σε συνθήκες εξάτμισης, μερικής εξάτμισης και χωρίς εξάτμιση. Στη συνέχεια, αφού τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 500 – 800^oC με τη βοήθεια αζώτου, δημιουργήθηκαν ενεργοί άνθρακες με ειδικές επιφάνειες έως 3000 m^2 / g. Με αύξηση της αναλογίας $ZnCl_2$: υλικό από 0,2 : 1 έως 1 : 1 αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια από 1000 m^2 / g σε 2000 m^2 / g. Περαιτέρω αύξηση της αναλογίας είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Η προσθήκη $ZnCl_2$ εμποδίζει τον σχηματισμό πίσσας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του υλικού με αποτέλεσμα την αυξημένη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με τον μη εμποτισμένο ενεργό άνθρακα. Όσο αυξάνεται η αναλογία τόσο διευρύνεται το μικροπορώδες και η ειδική επιφάνεια. Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας 1 : 1 η εκτεταμένη διεύρυνση του μικροπορώδους οδηγεί στη μείωση της ειδικής επιφάνειας λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερων πόρων.

Ο Girgis *et al.* (2002) ακολούθησε τη διαδικασία του εμποτισμού σε τσόφλια φιστικιού με H_3PO_4 85% σε διάφορες αναλογίες από 0,5 : 1 έως 1,6 : 1 για 3 ώρες στους 500^oC. Με αύξηση του χημικού καταλύτη παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας του παραγόμενου ενεργού άνθρακα. Η επίδραση της αναλογίας καταλύτη / πρώτη ύλης σε σχέση με την ειδική επιφάνεια ήταν σημαντικότερη σε μεγάλες τιμές καθώς παρουσιάστηκε ειδική επιφάνεια 1177 m^2 / g σε αναλογία 1 : 1 σε σύγκριση με την αναλογία 0,5 : 1 (240 m^2 / g). Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του καταλύτη οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας λόγω της διεύρυνσης του μικροπορώδους. Επίσης, η αρχική συγκέντρωση του χημικού καταλύτη επηρέασε τις τελικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα. Ο εμποτισμός της ίδιας πρώτης ύλης με H_3PO_4 41% εμφάνισε ειδικές επιφάνειες μέχρι και 460 m^2 / g ακόμα και για παρατεταμένους χρόνους θέρμανσης (6 ώρες).

Κορμός ελαιοφοίνικα χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με τη διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης με H_3PO_4 στους 500^oC για 3 ώρες μέσω N2 και στη συνέχεια, με CO_2 για 1 ώρα, σύμφωνα με την μελέτη του Hussein *et al.*

(2001). Σε συγκέντρωση 0,9 M H_3PO_4 παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (1900 m^2 / g). Το ίδιο δείγμα εμφάνισε μεγάλο ποσοστό μικροπορώδους το οποίο προσέγγισε το 90 % της συνολικής ειδικής επιφάνειας. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξέως είχαν ως αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση της ειδικής επιφάνειας και το ποσοστό του μικροπορώδους.

Σύμφωνα με την έρευνα του Tseng *et al.* (2006), έξι διαφορετικοί ενεργοί άνθρακες παράχθηκαν με χημική ενεργοποίηση κώνων αραβόσιτου με NaOH σε διάφορες αναλογίες εμποτισμού (0,5 – 6). Η ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε στους 780°C για 1 ώρα με εισαγωγή αέριου αζώτου. Για αναλογίες εμποτισμού μεταξύ 0 - 1, παρατηρείται πολύ χαμηλή αύξηση της ειδικής επιφάνειας με τιμές χαμηλότερες από 500 m^2 / g, ενώ για αναλογίες εμποτισμού μεταξύ 1 – 3, παρατηρείται απότομη αύξηση της ειδικής επιφάνειας (έως και 2318 m^2 / g).

7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

7.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

Οι εφαρμογές στην υγρή φάση περιλαμβάνουν το 82 % των συνολικών εφαρμογών του ενεργού άνθρακα. Αυτές περιλαμβάνουν: πόσιμα νερά (31 %), αστικά και βιομηχανικά λύματα (22 %), αποχρωματισμό γλυκαντικών (11 %), υπόγεια ύδατα (9 %), οικιακές χρήσεις (6 %), τρόφιμα και αφεψήματα (5 %), εξόρυξη (4 %), φαρμακευτικά προϊόντα (3 %), λοιπές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των χημικών διεργασιών (9 %).

Σχεδόν το 60 % κ.β. του παραγόμενου ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α για εφαρμογές στην υγρή φάση, είναι σε μορφή σκόνης (Marsh *et al.*, 2006). Οι ενεργοί άνθρακες που προορίζονται για εφαρμογές στην υγρή φάση διαφέρουν από αυτούς που προορίζονται στην αέρια φάση σε σχέση με το μέγεθος ων πόρων. Οι άνθρακες στην υγρή φάση παρουσιάζουν μεγαλύτερο όγκο πορώδους σε επίπεδο μακροπορώδους, ώστε τα υγρά να διαχέονται γρηγορότερα στο μεσοπορώδες και στο

μικροπορώδες. Επίσης, το μεγάλο πορώδες διευκολύνει αποτελεσματικότερες προσροφήσεις μακρομορίων.

Για εφαρμογές στην υγρή φάση, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να έχει την μορφή σκόνης, κόκκων ή συγκεκριμένου τύπου. Ο μέσος όρος του μεγέθους είναι 15 – 25 μm για τον άνθρακα σε μορφή σκόνης και 0,3 – 3,0 mm για τον κοκκώδη και συγκεκριμένο τύπου άνθρακα. Η βασική παράμετρος επιλογής του είδους του ενεργού άνθρακα είναι ο βαθμός καθαρισμού που θέλουμε να επιτύχουμε στις εφαρμογές προσρόφησης. Μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών απομάκρυνσης ακαθαρσιών παρατηρείται με τον ενεργό άνθρακα σε σκόνη.

Οι εφαρμογές του ενεργού άνθρακα στην υγρή φάση χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Απομάκρυνση οσμών, χρώματος και γεύσης από ένα διάλυμα
- Επανάκτηση διαλυμένης ουσίας από διάλυμα

7.1.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΑΤΩΝ

Η χρήση των ενεργών ανθράκων στην επεξεργασία υδάτων σχετίζεται με την απομάκρυνση οργανικών ρυπογόνων ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις διαχωρίζονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες: φυσικό οργανικό φορτίο, συνθετικές οργανικές ενώσεις και παραπροϊόντα χημικής επεξεργασία υδάτων. Το φυσικό οργανικό φορτίο παράγεται από υπολείμματα του μεταβολισμού έμβιων όντων. Αυτές οι ενώσεις προκαλούν δυσάρεστες γεύσεις και οσμές, και ίσως, συνιστούν πηγή μολύνσεων. Μεταξύ των συνθετικών οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα ύδατα, μπορεί να είναι το πετρέλαιο, το βενζόλιο, το τολουόλιο, οι φαινόλες και οι χλωροφαινόλες, τα τριχλωρομεθάνια και τερτραχλωρίδια άνθρακα, απορρυπαντικά, φυτοφάρμακα, βαφές, κ.λ.π. Τέλος, τα τριαλογομεθάνια ($CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$) είναι η πιο σημαντική ομάδα ενώσεων που μπορεί να βρεθεί στα ύδατα ως προϊόν χημικής επεξεργασίας μετά την απολύμμανση με χλώριο. Η ισχυρή προσρόφηση αυτών των ουσιών στον ενεργό άνθρακα είναι ο λόγος της αυξανόμενης χρήσης του άνθρακα στις βιομηχανίες επεξεργασίας πόσιμου νερού.

7.1.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΑΦΕΨΗΜΑΤΩΝ

Οι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία τροφίμων με σκοπό την απομάκρυνση χρώματος και οσμών από τα προϊόντα. Χρήση του άνθρακα πραγματοποιείται στην διαδικασία παραγωγής φυσικών χυμών, μελιού, ζάχαρης, γλυκαντικών, φυτικών λιπών και ελαίων, αλκοολούχων ποτών, αναψυκτικών, κ.α. Ωστόσο, η χρήση του ενεργού άνθρακα σε αυτές τις εφαρμογές είτε μειώνεται είτε αυξάνεται με αργό ρυθμό λόγω της ανάπτυξης άλλων προηγμένων μεθόδων ή της χρήσης άλλων φθηνότερων προσροφητών όπως είναι ο μπετονίτης.

7.1.3. ΛΟΙΠΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Με την απομάκρυνση ακαθαρσιών στις χημικές διαδικασίες, ο ενεργός άνθρακας συμβάλει σημαντικά στην διατήρηση της υψηλής ποιότητας του προϊόντος. Επίσης, έχει την ικανότητα προσρόφησης διάφορων τοξικών ουσιών. Στην φαρμακοβιομηχανία για παράδειγμα, πραγματοποιείται απομάκρυνση και ανάκτηση βιταμινών και στεροειδών με χρήση ενεργού άνθρακα. Επίσης, πραγματοποιείται απομάκρυνση οργανικών προσμίξεων από διαλύματα με σκοπό την παραγωγή αλουμίνας, ανθρακικού νατρίου, υδροξείδιο του καλίου, αμινών, οργανικών οξέων, φωσφορικού οξέος, ουρίας, γλυκολών, χρωστικών ουσιών, κ.α.

Μια άλλη συνηθισμένη εφαρμογή είναι η παραγωγή φίλτρων από ενεργό άνθρακα για τον καθαρισμό του νερού στα νοικοκυριά. Τέλος, χρήση του ενεργού άνθρακα γίνεται στην ιατρική με σκοπό την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από το αίμα των ασθενών ή από το στομάχι μετά από κατάποση.

7.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Οι εφαρμογές του ενεργού άνθρακα στην αέρια φάση περιλαμβάνουν των διαχωρισμό αερίων, την αποθήκευση αερίου και την κατάλυση. Παρόλο που μόνο το 20 % του ενεργού άνθρακα χρησιμοποιείται για εφαρμογές στην αέρια φάση, τα

υλικά αυτά είναι πιο ακριβά από τα αντίστοιχα για εφαρμογές στην υγρή φάση. Οι ενεργοί άνθρακες που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες εφαρμογές είναι είτε κοκκώδεις είτε συγκεκριμένου τύπου. Οι εφαρμογές στην αέρια φάση περιλαμβάνουν τον καθαρισμό του αέρα (42 %), τον έλεγχο εκπομπών αερίων (21 %), την ανάκτηση ατμών διαλύτη (14 %), την κατασκευή φίλτρων τσιγάρων (2 %), λοιπές εφαρμογές (21 %).

Οι διαδικασίες διαχωρισμού περιλαμβάνουν την κύρια εφαρμογή του ενεργού άνθρακα στην αέρια φάση. Συνήθως, εκμεταλλεύονται το γεγονός ότι τα αέρια και οι ατμοί συμπεριφέρονται διαφορετικά όσον αφορά στην προσρόφησή τους στους ενεργούς άνθρακες, λόγω του διαφορετικού μοριακού βάρους και του μεγέθους τους. Για παράδειγμα, οργανικά μόρια με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 40 απομακρύνονται αμέσως από τον αέρα παρουσία ενεργού άνθρακα.

7.2.1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ

Ενεργοί άνθρακες διαφορετικών τύπων (κοκκώδεις, εξωθούμενοι, σε μορφής ίνας ή υφάσματος) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καθαρών αερίων στην χημική βιομηχανία, για να μειώσουν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αέριους ρύπους, στην προστασία από αέρια δηλητήρια, στον κλιματισμό, κ.α.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για την απομάκρυνση υδρόθειου από τον αέρα, τον έλεγχο των οσμών του υδρόθειου σε εγκαταστάσεις επεξεργασία λυμάτων, την στιγμιαία απομάκρυνση διοξειδίου του θείου και υποξειδίου του αζώτου από τα καυσαέρια, την ανάκτηση ατμών βενζίνης σε ειδικές εγκαταστάσεις, την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), την ανάκτηση χλωροφθορανθράκων από επικινδύνους αφρούς, την απομάκρυνση ατμών υδραργύρου από τον αέρα και από ρεύματα υδρογόνου και άλλων αερίων, κ.α.

7.2.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

Τα μοριακά κόσκινα από άνθρακα (Carbon Molecular Sieves – CMS) είναι σχεδιασμένα για τον διαχωρισμό αέριων μιγμάτων. Τα CMS χρησιμοποιούνται ευρέως για τον διαχωρισμό του αέρα σε άζωτο και οξυγόνο. Τα CMS παράγονται μέσω διάφορων μεθόδων από έναν μεγάλο αριθμό πρώτων υλών που περιέχουν άνθρακα. Ωστόσο, τα CMS που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του αέρα σε βιομηχανική κλίμακα προέρχονται από τους ενεργούς άνθρακες, στους οποίους έχει πραγματοποιηθεί μία επιπλέον διαδικασία που σκοπό έχει τη μείωση της διαμέτρου των πόρων. Επίσης, η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για τον διαχωρισμό μίγματος μεθανίου – διοξειδίου του άνθρακα.

7.2.3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η έλλειψη των αποθεμάτων πετρελαίου σε μερικές δεκαετίας καθώς και η αυξανόμενη προσπάθεια προστασίας του περιβάλλοντος, έχει στρέψει τους ερευνητές στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Το φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο επειδή αφθονεί στην φύση και επιδρά λιγότερο στο περιβάλλον λόγω των καθαρών χαρακτηριστικών καύσης.

Το φυσικό αέριο μπορεί να αποθηκευτεί εάν προσροφηθεί σε κάποιο κατάλληλο υλικό, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, σε σχετικά χαμηλή πίεση (3,5 – 4,0 MPa). Η πυκνότητα του φυσικού αερίου είναι πολύ μεγαλύτερη στην προσροφημένη φάση από ότι στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χώρος αποθήκευσης όταν βρίσκεται στο στερεό. Με κατάλληλη επιλογή προσροφητή, είναι πιθανό να μεταφερθεί ίδια ποσότητα (ανά μονάδα όγκου αποθήκευσης) φυσικού αερίου προσροφημένο σε σχετικά χαμηλή πίεση (3,5 MPa), με την ποσότητα που θα μεταφερόταν αν συμπιέζαμε το φυσικό αέριο σε υψηλότερες πιέσεις (20 MPa). Ως αποτέλεσμα, μειώνεται ο κίνδυνος μεταφοράς σε υψηλή πίεση, κάνοντας πιο ανταγωνιστική τη χρήση του φυσικού αερίου.

8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

Με τον όρο προσρόφηση εννοείται η ικανότητα ορισμένων στερεών να συγκεντρώνουν στην επιφάνειά τους μόρια οργανικών κυρίως ενώσεων, που τα απομακρύνουν από την υγρή ή αέρια φάση όπου βρίσκονται διαλυμένα ή γενικά διεσπαρμένα. Είναι δηλαδή, ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας από υγρή ή αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού (Λέκκας, 2005).

Η προσρόφηση είναι φαινόμενο εκλεκτικό, που σημαίνει πως οι στερεές επιφάνειες δείχνουν προτίμηση στην προσρόφηση κάποιων ουσιών (μοριακής, ατομικής ή ιοντική φύσης) σε σχέση με κάποιες άλλες.

Η προσρόφηση των συστατικών στο προσροφητικό μέσο πραγματοποιείται διά μέσου των δυνάμεων που ελκύουν το προσροφούμενο συστατικό από το διάλυμα στην στερεή επιφάνεια του προσροφητικού. Εναλλακτικά, αν το θεωρήσει κανείς από θερμοδυναμική άποψη, το προσροφούμενο συστατικό έχει μικρότερη ελεύθερη ενέργεια στην επιφάνεια του προσροφητικού από ότι στο διάλυμα. Οι δυνάμεις (ή ο μηχανισμός), με τις οποίες το προσροφούμενο συστατικό έλκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού, μπορεί να είναι φυσικές ή χημικές. Γι αυτό τον λόγο, διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση (physical adsorption) και σε χημική προσρόφηση (chemical adsorption).

Στη φυσική προσρόφηση, τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, αναπτύσσοντας ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης τύπου Van der Waals. Αντίθετα, στη χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση, παρατηρούνται ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δηλαδή δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του στερεού δημιουργώντας χημικούς δεσμούς (χημική αντίδραση), με συνεισφορά ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ενώ η χημική προσρόφηση

παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης.

Το φαινόμενο της προσρόφησης (χημικής ή φυσικής), συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία) που ονομάζεται θερμότητα προσρόφησης. Στην φυσική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή (< 10 Kcal / mol) και σχεδόν ίση με την θερμότητα υγροποίησης της προσροφούμενης ουσίας. Ως αποτέλεσμα, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με τον σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού (πολυστοιβαδική ρόφηση).

Αντίθετα, κατά την χημική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης κυμαίνεται από 10 έως 100 Kcal / mol, μπορεί να είναι δηλαδή αρκετά μεγαλύτερη από την θερμότητα που εκλύεται κατά την φυσική προσρόφηση. Η χημική προσρόφηση είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική, κάτι που σημαίνει πως μια ουσία της ρευστής φάσης (αέριας ή υγρής) μπορεί να προσροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Αυτός ο εκλεκτικός χαρακτήρας είναι που καθιστά την χημική προσρόφηση ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο, με μία πληθώρα εφαρμογών στις τεχνικές διαχωρισμού, ανάλυσης και στην ετερογενή κατάλυση.

Επιπλέον, η φυσική προσρόφηση χρησιμοποιείται συνήθως, για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας ενός στερεού προσροφητή, ενώ η χημική προσρόφηση χρησιμοποιείται για την μέτρηση μόνο της χημικής επιφανείας, της επιφάνειας δηλαδή στην οποία το είδος που εξετάζεται έχει την προτίμηση να προσροφάται χημικά (Γεντεκάκης, 1999).

8.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Αν και οι θερμοδυναμικοί νόμοι δείχνουν την κατάσταση ισορροπίας μεταξύ του προσροφήματος και του προσροφητή, η απομάκρυνση των ενώσεων προσδιορίζεται συνήθως, από την ταχύτητα προσρόφησης κατά τη διάρκεια της επαφής με τον

προσροφητή. Η διαδικασία της προσρόφησης σε πορώδη προσροφητή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή.
- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων διά μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή.
- Διάχυση των μορίων από την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή στο εσωτερικό, διά μέσου των πόρων.
- Φυσική ή χημική σύνδεση (προσρόφηση) των μορίων του προσροφήματος στην εσωτερική επιφάνεια του προσροφητή.

Το πρώτο και το τέταρτο στάδιο είναι πολύ γρήγορα. Το δεύτερο και το τρίτο είναι περιοριστικό στάδιο. Το μέγεθος του στρώματος του υγρού, που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια, εξαρτάται από το καθεστώς ροής. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του άνθρακα, το μέγεθος των πόρων του άνθρακα, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται.

8.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή, μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην του προσροφητή.

Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_e) και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα (Ce), ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (Λέκκας, 2005).

Η φόρτιση qe δίνεται από τον τύπο:

$$q_e = \frac{Co - Ce}{Cc}$$

όπου Co: η αρχική ποσότητα της φαινόλης (mg / L)

Ce: η συγκέντρωση ισορροπίας της φαινόλης στην υδατική φάση (mg / L)

Cc: η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα (g / L)

Συνοπτικά, μια ισόθερμη προσρόφησης δείχνει τη δυνατότητα απομάκρυνσης μιας ένωσης με προσρόφηση, τη χωρητικότητα προσροφητικού σε κατάσταση ισορροπίας παρέχοντας τη βάση για προκαταρκτική αξιολόγηση της χρήσης του άνθρακα και τις αλλαγές στην προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τη συγκέντρωση των ρυπαντών, οι οποίες προδικάζουν το αποτέλεσμα της προσροφητικής διεργασίας σε περίπτωση που αλλάξουν οι συγκεντρώσεις τους (Μήτρακας, 2001).

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μαθηματικές σχέσεις συσχετισμού των μεγεθών q_e και Ce είναι οι ισόθερμες Freundlich και Langmuir.

8.2.1. ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH

Η εξίσωση Freundlich αν και είναι εμπειρική είναι πολύ χρήσιμη γιατί περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τη διεργασία της προσρόφησης. Η συγκεκριμένη ισόθερμη εφαρμόζεται σε αρκετά ετερογενείς επιφάνειες (Özkaya *et al.*, 2006). Περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$q_e = K \cdot Ce^{1/n}$$

όπου q_e: προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg / g).

Ce: η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (mg / L).

K: παράμετρος που σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης μιας ουσίας (χωρητικότητα σε mg / g σε συγκέντρωση 1 mg / L).

1 / n: η αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης. Παρέχει πληροφορίες για την ευκολία ή δυσκολία απομάκρυνσης ενός συστατικού από το διάλυμα. Όταν 1 / n είναι μικρό (1 / n < 1), το q_e είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης Ce. Η ισόθερμη καμπύλη (q_e, Ce) γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. Όταν 1 / n είναι μεγάλο (1 / n > 1), ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το q_e εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του Ce.

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης $q_e=K\cdot Ce^{1/n}$, η οποία δίνει :

$$\log(q_e)=\log(K) + (1 / n) \cdot \log(Ce)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικής περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών (Διαμαντόπουλος, 2004).

8.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

Η ισόθερμη Langmuir είναι μια από τις πιο κοινές ισόθερμες που χρησιμοποιούν δύο παραμέτρους. Βασίζεται στην ιδανική υπόθεση ότι όλη η επιφάνεια προσρόφησης είναι ομοιογενής (Özkaya *et al.*, 2006). Η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot Ce}{1+(b \cdot Ce)}$$

όπου q_e: προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg / g).

Ce: η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (mg / L).

Q: παράμετρος που αναπαριστά τη μέγιστη τιμή του q_e, όταν αυξάνεται το Ce. Αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (mg / g).

b: παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης.

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir, παράγεται με μετασχηματισμό της σχέσης $q_e = \frac{Q \cdot b \cdot Ce}{1+(b \cdot Ce)}$, η οποία δίνει :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{Q} \cdot Ce + \frac{1}{b \cdot Q}$$

Το μοντέλο Langmuir βασίζεται στις εξής υποθέσεις:

- Η μέγιστη προσρόφηση αντιστοιχεί σε ένα κορεσμένο στρώμα μορίων της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή.
- Η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή.
- Δεν υπάρχει μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της διεπιφάνειας.

8.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΑΤΑ

Λόγω της υψηλής προσροφητικής ικανότητας, οι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση μεγάλου εύρους ρύπων στα λύματα, όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα, φαινόλες, βαφές και άλλες πολικές και μη πολικές ουσίες (Wu *et al*., 2006, Villacañas *et al*., 2006, Mohamed *et al*., 2006, Kalderis *et al*., 2008).

Στην παρούσα διατριβή, εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα των παραγόμενων ενεργών ανθράκων χρησιμοποιώντας φαινόλη και χουμικό οξύ.

8.3.1. ΦΑΙΝΟΛΗ

Οι φαινόλες είναι αρωματικές ενώσεις στις οποίες η ύδροξυ-ομάδα είναι απευθείας ενωμένη με τον αρωματικό δακτύλιο. Το απλούστερο μέλος είναι το υδροξυβενζόλιο ή φαινόλη με χημικό τύπο C_6H_5OH. Στον οργανισμό μας η φαινόλη σχηματίζεται

κατά την αποδόμηση της τυροσίνης και την οξείδωση του βενζολίου, ενώ αποβάλλεται με τα ούρα σε μορφή νατριούχου άλατος του όξινου θειικού εστέρα της. Είναι τοξική ένωση και προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες, κυάνωση, σπασμούς, κ.α.

Οι φαινόλες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παρασκευή φαρμάκων, όπως είναι το σαλικυλικό και το ακετυλοσιλυκό οξύ, πολυμερών, χρωμάτων παρασιτοκτόνων, εκρηκτικών, προσθέτων βενζίνης, κ.α. Συνεπώς, βρίσκονται κατά κύριο λόγο στα βιομηχανικά απόβλητα, υπάρχουν όμως και στα αστικά λύματα. Δυνητικά, λόγω ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, ενδέχεται να ανιχνευτούν και το πόσιμο νερό.

Τέτοιες αρωματικές ύδροξυ-ενώσεις θεωρούνται από τους βασικότερους ρύπους διότι μικρές συγκεντρώσεις θεωρούνται βλαβερές για τους οργανισμούς ενώ εάν ξεπεράσουν τα επιτρεπόμενα όρια θεωρούνται τοξικές καθώς μπορεί να προκαλέσουν καρκινογενέσεις.

Επίσης, η χλωρίωση του νερού που περιέχει φαινόλες οδηγεί στον σχηματισμό χλωροφαινολών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δύσοσμες και με δυσάρεστη γεύση. Όταν οι χλωροφαινόλες υπερβούν τα 0,1 μg / L στο πόσιμο νερό αναπτύσσουν τερατογόνο και καρκινογόνο δράση και γενικά τοξικότερες ενώσεις από την φαινόλη. Στην Ελλάδα, το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης φαινολών στο πόσιμο νερό είναι 1 μg / L (Μήτρακας, 2001).

Ως αποτέλεσμα, είναι απαραίτητο οι φαινόλες να απομακρύνονται από τα βιομηχανικά απόβλητα και από τα αστικά λύματα πριν αυτά διοχετευτούν στον υδροφόρο ορίζοντα. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι απομάκρυνσης των φαινολών. Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα θεωρείται η καλύτερη και η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος, επειδή ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφάει μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως είναι η φαινόλη. Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν αερόβια και αναερόβια βιοδιάσπαση, οξείδωση παρουσία όζοντος και απορρόφηση από ιοντοεναλλακτικές ρητίνες.

8.3.2. ΧΟΥΜΙΚΟ ΟΞΥ

Οι χουμικές ενώσεις είναι πολύπλοκες δομικά ενώσεις οι οποίες απαντώνται στα εδάφη και στα φυσικά νερά ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης των φυτών και των υπολειμμάτων των ζώων από τη μικροβιακή δράση. Ένα σημαντικό κλάσμα (περίπου 50%) του άνθρακα της γης είναι με τη μορφή των χουμικών ενώσεων. Οι χουμικές ενώσεις διακρίνονται από υψηλή ετερογένεια λόγω διαφορών σχετικά με το μέγεθος, τη δομή και τη χημική σύστασή τους, και εξαιτίας της τάσης τους να συσσωματώνονται στα υδατικά τους διαλύματα.

Οι πιο σημαντικές διαλυτές χουμικές ουσίες είναι τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα, τα οποία εμφανίζουν ένα αρκετά υψηλό μοριακό βάρος (συνήθως 500 – 250.000), παρουσιάζουν αλειφατικό και αρωματικό χαρακτήρα, περιέχουν καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες και συμπεριφέρονται ως πολυλεκτρολύτες στα διαλύματα.

Η δράση του χουμικού οξέος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το pH του εδάφους, η θερμοκρασία και η εμφάνιση διαλυμένων αλάτων. Μείωση του pH του εδάφους, συντελεί στην αύξηση της διαλυτότητας του χουμικού οξέος, ενώ αύξηση στη θερμοκρασία και στη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων επίσης ευνοεί την αύξηση της διαλυτότητας του χουμικού οξέος.

Οι χουμικές ενώσεις αποτελούν πρόβλημα στη βιομηχανία ύδρευσης διότι προκαλούν τον χρωματισμό των υδάτων (από ελαφρό κίτρινο έως σκούρο καφέ). Μελέτες έχουν δείξει ότι οι χουμικές ουσίες δημιουργούν τριαλογομεθάνια (THMs) και άλλες αλογονούχες οργανικές ενώσεις κατά τη διαδικασία της χλωρίωσης του πόσιμου νερού.

Επίσης, η ύπαρξη των χουμικών ενώσεων στα φυσικά συστήματα παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση διάφορων ανόργανων και οργανικών ρύπων. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια αυτά μεταφέρονται μέσω της βροχής στο έδαφος και τελικά στον υδροφόρο ορίζοντα.

Με τις κλασσικές διαδικασίες συσσωμάτωσης, καθίζησης και διήθησης κατά την επεξεργασία πόσιμου νερού επιτυγχάνεται 20 έως 50 % απομάκρυνση των διαλυτών

χουμικών ουσιών (Daifullah *et al*., 2004). Λόγω της φύσης, τα μεγαλύτερα χουμικά οξέα είναι αυτά που απομακρύνονται κατά βάση με τη συγκεκριμένη επεξεργασία.

Γενικά, είναι δύσκολο να επιτευχθεί ακριβής μέτρηση χουμικών μορίων στο φυσικό περιβάλλον, λόγω μεγάλης ποικιλίας χουμικών ουσιών ανακατεμένων μεταξύ τους. Για αυτόν τον λόγο, οι συγκεντρώσεις των χουμικών οξέων μπορούν να εκτιμηθούν μετρώντας τη συγκέντρωση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon – TOC).

8.4. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την προσροφητική ικανότητα ενεργών ανθράκων από αγροτικά παραπροϊόντα χρησιμοποιώντας τοξικές, οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και έχουν συγκρίνει τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα των εμπορικών ενεργών ανθράκων. Ενεργοί άνθρακες που είχαν παραχθεί από κελύφη αμυγδάλων, καρυδιών και καρυδιού pecan είτε με φυσική είτε με χημική ενεργοποίηση σε μορφή φίλτρων πόσιμου νερού εμφάνισαν ικανοποιητικές προσροφήσεις όσον αφορά σε ιόντα μολύβδου (100 %), ιόντα χαλκού (90 – 95 %), ιόντα ψευδάργυρου (80 – 85 %). Αντίστοιχα, εμπορικά φίλτρα, εάν και εμφάνισαν παρόμοιες προσροφητικές ικανότητες, περιείχαν περισσότερη ποσότητα ενεργού άνθρακα (Ahmedna *et al*., 2004).

Ενεργοί άνθρακες που παράχθηκαν από εντεριώνη (ψίχα) κοκκοφοίνικα (υπολείμματα από τον διαχωρισμό του κοκκοφοίνικα από το κέλυφος), με ειδικές επιφάνειες περίπου 900 m^2 / g, εμφάνισαν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης ανόργανων ιόντων: νιτρικών (95 %), φωσφορικών (91 %), θειικών (70 %), μολυβδαινικών (99 %), κυανικών (100 %), νικελίου (40 %), υδράργυρου (100 %) και χρωμίου (IV) (99 %). Η απομάκρυνση φαινολικών ουσιών κυμαίνονταν από 97 έως 100 %, ενώ η απομάκρυνση επιλεγμένων χρωστικών ουσιών κυμαίνονταν από 93 έως 100 % (Namasivayam *et al*., 2006).

Μετά από σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας ενεργών ανθράκων με υψηλή ειδική επιφάνεια από κελύφη κοκκοφοίνικα και εμπορικών ενεργών ανθράκων χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα φαινόλης, χλωροφαινόλης και νιτροφαινόλης βρέθηκε ότι ο ενεργός άνθρακα από το παραπροϊόν προσρόφησε 300 mg φαινόλης / g C για μέγιστη συγκέντρωση άνθρακα 150 mg / L, ενώ ο εμπορικός ενεργός άνθρακας εμφάνισε για την ίδια συγκέντρωση άνθρακα 150 mg φαινόλης / g C. Ωστόσο, υπάρχουν παραδείγματα όπου ενεργοί άνθρακες με σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια έχουν εμφανίσει καταπληκτικές προσροφητικές ικανότητες. Σύμφωνα με την μελέτη του Ayyappan *et al*. (2005), ενεργός άνθρακας από ζαχαροκάλαμο με ειδική επιφάνεια 312 m^2 / g απομάκρυνε Pb(II) σε ποσοστό 100 %. Παρατηρήθηκε η προσρόφηση εξαρτάται από το pH, τη δόση του προσροφητή και τον χρόνο προσρόφησης. Η μέγιστη προσρόφηση πραγματοποιήθηκε σε pH = 4 – 6, δόση άνθρακα 2 g / L και χρόνο προσροφήσεις τα 30 λεπτά.

Σύμφωνα με την μελέτη των Mukherjee *et al*. (2007), εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα εμπορικών ενεργών ανθράκων, ενεργών ανθράκων από κάρβουνα ξύλου και από τέφρα ζαχαροκάλαμου σε σχέση με την φαινόλη. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα φαινόλης 30 – 50 mg / L και προσροφητή 50 g / L. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι ενεργοί άνθρακες από κάρβουνα ξύλου και από στάχτη ζαχαροκάλαμου εμφάνισαν συγκρίσιμες απομακρύνσεις φαινόλης από το νερό, καθώς παρατηρήθηκε 98, 90 και 90 % προσρόφηση μέσα σε μια ώρα από τον εμπορικό ενεργό άνθρακα, τον ενεργό άνθρακα από κάρβουνα ξύλου και από στάχτη ζαχαροκάλαμου αντίστοιχα.

Οι Han *et al*. (2003) μελέτησαν την προσρόφηση του χουμικού οξέος σε δύο εμπορικούς ενεργούς άνθρακες με υψηλή μικροπορώδη δομή και σε έναν ενεργό άνθρακα με υψηλή μεσοπορώδη δομή. Εύκολα απέδειξαν ότι ανεξάρτητα από την ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και τις συνθήκες του pH, η προσροφητική ικανότητα του μεσοπορώδους ενεργού άνθρακα ήταν υπερβολικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των μικροπορώδων ενεργών ανθράκων. Σε όλες τις τιμές του pH όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, η φόρτιση του χουμικού οξέος στους άνθρακες με μικροπορώδη δομή δεν ξεπέρασε τα 20 mg / g άνθρακα, ενώ στον άνθρακα με μεσοπορώδη δομή επιτεύχθηκαν φορτίσεις έως και 100 mg / g άνθρακα.

Ο Toles *et al.* (2000) δημιούργησε μια σειρά από ενεργούς άνθρακες από κελύφη αμυγδάλων με ειδικές επιφάνειες από 200 – 600 m^2 / g και σύγκρινε την ικανότητα προσρόφησης πολικών και μη πολικών οργανικών ενώσεων με εμπορικούς ενεργούς άνθρακες ειδικής επιφάνειας 950 m^2 / g. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σχεδόν όλοι οι ενεργοί άνθρακες από το παραπροϊόν παρουσίασαν παρόμοια προσρόφηση ολικών οργανικών (520 – 678 μmoles / g C).

Ο Karim *et al.*, (2006), αφού παρήγαγε ενεργούς άνθρακες από ράβδους γιούτας, φλοιούς ρυζιού, υάκινθο και πριονίδια segun με χημικό εμποτισμό $ZnCl_2$ σε αναλογία 3 : 1, θερμοκρασίες ενεργοποίησης 400 – 465° C και τελικές ειδικές επιφάνειες 1150 - 1350 m^2 / g, μελέτησε την προσροφητική ικανότητά τους σε κλωστοϋφαντουργικά λύματα, που περιείχαν κόκκινες και μπλε βαφές αντίστοιχα. Μετά από χρόνο προσρόφησης 70 λεπτά, οι ενεργοί άνθρακες από πριονίδια segun και υάκινθο απομάκρυναν τις δύο βαφές έως και 98 %, ενώ οι ενεργοί άνθρακες από φλοιούς ρυζιού και ράβδους γιούτας απομάκρυναν έως και 70 % και 80 % αντίστοιχα.

Ο Bansode *et al.* (2004) μελέτησε την απομάκρυνση του COD από επεξεργασμένα αστικά λύματα πρώτου βαθμού. Αφού παράχθηκε ενεργός άνθρακας από κελύφη ελαιοκάρυδου με χημική ενεργοποίηση μέσω ατμού και CO_2 συγκρίθηκε η προσροφητική του ικανότητα με αυτή των εμπορικών ενεργών ανθράκων. Παρατηρήθηκε ότι ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας απομάκρυνε μεγαλύτερη ποσότητα COD από τον εμπορικό. Επισημάνθηκε επίσης, ότι η απομάκρυνση σχετιζόταν με την ειδική επιφάνεια, καθώς οι άνθρακες με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια εμφάνισαν μεγαλύτερη προσρόφηση COD.

Στην μελέτη που έκανε ο Johns *et al.* (1998) συγκρίθηκαν οι ικανότητες προσρόφησης οργανικών ενώσεων και μεταλλοκατιόντων σε ενεργούς άνθρακες από μαλακά αγροτικά παραπροϊόντα (φλοιοί σόγιας, φλοιοί ρυζιού, ζαχαροκάλαμο και κελύφη φιστικιών), από σκληρά αγροτικά παραπροϊόντα (κελύφη καρυδιών και ελαιοκάρυδου) και από εμπορικούς ενεργούς άνθρακες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ενεργοί άνθρακες από σκληρά αγροτικά παραπροϊόντα εμφάνισαν τις καλύτερες απομακρύνσεις οργανικών ενώσεων με τιμές 644 – 677 mmoles οργανικών ενώσεων / g C. Ακολούθησαν οι εμπορικοί ενεργοί άνθρακες (610 – 628 mmoles οργανικών ενώσεων / g C) και οι άνθρακες από μαλακά αγροτικά παραπροϊόντα (435 – 503

mmoles οργανικών ενώσεων / g C). Αντίθετα, όσον αφορά στην προσρόφηση μεταλλοκατιόντων, καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισαν οι ενεργοί άνθρακες από μαλακά αγροτικά παραπροϊόντα (376 – 510 μmoles μεταλλοκατιόντων / g C), ενώ οι εμπορικοί ενεργοί άνθρακες ακολούθησαν με τιμές 168 – 240 μmoles μεταλλοκατιόντων / g C.

ΙΙΙ. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η επιλογή γρήγορης μεθόδου για παρασκευή ενεργών ανθράκων από αγροτικά παραπροϊόντα και πιο συγκεκριμένα από φλοιούς ρυζιού μέσω της διαδικασίας χημικής ενεργοποίησης σε ένα στάδιο.

Επιπλέον, γίνεται μελέτη και αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας των παραγόμενων ενεργών ανθράκων χρησιμοποιώντας φαινόλη, η οποία ανιχνεύεται συχνά σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών και αγροτικών μονάδων και χουμικό οξύ, το οποίο είναι φυσική οργανική ύλη που απαντάται στα εδάφη και τα νερά, προκαλώντας τον χρωματισμό τους.

2. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για να μπορέσουμε να επιτύχουμε τον σκοπό που έχουμε περιγράψει, θα ακολουθήσουμε τον παρακάτω σχεδιασμό της εργασίας:

1. Μελέτη των μεθόδων παραγωγής ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα.
2. Επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου παραγωγής ενεργού άνθρακα (χημικοί καταλύτες, θερμοκρασία ενεργοποίησης, χρόνος κατακράτησης) για τα δείγματα που μελετάμε.
3. Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας των παραγόμενων ενεργών ανθράκων σε σχέση με τις ουσίες φαινόλη και χουμικό οξύ.

IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΥΛΙΚΑ

1.1. ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

Το υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα είναι ο **φλοιός ρυζιού (rice husk)**, ο οποίος είναι το βασικό γεωργικό παραπροϊόν κατά την επεξεργασία του ρυζιού στους ορυζόμυλους.

Ο φλοιός ρυζιού που χρησιμοποιούμε στην συγκεκριμένη μελέτη προέρχεται από την Βόρεια Ελλάδα, περιοχή όπου παρατηρείται αυξημένη παραγωγή ρυζιού στην Ελλάδα. Πιο συγκεκριμένα προέρχεται από ορυζόμυλο στα Νέα Μάλγαρα Θεσσαλονίκης.

1.2. ΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με ικανοποιητικές ιδιότητες, εμποτίσαμε την πρώτη ύλη με τους ακόλουθους καταλύτες:

- Υδροξείδιο του νατρίου – NaOH (Riedel – de Haën, 30620)
- Ανθρακικό κάλιο - K_2CO_3 (Sigma – Aldrich, 60109-1KG-F)
- Φωσφορικό οξύ - H_3PO_4 85 % (Riedel – de Haën, 30417)

1.3. ΜΕΣΟ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ / ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Το μέσο που χρησιμοποιήθηκε για την εξανθράκωση και την ενεργοποίηση της πρώτης ύλης είναι:

- Αέριο άζωτο – N_2 βιομηχανικού τύπου (Messer)

1.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΑΤΑ

Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων ελέγχουμε την προσροφητική ικανότητα των παραγόμενων ενεργών ανθράκων. Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται παρακάτω:

- Χουμικό οξύ – Humic acid (Aldrich, H1,675-2)
- Φαινόλη – Phenol 90 % (C_6H_5OH) (Sigma – Aldrich, 16018)

1.5. ΦΙΛΤΡΑ

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων είναι:

- Φίλτρα μεμβράνης PVC με μέγεθος πόρων 5μm (Pall, GLA-5000)
- Υαλόφιλτρα τύπου GF/C (Whatman, 1822-047)
- Φίλτρα μεμβράνης PVDF με μέγεθος πόρων 0,45μm (Whatman, 6747-2504)

2. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Στην συνέχεια, αναφέρονται τα όργανα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος (παραγωγή ενεργού άνθρακα, προσροφήσεις ουσιών):

2.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα είναι τα ακόλουθα:

- Ειδικός κυλινδρόμυλος

- Αναλυτικός ζυγός Libror AEG – 220 (Shimadzu)
- Μαγνητικός αναδευτήρας με δυνατότητα θέρμανσης (Heidolph MR 3001)
- Φούρνος πυρόλυσης (Linn High Therm)
- Πλανητικός σφαιρόμυλος (Planetary mill Pulverisette 5, Fritsch)
- Οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης Orbit 1000 (Labnet) και BigGrer Bill (Thermolyne)
- Φούρνος ξήρανσης (Termaks)

2.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ

Αντίστοιχα, για την προσρόφηση ουσιών χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα:

- Αναλυτικός ζυγός Libror AEG – 220 (Shimadzu)
- Οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης Orbit 1000 (Labnet) και BigGrer Bill (Thermolyne)
- Συσκευή διήθησης με αντλία κενού (Vacuubrand, 30873405)

2.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Για τη μέτρηση παραμέτρων χρησιμοποιήσαμε τα εξής:

- pH-μετρο (Microph 2002, Crison)
- Συσκευή ατομικής απορρόφησης AAS 6 VARIO (Carl Zeiss Technology)
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατής ακτινοβολίας UV – 1202 (UV – Vis Spectrophotometer, Shimadzu)
- Συσκευή μέτρησης θολερότητας (Turbidity meter, Lovibond)

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού βασίζεται στη μέθοδο που ακολούθησε ο Kalderis *et al.* (2008), με μια σειρά προτεινόμενων τροποποιήσεων στην παρούσα εργασία.

Η μέθοδος βασίζεται στη διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης σε ένα στάδιο της πρώτης ύλης με εμποτισμό χημικών καταλυτών σε διάφορες αναλογίες. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) και το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε αναλογίες 1 :1 και 1 : 2. Επιπλέον σε ένα δείγμα φλοιού ρυζιού ακολουθείτε η διαδικασία της φυσικής ενεργοποίησης (δηλαδή χωρίς εμποτισμό κάποιου καταλύτη) με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο διαδικασιών.

Για την παραγωγή ενεργού άνθρακα πραγματοποιούνται τα σταδία της αρχικής επεξεργασίας της πρώτης ύλης, του εμποτισμού, της εξανθράκωσης / ενεργοποίησης και της έκπλυσης.

3.1.1. ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας, λαμβάνει χώρα η επεξεργασία της πρώτης ύλης, δηλαδή του φλοιού του ρυζιού μέχρι να πάρει μια ικανοποιητική μορφή κατάλληλη για τη μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του καθώς, για την παραγωγή υψηλής ποιότητας ενεργού άνθρακα.

Αρχικά, ακολουθείται αρκετές φορές προσεκτική πλύση του φλοιού του ρυζιού με νερό ώστε να απομακρυνθούν πιθανές προσμίξεις διάφορων υλικών και σκόνης (ακαθαρσίες). Κατόπιν, το υλικό τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης, στην θερμοκρασία των 110°C για 6 περίπου ώρες, ώστε να επιτύχουμε την πλήρη ξήρανσή

του. Μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης, το υλικό συλλέγεται σε πλαστικές σακούλες με σκοπό τη φύλαξη και μετέπειτα χρήση του.

Στη συνέχεια, το αρχικό υλικό (πρωτογενής μορφή) υφίσταται την τελική επεξεργασία, η οποία είναι ο τεμαχισμός του. Ο τεμαχισμός πραγματοποιείται σε ειδικό κυλινδρόμυλο, ο οποίος έχει την δυνατότητα μέσω ειδικού κόσκινου να εξάγει τους κόκκους του αρχικού υλικού στο μέγεθος που εμείς επιθυμούμε, μέσω της διαδικασίας της κονιορτοποίησης. Το μέγεθος των κόκκων της πρώτης ύλης που επιλέγουμε στην συγκεκριμένη εργασία ισούται περίπου με 500 μm, δηλαδή 0,5 mm.

3.1.2. ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Για την παραγωγή ενεργού άνθρακα επιλέγουμε τη διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον εμποτισμό του παραπάνω δείγματος είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) και το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2 (καταλύτη : πρώτη ύλη) αντίστοιχα.

Για τον εμποτισμό του NaOH με το φλοιό ρυζιού σε αναλογία 1 : 1, ζυγίζουμε αρχικά σε αναλυτικό ζυγό 10 g από την πρώτη ύλη και 10 g από το NaOH, το οποίο βρίσκεται σε στερεή μορφή. Τοποθετούμε τις ποσότητες σε ένα ποτήρι ζέσεως 250 mL και προσθέτουμε περίπου 80 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως σε μαγνητικό αναδευτήρα με δυνατότητα θέρμανσης (Heidolph MR 3001). Το μίγμα αναδεύεται με τη βοήθεια μαγνητικού κυλίνδρου επικαλυμμένο με ανθεκτικό πλαστικό περίβλημα μήκους περίπου 3 cm. Για την ανάδευση του μίγματός επιλέγουμε τις 200 στροφές ανά λεπτό (200 rpm), σε θερμοκρασία 170°C. Ο εμποτισμός τελειώνει μόλις το μίγμα πάρει τη μορφή πάστας, δηλαδή μια ημι-στερεή μορφή όπου ένα μέρος του κύριου όγκου του υγρού κλάσματος του μίγματος έχει εξατμιστεί ενώ το υπόλοιπο έχει απορροφηθεί από το στερεό υλικό ώστε το μίγμα να είναι πλήρως ομογενοποιημένο. Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη ανάδευση του μίγματος και την δημιουργία μιας ικανοποιητικής πάστας είναι περίπου 90 λεπτά.

Για τον εμποτισμό του NaOH με το φλοιό ρυζιού σε αναλογία 1 : 2, τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ίδια με αυτά που επιτελούνται για τον εμποτισμό του NaOH με το φλοιό ρυζιού σε αναλογία 1 : 2, με μια μικρή διαφοροποίηση. Αρχικά, ζυγίζουμε σε αναλυτικό ζυγό 10 g από την πρώτη ύλη, αλλά 5 g από το NaOH. Τοποθετούμε τις ποσότητες σε ένα ποτήρι ζέσεως 250 mL και προσθέτουμε περίπου 75 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως σε μαγνητικό αναδευτήρα με δυνατότητα θέρμανσης, όπου πραγματοποιείται ανάδευση του μίγματος στις 200 στροφές ανά λεπτό (200 rpm), σε θερμοκρασία 170° C και χρόνο ανάδευσης περίπου τα 90 λεπτά μέχρι τη δημιουργία πάστας.

Όσον αφορά στον εμποτισμό του K_2CO_3 με το φλοιό ρυζιού σε αναλογία 1 : 1 και 1 : 2, ακολουθούμε τις παραπάνω διαδικασίες προσθέτοντας 10 g και 5 g στερεού K_2CO_3 αντίστοιχα.

Όσον αφορά στο φωσφορικό οξύ, ο εμποτισμός του φλοιού ρυζιού γίνεται με H_3PO_4 85 % σε υγρή μορφή. Για τον εμποτισμό σε αναλογία 1 : 1, υπολογίζουμε ότι 12 mL H_3PO_4 αντιστοιχούν στα 10 g της πρώτης ύλης. Στη συνέχεια, τοποθετούμε τις ποσότητες σε ένα ποτήρι ζέσεως 250 mL και προσθέτουμε 68 mL απιονισμένου νερού, ώστε να έχουμε συνολικά 80 mL υγρού μέσα στο ποτήρι. Αντίστοιχα, για τον εμποτισμό σε αναλογία 1 : 2, υπολογίζουμε ότι 6 mL H_3PO_4 αντιστοιχούν στα 10 g της πρώτης ύλης, ενώ στο ποτήρι ζέσεως προσθέτουμε 69 mL απιονισμένου νερού, ώστε να έχουμε συνολικά 75 mL υγρού μέσα στο ποτήρι . Η διαδικασία που ακολουθείται είναι αντίστοιχη με τη διαδικασία των άλλων καταλυτών.

Εκτός από τα παραπάνω δείγματα, λαμβάνουμε ένα επιπλέον δείγμα από την πρώτη ύλη, στο οποίο δεν πραγματοποιείται χημικός εμποτισμός. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με σκοπό τη δημιουργία πάστας. Τοποθετούμε 20 g από την πρώτη ύλη σε ένα ποτήρι ζέσεως 250 mL και προσθέτουμε 80 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως σε μαγνητικό αναδευτήρα με δυνατότητα θέρμανσης, όπου το μίγμα αναδεύεται στις 200 στροφές ανά λεπτό (200 rpm), σε θερμοκρασία 170°C και για χρόνο 90 λεπτών.

Από την πάστα που δημιουργείται για το κάθε δείγμα ένα μικρό μέρος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της υγρασίας της πάστας, ενώ ένα άλλο μέρος χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα.

3.1.3. ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΣΗ / ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΣΤΑΣ

Στη συνέχεια, μέρος από την παραγόμενη πάστα εισέρχεται σε φούρνο, τον οποίο έχουμε μετατρέψει σε πυρολυτικό. Από τις πάστες των δειγμάτων που βρίσκονται σε αναλογία 1 : 1 (καταλύτη : πρώτη ύλη), καθώς και από το δείγμα ΣΚΕΤΟ (χωρίς εμποτισμό) λαμβάνουμε 30 g ενώ από τις πάστες των δειγμάτων που βρίσκονται σε αναλογία 1 : 2 λαμβάνουμε 25 g. Οι ποσότητες αυτές τοποθετούνται σε πορσελάνινες κάψες με σκοπό να αντέξουν της υψηλές θερμοκρασίες τις πυρόλυσης.

Ωστόσο, πριν την τοποθέτηση των δειγμάτων, σημαντική είναι η απομάκρυνση του αέρα από τον φούρνο προς αποφυγή καύσης. Αυτό επιτυγχάνεται με εισαγωγή αέριου αζώτου με παροχή 4 L / min μέσα στον αντιδραστήρα (φούρνο) για 2 – 3 λεπτά, επειδή το αέριο άζωτο ως ειδικώς βαρύτερο απομακρύνει την εναπομένουσα ποσότητα του αέρα μέσα στον αντιδραστήρα, η οποία διαφεύγει από το στόμιο εξαγωγής καυσαερίων.

Ο φούρνος (Linn High Therm) όπου γίνεται η εξανθράκωση / ενεργοποίηση (Σχήμα 4) είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να μπορεί φτάνει σε υψηλές θερμοκρασίες και να συνδέεται με φιάλη που περιέχει αέριο σε περίπτωση πυρόλυσης. Επίσης, είναι πλήρως αυτοματοποιημένος καθώς μπορούν να ρυθμιστούν ηλεκτρονικά η θερμοκρασία και ο ρυθμός θέρμανσης / ψύξης και μηχανικά η ροή εισαγωγής του αερίου.

Σχήμα 4. Η διάταξη του φούρνου Linn High Therm με το αέριο N_2

Μετά την πλήρη απομάκρυνση του αέρα από τον φούρνο και ενώ συνεχίζεται η εισαγωγή του αέριου αζώτου με τον ίδιο ρυθμό (4 L / min), τοποθετούμε τις πορσελάνινες κάψες με το δείγμα μας στο εσωτερικό του φούρνου. Ρυθμίζεται η απαιτούμενη θερμοκρασία (θερμοκρασία ενεργοποίησης), η οποία ισούται με 700°C και ο ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, ο οποίος ισούται με 25°C / min. Όταν η θερμοκρασία αγγίξει τους 600°C, μειώνουμε τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας στου 7 – 8°C / min με σκοπό την ομαλή πυρόλυση. Μόλις φτάσει η θερμοκρασία του 700°C αφήνουμε το δείγμα σε σταθερή θερμοκρασία για 30 λεπτά (ενεργοποίηση). Μετά το πέρας των 30 λεπτών απενεργοποιούμε τον φούρνο ενώ μέχρι να κρυώσει και να βγάλουμε το δείγμα συνεχίζουμε την παροχή αζώτου.

3.1.4. ΕΚΠΛΥΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Αφού βγάλουμε τα δείγματα από τον πυρολυτικό φούρνο, τα ζυγίζουμε και στην συνέχεια τα λειοτριβούμε σε πλανητικό σφαιρόμυλο με σκοπό την μείωση του μεγέθους των κόκκων του ενεργού άνθρακα και την ομογενοποίηση του δείγματος.

Με σκοπό την δημιουργία ενός αποτελεσματικού ενεργού άνθρακα, ακολουθεί η έκπλυση των χημικών καταλυτών από τη δομή – πορώδες του άνθρακα με απιονισμένο νερό. Σύμφωνα με την διαδικασία της έκπλυσης, κάθε δείγμα τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 250 mL όπου προστίθενται 50 mL απιονισμένου νερού. Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνται σε οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης όπου αναδεύονται για 24 ώρες σε ταχύτητα περίπου 100 rpm. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα διηθούνται μέσα από φίλτρο PVC των 5 μm σε συσκευή διήθησης με αντλία κενού.

Το διάλυμα που λαμβάνουμε από τη διήθηση τοποθετείται σε αποστειρωμένους συλλέκτες δειγμάτων, όπου μετριέται το pH. Στη συνέχεια, προστίθενται 100 μL νιτρικού οξέος (HNO_3) 65 % και φυλάσσεται στο ψυγείο σε θερμοκρασίες 1 - 4°C. Η προσθήκη νιτρικού οξέος, γίνεται με σκοπό τη διατήρηση των δειγμάτων για την περαιτέρω ανάλυσή τους στη συνέχεια του πειράματος. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα που περιέχουν H_3PO_4, τα οποία είναι ήδη όξινα.

Μετά την πρώτη έκπλυση, ο ενεργός άνθρακας συλλέγεται από τα τοιχώματα του δοχείου διήθησης και από το φίλτρο διήθησης. Στο δείγμα αυτό πραγματοποιείται δεύτερη έκπλυση σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία. Μετά το πέρας των 24 ωρών ξαναπραγματοποιείται διήθηση, συλλέγεται ο διηθημένος ενεργός άνθρακας και το διάλυμα διήθησης, στο οποίο μετριέται το pH και προστίθεται HNO_3. Συνολικά, πραγματοποιούνται 3 εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα. Μετά την τρίτη έκπλυση, ο ενεργός άνθρακα τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης, ώστε να επιτύχουμε την πλήρη ξήρανσή του και ζυγίζεται το τελικό του βάρος σε αναλυτικό ζυγό.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τον ενεργό άνθρακα που προέρχεται από την φυσική ενεργοποίηση (ΣΚΕΤΟ).

Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιούμε, πραγματοποιείται διαφορετική διαδικασία υπολογισμού της συγκέντρωσης απομάκρυνσης μετά από κάθε έκπλυση του καταλύτη από τον παραγόμενο ενεργό άνθρακα. Έτσι, μπορούμε να υπολογίσουμε και τελική ποσότητα καταλύτη που ανακτούμε με σκοπό την μελλοντική επαναχρησιμοποίησης τους.

Ο ενεργός άνθρακας είναι πλέον, έτοιμος για περαιτέρω μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του, καθώς και για μελέτη της προσροφητικής του ικανότητας διάφορων ουσιών.

3.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ

Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων εξετάζουμε την προσροφητική ικανότητα των παραγόμενων ανθράκων. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρέως ως προσροφητική ουσία λόγω της υψηλής προσροφητική ικανότητας που παρουσιάζει, αποτέλεσμα της υψηλής ειδικής επιφάνειας και του αυξημένου πορώδους.

Στην παρούσα μελέτη εξετάζουμε την προσροφητική ικανότητα μερικών από τους καλύτερους ενεργούς άνθρακες που παρασκευάσαμε, σε σχέση με την φαινόλη και το χουμικό οξύ, δύο τοξικών ουσιών που βρίσκονται συχνά σε υδατικά διαλύματα

αποβλήτων βιομηχανιών. Οι ενεργοί άνθρακες που εξετάζονται είναι αυτοί στους οποίους πραγματοποιήθηκε εμποτισμός K_2CO_3 σε αναλογία 1 : 2 και 1 : 1, H_3PO_4 σε αναλογία 1 : 1, καθώς ο άνθρακας χωρίς εμποτισμό (ΣΚΕΤΟ).

3.2.1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Για να υπολογίσουμε την προσρόφηση της φαινόλης στον παραγόμενο ενεργό άνθρακα, μελετούμε αρχικά την κινητική της προσρόφησης της φαινόλης, δηλαδή την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα σε σχέση με την πάροδο του χρόνου.

3.2.1.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Όσον αφορά στη μελέτη της κινητικής της προσρόφησης φαινόλης από τους παραγόμενους άνθρακες, παρασκευάζουμε αρχικά μεγάλη ποσότητα αρχικού διαλύματος φαινόλης (stock solution) με συγκέντρωση 50 ppm. Στη συνέχεια, σε 12 κωνικές φιάλες των 250 mL προσθέτουμε 150 mL από το stock διάλυμα και 0,1 g από τον παραγόμενο άνθρακα. Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνται σε οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης όπου αναδεύονται σε ταχύτητα 200 - 250 rpm για διαφορετικούς προβλεπόμενους χρόνους. Οι χρόνοι που επιλέγονται είναι 2, 10, 20, 30 και 60 λεπτά και 2, 4, 6, 12, 24, 48 και 72 ώρες. Μετά το πέρας των ωρών, τα δείγματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης με αντλία κενού, αρχικά μέσα από υαλόφιλτρο τύπου GF/C και μετά, μέσα από φίλτρο με μεμβράνη PVDF και διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να λάβει χώρα η μέτρηση της απορρόφησης της φαινόλης στα διαλύματα διήθησης. Τέλος, ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης της φαινόλης, άρα και της ποσότητας της φαινόλης που δεν προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα.

3.2.1.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Για την προσρόφηση της φαινόλης από τους παραγόμενους ενεργούς άνθρακες, παρασκευάζουμε αρχικά μεγάλη ποσότητα αρχικού διαλύματος φαινόλης (stock

solution) με συγκέντρωση 50 ppm. Στη συνέχεια λαμβάνουμε 7 κωνικές φιάλες των 250 mL όπου προσθέτουμε 150 mL από το stock διάλυμα. Επιπλέον, εισάγουμε σε κάθε φιάλη τις εξής ποσότητες ενεργού άνθρακα: 0,03, 0,05, 0,08, 0,1, 0,12, 0,15, 0,18 g.

Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνται σε οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης όπου αναδεύονται σε ταχύτητα 200 - 250 rpm. Μετά από μελέτη της κινητικής της προσρόφησης της φαινόλης, καταλήγουμε στις 24 ώρες μηχανικής ανακίνησης των κωνικών φιαλών. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης με αντλία κενού, αρχικά μέσα από υαλόφιλτρο τύπου GF/C και μετά, μέσα από φίλτρο με μεμβράνη PVDF και διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να απομακρύνουμε την υγρή φάση των διαλυμάτων από τους ενεργούς άνθρακες. Τέλος, ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης της φαινόλης στα διαλύματα διήθησης, άρα και της ποσότητας της φαινόλης που δεν προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα (ή αλλιώς η απομάκρυνση της ουσίας από την υδατική φάση).

3.2.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Για να υπολογίσουμε την προσρόφηση του χουμικού οξέος στον παραγόμενο ενεργό άνθρακα, ακολουθούμε αντίστοιχα τη διαδικασία που ακολουθήσαμε για την φαινόλη, δηλαδή μελετούμε αρχικά την κινητική της προσρόφησης του χουμικού οξέος, δηλαδή την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα σε σχέση με την πάροδο του χρόνου.

3.2.2.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Όσον αφορά στη μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χουμικού οξέος από τους παραγόμενους άνθρακες, παρασκευάζουμε αρχικά μεγάλη ποσότητα αρχικού διαλύματος χουμικού οξέος (stock solution) με συγκέντρωση 20 ppm. Στη συνέχεια, σε 10 κωνικές φιάλες των 250 mL προσθέτουμε 150 mL από το stock διάλυμα και 0,2 g από τον παραγόμενο άνθρακα. Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνται σε οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης όπου αναδεύονται σε ταχύτητα 200 - 250 rpm για

διαφορετικούς προβλεπόμενους χρόνους. Οι χρόνοι που επιλέγονται είναι 30 και 60 λεπτά και 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 και 96 ώρες. Μετά το πέρας των ωρών, τα δείγματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης με αντλία κενού, αρχικά μέσα από υαλόφιλτρο τύπου GF/C και μετά, μέσα από φίλτρο με μεμβράνη PVDF και διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να λάβει χώρα η μέτρηση της απορρόφησης του χουμικού οξέος στα διαλύματα διήθησης. Τέλος, ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του χουμικού οξέος, άρα και της ποσότητας του χουμικού οξέος που δεν προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα.

3.2.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Για την προσρόφηση του χουμικού οξέος από τους παραγόμενους ενεργούς άνθρακες, παρασκευάζουμε αρχικά μεγάλη ποσότητα αρχικού διαλύματος χουμικού οξέος (stock solution) με συγκέντρωση 20 ppm. Στη συνέχεια λαμβάνουμε 8 κωνικές φιάλες των 250 mL όπου προσθέτουμε 150 mL από το stock διάλυμα. Επιπλέον, εισάγουμε σε κάθε φιάλη τις εξής ποσότητες ενεργού άνθρακα: 0,07, 0,15, 0,22, 0,30, 0,52, 0,67, 0,90 και 1,05 g.

Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνται σε οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης όπου αναδεύονται σε ταχύτητα 200 - 250 rpm. Μετά από μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του χουμικού οξέος, καταλήγουμε στις 2,5 ημέρες μηχανικής ανακίνησης για τα δείγματα H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ και 3 ημέρες μηχανικής ανακίνησης για τα δείγματα K_2CO_3 1 : 2 και 1 : 1. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα διηθούνται σε συσκευή διήθησης με αντλία κενού, αρχικά μέσα από υαλόφιλτρο τύπου GF/C και μετά, μέσα από φίλτρο με μεμβράνη PVDF και διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να απομακρύνουμε την υγρή φάση των διαλυμάτων από τους ενεργούς άνθρακες. Τέλος, ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του χουμικού οξέος στα διαλύματα διήθησης, άρα και της ποσότητας του χουμικού οξέος που δεν προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα (ή αλλιώς η απομάκρυνση της ουσίας από την υδατική φάση).

4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΉΤΩΝ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιείται παραγωγή ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού με τη βοήθεια διάφορων χημικών καταλυτών. Πριν τη διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα, σημαντικός είναι ο προσδιορισμός των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της πρώτης ύλης (φλοιός ρυζιού) όπως είναι ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας, της περιεχόμενης τέφρας, του πτητικού κλάσματος στερεών, της χημικής σύστασης της πρώτης ύλης και της χημικής σύστασης της τέφρας της αρχικής ύλης.

4.1.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας του φλοιού του ρυζιού (πρώτη ύλη) υπολογίζεται σύμφωνα με τη ASTM D2216-98 μέθοδο (ASTM Standards, 2005).

Η περιεχόμενη υγρασία ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας του νερού που περιέχεται σε οποιοδήποτε στέρεο ή αέριο υλικό, προς το ολικό βάρος του υλικού εκφρασμένο επί τοις εκατό.

Σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D2216-98, μια συγκεκριμένη ποσότητα από την πρώτη ύλη, αφού ζυγιστεί σε αναλυτικό ζυγό, τοποθετείται σε ειδικό φούρνο ξήρανσης (Termaks) στη θερμοκρασία των 110°C για 6 περίπου ώρες, με σκοπό την επίτευξη της πλήρους ξήρανσή του. Μετά την ξήρανση, το δείγμα φυλάσσεται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, ώστε να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία του υλικού με αυτήν της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια, το δείγμα ξαναζυγίζεται στον αναλυτικό ζυγό και υπολογίζεται η υγρασία που περιέχεται στην πρώτη ύλη σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W - B}{W} \cdot 100$$

όπου W = το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

B = το τελικό βάρος του δείγματος σε g

4.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Ο προσδιορισμός της τέφρας της πρώτης ύλης πραγματοποιείται κατά το πρότυπο ASTM E830 (Γιδαράκος *et al*., 2005). Σύμφωνα με τη μέθοδο, ζυγίζεται ορισμένη ποσότητα από την πρώτη ύλη σε αναλυτικό ζυγό, η οποία στη συνέχεια, καίγεται σε ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία 575 ± 25°C για 1 ώρα. Μετά την καύση, το δείγμα μεταφέρεται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, για την εξισορρόπηση των θερμοκρασιών μεταξύ του χωνευτηρίου και της ατμόσφαιρας. Κατόπιν ζυγίζεται στον αναλυτικό ζυγό. Η περιεχόμενη τέφρα προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left[\frac{(F - G)}{W}\right] \cdot 100$$

όπου F = βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

G = βάρος χωνευτηρίου σε g

W = αρχικό βάρος δείγματος σε g

4.1.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πτητικού κλάσματος στερεών του φλοιού του ρυζιού (πρώτη ύλη) υπολογίζεται σύμφωνα με τη ASTM E897 μέθοδο (Γιδαράκος *et al*., 2005).

Το πτητικό κλάσμα στερεών αποτελείται από στερεά επί ξηρού δείγματος, τα οποία αεριοποιούνται όταν αυτό εκτεθεί σε θερμοκρασίες άνω των 600°C, με αποτέλεσμα

την απώλεια μάζας του δείγματος. Αυτή η απώλεια μάζας προς την συνολική αρχική μάζα εκφράζει το πτητικό κλάσμα στερεών.

Σύμφωνα με την μέθοδο, 1 g καλά ξηραμένου δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένο χωνευτήριο το οποίο διαθέτει καπάκι (closed crucible) ώστε κατά την διάρκεια της εισαγωγής του χωνευτηρίου στον φούρνο, το χωνευτήριο να είναι κλειστό. Το χωνευτήριο στη συνέχεια, τοποθετείται σε ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία 950 ± 20°C για 7 min. Έπειτα, αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας. Η πτητική ύλη υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Πτητικό κλάσμα στερεών επί ξηρού (\%)} = \left[\frac{(A-B)}{A}\right]\cdot 100$$

όπου A = το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

B = το τελικό βάρος του δείγματος σε g

4.1.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ

Η στοιχειακή ανάλυση του φλοιού ρυζιού πραγματοποιήθηκε στο "Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων" του κ. Γιδαράκου, στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Η στοιχειακή ανάλυση (ultimate analysis) του φλοιού ρυζιού περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S), μέσω του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O. Ποσότητα δείγματος (mg) τοποθετείται σε μια κάψα κασσίτερου και στη συνέχεια πέφτει σε μια στήλη χαλαζία στους 1020°C με σταθερή ροή ηλίου (He) (αέριο μεταφοράς). Μερικά δευτερόλεπτα πριν την πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα αέρα εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας για να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση, ακόμη και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Το αέριο καύσης οδηγείται μέσω μιας στήλης καταλυτών οξείδωσης, κατόπιν μέσω μιας επόμενης στήλης χαλκού που κατακρατεί τα οξείδια αζώτου και τις θειικές ενώσεων, που σχηματίζονται κατά τη

διάρκεια της καύσης στην αναγωγή του στοιχειακού αζώτου και των οξειδίων του θείου. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης ανιχνεύοντα ι από έναν ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας κατά σειρά N_2, CO_2, H_2O και SO_2. Η συνολική μάζα των: C, H, N, S υπολογίζονται με ακρίβεια 0.1 mg. Η διαφορά των ποσοστών των στοιχείων C, H, N, S από το συνολικό ποσοστό χαρακτηρίζει την ποσότητα του οξυγόνου.

4.1.5. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΧΤΗΣ ΤΟΥ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ

Η στοιχειακή ανάλυση της στάχτης του φλοιού ρυζιού πραγματοποιήθηκε στο πανεπιστήμιο "University Castilla – La Mancha (UCNM)" στην Ισπανία με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – AES).

Η μέθοδος βασίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από άτομα ή ιόντα ενός δείγματος, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή διαλύματος, με τη βοήθεια πλάσματος αργού υψηλής ενέργειας. Η ανάλυση του εκπεμπόμενου φάσματος ακτινοβολιών μέσω ενός μονοχρωμάτορα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας οδηγεί στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων του δείγματος.

Συγκεκριμένα, διάφορα μεγάλα και μικρά στοιχεία, καθώς και ιχνοστοιχεία που βρίσκονται στην τέφρα του φλοιού ρυζιού, προσδιορίζονται μέσω ροής lithium metaborate και tetraborate. Μια συγκεκριμένη ποσότητα της πρώτης ύλης αναμιγνύεται με ποσότητα lithium metaborate και tetraborate υπό θερμότητα. Αφού το μίγμα διαλυθεί, διηθείται και το διήθημα αναλύεται στο ICP – AES.

4.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΉΤΩΝ ΠΑΣΤΑΣ

Όσον αφορά στις ιδιότητες της πάστας, μετράμε μόνο την περιεχόμενη υγρασία. Η διαδικασία μέτρησης είναι ίδια με τη διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την μέτρηση της περιεχόμενης υγρασίας της πρώτης ύλης.

Για την εύρεση της υγρασίας της πάστας που έχουμε δημιουργήσει, ζυγίζουμε μία ποσότητα από την παραγόμενη πάστα και εισάγουμε την ποσότητα αυτή σε φούρνο ξήρανσης, στην θερμοκρασία των 110° C για 24 περίπου ώρες. Η απώλεια βάρους που παρατηρείται, προς την αρχική ποσότητα της πάστας εκφράζει την περιεχόμενη υγρασία της πάστας επί τοις εκατό. Ισχύει δηλαδή:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W - B}{W} \cdot 100$$

όπου W = το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

B = το τελικό βάρος του δείγματος σε g

Οι ποσότητες της παραγόμενης πάστας που χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό της υγρασίας δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Αρχικές ποσότητες πάστας για τον υπολογισμό της υγρασίας

Δείγμα	**Ποσότητα πάστας (g)**
ΣΚΕΤΟ	14,41
NaOH 1 : 1	7,18
NaOH 1 : 2	8,25
K_2CO_3 1 : 1	5,56
K_2CO_3 1 : 2	4,76
H_3PO_4 1 : 1	3,44
H_3PO_4 1 : 2	3,87

4.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΉΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Μετά την παραγωγή του ενεργού άνθρακα από τους φλοιού ρυζιού, σημαντικό ρόλο κατέχει η εξέταση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, όπως είναι ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας, ο όγκος και η διάμετρος του πορώδους, η

επιφάνεια και ο όγκος του μικροπορώδους και η στοιχειακή ανάλυση του ενεργού άνθρακα.

Η εξέταση των ιδιοτήτων του ενεργού άνθρακα πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

4.3.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας των ενεργών ανθράκων πραγματοποιήθηκε στο "Εργαστήριο Εμπλουτισμού, του Πολυτεχνείου Κρήτης" από την κα. Όλγα Παντελάκη μέλος του Ειδικού Τεχνικού Εργαστηριακού Προσωπικού (ΕΤΕΠ) μέσω της συσκευής Nova 2200 Quanta Chrome.

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας έγινε με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller), η οποία στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Σύμφωνα με την μέθοδο, γίνεται η μέτρηση του ποσού του αζώτου, το οποίο είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια του ενεργού άνθρακα σε κατάσταση ισορροπίας. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8^{o} C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφανείας, μετριέται το απαιτούμενο ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια.

4.3.2. ΟΓΚΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ

Ο ολικός όγκος των πόρων του εξεταζόμενου ενεργού άνθρακα V_{total}, καθώς και η μέση διάμετρος πόρων d_{AV}, υπολογίζονται με τη μέθοδο BJH (Barrett, Joyner, Halenda), σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό, με την προϋπόθεση ότι όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο.

4.3.3. ΟΓΚΟΣ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΟΥΣ

Ο όγκος του μικροπορώδους υπολογίζεται εφαρμόζοντας την μέθοδο DR (Dubinin-Radushkevich), η οποία χαρακτηρίζεται ως η καταλληλότερη για την μελέτη και ανάλυση μικροπορώδων υλικών. Όπως και η μέθοδος BJH, υπολογίζεται το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό, με την προϋπόθεση ότι όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο. Η διαφορά με τη μέθοδο BJH έγκειται στο γεγονός ότι στη μέθοδος DR χρησιμοποιούνται διαφορετικές εξισώσεις για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

4.3.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

Η στοιχειακή ανάλυση του ενεργού άνθρακα πραγματοποιήθηκε στο "Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων" στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Η ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S), μέσω του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

4.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na)

Τα διαλύματα που προήλθαν από τις εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από τον φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2, μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS 6 VARIO, Carl Zeiss Technology), σε μήκος κύματος 589 nm με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του νατρίου (Na) σε αυτά.

Σύμφωνα με τη λειτουργία του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης (AAS), οι μετρήσεις γίνονται με χρήση φλόγας (μέθοδος ενδεδειγμένη για υψηλές συγκεντρώσεις στοιχείων), επειδή οι συγκεντρώσεις νατρίου αναμένεται να είναι αρκετά υψηλές σε κάθε δείγμα που λαμβάνεται από την έκπλυση του ενεργού άνθρακα.

Μετά την επιλογή λάμπας νατρίου ακολουθεί η βαθμονόμηση της συσκευής ατομικής απορρόφησης όπου τα δείγματα υπόκεινται σε αραιώσεις με σκοπό την κατασκευή μιας κατάλληλης ευθείας βαθμονόμησης που θα κυμαίνεται στις συγκεντρώσεις που αναμένουμε (από υψηλές μέχρι αρκετά χαμηλές τιμές). Η ευθεία βαθμονόμησης δίνεται στο Παράρτημα.

4.5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΛΙΟΥ (K)

Τα διαλύματα που προήλθαν από τις εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από τον φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2, μετρήθηκαν με τη βοήθεια των τεστ κυψελίδων καλίου (“Potassium Cell Test”, Merck) σε φωτόμετρο μέτρησης θολερότητας (Turbidity meter, Lovibond), με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του καλίου (K) σε αυτά.

Σύμφωνα με το τεστ κυψελίδων καλίου, ιόντα καλίου αντιδρούν με Kalignost® (sodium tetraphenyl – borate) σε αλκαλικό διάλυμα, με σκοπό το σχηματισμό ενός ελαφρά διαλυτού ιζήματος. Η θολότητα που παρατηρείται, μετριέται σε φωτόμετρο μέτρησης θολερότητας. Μετά από αραιώσεις των δειγμάτων, κατασκευάζεται η ευθεία βαθμονόμησης, η οποία δίνεται στο Παράρτημα.

4.6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (PO_4^{3-})

Τα διαλύματα που προήλθαν από τις εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από τον φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2, μετρήθηκαν με τη μέθοδο ΄΄Molybdenium – blue΄΄ σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – 1202, Shimadzu), σε μήκος κύματος 885 nm με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) σε αυτά.

Η μέθοδος ΄΄Molybdenium – blue΄΄ εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα με μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν χρώμα ιώδες, το οποίο εξαρτάται από το

ποσοστό των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα Η απορρόφηση του ιώδους διαλύματος μετράται στο φασματοφωτόμετρο. Σύμφωνα με τις απορροφήσεις που παρουσιάζονται σε πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, κατασκευάζεται η ευθεία βαθμονόμησης, η οποία δίνεται στο Παράρτημα.

4.7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Η μέτρηση της απορρόφησης της φαινόλης στα διαλύματα διήθησης, άρα και της ποσότητας της φαινόλης που δεν προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα (ή αλλιώς η απομάκρυνση της ουσίας από την υδατική φάση) γίνεται σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – Vis), σε μήκος κύματος 269 nm, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 1 cm.

Προκειμένου να ελεγχθεί η γραμμικότητα για το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις της φαινόλης, δημιουργείται μια ευθεία βαθμονόμησης. Η γραμμική συμπεριφορά πρέπει να βρίσκεται στο διάστημα, στο οποίο πρέπει να εργαστούμε. Σύμφωνα με το παραπάνω, και βασιζόμενοι σε βιβλιογραφικά στοιχεία όσο αφορά τη προσρόφηση της φαινόλης από τον ενεργό άνθρακα, επιλέγουμε να εργαστούμε στο διάστημα συγκεντρώσεων 5 – 50 ppm. Σχεδιάζουμε ευθεία βαθμονόμησης με 6 σημεία (5, 10, 20, 30, 40 και 50 mg φαινόλης / L (ppm)), από την οποία λαμβάνουμε την εξίσωση παλινδρόμησης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης και τον συντελεστή συσχετισμού (r^2). Η ευθεία βαθμονόμησης δίνεται στο Παράρτημα.

4.8. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Η μέτρηση της απορρόφησης του χουμικού οξέος στα διαλύματα διήθησης, άρα και της ποσότητας του χουμικού οξέος που δεν προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα (ή αλλιώς η απομάκρυνση της ουσίας από την υδατική φάση), γίνεται σε μήκος κύματος 269 nm, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 1 cm.

Προκειμένου να ελεγχθεί η γραμμικότητα για το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του χουμικού οξέος, δημιουργείται μια ευθεία βαθμονόμησης. Η γραμμική συμπεριφορά πρέπει να βρίσκεται στο διάστημα, στο οποίο πρέπει να εργαστούμε. Σύμφωνα με το παραπάνω, και βασιζόμενοι σε βιβλιογραφικά στοιχεία όσο αφορά τη προσρόφηση του χουμικού οξέος από τον ενεργό άνθρακα, επιλέγουμε να εργαστούμε στο διάστημα συγκεντρώσεων 0,25 – 20 ppm. Σχεδιάζουμε ευθεία βαθμονόμησης με 8 σημεία (0,25, 0,5, 1, 2, 2,5, 5, 10 και 20 mg χουμικού οξέος / L (ppm)), από την οποία λαμβάνουμε την εξίσωση παλινδρόμησης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης και τον συντελεστή συσχετισμού (r^2). Η ευθεία βαθμονόμησης δίνεται στο Παράρτημα.

V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6) παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του φλοιού ρυζιού (πρώτη ύλη) που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ενεργού άνθρακα καθώς επίσης, η στοιχειακή του ανάλυση, όπως αυτά υπολογίστηκαν στο κεφάλαιο 4 της πειραματικής διαδικασίας. Στο Σχήμα 5 δίνεται η φωτογραφία της κονιορτοποιημένης πρώτης ύλης

Πίνακας 6. Ιδιότητες φλοιού ρυζιού (πρώτη ύλη)

Χαρακτηριστικά φλοιού ρυζιού	**Ποσοστό (%)**
Υγρασία	4,2
Τέφρα	16,1
Πτητικό κλάσμα στερεών	62,0
Στοιχειακή ανάλυση	
Άνθρακας (C)	36,6
Άζωτο (N)	5,6
Υδρογόνο (H)	4,9
Υπόλοιπα στοιχεία*	52,9

* Οξυγόνο και μικρά ποσοστά θείου και μετάλλων της τέφρας

Σχήμα 5. Ο κονιορτοποιημένος φλοιός ρυζιού

Παρακάτω (Πίνακας 7) δίνεται η στοιχειακή ανάλυση της τέφρας του φλοιού ρυζιού (Rice husk ash):

Πίνακας 7. Στοιχειακή ανάλυση της τέφρας του φλοιού ρυζιού

Ένωση	**Ποσοστό (κ.β. %)**					
	Παρούσα εργασία	**Kalderis *et al.*, 2008**	**Aryal *et al.*, 1999**	**Muntohar & Hantoro *et al.*, 2002**	**Prasad *et al.*, 2001, 2003**	**Chuah *et al.*, 2005**
SiO_2	87,43	84,76	78,79	86,90 – 97,30	88,44	96,34
K_2O	2,52	2,51	0,06	0,58 – 2,50	1,81	2,31
CaO	1,10	0,74	2,61	0,20 – 1,50	1,20	0,41
Al_2O_3	0,14	0,36	-	-	1,21	0,41
Na_2O	0,09	0,20	0,01	0,00 – 1,75	0,50	-
MgO	0,83	0,76	1,40	0,12 – 1,96	1,82	0,45
P_2O_5	0,96	0,62	-	0,20 – 2,85	-	-
SO_3	0,38	0,38	9,00	0,10 – 1,13	-	-
Fe_2O_3	0,14	0,28	1,29	~ 0,54	0,40	0,20
Cl	0,16	0,18	-	-	-	-
Υπόλοιπες ενώσεις *	< 0,14	< 0,20	-	-	-	-
* MnO, NiO, ZnO, SrO, Br						

Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση της τέφρας του φλοιού ρυζιού, παρατηρούμε ότι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό με τιμή 87,43 %. Στη συνέχεια, ακολουθούν το οξείδιο του καλίου (K_2O), το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) και το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) με τιμές 2,52, 1,10, 0,96 και 0,83 % αντίστοιχα. Όλες οι υπόλοιπες ενώσεις καταλαμβάνουν λιγότερο από 1,05 % της συνολικής σύστασης της τέφρας του φλοιού ρυζιού.

Η στοιχειακή ανάλυση που παρατηρήθηκε σε άλλες μελέτες δίνεται στον Πίνακα 7. Οι Kalderis *et al*. (2008) παρατήρησαν στην τέφρα ινδικού φλοιού ρυζιού 84,76 %

SiO_2, 2,51 % K_2O, 0,74 % CaO, 0,62 % P_2O_5, 0,76 % MgO. Σε τέφρα φλοιού ρυζιού από το Νεπάλ, η ποσότητα του SiO_2 μετρήθηκε ίση με 78,79 %. Οι ποσότητες των CaO και MgO βρέθηκαν 2,61 και 1,40 % ενώ η ποσότητα του K_2O βρέθηκε αρκετά χαμηλή (0,06 %). Στην συγκεκριμένη έρευνα παρουσιάστηκε αρκετά μεγάλη ποσότητα SO_3 (9,00 %) ενώ η ποσότητα του P_2O_5 δεν μετρήθηκε (Aryal *et al.*, 1999). Οι Muntohar & Hantoro *et al.* (2002) εμφάνισαν μεγάλες διακυμάνσεις των ποσοστών των ενώσεων που απαρτίζουν τη τέφρα του φλοιού ρυζιού. Το ποσοστό του SiO_2 εμφανίστηκε αρκετά υψηλό καθώς κάποιο από τα δείγματα εμφάνισε ποσοστό 97,30 %. Μεγάλες διακυμάνσεις εμφάνισαν και οι ενώσεις K_2O (0,58 – 2,50), CaO (0,20 – 1,50), Na_2O (0,00 – 1,75), MgO (0,12 – 1,96), P_2O_5 (0,20 – 2,85) και SO_3 (0,10 – 1,13). Τα ποσοστά των ενώσεων που εμφανίστηκαν στην έρευνα των Prasad *et al.* (2001, 2003) ισούνται με 88,44 % SiO_2, 1,81 % K_2O, 1,20 % CaO, 1,21 % Al_2O_3, 0,50 % Na_2O, 1,82 % MgO, 0,40 % Fe_2O_3. Στην έρευνα των Chuah *et al.* (2005) εμφανίστηκε υψηλό ποσοστό SiO_2 (96,34 %), ενώ τα ποσοστά των υπόλοιπων ενώσεων που εξετάστηκαν εμφανίστηκαν αρκετά χαμηλά, με εξαίρεση το ποσοστό του K_2O (2,31 %).

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά των ενώσεων που εμφανίζονται στην τέφρα του φλοιού ρυζιού στην παρούσα μελέτη είναι γενικά παρόμοια με τα αντίστοιχα των άλλων ερευνών. Το εύρος των τιμών ωστόσο, οφείλεται στην ύπαρξη διαφορετικών ποικιλιών φλοιών ρυζιού με διαφορετική ποσοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος χημικών ενώσεων.

2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΠΑΣΤΑΣ

Η υγρασία της πάστας υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο που δίνεται στην πειραματική διαδικασία στο κεφάλαιο 4.2. Μετά από υπολογισμούς, η υγρασία δίνεται στον παρακάτω Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Το ποσοστό της υγρασίας της πάστας

Πάστα	Ποσοστό Υγρασίας (%)
ΣΚΕΤΟ	64,1
NaOH 1 : 1	48,9
NaOH 1 : 2	58,9
K_2CO_3 1 : 1	46,8
K_2CO_3 1 : 2	54,0
H_3PO_4 1 : 1	45,6
H_3PO_4 1 : 2	52,7

Παρατηρούμε ότι υγρασία της πάστας για όλα τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 52,7 % και 64,1 %. Πιο συγκεκριμένα, οι πάστες όλων των δειγμάτων που περιέχουν φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με καταλύτη σε αναλογία 1 : 1 εμφανίζουν υγρασία που κυμαίνεται μεταξύ 52,7 % και 58,9 %, ενώ τα δείγματα που περιέχουν καταλύτη σε αναλογία 1 : 2 εμφανίζουν υγρασία που κυμαίνεται μεταξύ 45,6 % και 48,9 %. Τέλος, η πάστα του δείγματος χωρίς εμποτισμό (ΣΚΕΤΟ) εμφανίζει υγρασία ίση με 64,1 %.

3. ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΔΟΣΗ (YIELD)

Στον Πίνακα 9 δίνεται η στερεά απόδοση (Yield) των παραγόμενων ανθράκων, δηλαδή το ποσοστό του στερεού που παρέμεινε σε σχέση με την αρχική ποσότητα της εμποτισμένης πρώτης ύλης (πάστα). Ως τελικό βάρος θεωρούμε το βάρος που λαμβάνουμε μετά τη διαδικασία της έκπλυσης και της ξήρανσης του παραγόμενου ενεργού άνθρακα. Η στερεά απόδοση υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\textbf{\textit{Στερεά Απόδοση (\%)}} = \left(\frac{\text{Μάζα}_{\text{AC}}}{\text{Μάζα}_{RH}}\right)\cdot 100$$

όπου Μάζα$_{AC}$: η μάζα του παραγόμενου ενεργού άνθρακα

Μάζα$_{RH}$: η μάζα της πάστας επί ξηρού

Σύμφωνα με τις τιμές της υγρασίας που υπολογίσαμε σε κάθε πάστα, υπολογίζουμε την ποσότητα της εμποτισμένης πρώτης ύλης με τον καταλύτη επί ξηρού (πάστα επί ξηρού).

Πίνακας 9. Υπολογισμός στερεάς απόδοσης ενεργών ανθράκων από φλοιό ρυζιού (χημική ενεργοποίηση σε ένα σταδιο με τη βοήθεια N_2, σε θερμοκρασία ενεργοποίησης 700°C και χρόνο ενεργοποίησης 30 λεπτά).

Πάστα	Μάζα πάστας επί ξηρού (g)	Μάζα Ενεργού Άνθρακα (g)	Στερεά Απόδοση – Yield (%)
ΣΚΕΤΟ	10,77	2,86	26,6
NaOH 1 : 1	15,33	0,04	0,3
NaOH 1 : 2	10,28	0,10	1,0
K_2CO_3 1 : 1	15,96	0,47	2,9
K_2CO_3 1 : 2	11,50	0,20	1,7
H_3PO_4 1 : 1	16,32	6,49	39,8
H_3PO_4 1 : 2	11,83	5,73	48,3

Παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη στερεά απόδοση εμφανίζεται στα δείγματα H_3PO_4 1 : 2 και H_3PO_4 1 : 1 με τιμές 48,3 και 39,8 % αντίστοιχα. Επίσης, το δείγμα ΣΚΕΤΟ εμφανίζει σχετικά υψηλή στερεά απόδοση (26,6 %) ενώ τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν υπερβολικά χαμηλή στερεά απόδοση (0,3 % το NaOH 1 : 1, 1,0 % το NaOH 1 : 2, 2,9 % το K_2CO_3 1 : 1, 1,7 % το K_2CO_3 1 : 2).

Επίσης, παρατηρούμε ότι με αύξηση της αναλογίας εμποτισμού παρατηρείται μείωση της στερεάς απόδοσης, με εξαίρεση τους ενεργούς άνθρακες K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2. Οι Liou *et al.* (2009) διαπίστωσε ότι με αύξηση των αναλογιών εμποτισμού, παρατηρείται μείωση της στερεάς απόδοσης, η οποία οφείλεται στη βίαιη χημική αντίδραση του καταλύτη με τον φλοιό ρυζιού λόγω μεγάλης ποσότητας καταλύτη. Ως αποτέλεσμα, η εξάτμιση του οργανικού μέρους του υλικού αυξάνεται και το τελικό στερεό μειώνεται.

Σε σύγκριση της στερεάς απόδοσης των παραγόμενων ανθράκων που προήλθαν από εμποτισμό με H_3PO_4 με τη στερεά απόδοση των άλλων παραγόμενων ανθράκων παρατηρείται αρκετά μεγαλύτερη τιμή, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι μετά την έκπλυση, σχεδόν όλη η ποσότητα του φωσφόρου παραμένει ενωμένη στην δομή του παραγόμενου ενεργού άνθρακα, αυξάνοντας το τελικό βάρος του στερεού. Οι Kennedy *et al.* (2004) βρήκαν παρόμοια απόδοση στερεού για ενεργό άνθρακα με εμποτισμό H_3PO_4 (37 – 41 %).

Όσο αφορά τους ενεργούς άνθρακες με εμποτισμό K_2CO_3, έχει παρατηρηθεί ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 630° C, οι ενεργοί άνθρακες εμφανίζουν απότομη μείωση βάρους, άρα, μικρή απόδοση στερεού, η οποία οφείλεται στην αντίδραση του καταλύτη με το εξανθράκωμα (Hayashi *et al.*, 2002). Οι McKee *et al.* (1983) μελέτησε την αεριοποίηση αλκαλικών μεταλλικών ενώσεων και βρήκε ότι το K_2CO_3 αντιδρά με τον άνθρακα σε εσωτερική ατμόσφαιρα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$K_2CO_3 + 2\ C \rightarrow 2\ K + 3\ CO$$

Άρα, πάνω από τους 630° C, η ποσότητα του K_2CO_3 μειώνεται καθώς σχηματίζεται CO, με αποτέλεσμα την μείωση του βάρους του ενεργού άνθρακα αλλά την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου του πορώδους.

4. ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το ισοζύγιο άνθρακα μεταξύ της πρώτης ύλης και των παραγόμενων ενεργών ανθράκων δίνεται παρακάτω:

Πίνακας 10. Ισοζύγιο άνθρακα μεταξύ της πρώτης ύλης και των ενεργων ανθράκων

Υλικό	**Περιεκτικότητα σε C (%)**						
	ΣΚΕΤΟ	**NaOH 1 : 1**	**NaOH 1 : 2**	**K_2CO_3 1 : 1**	**K_2CO_3 1 : 2**	**H_3PO_4 1 : 1**	**H_3PO_4 1 : 2**
Φλοιός ρυζιού	36,9	36,9	36,9	36,9	36,9	36,9	36,9
Ενεργός άνθρακας	26	69	67	64,5	59	22	26

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε ότι με εξαίρεση τους άνθρακες ΣΚΕΤΟ, H_3PO_4 1 : 1 και 1 : 2 όπου παρατηρήθηκε μείωση της ποσότητας του άνθρακα, τα υπόλοιπα δείγματα αύξησαν την ποσότητα του άνθρακα σχεδόν στη διπλάσια τιμή.

5. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Με τη διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης σε ένα στάδιο σε φλοιούς ρυζιού με διαφορετικούς καταλύτες και διαφορετικές αναλογίες αυτών δημιουργήθηκαν εφτά διαφορετικοί τύποι ενεργού άνθρακα, οι οποίοι εμφάνισαν διαφορετικές τιμές ειδικής επιφάνειας (Σχήμα 6).

Σχήμα.6 Παραγόμενος ενεργός άνθρακας από φλοιό ρυζιού

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες (ειδική επιφάνεια, μέση διάμετρος πόρων, συνολικός όγκος πορώδους, επιφάνεια μικροπορώδους, όγκος μικροπορώδους, άνθρακας, άζωτο, υδρογόνο) των παραγόμενων ενεργών ανθράκων από φλοιούς ρυζιού όπου έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία του εμποτισμού με τους καταλύτες υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3), φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2 (καταλύτη : πρώτη ύλη) αντίστοιχα καθώς επίσης, και ενός δείγματος που δεν πραγματοποιήθηκε εμποτισμός (ΣΚΕΤΟ). Οι ενεργοί άνθρακες παράχθηκαν σε θερμοκρασία ενεργοποίησης 700° C και σε χρόνο ενεργοποίησης 30 λεπτά με τη βοήθεια αζώτου (N_2).

Πίνακας 11. Φυσικοχημικές ιδιότητες παραγόμενων ενεργών ανθράκων από φλοιό ρυζιού (χημική ενεργοποίηση σε ένα σταδιο με τη βοήθεια N_2, σε θερμοκρασία ενεργοποίησης 700°C και χρόνο ενεργοποίησης 30 λεπτά).

Ιδιότητες ενεργού άνθρακα	Ενεργός άνθρακας (AC)						
	AC-ΣΚΕΤΟ	AC-NaOH 1 : 1	AC-NaOH 1 : 2	AC-K_2CO_3 1 : 1	AC-K_2CO_3 1 : 2	AC-H_3PO_4 1 : 1	AC-H_3PO_4 1 : 2
Ειδική Επιφάνεια S_{BET} (m^2 / g)	195	366	434	1109	1277	312	254
Μέση διάμετρος πόρων d_{AV} (nm)	2,96	4,03	2,84	2,28	2,23	3,71	2,93
Συνολικός όγκος πορώδους (cc / g)	0,14	0,37	0,31	0,63	0,71	0,29	0,19
Επιφάνεια μικροπορώδους (m^2 / g)	134	137	271	917	1109	140	175
Όγκος μικροπορώδους (cc / g)	0,06	0,05	0,13	0,45	0,55	0,06	0,08
Όγκος μικροπορώδους / συνολικός όγκος πορώδους	0,43	0,14	0,42	0,71	0,77	0,21	0,42
Άνθρακας - C (%)	26	69	67	64,5	59	22	26
Άζωτο - N (%)	6	1,1	0,9	0,9	1	0,5	0,5
Υδρογόνο - H (%)	-	-	-	-	3	-	-
Θείο – S (%)	-	-	-	-	-	-	-

Ονομάζουμε τον καθένα από τους παραπάνω παραγόμενους ενεργούς άνθρακες με τους παρακάτω συμβολισμούς:

- AC-K_2CO_3 1 : 2
- AC-K_2CO_3 1 : 1
- AC-NaOH 1 : 2
- AC-NaOH 1 : 1
- AC-H_3PO_4 1 : 2
- AC-H_3PO_4 1 : 1
- AC-ΣΚΕΤΟ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 11, παρατηρούμε ότι οι καλύτερες φυσικές ιδιότητες εμφανίζονται στους ενεργούς άνθρακες που προέρχονται από τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού με ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) σε αναλογίες 1 : 2 και 1 : 1 (καταλύτης : πρώτη ύλη).

Όσον αφορά στην ειδική επιφάνεια, μεγαλύτερες τιμές εμφανίζουν οι ενεργοί άνθρακες με K_2CO_3 σε αναλογίες 1 : 2 και 1 : 1, οι οποίες ισούνται με 1277 m^2 / g και 1109 m^2 / g αντίστοιχα. Ακολουθούν οι ενεργοί άνθρακες που προέρχονται από τον εμποτισμό με NaOH σε αναλογίες 1 : 2 (434 m^2 / g) και 1 : 1 (366 m^2 / g), οι ενεργοί άνθρακες που προέρχονται από τον εμποτισμό με H_3PO_4 σε αναλογίες 1 : 1 (312 m^2 / g) και 1 : 2 (254 m^2 / g) και τέλος ο άνθρακας όπου πραγματοποιήθηκε φυσική ενεργοποίηση (195 m^2 / g).

Τα δύο δείγματα ενεργού άνθρακα με K_2CO_3 (1 : 2 και 1 : 1) εμφανίζουν επίσης, τις μικρότερες τιμές μέσης διαμέτρου των πόρων (2,23 nm και 2,28 nm αντίστοιχα). Αντίθετα, τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων εμφανίζουν ο ενεργός άνθρακας με αναλογία εμποτισμού NaOH 1 : 2 με τιμή 4,03 nm και ο ενεργός άνθρακας με αναλογία εμποτισμού H_3PO_4 1 : 1 με τιμή 3,71 nm. Οι υπόλοιποι ενεργοί άνθρακες παρουσιάζουν μέση διάμετρο πόρων με τιμές χαμηλότερες από 3 nm.

Επίσης, τα δείγματα AC-K_2CO_3 1 : 2 και AC-K_2CO_3 1 : 1 παρουσιάζουν με διαφορά τους μεγαλύτερους συνολικούς όγκους του πορώδους με τιμές 0,71 και 0,63 cc / g αντίστοιχα. Προφανώς, ο χαμηλότερος συνολικός όγκος παρουσιάζεται στο δείγμα

ΣΚΕΤΟ, καθώς δεν έχει πραγματοποιηθεί χημικός εμποτισμός του δείγματος με καταλύτη. Ωστόσο, και το δείγμα AC-H_3PO_4 1 : 2 εμφανίζει αρκετά χαμηλό συνολικό όγκο πορώδους (0,19 cc / g).

Όσο αφορά την επιφάνεια του μικροπορώδους, οι ενεργοί άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 2 και AC-K_2CO_3 1 : 1 εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές (1109 και 917 m^2 / g αντίστοιχα). Στη συνέχεια, ακολουθεί ο άνθρακας AC-NaOH 1 : 2 με επιφάνεια μικροπορώδους 271 m^2 / g και οι υπόλοιποι ενεργοί άνθρακες με επιφάνειες μικροπορώδους χαμηλότερες από 200 m^2 / g.

Σύμφωνα με τον λόγο του όγκου του μικροπορώδους προς τον συνολικό όγκο του πορώδους, παρατηρούμε ότι το 77 % του συνολικού όγκου του πορώδους του AC-K_2CO_3 1 : 2 αποτελείται από μικροπορώδες. Αντίστοιχα, για τα υπόλοιπα δείγμα ο όγκος του μικροπορώδους προς τον συνολικό όγκο του πορώδους είναι 71 % (AC-K_2CO_3 1 : 1), 42 % (AC-NaOH 1 : 2), 14 % (AC-NaOH 1 : 1), 42 % (AC-H_3PO_4 1 : 2), 21 % (AC-H_3PO_4 1 : 1), 43 % (ΣΚΕΤΟ).

Στον Πίνακα 11, παρατηρούμε την στοιχειακή ανάλυση των παραγόμενων ενεργών ανθράκων. Μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα παρουσιάζουν τα δείγματα AC-NaOH 1 : 2, AC-NaOH 1 : 1, AC-K_2CO_3 1 : 2, AC-K_2CO_3 1 : 1 με τιμές που κυμαίνονται από 59 έως 69 %, ενώ χαμηλότερα ποσοστά άνθρακα παρουσιάζουν τα δείγματα AC-H_3PO_4 1 : 2, AC-H_3PO_4 1 : 1, ΣΚΕΤΟ με τιμές γύρω στο 25 %. Επίσης, στα δείγματα βρίσκεται χαμηλό ποσοστό αζώτου, ενώ μόνο στο δείγμα AC-K_2CO_3 1 : 2 παρατηρείται υδρογόνο με ποσοστό 3 %.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, το ανθρακικό κάλιο είναι ικανό για τη δημιουργία ενεργού άνθρακα με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά μικροπορώδους δομής και υψηλής ειδικής επιφάνειας. Παρακάτω δίνονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ενεργών ανθράκων σε σύγκριση με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών.

Πίνακας 12. Σύγκριση ποιοτικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων ενεργών ανθράκων με άλλες έρευνες

Καταλύτης	Αναλογία εμποτισμού	Θερμοκρασία (^oC) / Χρόνος (h) ενεργοποίησης	Ειδική επιφάνεια BET (m^2 / g)	Όγκος πορώδους (cc / g)	Ερευνητές
K_2CO_3	3	700 / 2	900	0,526	Guo *et al.* (2000)
K_2CO_3	3	750 / 1	1100	0,536	Guo *et al.* (2000)
K_2CO_3	0,5	700 / 0,5	1277	0,710	Παρούσα διατριβή
H_3PO_4	2	500 / -	1741	1,315	Liou et al. (2009)
H_3PO_4	4,2	800 / -	379	0,373	Kennedy *et al.* (2004)
H_3PO_4	-	500 / 2,5	376	0,431	Daifullah *et al.* (2004)
H_3PO_4	-	400 / -	649	-	Yeganeh *et al.* (2006)
H_3PO_4	1	700 / 0,5	312	0,290	Παρούσα διατριβή
NaOH	-	750 / 0,5	1886	0,980	Qi *et al.* (2004)
NaOH	0,5	700 / 0,5	434	0,310	Παρούσα διατριβή
-	-	850 / 1	473	0,267	Kumagai *et al.* (2009)
-	-	700 / 0,5	195	0,140	Παρούσα διατριβή

Σε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών, παρατηρούμε ότι υπάρχουν κάποιες ομοιότητες, καθώς και κάποιες αποκλίσεις, οι οποίες δικαιολογούνται.

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από φλοιό ρυζιού με εμποτισμό K_2CO_3 επιλέξαμε κατάλληλη θερμοκρασία ενεργοποίησης επειδή από τους 700°C και μέχρι τους 800°C, παρατηρείται απότομη αύξηση της ειδικής επιφάνειας ενώ μετά τους 800°C παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας (Hayashi *et al.*, 2002). Όσον αφορά στην αναλογία εμποτισμού, παρατηρούμε ότι το δείγμα με αναλογία εμποτισμού 1 : 2 εμφανίζει καλύτερα χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια, όγκος μικροπορώδους, κ.α.) από το δείγμα με αναλογία εμποτισμού 1 : 1. Η παραπάνω παρατήρηση οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες και σε χαμηλές αναλογίες εμποτισμού, η δομή του πορώδους

αποτελείται κυρίως από το μικροπορώδες. Με αύξηση της θερμοκρασίας εξανθράκωσης και της αναλογίας εμποτισμού, αυξάνεται η δημιουργία μικροπορώδους δομής, αλλά και η διεύρυνση του μικροπορώδους σε μεσοπορώδες με αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας του ενεργού άνθρακα (Ismadji and Bhatia *et al.*, 2000, Ismadji and Bhatia *et al.*, 2001).

Όσον αφορά στην παραγωγή άνθρακα με εμποτισμό H_3PO_4, γνωρίζουμε ότι το φωσφορικό οξύ προκαλεί χημικές αλλαγές στην πρώτη ύλη διευκολύνοντας τον σχηματισμό ενεργού άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το H_3PO_4 έχει δύο σημαντικές λειτουργίες: προωθεί την πυρολυτική αποσύνθεση της πρώτης ύλης και το σχηματισμό δικτυωτής δομής (Yardim *et al.*, 2003). Ωστόσο, η επιλογή της θερμοκρασίας (700°C) για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά δεν ήταν η κατάλληλη, διότι σύμφωνα και με άλλους ερευνητές, σε θερμοκρασίες ενεργοποίησης υψηλότερες από 500°C, παρατηρούνται βίαιες αντιδράσεις αεριοποίησης, οι οποίες μπορεί να καταστρέψουν την μικροπορώδη δομή μέσω κατάρρευσής της ή μέσω ένωσης των πόρων (Oh *et al*., 2002), με αποτέλεσμα την αύξηση του μεσοπορώδους και τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Επίσης, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 500°C πραγματοποιείται μερική εξανθράκωση της ύλης, με αποτέλεσμα οι πόροι να μην είναι πλήρως σχηματισμένοι και η ειδική επιφάνεια να μειώνεται (Liou and Wu *et al.* 2009). Επιπλέον, σε αναλογία εμποτισμού 1 : 2, παρατηρούμε ότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του όγκου του μικροπορώδους ήταν αρκετά χαμηλές επειδή σε αναλογίες χαμηλότερες από 1 : 1, η ενεργοποίηση πραγματοποιείται στο εξωτερικό μέρος της ύλης, μειώνοντας έτσι, το σχηματισμό του πορώδους.

Σε σύγκριση με άλλες μελέτες, παρατηρούμε ότι οι αναλογίες εμποτισμού του φλοιού ρυζιού με NaOH (1 : 2 και 1 : 1) δεν ήταν κατάλληλες για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά, επειδή για αναλογίες εμποτισμού μεταξύ 0 – 1, η ποσότητα του NaOH είναι ανεπαρκής να καλύψει ολόκληρη την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, με αποτέλεσμα τις χαμηλές τιμές της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου του πορώδους (Tseng *et al.* 2006).

Σε περίπτωση που υπήρχε υπόλειμμα υδρογόνου και οξυγόνου στον παραγόμενο ενεργό άνθρακα, τα δείγματα μας θα εμφάνιζαν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια επειδή

το Na που δημιουργείται κατά την εξανθράκωση / ενεργοποίηση σύμφωνα με την αντίδραση:

$$6\ NaOH + 2\ C \leftrightarrow 2\ Na + 2\ Na_2CO_3 + 3\ H_2$$

οξειδώνεται με το υπολειμματικό οξυγόνο σε Na_2O και στη συνέχεια, ενυδατώνεται με το υπολειμματικό υδρογόνο σε NaOH:

$$2\ Na \xrightarrow{\text{οξείδωση}} Na2O \xrightarrow{\text{ενυδάτωση}} NaOH$$

Το παραγόμενο NaOH αντιδρά στη συνέχεια, με τον άνθρακα της ύλης αυξάνοντας έτσι, το πορώδες και την ειδική επιφάνεια (Tseng *et al.*, 2006).

Σε σύγκριση του ενεργού άνθρακα που προήλθε από φυσική ενεργοποίηση (ΣΚΕΤΟ) με τους άλλους ενεργούς άνθρακες, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν είναι ικανοποιητικά. Η ειδική επιφάνεια του δείγματος ΣΚΕΤΟ είναι εμφανώς χαμηλότερη από τις ειδικές επιφάνειες των άλλων ενεργών ανθράκων που προήλθαν από χημική ενεργοποίηση. Αυτή η τιμή οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για την φυσική ενεργοποίηση ήταν χαμηλή (700°C). Στη φυσική ενεργοποίηση οι θερμοκρασίες που απαιτούνται είναι υψηλότερες των 800°C. Επίσης, απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι κατακράτησης. Επιπλέον, το γεγονός ότι δημιουργήθηκε αρκετή πίσσα λόγω έλλειψης καταλυτών συνέβαλε στη χαμηλή ειδική επιφάνεια.

6. ΕΚΠΛΥΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Μετά την πυρόλυση και τη χημική ενεργοποίηση της πάστας που δημιουργήθηκε (πρώτη ύλη + καταλύτης + νερό σε ημι-στερεή μορφή), ακολούθησε η διαδικασία της έκπλυσης των καταλυτών (3 φορές) με απιονισμένο νερό με σκοπό τη μέτρηση της απομάκρυνσης των χημικών καταλυτών από τον παραγόμενο ενεργό άνθρακα καθώς και τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων έκπλυσης συμπεριλαμβανομένου και του δείγματος χωρίς εμποτισμό (ΣΚΕΤΟ).

6.1. ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ

Στον παρακάτω Πίνακα 13 δίνονται οι τιμές του pH των διαλυμάτων έκπλυσης για τα δείγματα με εμποτισμό NaOH, K_2CO_3, H_3PO_4 σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2 (καταλύτη : πρώτη ύλη) αντίστοιχα καθώς επίσης, και του δείγματος που δεν πραγματοποιήθηκε εμποτισμός (ΣΚΕΤΟ).

Πίνακας 13. Μέτρηση pH των διαλυμάτων έκπλυσης

Αριθμός εκπλύσεων	**pH**						
	ΣΚΕΤΟ	**NaOH 1 : 1**	**NaOH 1 : 2**	**K_2CO_3 1 : 1**	**K_2CO_3 1 : 2**	**H_3PO_4 1 : 1**	**H_3PO_4 1 : 2**
$1^{η}$ Έκπλυση	9,69	13,35	13,31	12,44	12,38	1,09	1,28
$2^{η}$ Έκπλυση	9,41	11,56	11,83	11,50	11,09	1,57	1,60
$3^{η}$ Έκπλυση	8,67	8,45	9,33	10,04	8,94	1,53	1,58

Παρατηρούμε ότι το pH των διαλυμάτων έκπλυσης μετά τις 3 εκπλύσεις είναι ελαφρά βασικό για τα περισσότερα δείγματα (NaOH 1 : 1 και 1 : 2, K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2 και ΣΚΕΤΟ). Αντίθετα, τα δείγματα H_3PO_4 σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2 εμφάνισαν υπερβολικά πολύ χαμηλές τιμές pH, χαρακτηρίζοντας τα διαλύματα αρκετά όξινα.

6.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na) ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΕ

Τα διαλύματα που προήλθαν από τις εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από τον φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2, μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS), με σκοπό τον υπολογισμό του ποσοστού του νατρίου (Na) που εκπλύεται κάθε φορά σε σχέση με την αρχική ποσότητα. Με βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης και εξίσωσης συγκέντρωσης – απορρόφησης υπολογίστηκαν τα παρακάτω ποσοστά ανάκτησης. (Πίνακας 14).

Πίνακας 14. Υπολογισμός του ποσοστού ανάκτησης του νατρίου (Na) για τα δείγματα AC-NaOH 1 : 1 και 1 : 2

Αριθμός εκπλύσεων	Ποσοστό ανάκτησης Na (%)	
	NaOH 1 : 1	NaOH 1 : 2
1η Έκπλυση	67,73	131,93
2η Έκπλυση	1,02	2,25
3η Έκπλυση	0,03	0,15
ΣΥΝΟΛΟ	68,78	134,33

Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας, και στα δύο δείγματα (AC-NaOH 1 : 1 και 1 : 2) σχεδόν όλη η ποσότητα του Na απομακρύνθηκε από τον ενεργό άνθρακα στην πρώτη έκπλυση. Η συγκέντρωση του νατρίου για το AC-NaOH 1 : 1 και 1 : 2 στην πρώτη έκπλυση μετρήθηκε 59,67 και 52,77 g / L αντίστοιχα ενώ στην δεύτερη και τρίτη έκπλυση μετρήθηκε 0,90 g / L, 0,90 g / L και 0,03 g / L, 0,06 g / L αντίστοιχα.

Τα ισοζύγια μάζας του Na για τους ενεργούς άνθρακες AC-NaOH 1 : 1 και 1 : 2 δίνονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15. Ισοζύγια μάζας του Na για τους ενεργούς άνθρακες AC-NaOH 1 : 1 και 1 : 2

	AC-NaOH 1 : 1	AC-NaOH 1 : 2
Αρχική μάζα NaOH (πριν τον εμποτισμό)	≈ 10 g	≈ 5 g
Μάζα NaOH στην πάστα (κάψα)	≈ 7,7 g	≈ 3,4 g
Μάζα Na στην πάστα (κάψα)	≈ 4,4 g	≈ 2,0 g
Συγκέντρωση εκπλυόμενου Na	≈ 60,6 g / L	≈ 53,73 g / L
Μάζα εκπλυόμενου Na	≈ 3,03 g	≈ 2,7 g
Ποσοστό εκπλυόμενου Na	≈ 68,78 %	≈ 134,33 %

Η ποσότητα του Na που δεν ανακτήθηκε στο δείγμα AC-NaOH 1 : 1 είτε απομακρύνθηκε ως πτητική ουσία κατά τη διάρκεια της εξανθράκωσης /

ενεργοποίησης είτε κατακρατήθηκε μέσα στη μήτρα του ενεργού άνθρακα παίρνοντας μορφή μη υδατοδιαλυτή. Να αναφερθεί ότι για τον προσδιορισμό του νατρίου πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις έως και 1 : 6000, με αποτέλεσμα την πιθανή εμφάνιση σημαντικού πειραματικού σφάλματος.

Παρατηρούμε ότι για το δείγμα AC-NaOH 1 : 2, η ποσότητα του νατρίου που λάβαμε μετά τις εκπλύσεις (2,7 g Na) είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα του νατρίου που υπήρχε στην πάστα επί ξηρού μέσα στην κάψα (2 g Na). Λόγω αυτής της απόκλισης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πιθανώς, δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης ομογενοποίηση κατά τη διάρκεια του εμποτισμού, με αποτέλεσμα η ποσότητα του Na μέσα στην κάψα να είναι μεγαλύτερη από 2 g. Επίσης, σημαντικό ρόλο κατείχε το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια προσδιορισμού του νατρίου στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκαν μεγάλες αραιώσεις έως και 1 : 6000, με αποτέλεσμα την πιθανή εμφάνιση σημαντικού πειραματικού σφάλματος. Ωστόσο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αναμένουμε να έχουμε μεγάλη ανάκτηση Na, σχεδόν 100 %, λόγω της υδατοδιαλυτής φύσης του νατρίου.

6.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ (PO_4^{3-}) ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΑΝ

Τα διαλύματα που προήλθαν από τις εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από τον φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2, μετρήθηκαν με τη μέθοδο ΄΄Molybdenium – blue΄΄ σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – VIS), με σκοπό τον υπολογισμό του ποσοστού των φωσφορικών PO_4^{3-} που εκπλύονται κάθε φορά σε σχέση με την αρχική ποσότητα. Με βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης και εξίσωσης συγκέντρωσης – απορρόφησης υπολογίστηκαν τα ποσοστά ανάκτησης.

Ωστόσο, και τα δύο δείγματα που περιείχαν φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2 εμφάνισαν τιμές απορρόφησης, άρα και συγκεντρώσεις χαμηλότερες από την κατώτερη τιμή της καμπύλης βαθμονόμησης. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σχεδόν όλη ποσότητα των φωσφορικών παρέμεινε στον ενεργό

άνθρακα ύστερα και από την 3η έκπλυση επειδή η ποσότητα τους στα διαλύματα βρέθηκε χαμηλότερη από 0,1 ppm.

Τα ισοζύγια μάζας του PO_4^{3-} για τους ενεργούς άνθρακες AC- H_3PO_4 1 : 1 και 1 : 2 δίνονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16. Ισοζύγια μάζας των PO_4^{3-} για τους ενεργούς άνθρακες AC-H_3PO_4 1 : 1 και 1 : 2

	AC-H_3PO_4 1 : 1	**AC-H_3PO_4 1 : 2**
Αρχική μάζα H_3PO_4 (πριν τον εμποτισμό)	≈ 10 g	≈ 5 g
Μάζα H_3PO_4στην πάστα (κάψα)	≈ 8,2 g	≈ 3,9 g
Μάζα PO_4^{3-} στην πάστα (κάψα)	≈ 7,9 g	≈ 3,8 g
Συγκέντρωση εκπλυόμενου PO_4^{3-}	$< 10^{-4}$ g / L	$< 10^{-4}$ g / L
Μάζα εκπλυόμενου PO_4^{3-}	$< 5 \cdot 10^{-6}$ g	$< 5 \cdot 10^{-6}$ g
Ποσοστό εκπλυόμενου PO_4^{3-}	$< 6,3 \cdot 10^{-5}$ %	$< 1,3 \cdot 10^{-4}$ %

Σύμφωνα με τις τιμές του pH των διαλυμάτων έκπλυσης (pH < 1,60) θα περιμέναμε να υπάρχουν μεγάλες ποσότητες φωσφορικών κάτι που δεν συμβαίνει τελικά. Πιθανώς, τα δείγματα είναι αρκετά όξινα επειδή υπάρχουν κάποιες μορφές φωσφορικών στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, οι οποίες παρουσία νερού ελευθερώνουν άτομα υδρογόνου (πρωτόνια) στο διάλυμα. Ελάχιστη ποσότητα ηλεκτρονίων στο νερό είναι ικανή να μειώσει απότομα το pH του νερού διότι το απιονισμένο νερό δεν έχει ρυθμιστική ικανότητα (buffer capacity).

Έχει παρατηρηθεί από άλλες μελέτες ότι στους ενεργούς άνθρακες με εμποτισμό φωσφορικού οξέος υπάρχει μεγάλη κατακράτηση του οξέος με αποτέλεσμα τις χαμηλές ειδικές επιφάνειες του υλικού. Η αντίδραση του H_3PO_4 με την πρώτη ύλη μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία φωσφορικών εστέρων της μορφής R_3PO_4 και άλλων παραπροϊόντων πολυμερισμού τα οποία συνδέονται γερά με το στερεό υλικό.

Με σκοπό να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, προτάθηκε σε διάφορες μελέτες (Moreno – Castila *et al.* 2001, Williams, Reed *et al.* 2004, Molina - Sabio *et al.* 1995,

Molina – Sabio and Rdriguez - Reinoso *et al.* 2004) η έκπλυση του υλικού με απιονισμένο νερό ή με διάλυμα ασθενούς οξέος πριν την εξανθράκωση / ενεργοποίηση. Εναλλακτικά, οι δεσμοί μεταξύ του στερεού και των παραπροϊόντων μπορούν να αποφθεχθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες ενεργοποίησης ($T < 450^{o}$ C) και υψηλούς χρόνους κατακράτησης. Στην παρούσα μελέτη, ωστόσο, δεν πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της έκπλυσης και της ξήρανσης του μίγματος της πρώτης ύλης και του χημικού καταλύτη πριν την εξανθράκωση αλλά χρησιμοποιήθηκε απευθείας σε μορφή πάστας με σκοπό να απλουστεύσουμε τη διαδικασία με χαμηλούς χρόνους κατακράτησης.

6.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΛΙΟΥ (K) ΠΟΥ ΑΝΑΚΤΗΘΗΚΕ

Τα διαλύματα που προήλθαν από τις εκπλύσεις του ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από τον φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) σε αναλογίες 1 : 1 και 1 : 2, μετρήθηκαν με τη βοήθεια των τεστ κυψελίδων καλίου (“Potassium Cell Test”, Merck) σε φωτόμετρο μέτρησης θολερότητας (Turbidity meter, Lovibond), με σκοπό τον υπολογισμό του ποσοστού του νατρίου (Na) που εκπλύεται κάθε φορά σε σχέση με την αρχική ποσότητα. Τα ποσοστά έκπλυσης που υπολογίστηκαν δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 17.

Πίνακας 17. Υπολογισμός του ποσοστού ανάκτησης του καλίου (K) για τα δείγματα για τα δείγματα με AC- K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2

Αριθμός εκπλύσεων	**Ποσοστό ανάκτησης K (%)**	
	K_2CO_3 1 : 1	**K_2CO_3 1 : 2**
$1^{η}$ Έκπλυση	85,00	115,75
$2^{η}$ Έκπλυση	7,61	8,17
$3^{η}$ Έκπλυση	0,82	0,92
ΣΥΝΟΛΟ	93,43	124,84

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, και στα δύο δείγματα (AC- K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2) σχεδόν όλη η ποσότητα του K απομακρύνθηκε από τον ενεργό άνθρακα στην πρώτη έκπλυση. Η συγκέντρωση του καλίου για το AC- K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2 στην πρώτη έκπλυση μετρήθηκε 63,92 και 41,67 g / L αντίστοιχα ενώ στην δεύτερη και τρίτη έκπλυση μετρήθηκε 5,72 g / L, 2,94 g / L και 0,62 g / L, 0,33 g / L αντίστοιχα.

Τα ισοζύγια μάζας του K για τους ενεργούς άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2 δίνονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 18 . Ισοζύγια μάζας του K για τους ενεργούς άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 1 και 1 : 2

	AC-K_2CO_3 1 : 1	**AC-K_2CO_3 1 : 2**
Αρχική μάζα K_2CO_3 (πριν τον εμποτισμό)	≈ 10 g	≈ 5 g
Μάζα K_2CO_3 στην πάστα (κάψα)	≈ 8 g	≈ 3,8 g
Μάζα K στην πάστα (κάψα)	≈ 3,76 g	≈ 1,8 g
Συγκέντρωση εκπλυόμενου K	≈ 70,26 g / L	≈ 44,94 g / L
Μάζα εκπλυόμενου K	≈ 3,51 g	≈ 2,2 g
Ποσοστό εκπλυόμενου K	≈ 93,4%	≈ 124,84 %

Η ποσότητα του K που δεν ανακτήθηκε στο δείγμα AC-K2CO3 1 : 1, είτε απομακρύνθηκε ως πτητική ουσία κατά τη διάρκεια της εξανθράκωσης / ενεργοποίησης είτε κατακρατήθηκε μέσα στη μήτρα του ενεργού άνθρακα παίρνοντας μορφή μη υδατοδιαλυτή. Να αναφερθεί ότι για τον προσδιορισμό του καλίου πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις έως και 1 : 500, με αποτέλεσμα την πιθανή εμφάνιση σημαντικού πειραματικού σφάλματος.

Παρατηρούμε ότι η ποσότητα του καλίου που λάβαμε μετά τις εκπλύσεις (2,2 g K) στο δείγμα AC-K_2CO_3 1 : 2 είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα του καλίου που υπήρχε στην πάστα επί ξηρού μέσα στην κάψα (1,8 g K). Λόγω αυτής της απόκλισης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πιθανώς, δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης ομογενοποίηση κατά τη διάρκεια του εμποτισμού, με αποτέλεσμα η ποσότητα του K μέσα στην κάψα να είναι μεγαλύτερη από 1,8 g. Επίσης, σημαντικό ρόλο κατείχε το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια προσδιορισμού του νατρίου στα εκπλύματα

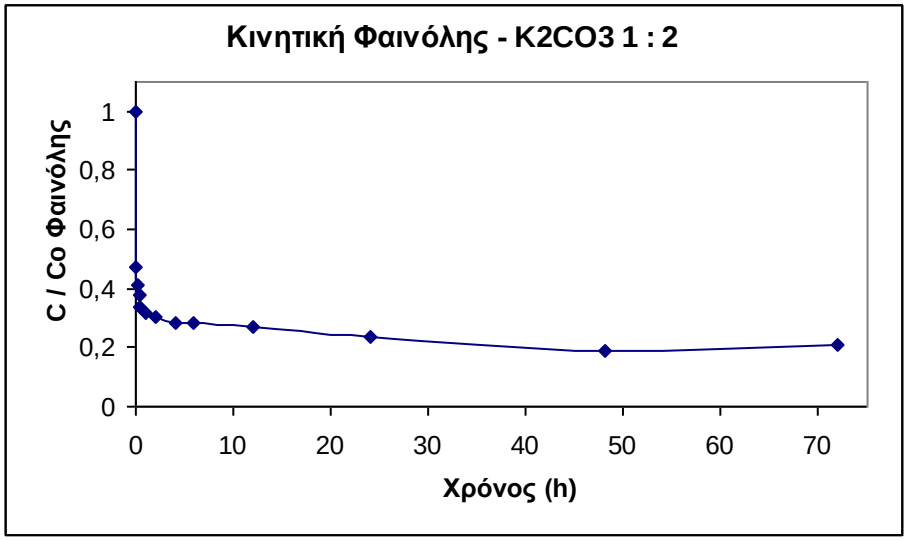
πραγματοποιήθηκαν μεγάλες αραιώσεις έως και 1 : 500, με αποτέλεσμα την πιθανή εμφάνιση σημαντικού πειραματικού σφάλματος. Ωστόσο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αναμένουμε να έχουμε αρκετά μεγάλη ανάκτηση K, σχεδόν 100 %, λόγω της υδατοδιαλυτής φύσης του καλίου.

7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

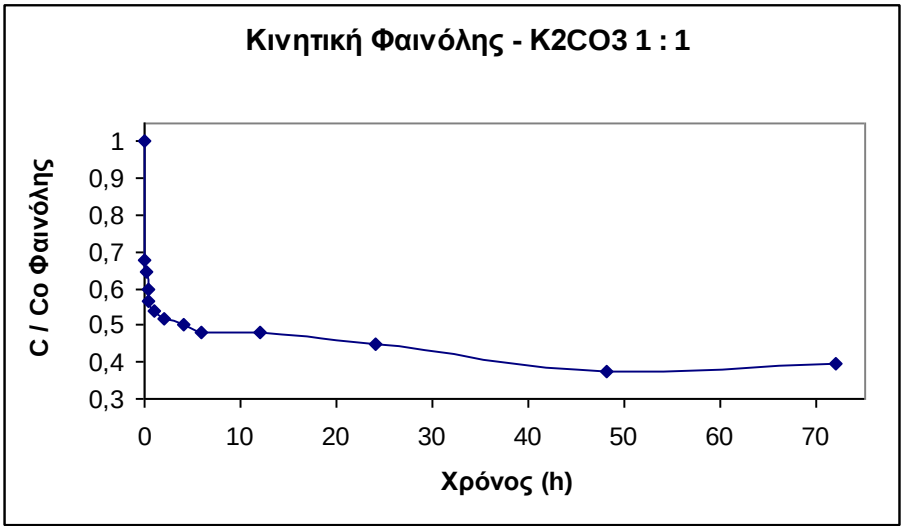
Από τα 7 δείγματα ενεργού άνθρακα που παράχθηκαν επιλέγουμε τα δείγματα AC-K_2CO_3 1 : 2, AC-K_2CO_3 1 : 1, AC-H_3PO_4 1 : 1, ΣΚΕΤΟ για να μελετήσουμε την προσροφητική τους ικανότητα. Δεν επιλέγουμε τα δείγματα AC-NaOH 1 : 2 και AC-NaOH 1 : 1 διότι εμφάνισαν πολύ χαμηλή απόδοση στερεού και σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια. Το δείγμα AC-H_3PO_4 1 : 1, το οποίο εμφανίζει καλύτερα χαρακτηριστικά από το δείγμα AC-H_3PO_4 1 : 2, αν και εμφάνισε χαμηλότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα δείγματα με NaOH επιλέγεται για την μελέτη της προσροφητικής του ικανότητας λόγω αρκετά υψηλής απόδοσης στερεού.

7.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

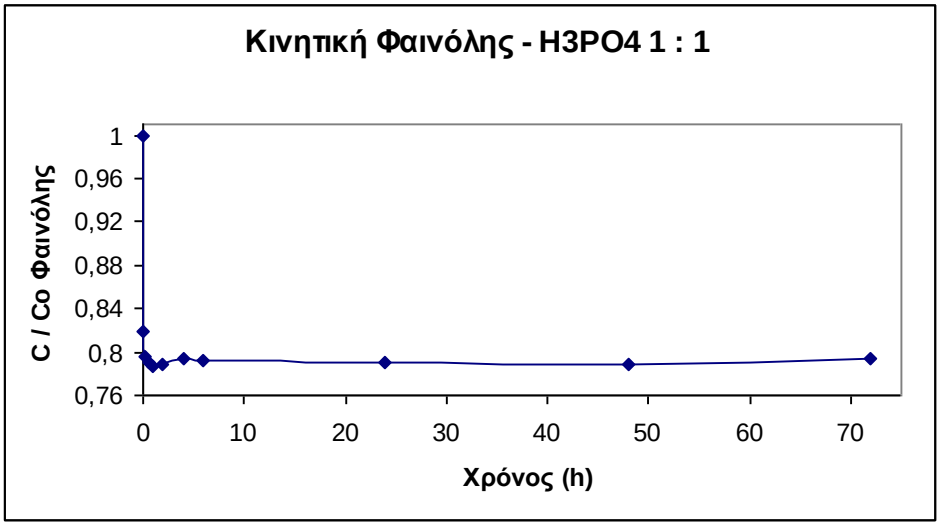
Μετά από ανάδευση δειγμάτων που περιείχαν 0,1 g παραγόμενου ενεργού άνθρακα και 150 mL φαινόλης 50 mg/L σε διαφορετικούς χρόνους, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις της φαινόλης που παρέμειναν στην υδατική φάση (C), με τη βοήθεια της ευθείας βαθμονόμησης που δίνεται στο παράρτημα. Οι κινητικές προσρόφησης, δηλαδή τα διαγράμματα της συγκέντρωσης της φαινόλης της υδατικής φάσης (C) προς την αρχική συγκέντρωση της φαινόλης (Co) σε σχέση με τον χρόνο για κάθε ένα από τα δείγματα που μελετήσαμε δίνονται παρακάτω (Σχήματα 7 - 10).



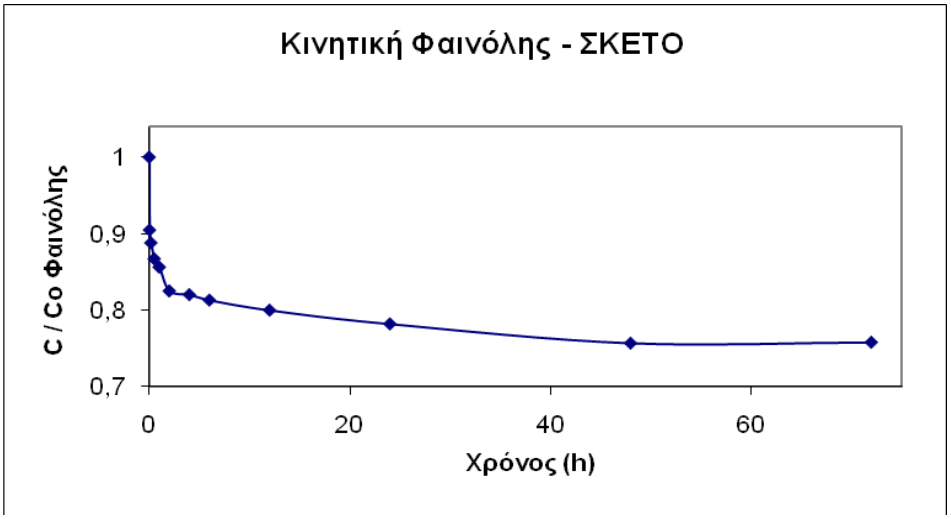
Σχήμα 7. Κινητική Φαινόλης για τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 2



Σχήμα 8. Κινητική Φαινόλης για τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 1



Σχήμα 9. Κινητική Φαινόλης για τον ενεργό άνθρακα H_3PO_4 1 : 1



Σχήμα 10. Κινητική Φαινόλης για τον ενεργό άνθρακα ΣΚΕΤΟ

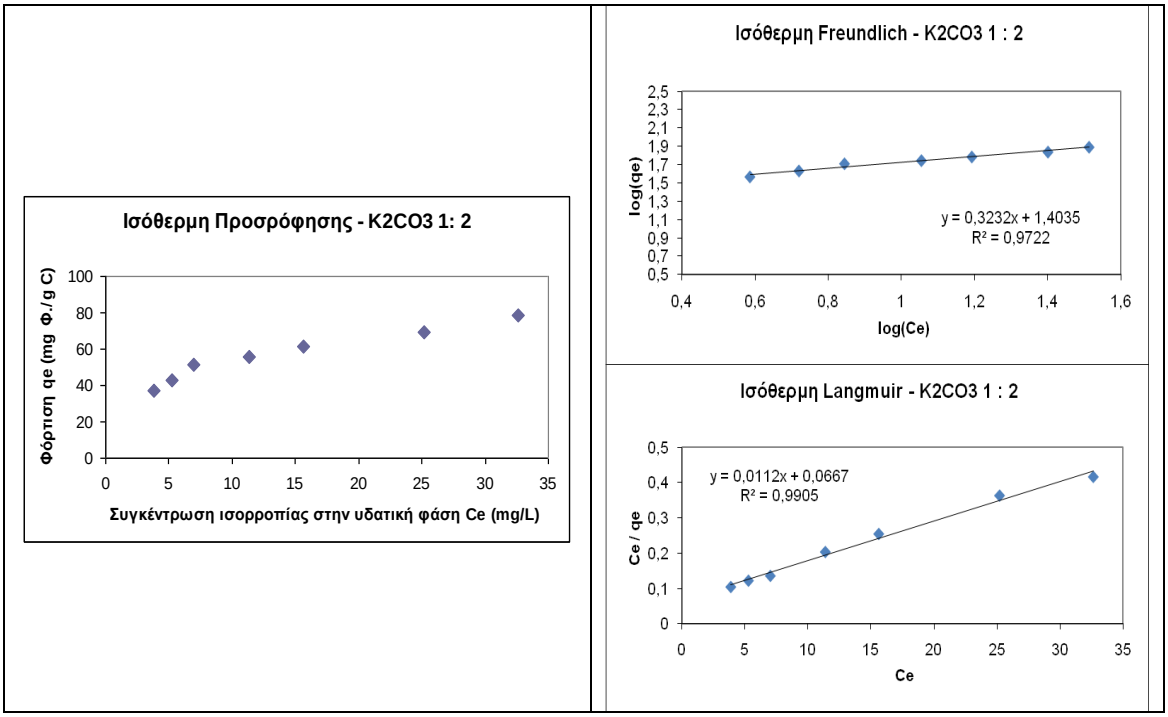
Σύμφωνα με τις κινητικές που δίνονται στα παραπάνω σχήματα, παρατηρούμε ότι η προσρόφηση της φαινόλης από τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 2 έρχεται σε ισορροπία ταχύτητα (~ 4 h). Σε αυτόν τον χρόνο, περίπου το 70 % της αρχικής φαινόλης προσροφάται από τον ενεργό άνθρακα. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι στη μία μέρα (24 h), η συνολική απομάκρυνση της φαινόλης από την υδατική φάση αγγίζει το 80 % της αρχικής ποσότητας. Όσο αφορά, το δείγμα K_2CO_3 1 : 1, παρατηρούμε ότι ισορροπία της προσρόφησης της φαινόλης από το δείγμα πραγματοποιείται επίσης, στις 4 ώρες περίπου. Η απομάκρυνση της φαινόλης από το υδατικό διάλυμα ισούται με 50 % περίπου στις 4 ώρες ενώ μετά την μία μέρα παρατηρείται περαιτέρω απομάκρυνση της τάξης του 10 %. Συνολικά, μετά το πέρας των 24 ωρών, το 60 % της αρχικής φαινόλης απορροφάται από τον ενεργό άνθρακα. Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα H_3PO_4 1 : 1 όσο αφορά την φαινόλη, είναι πολύ χαμηλή καθώς παρατηρείται ισορροπία προσρόφησης από το πρώτο εικοσάλεπτο με ποσοστό απομάκρυνσης 20 %. Αντίστοιχα, η προσρόφηση της φαινόλης από τον ενεργό άνθρακα που προήλθε από τη φυσική ενεργοποίηση (ΣΚΕΤΟ) έρχεται σε ισορροπία περίπου στις 2 ώρες. Το ποσοστό της φαινόλης που απορροφάται στις 2 ώρες ισούται με 20 % περίπου.

Παρατηρούμε ότι από τους 4 ενεργούς άνθρακες, καλύτερη κινητική προσρόφησης εμφανίζει το δείγμα K_2CO_3 1 : 2 με προσρόφηση 80 % της αρχικής φαινόλης, ενώ

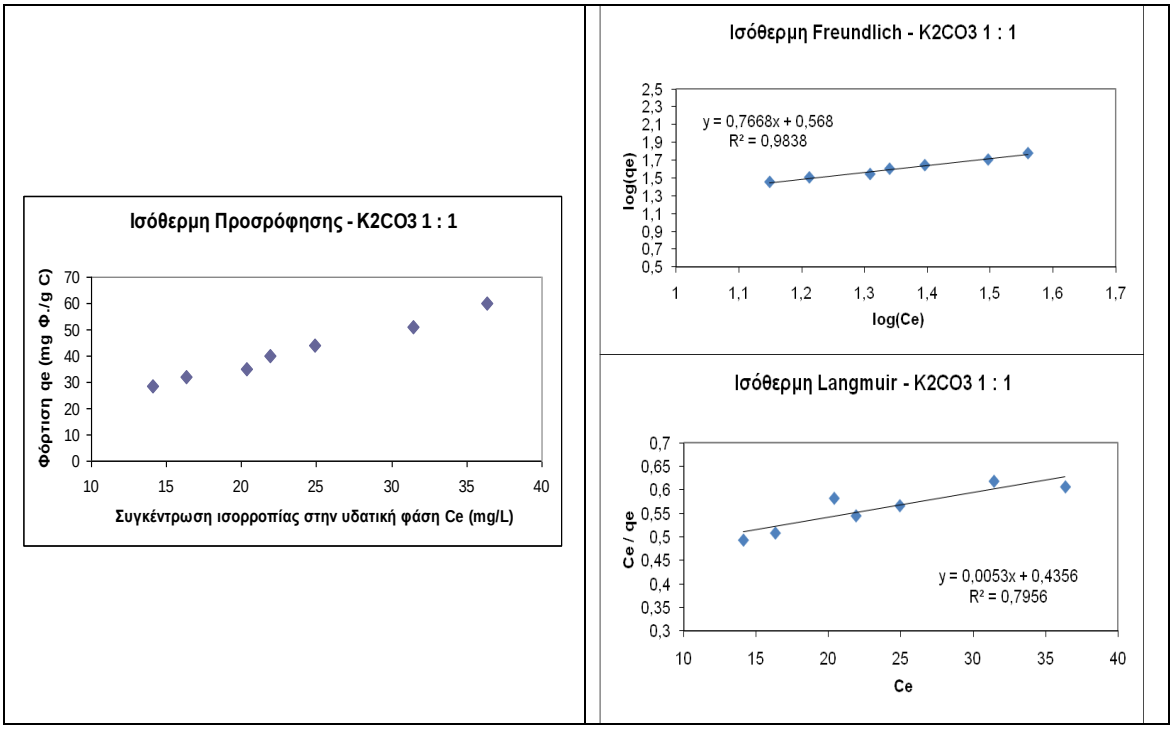
ικανοποιητική παρουσιάζεται η προσρόφηση της φαινόλης από το δείγμα K_2CO_3 1 : 2 με ποσοστό απομάκρυνσης 60 %. Αντίθετα, τα δείγματα ΣΚΕΤΟ και H_3PO_4 1 : 1 εμφανίζουν πολύ χαμηλή προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τη φαινόλη (20 %).

7.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

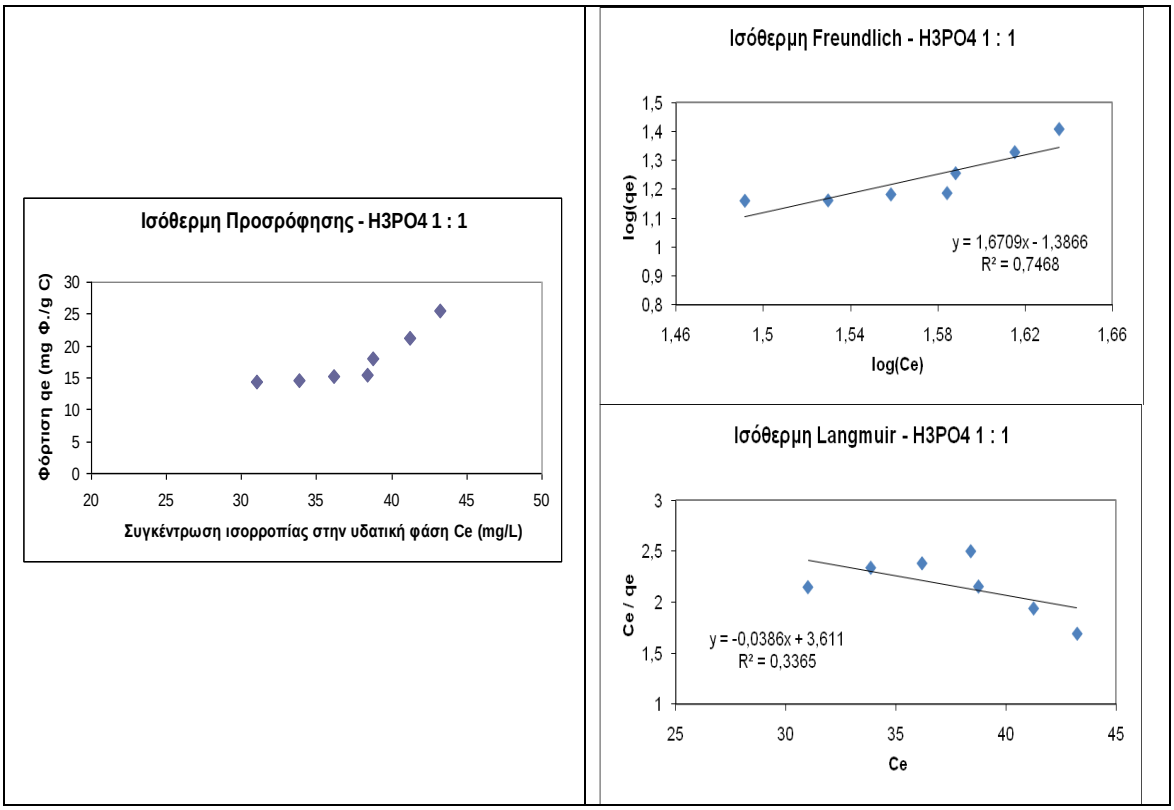
Μετά από ανάδευση δειγμάτων που περιείχαν διάφορες ποσότητες παραγόμενου ενεργού άνθρακα και 150 mL φαινόλης ~ 50 mg/L για 1 ημέρα, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις της φαινόλης που παρέμειναν στην υδατική φάση (Ce), με τη βοήθεια της ευθείας βαθμονόμησης που δίνεται στο παράρτημα. Οι ισόθερμες προσρόφησης και οι ισόθερμες σύμφωνα με τα μοντέλα Freundlich και Langmuir δίνονται ξεχωριστά για τον κάθε ενεργό άνθρακα παρακάτω (Σχήματα 11 - 14).



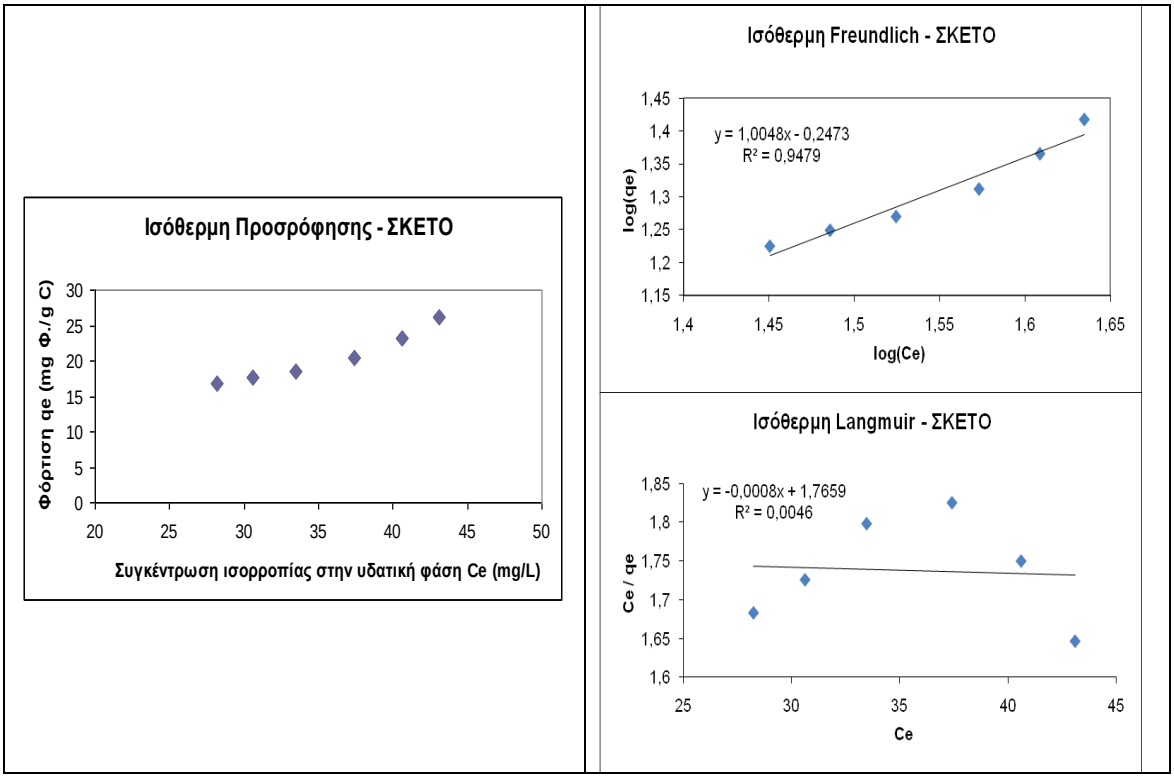
Σχήμα 11. Οι ισόθερμες προσρόφησης της φαινόλης στον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 2



Σχήμα 12. Οι ισόθερμες προσρόφησης της φαινόλης στον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 1



Σχήμα 13. Οι ισόθερμες προσρόφησης της φαινόλης στον ενεργό άνθρακα H_3PO_4 1 : 1



Σχήμα 14. Οι ισόθερμες προσρόφησης της φαινόλης στον ενεργό άνθρακα ΣΚΕΤΟ

Επιπλέον, στον Πίνακα 19 δίνονται οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων για κάθε ενεργό άνθρακα Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων δίνεται αναλυτικά στο παράρτημα.

Πίνακας 19. Οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir

Ενεργός άνθρακας	Ισόθερμη Freundlich			Ισόθερμη Langmuir		
	K	1 / n	R^2	Q (mg / g)	b (L / mg)	R^2
K_2CO_3 1 : 2	25,32	0,32	0,97	89,29	0,17	0,99
K_2CO_3 1 : 1	3,70	0,77	0,98	188,68	0,01	0,80
H_3PO_4 1 : 1	0,04	1,67	0,75	-	-	0,34
ΣΚΕΤΟ	0,57	1,00	0,95	-	-	~ 0

Σύμφωνα με τις ισόθερμες προσρόφησης, παρατηρούμε ότι η μέγιστη φόρτιση παρατηρήθηκε στο δείγμα K_2CO_3 1 : 2 (78,5 mg φαινόλης / g άνθρακα). Στη συνέχεια ακολούθησε το δείγμα K_2CO_3 1 : 1 με μέγιστη φόρτιση 59,9 mg φαινόλης / g

άνθρακα ενώ τα δείγματα H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ εμφάνισαν αρκετά χαμηλή φόρτιση (25,6 και 26,2 mg φαινόλης / g άνθρακα αντίστοιχα).

Όσο αφορά το μοντέλο ισόθερμης του Freundlich, παρατηρούμε ότι η προσρόφηση της φαινόλης στους ενεργούς άνθρακες K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1 είναι ευνοϊκή διότι η παράμετρος 1 / n είναι μικρή (0,32 και 0,77 αντίστοιχα), με αποτέλεσμα η φόρτιση q_e να γίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης ισορροπίας στην υδατική φάση Ce μετά από κάποια στιγμή (Λέκκας *et al.*, 2005). Αντίθετα, η προσρόφηση της φαινόλης στους ενεργούς άνθρακες H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ δεν είναι ευνοϊκή διότι η παράμετρος 1 / n είναι μεγάλη (1,67 και 1,00 αντίστοιχα), με αποτέλεσμα ο δεσμός προσρόφησης να είναι ασθενής και η φόρτιση q_e να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωσης ισορροπίας στην υδατική φάση Ce.

Όσο αφορά το μοντέλο ισόθερμης του Langmuir, η προσρόφηση της φαινόλης στους ενεργούς άνθρακες K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1 εκφράζεται επιτυχώς. Ωστόσο, σύμφωνα με τους συντελεστές συσχετισμού (R^2), παρατηρούμε ότι ο ενεργός άνθρακας K_2CO_3 1 : 1 περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Freundlich (R^2 = 0,98) ενώ ο ενεργός άνθρακας K_2CO_3 1 : 2 περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir (R^2 = 0,99). Το μοντέλο ισόθερμης του Langmuir δεν μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση της φαινόλης στους ενεργούς άνθρακες H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ. Το αρνητικό πρόσημο που εμφανίζεται στις παραμέτρους των τελευταίων ενεργών ανθράκων δεν έχει φυσικό νόημα επειδή η παράμετρος Q παριστά τη μέγιστη φόρτιση. Η εξίσωση Langmuir προκύπτει ύστερα από μια σειρά υποθέσεων, οι οποίες πιθανότατα, δεν ισχύουν στην περίπτωσή μας.

7.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα που έχουν σχέση με τις κινητικές και τις ισόθερμες προσρόφησης της φαινόλης, στηρίζονται στο γεγονός ότι η φαινόλη, που είναι δακτύλιος μικρού μοριακού μεγέθους, μπορεί να κρατηθεί στην πορώδη δομή των ενεργών ανθράκων που προέρχονται από τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού με

K_2CO_3, καθώς αποτελείται κατά βάση από μικροπορώδες. Αντίθετα, οι ενεργοί άνθρακες H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ εμφανίζουν πολύ μικρό ποσοστό μικροπορώδους, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να συγκρατήσουν την φαινόλη στην μεσοπορώδη δομή τους.

Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα μας είναι συγκρίσιμα σε σχέση με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών. Σύμφωνα με τους Kalderis *et al*. (2008), η προσρόφηση της φαινόλης σε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με $ZnCl_2$ έφτασε σε ισορροπία σε 4 ώρες περίπου με συνολική προσρόφηση 80 % της αρχικής ποσότητας. Οι Zagorski *et al*. (1976) παρατήρησαν ότι η προσρόφηση της φαινόλης ήταν υπερβολικά γρήγορη και συγκεκριμένα μέσα στις 4 πρώτες ώρες. Η συνολική απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ισούταν με 60 – 80 % της αρχικής φαινόλης. Οι Sachan *et al*. (1996) δημοσίευσαν ότι μέσα σε 2 ώρες, 80 % της φαινόλης προσροφήθηκε από τον ενεργό άνθρακα. Στην έρευνα των Junk *et al*. (2001) παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση της φαινόλης και των χλωροφαινολών σε διάφορους εμπορικούς ενεργούς άνθρακες δεν επηρεάζεται από τις φυσικές ιδιότητες των ενεργών ανθράκων αλλά κυρίως από την χημική αλληλεπίδραση.
Παρακάτω δίνονται οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir σε σύγκριση με τις παραμέτρους άλλων ερευνητών.

Πίνακας 20. Σύγκριση των παραμέτρων των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir προσρόφησης φαινόλης σε ενεργούς άνθρακες από φλοιό ρυζιού

Ενεργός άνθρακας	**Ισόθερμη Freundlich**			**Ισόθερμη Langmuir**			**Ερευνητής**
	K	**1 / n**	**R^2**	**Q (mg / g)**	**b (L/mg)**	**R^2**	
$ZnCl_2$ 1 : 1	0,41	0,43	-	19,46	1,84	-	Kalderis *et al*.(2008)
H_3PO_4 0,85:1	0,33	0,83	0,99	61,85	0,03	0,94	Kennedy *et al*.(2007)
K_2CO_3 1 : 2	25,32	0,32	0,97	89,29	0,17	0,99	Παρούσα διατριβή
K_2CO_3 1 : 1	3,70	0,77	0,98	188,68	0,01	0,80	Παρούσα διατριβή

Οι Kennedy *et al*. (2007) εξέτασαν την προσρόφηση της φαινόλης σε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με H_3PO_4. Ο καλύτερος ενεργός άνθρακας, που πραγματοποιήθηκε στους 900° C και είχε 438,9 m^2 / g ειδική επιφάνεια, εμφάνισε

μέγιστη προσρόφηση της φαινόλης (22,09 mg / g) σε pH = 2,7. Ωστόσο, στην παρούσα διατριβή, δεν μελετήθηκε η επίδραση του pH κατά τη διάρκεια των προσροφήσεων. Οι Kalderis et al. (2008) παρατήρησαν μέγιστη φόρτιση φαινόλης σε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού 27,58 mg / g άνθρακα.

Έχει βρεθεί από άλλους έρευνες ότι η προσρόφηση της φαινόλης δεν εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του πορώδους του προσροφητή αλλά από τη χημική φύση της επιφάνειάς του (Abdel-Nasser *et al.*, 2001). Σύμφωνα με τους Juang et al. (1996), υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων υποδοχής ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (π.χ. καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες) και των ατόμων υδρογόνου στο υπόστρωμα της φαινόλης. Έτσι, μπορούμε να δικαιολογήσουμε την χαμηλή σχετικά, προσρόφηση της φαινόλης από τον ενεργό άνθρακα H_3PO_4 1 : 1. Χάρη στην ισχυρά όξινη επιφάνεια (καθώς και στην παρουσία των φωσφορικών), μειώνεται η προσρόφηση ασθενών οξέων όπως είναι η φαινόλη (μείωση 50 % ανά μονάδα βάρους ή επιφάνειας).

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, σημαντικό ρόλο στην κινητική προσρόφησης παίζει το μέγεθος των κόκκων των ενεργών ανθράκων. Παρατηρήθηκε ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων, τόσο γρηγορότερα γίνεται η διάχυση των μορίων της φαινόλης μέσα στον προσροφητή (Roostaei *et al.*, 2004, Rivera-Utrilla *et al.*, 1991, Gupta *et al.*, 2006, Mohan *et al.*, 2007). Μελετώντας παράλληλα την επίδραση του μεγέθους των προσροφητών στην διαδικασία της προσρόφησης, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το μέγεθος του προσροφητή δεν επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα αλλά την κινητική προσρόφησης.

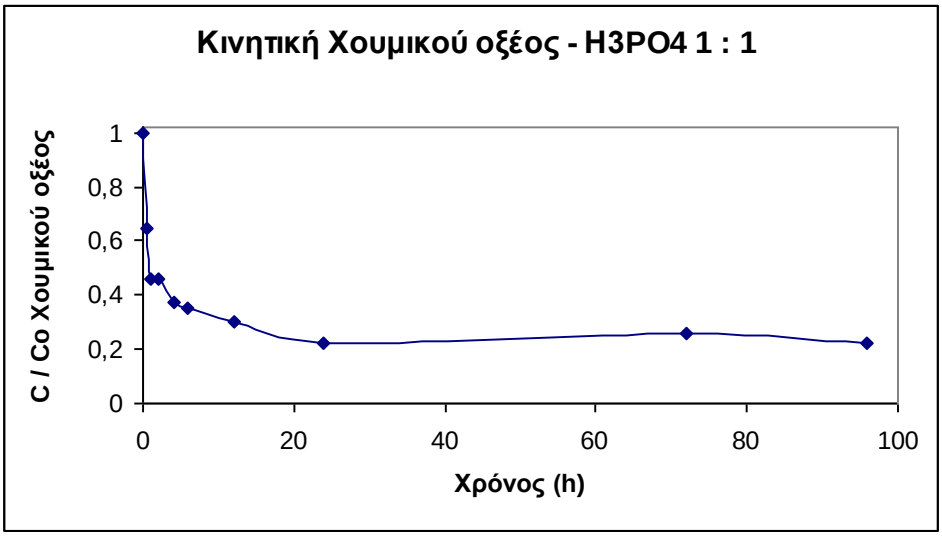
8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Από τα 7 δείγματα ενεργού άνθρακα που παράχθηκαν επιλέγουμε τα δείγματα AC-K_2CO_3 1 : 2, AC-K_2CO_3 1 : 1, AC-H_3PO_4 1 : 1, ΣΚΕΤΟ για να μελετήσουμε την προσροφητική τους ικανότητα. Δεν επιλέγουμε τα δείγματα AC-NaOH 1 : 2 και AC-NaOH 1 : 1 διότι εμφάνισαν πολύ χαμηλή απόδοση στερεού και σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια. Το δείγμα AC-H_3PO_4 1 : 1, το οποίο εμφανίζει καλύτερα

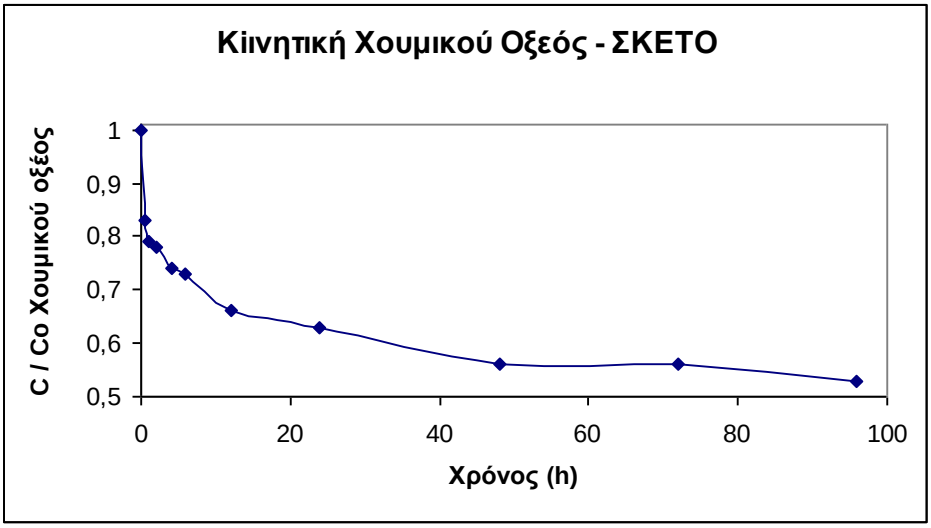
χαρακτηριστικά από το δείγμα AC-H_3PO_4 1 : 2, αν και εμφάνισε χαμηλότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα δείγματα με NaOH επιλέγεται για την μελέτη της προσροφητικής του ικανότητας λόγω αρκετά υψηλής απόδοσης στερεού.

8.1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

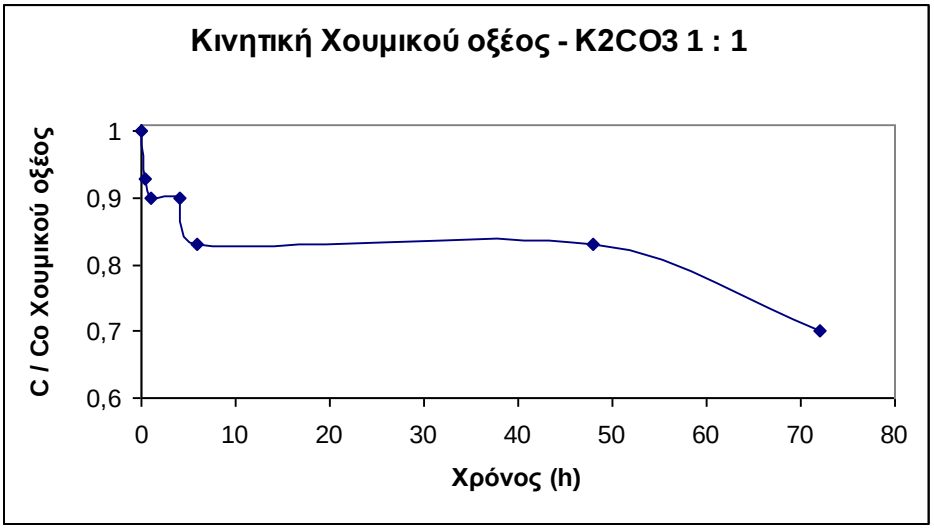
Μετά από ανάδευση δειγμάτων που περιείχαν 0,2 g παραγόμενου ενεργού άνθρακα και 150 mL χουμικού οξέως ~ 20 mg/L σε διαφορετικούς χρόνους, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις του χουμικού οξέος που παρέμειναν στην υδατική φάση (C), με τη βοήθεια της ευθείας βαθμονόμησης που δίνεται στο παράρτημα. Οι κινητικές προσρόφησης, δηλαδή τα διαγράμματα της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος της υδατικής φάσης (C) προς την αρχική συγκέντρωση του χουμικού οξέος (Co) σε σχέση με τον χρόνο για κάθε ένα από τα δείγματα που μελετήσαμε δίνονται παρακάτω (Σχήματα 15 - 18).



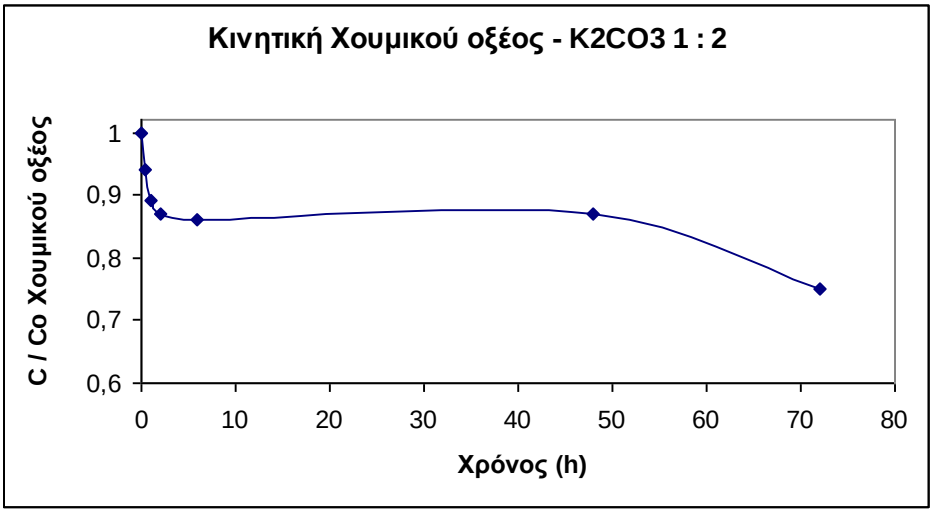
Σχήμα 15. Κινητική Χουμικού οξέος για τον ενεργό άνθρακα H_3PO_4 1 : 1



Σχήμα 16. Κινητική Χουμικού οξέος για τον ενεργό άνθρακα ΣΚΕΤΟ



Σχήμα 17. Κινητική Χουμικού οξέος για τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 1



Σχήμα 18. Κινητική Χουμικού οξέος για τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 2

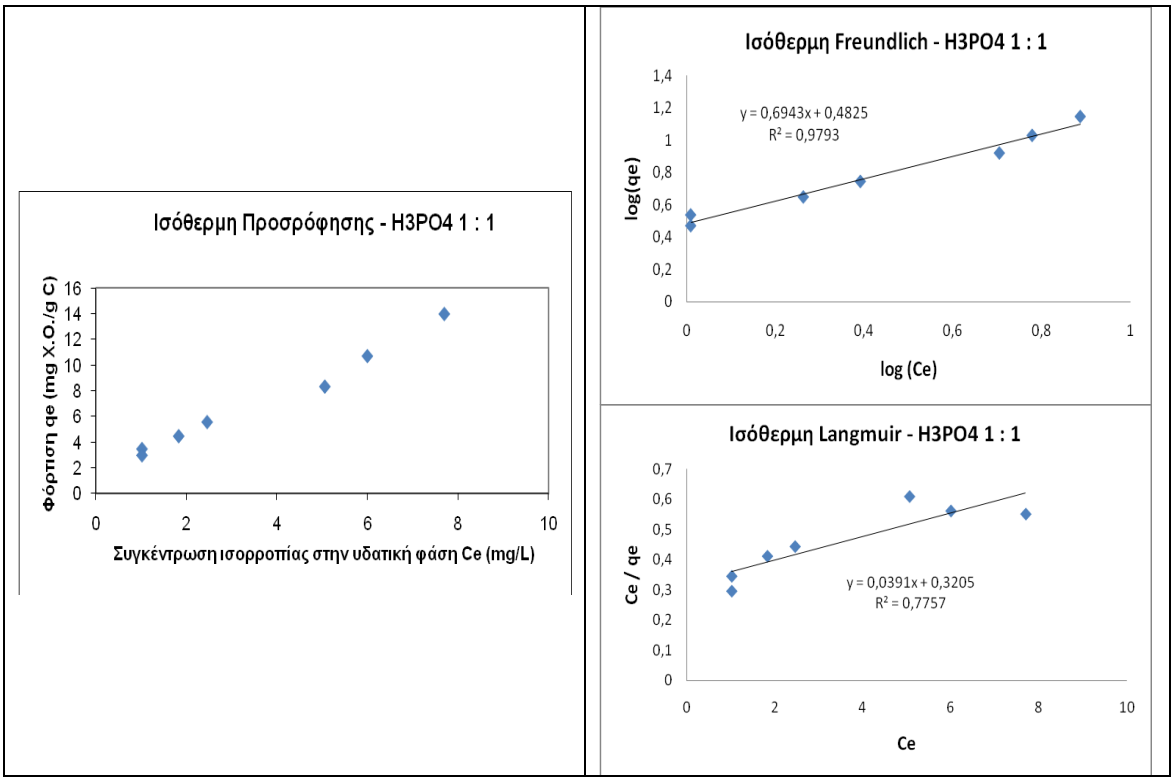
Σύμφωνα με τις κινητικές που δίνονται στα παραπάνω σχήματα, παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χουμικού οξέος από τον ενεργό άνθρακα που προήλθε από τη φυσική ενεργοποίηση (ΣΚΕΤΟ) έρχεται σε ισορροπία περίπου στις δύο μέρες (~ 48 h). Σε αυτόν τον χρόνο, περίπου το 45 % του αρχικού χουμικού οξέος προσροφάται από τον ενεργό άνθρακα. Αντίστοιχα, η προσρόφηση του χουμικού οξέος από τον ενεργό άνθρακα H_3PO_4 1 : 1 έρχεται σε ισορροπία περίπου σε 20 ώρες, με απομάκρυνση περίπου το 80 % του αρχικού χουμικού οξέος που βρίσκεται στο διάλυμα. Η προσρόφηση του χουμικού οξέος από τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 1 έρχεται σε ισορροπία περίπου στις 6 με 10 ώρες. Επιπλέον, εμφανίζεται μια σχετική μείωση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος στην υδατική φάση της τάξης του 15 % μετά από 3 ημέρες. Στις 6 – 10 ώρες, το 17 % του αρχικού χουμικού οξέος προσροφάται από τον ενεργό άνθρακα ενώ μετά από 3 ήμερες μόλις το 30 % του χουμικού οξέος απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα. Αντίστοιχες τιμές εμφανίζονται και στην προσρόφηση του χουμικού οξέος από τον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 2. Η ισορροπία εμφανίζεται περίπου στις 2 ώρες με προσρόφηση 13 % χουμικού οξέος. Μετά τις 3 ημέρες εμφανίζεται επιπλέον προσρόφηση του χουμικού οξέος από τον ενεργό άνθρακα της τάξης του 14 %. Συνολικά, μετά τις 3 ημέρες απομακρύνθηκε το 25 % του αρχικού χημικού οξέος από το υδατικό διάλυμα.

Παρατηρούμε ότι από τους 4 ενεργούς άνθρακες, καλύτερη κινητική προσρόφησης εμφανίζει το δείγμα H_3PO_4 1 : 1 με προσρόφηση 80 % του αρχικού χουμικού οξέος. Ικανοποιητικά αποτελέσματα εμφανίζει και η κινητική προσρόφησης του δείγματος ΣΚΕΤΟ (45 % του αρχικού χουμικού οξέος), εάν αναλογιστούμε ότι στο συγκεκριμένο δείγμα δεν έχει πραγματοποιηθεί εμποτισμός κάποιου χημικού καταλύτη. Αντίθετα, τα δείγματα K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1 εμφανίζουν πολύ χαμηλή προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το χουμικό οξύ, παρόλο που εμφανίζουν τις μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες.

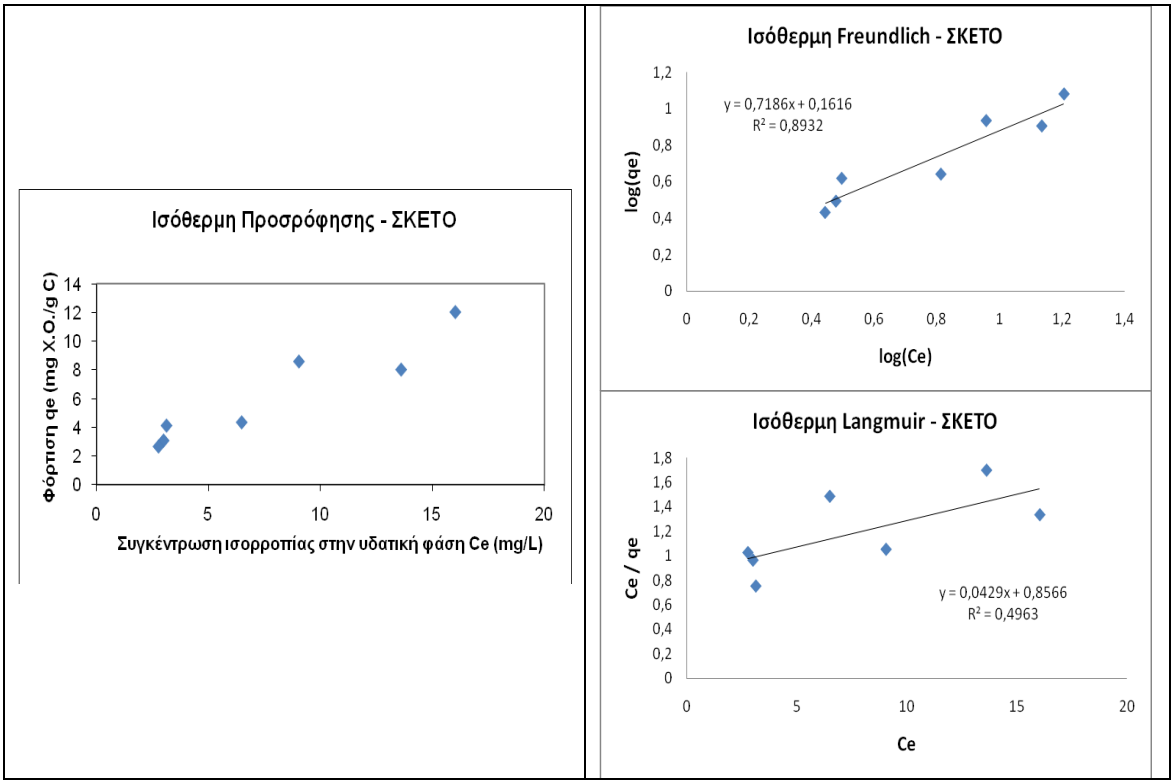
8.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Μετά από ανάδευση δειγμάτων που περιείχαν διάφορες ποσότητες παραγόμενου ενεργού άνθρακα και 150 mL χουμικού οξέως ~ 20 mg/L για 2,5 ημέρες (τα δείγματα ΣΚΕΤΟ και H_3PO_4 1 : 1) και για 3 ημέρες (τα δείγματα K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1),

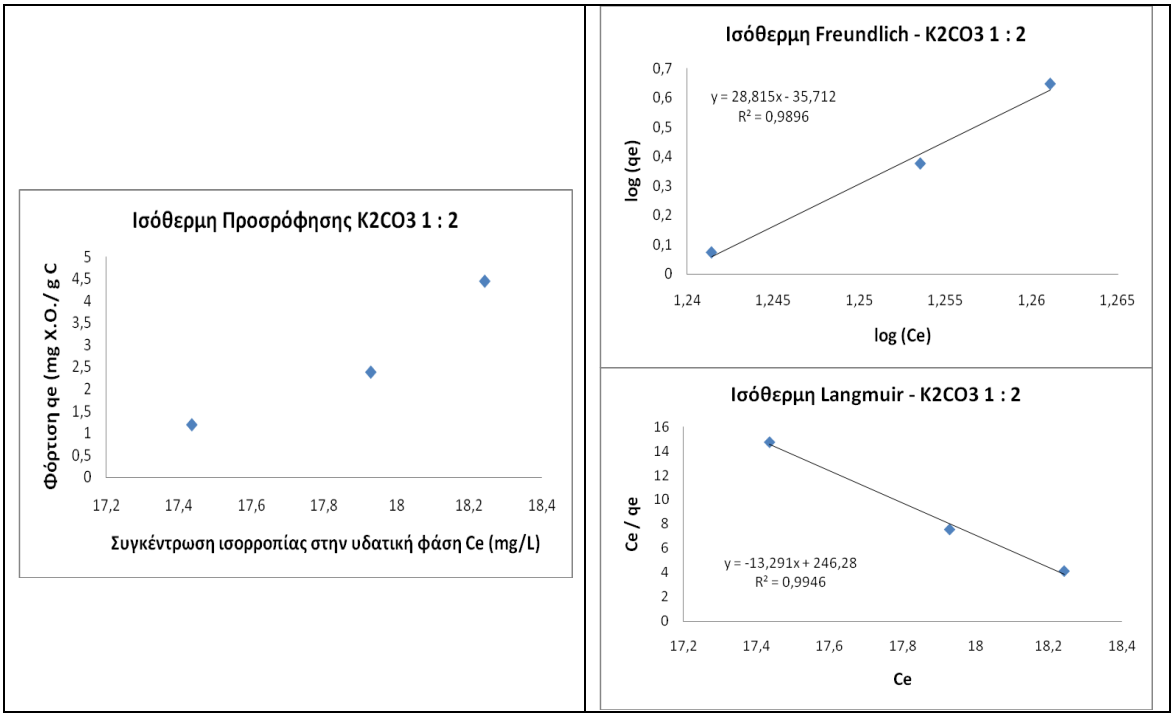
υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις του χουμικού οξέος που παρέμειναν στην υδατική φάση (Ce), με τη βοήθεια της ευθείας βαθμονόμησης που δίνεται στο παράρτημα. Παρακάτω, δίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης και και οι ισόθερμες σύμφωνα με τα μοντέλα Freundlich και Langmuir για τον κάθε ενεργό άνθρακα ξεχωριστά (Σχήματα 19 - 22).



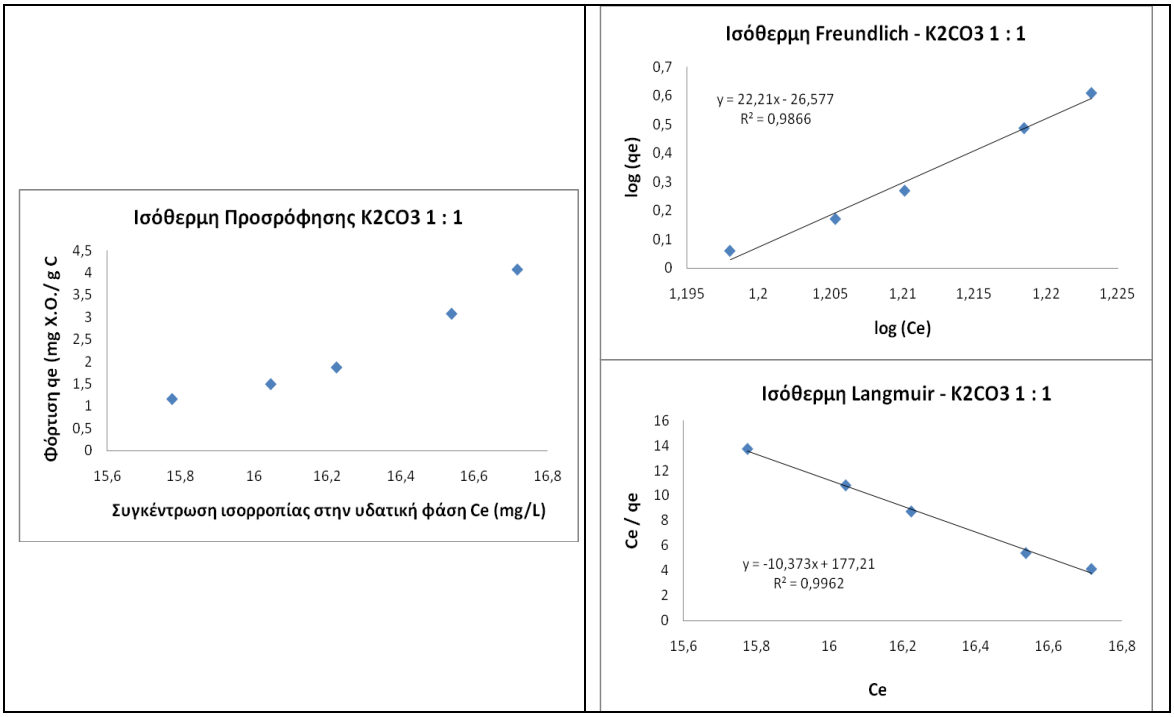
Σχήμα 19. Οι ισόθερμες προσρόφησης του χουμικού οξέος στον ενεργό άνθρακα H_3PO_4 1:1



Σχήμα 20. Οι ισόθερμες προσρόφησης του χουμικού οξέος στον ενεργό άνθρακα ΣΚΕΤΟ



Σχήμα 21. Οι ισόθερμες προσρόφησης του χουμικού οξέος στον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 2



Σχήμα 22. Οι ισόθερμες προσρόφησης του χουμικού οξέος στον ενεργό άνθρακα K_2CO_3 1 : 1

Επιπλέον, στον Πίνακα 21 δίνονται οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων για κάθε ενεργό άνθρακα Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων δίνεται αναλυτικά στο παράρτημα.

Πίνακας 21. Οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir

Ενεργός άνθρακας	Ισόθερμη Freundlich			Ισόθερμη Langmuir		
	K	1 / n	R^2	Q (mg / g)	b (L / mg)	R^2
H_3PO_4 1 : 1	3,04	0,69	0,98	25,58	0,12	0,78
ΣΚΕΤΟ	1,45	0,72	0,89	23,31	0,05	0,50
K_2CO_3 1 : 2	$1{,}9 \cdot 10^{-36}$	28,82	0,99	-	-	-
K_2CO_3 1 : 1	$2{,}6 \cdot 10^{-27}$	22,21	0,99	-	-	-

Σύμφωνα με τις ισόθερμες προσρόφησης του χουμικού οξέος, παρατηρούμε ότι η μέγιστη φόρτιση παρατηρήθηκε στο δείγμα H_3PO_4 1 : 2 (13,95 mg φαινόλης / g άνθρακα). Στη συνέχεια ακολούθησε το δείγμα ΣΚΕΤΟ με μέγιστη φόρτιση 12,02

mg φαινόλης / g άνθρακα ενώ τα δείγματα K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1 εμφάνισαν αρκετά χαμηλή φόρτιση.

Παρατηρούμε ότι το μοντέλο ισόθερμης που προσομοιώνει καλύτερα την προσρόφηση του χουμικού οξέος στους ενεργούς άνθρακες H_3PO_4 1 : 2, ΣΚΕΤΟ είναι το μοντέλο του Freundlich με συντελεστές συσχετισμού (R^2) 0,98 και 0,90 αντίστοιχα. Αναμέναμε την ευνοϊκή ισόθερμη προσρόφησης σύμφωνα με τον Freundlich, από την μορφή της καμπύλης, η οποία εκφράζεται από την παράμετρο 1 / n. Η παράμετρος 1 / n και στους δύο ενεργούς άνθρακες είναι μικρή (0,69 και 0,72 αντίστοιχα), με αποτέλεσμα η φόρτιση q_e να γίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης ισορροπίας στην υδατική φάση Ce μετά από κάποια στιγμή (Λέκκας *et al.*, 2005). Όσο αφορά το μοντέλο ισόθερμης του Langmuir, η προσρόφηση της φαινόλης στους ενεργούς άνθρακες H_3PO_4 1 : 2, ΣΚΕΤΟ 1 : 1 εκφράζεται επιτυχώς, με τους συντελεστές συσχετισμού (R^2) 0,78 και 0,50 αντίστοιχα.

Αντίθετα, η προσρόφηση του χουμικού οξέος στους ενεργούς άνθρακες K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1 δεν είναι ευνοϊκή διότι η παράμετρος 1 / n είναι μεγάλη (28,82 και 22,21 αντίστοιχα), με αποτέλεσμα ο δεσμός προσρόφησης να είναι ασθενής και η φόρτιση q_e να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωσης ισορροπίας στην υδατική φάση Ce. Παρόμοια, το μοντέλο ισόθερμης του Langmuir δεν μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση του χουμικού οξέος στους ενεργούς άνθρακες K_2CO_3 1 : 2 και K_2CO_3 1 : 1. Το αρνητικό πρόσημο που εμφανίζεται στις παραμέτρους δεν έχει φυσικό νόημα επειδή η παράμετρος Q παριστά τη μέγιστη φόρτιση. Η εξίσωση Langmuir προκύπτει ύστερα από μια σειρά υποθέσεων, οι οποίες πιθανότατα, δεν ισχύουν στην περίπτωσή μας.

8.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα που έχουν σχέση με τις κινητικές και τις ισόθερμες προσρόφησης του χουμικού οξέος, στηρίζονται στο γεγονός ότι το χουμικό οξύ είναι ένα μακρομόριο, το οποίο δυσκολεύεται να εισέλθει στην υψηλή μικροπορώδη δομή

των ενεργών ανθράκων που προέρχονται από τον εμποτισμό του φλοιού ρυζιού με K_2CO_3. Το μακρομόριο του χουμικού οξέος όταν έρχεται σε επαφή με τον προσροφητή, προσροφάται κατά βάση στην εξωτερική επιφάνεια του ή στους ευρύτερους πόρους ενώ στη συνέχεια, αντί να καλύψει το δεύτερο στρώμα της επιφάνειας μετά το ήδη προσροφημένο αρχικό στρώμα, επιστρέφει μερικώς στο υδατικό διάλυμα (Daifullah *et al.*, 2004). Αντίθετα, οι ενεργοί άνθρακες H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά μεσοπορώδους δομής και μικρότερα ποσοστά μικροπορώδους δομής σε σχέση με τους άλλους δύο ενεργούς άνθρακες, με αποτέλεσμα το χουμικό οξύ να προσροφάται ευκολότερα από τα συγκεκριμένα δείγματα. Ωστόσο, λόγω χαμηλής συνολικής ειδικής επιφάνειας, σύμφωνα με τις μετρήσεις στο κεφάλαιο 2 των αποτελεσμάτων, αυτά τα δείγματα εμφανίζουν τελικά μικρές τιμές μεσοπορώδους επιφάνειας, οι οποίες δεν είναι ικανές να επιτύχουν υψηλές τιμές φόρτισης.

Επίσης, πέρα από το μοριακό μέγεθος, η προσρόφηση του χουμικού οξέος καθορίζεται από το ποσοστό των CaO και Fe_2O_3 που περιέχονται στην τέφρα της πρώτης ύλης (Diamadopoulos *et al.*, 1992). Σύμφωνα με το κεφάλαιο 1 των αποτελεσμάτων, παρατηρούμε αρκετά χαμηλές τιμές CaO και Fe_2O_3 στον φλοιό ρυζιού, οι οποίες πιθανώς, εμπόδισαν την περαιτέρω προσρόφηση χουμικού οξέος σε όλους τους παραγόμενους ενργούς άνθρακες.

Έχει παρατηρηθεί ότι σε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με H_3PO_4 ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει την τελική προσρόφηση του χουμικού οξέος είναι η παρουσία διάφορων όξινων οξειδίων στην τέφρα της πρώτης ύλης, όπως SiO_2 και P_2O_5, τα οποία ενισχύουν την προσρόφηση του χουμικού οξέος μειώνοντας το pH (Daifullah *et al.*, 2004).

Παρακάτω δίνονται οι παράμετροι των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir σε σύγκριση με τις παραμέτρους άλλων ερευνητών.

Πίνακας 22. Σύγκριση των παραμέτρων των ισόθερμων μοντέλων Freundlich και Langmuir προσρόφησης χουμικού οξέος σε ενεργούς άνθρακες από φλοιό ρυζιού

Ενεργός άνθρακας	Ισόθερμη Freundlich			Ισόθερμη Langmuir			Ερευνητής
	K	1 / n	R^2	Q (mg / g)	b (L/mg)	R^2	
$ZnCl_2$ 1 : 1	4,95	0,16	-	333,33	0,001	-	Kalderis *et al*.(2008)
H_3PO_4 0,85:1	32,30	0,09	0,99	45,40	0,50	0,99	Daifullah *et al*.(2004)
H_3PO_4 1 : 1	3,04	0,69	0,98	25,58	0,12	0,78	Παρούσα διατριβή
ΣΚΕΤΟ	1,45	0,72	0,89	23,31	0,05	0,50	Παρούσα διατριβή

Οι Daifullah *et al*.(2004) εξέτασαν την προσρόφηση του χουμικού σε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού εμποτισμένο με H_3PO_4. Ο καλύτερος ενεργός άνθρακας, που πραγματοποιήθηκε είχε 376 m^2 / g ειδική επιφάνεια, εμφάνισε μέγιστη προσρόφηση του χουμικού οξέος (31,67 mg / g). Οι Kalderis et al. (2008) παρατήρησαν μέγιστη φόρτιση χουμικού οξέος σε ενεργό άνθρακα από φλοιό ρυζιού 11,59 mg / g άνθρακα.

VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με σκοπό την παραγωγή ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά, πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο, γρήγορη διαδικασία χημικής ενεργοποίησης φλοιού ρυζιού με μέσα εμποτισμού NaOH, K_2CO_3 και H_3PO_4, σε αναλογίες χημικού καταλύτη : φλοιός ρυζιού, 1 : 1 και 1 : 2. Επίσης, σε ένα δείγμα (ΣΚΕΤΟ) πραγματοποιήθηκε φυσική ενεργοποίηση στις ίδιες συνθήκες. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή είναι τα ακόλουθα:

- Όσον αφορά την ειδική επιφάνεια, η διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα κρίθηκε μερικώς ικανοποιητική. Οι παραγόμενοι ενεργοί άνθρακες με K_2CO_3 1 : 2 και 1 : 1 εμφάνισαν τις μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες με τιμές 1277 και 1109 m^2 / g αντίστοιχα, ενώ ακολούθησαν οι ενεργοί άνθρακες AC-NaOH 1 : 2, AC-NaOH 1 : 1, AC-H_3PO_4 1 : 1, AC-H_3PO_4 1 : 2 και ΣΚΕΤΟ με ειδικές επιφάνειες 195 – 434 m^2 / g. Για τα δείγματα με K_2CO_3, η αναλογία εμποτισμού κατείχε σημαντικό ρόλο, επειδή σε μεγάλες αναλογίες εμποτισμού, παρατηρείται αύξηση του μικροπορώδους, αλλά παράλληλα, μετατροπή του μικροπορώδους σε μεσοπορώδες, μειώνοντας την τελική ειδική επιφάνεια. Οι υπόλοιποι ενεργοί άνθρακες με καταλύτες δεν εμφάνισαν τις βέλτιστες ειδικές επιφάνειες, λόγω της μη κατάλληλης επιλογής των συνθηκών ενεργοποίησης (θερμοκρασία ενεργοποίησης, αναλογία εμποτισμού). Το δείγμα ΣΚΕΤΟ εμφάνισε χαμηλή ειδική επιφάνεια, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας και του χρόνου που πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της φυσικής ενεργοποίησης.

- Σύμφωνα με τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά, η διαδικασία κρίθηκε αποτελεσματική για τους ενεργούς άνθρακες AC-K_2CO_3 1 : 2 και AC-K_2CO_3 1 : 1, με όγκο πορώδους 0,71 και 0,63 cc / g και όγκο μικροπορώδους 0,55 και 0,45 cc / g αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα δείγματα εμφάνισαν όγκους πορώδους από 0,14 έως 0,37 cc / g και όγκους μικροπορώδους μόλις 0,05 – 0,13 cc / g.

- Οι ενεργοί άνθρακες με NaOH και K_2CO_3 εμφάνισαν υπερβολικά χαμηλή στερεά απόδοση (yield) με τιμές 0,3 – 2,9 %. Σε συνεργασία με την χαμηλή

ειδική επιφάνεια, τα δείγματα AC-NaOH 1 : 1 και AC-NaOH 1 : 2 αποκλείστηκαν από την περαιτέρω μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας. Αντίθετα, το δείγμα ΣΚΕΤΟ εμφάνισε στερεά απόδοση 26,6 %, ενώ τα δείγματα AC-H_3PO_4 1 : 2, AC-H_3PO_4 1 : 1 εμφάνισαν σχετικά υψηλή στερεά απόδοση (48,3 % και 39,8 % αντίστοιχα), λόγω της ισχυρής ένωσης των φωσφορικών στη μήτρα των ενεργών ανθράκων.

- Όσον αφορά τη μελέτη προσρόφησης της φαινόλης στους ενεργούς άνθρακες, τα δείγματα AC-K_2CO_3 1 : 2 και AC-K_2CO_3 1 : 1 εμφάνισαν αποτελεσματική προσροφητική ικανότητα. Ισορροπία πραγματοποιήθηκε τις πρώτες 4 ώρες, με ποσοστά προσρόφησης της φαινόλης 70 % και 50 % ενώ μετά το πέρας 24 ωρών παρατηρήθηκε συνολική προσρόφηση 80 % και 60 % αντίστοιχα. Αντίθετα, τα δείγματα AC-H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ εμφάνισαν μη ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα. Λόγω του μικρού ποσοστού μικροπορώδους δομής που εμφανίζουν, τα μικρομόρια της φαινόλης δεν μπορούν να συγκρατηθούν στην μεσοπορώδη δομή τους.

- Σύμφωνα με την προσροφητική ικανότητα των ενεργών ανθράκων σε σχέση με το χουμικό οξύ, ικανοποιητικά αποτελέσματα εμφάνισαν μόνο τα δείγματα AC-H_3PO_4 1 : 1 και ΣΚΕΤΟ (ισορροπία στις 1 – 2 μέρες με ποσοστό απομάκρυνσης 80 και 45 % αντίστοιχα), λόγω της προσρόφησης των μακρομορίων του χουμικού οξέος από το μεσοπορώδες των ανθράκων που βρίσκεται σε μεγαλύτερα ποσοστά από το μικροπορώδες.

- Όσον αφορά στη δυνατότητα απομάκρυνσης των καταλυτών από τα διαλύματα έκπλυσης, αποδείχθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα νατρίου και καλίου απομακρύνεται από τους αντίστοιχους ενεργούς άνθρακες σε ποσοστό έως και 93,4 %. Στην περίπτωση των φωσφορικών, σχεδόν όλη η ποσότητα παραμένει στους ενεργούς άνθρακες, λόγω της ισχυρής ένωσης των φωσφορικών στην μήτρα των ενεργών ανθράκων.

- Παρατηρείται ότι τα αγροτικά παραπροϊόντα μπορούν να είναι μια κατάλληλη πηγή για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με υψηλές ειδικές επιφάνειες ή / και

προσροφητικές ικανότητες, συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των εμπορικών ενεργών ανθράκων.

- Μελλοντικά, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί περαιτέρω μελέτη με σκοπό την εύρεση και την εφαρμογή αποδοτικότερων και οικονομικότερων διαδικασιών παραγωγής ενεργού άνθρακα από αγροτικά παραπροϊόντα. Επίσης, θα μπορούσε να γίνει κατάλληλη μελέτη και σχεδιασμός νέων διαδικασιών, με σκοπό την βέλτιστη επαναχρησιμοποίηση των παραπροϊόντων. Συγκεκριμένα για τον φλοιό ρυζιού, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε έρευνα σχετικά με την ανάκτηση του SiO_2, το οποίο βρίσκεται σε υψηλό ποσοστό στην τέφρα, με σκοπό την παραγωγή νέων προϊόντων.

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdel-Nasser A., El-Hendawy S., Samra E., Girgis B.S., 2001. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 180 (3),* p: 209-221.

Adinata D., Daud W.M.A.W., Aroua M.K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3, *Bioresource technology 98,* p: 145-149.

Ahmedna M., Marshall W.E., Husseiny A.A., Rao R.M., Goktepe I., 2004. The use of nutshells carbons in drinking water filters for removal of heavy metals, *Water Research,38,* p: 1062-1068.

Ahmedna, M., Marshall W.E., Rao R.M., 2000a. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Bioresource Technology, 71,* p:3-123.

Aryal M.P., 1999. Cocrete with rice husk ash as local mineral admixture. *Trabhuvan University, Institute of Engineering*, Kathmandu, Nepal.

ASTM Standards 1998. ASTM E1534-93: Standard test method for determination of ash content of particulate wood fuels, *ASTM*, USA.

ASTM Standards 2005. ASTM D2216-98: Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass, *ASTM*, USA.

Aygun A., Yenisoy-karakas S., Duman I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials, 66,* p: 189-195.

Ayyapan R., carmalin Sophia A., Swaminathan K., Sandhya S., 2005. Removal of Pd(II) from aqueous solutionusing carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochemistry, 40,* p:1293-1299.

Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E. Rao R.M., Portier R.J., 2004. Pecan shell based activated carbon for treatment of chemical oxygen demand (COD) in municipal weastewater, *Bioresource Technology, 94,*p: 129-135.

Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E., Rao R.M., Portier R.J., 2003. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbon, *Bioresource technology 90*, p: 175-184.

Bestamin Özkaya, 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Journal of Hazardous Materials B129*, p: 158-163.

Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Bjornbom E., Minkova V., Goranova M., 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Processing Technology, 87*, p: 899-905.

Cao Q., Xie K.C., Lv Y.K., Bao W.R., 2006. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology 97*, p: 110-115

Caturla F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., 1991. Preparation of activated carbon using phsphoric acid, *Waste Management, 26*, p: 651-660.

Chuah T.G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y., 2005. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overwiev, *Desalination 175*, p: 305-316.

Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H., 2003. *Materials Letters 57*, p: 1723-1731.

Daifullah A.A.M., B.S. Girgis, H.M.H. Gad, 2004. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 235*, p: 1-10.

Diamadopoulos E., Samaras P., Sakellaropoulos G.P., 1992. The effect of activated carbon properties on the absortpion of toxic substances, *Water Science Technology, 25 (1)*, p: 153.

El-Sheikh A.H., Newman A.P., Al-Daffaee H.K., Phull S., Cresswell N., 2004. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71*, p: 151-164.

Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A., Gonzales J.F., 1998. Pyrolysis/Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the present of different additives: Influence of variables, *Fuel processing technology, 55*, p: 219-233.

F. Villacañas, M.F.R. Pereira, J.M Orfao José, L.José Figueiredo, 2006. *J. Colloid Interface Sci. 293*, p: 128

F.C. Wu, R.L. Tseng, 2006. *J. Colloid Interface Sci. 294*, p: 21

F.S. Mohamed, W.A. Khater, M.R. Mostafa, 2006. *Chemical Engineering Journal 116*, p:47

Fang M., Yang L., Chen G., Shi Z., Luo Z., Cen K., 2004. *Fuel Processing Technology 85*, p: 1273-1282.

Food and Agricultural Organization (FAO), 2007

Ganan J., Gonzalez J.F., Gonzalez-Garcia C.M., Ramiro A., Sabio E., Roman S., 2006. Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization, *Applied Surface Science, 252*, p: 5993-5998.

Girgis B.S., Yunis S.S., Soliman A.M., 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Material Letters, 57*, p: 164-172.

Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Alexandre-Franco M.F., Macias-Garcia, 2005. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation Study of microporosity and fractal dimension. *Mater. Lett. 59*, p: 846-853.

H. Marsh, F. Rodrígez-Reinoso, 2006. Activated Carbon, *Elsevier.*

Han S., Kim S., Lim H., Choi W., Park H., Yoon J., Hyeon T., 2003. *Microporous Mesoporous matter, 58*, p: 131.

Harmonica, 2006. Activated carbon: World status and Production Methods, *TUC, Greece, TERI, India, AICIA, Spain.*

Hayashi J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K., Ani F.N., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3, *Carbon 40*, p: 2381-2386.

Hussein M.Z.B., Bin Abdul Rahman M.B., Hj Yahaya A., Yun Hin T-Y., Ahmad N., 2001. Oil palm trunk as a raw material for activated carbon production, *Journal of Porous Materials, 8*, p: 327-334.

Ismadji S., Bhatia, S.K., 2000. Investigation of network connectivity in activated carbons by liquid phase adsorption, *Langmuir 16,* p: 9303-9313.

Ismadji S., Bhatia, S.K., 2001. A modified pore filling isotherm for liquid phase adsorption in activated carbon, *Langmuir 17,* p: 1488-1498.

Johns M.M., Marshall W.E., Toles C.A., 1998. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74,* p: 1037-1044.

Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L., 2002. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid phase adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 201,* p: 191-199.

Jung M.W., Ahn K.H., Lee Y., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T., Paeng K.J., 2001. *Microchem J. 70,* p: 123.

Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, *Bioresource technology 99,* p: 6809-6816.

Kalderis D., Koutoulakis D., Paraskeva P., Diamadopoulos E., Otal E., Valle J.O., Pereira C.F., 2008. Adsorption of polluting substances on activated carbon prepared from rice husk and sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Journal 144,* p: 42-50.

Karim M.M., Das A.K., Lee S.H., 2006. Treatment of coloured effluent of textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons, *Analytical Chimica Acta, 576,* p: 37-42.

Kennedy J.L., Vijaya J.J., Sekaran G., 2004. Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk py phosphoric acid activation, *Idustrial Engineering Chemistry research, 43,* p:1832-1838.

Lua A.C., Guo J., 2001. Preparation and characterization of activated carbons from oil palm stones for gas adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 179,* p: 151-162.

M. Suzuki, 1990. Adsorption engineering, *Elsevier.*

McKee DW., 1983. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon, *Fuel, 62(2)*, p:170-175.

Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., 2004. Role of Chemicals activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 24 (1-3)*, p: 15-25.

Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Selles. M.J., 1995. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon 33(8)*, p: 1105-1113.

Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Ramon V.L.M., Alvarez-Merino M.A., 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, *Carbon 39 (9)*, p: 1415-1420.

Mukherjee S., Kumar S., Misra A.K., Fan M., 2007. *Chemical Engineering Journal 129*, p: 133.

Muntohar A.S., Hantoro G., 2002. Influence of rice husk ash and lime on engineering properties of a clayey subgrade, *Muhammadiyah University of Yogyakarta, Department of Civil Engineering*, Indonesia.

Namasivayam C., Sangeetha D., 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto $ZnCl_2$ activated coir pith carbon, *Journal of hazardous Materials, B135*, p: 449-452.

Oh G.H., Park C.R., 2002. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity, *Fuel, 81*, p: 327-336.

Otawa T., Shiraishi M., Tanibata R., Tanaka N., 1992. Carbon'92, International conference on Carbon, Essen, *Extended Abstracts*, p: 944.

Paraskeva P., Kalderis D., Diamadopoulos E., 2008. Review: Production of activated carbon from agricultural by-products, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83*, p: 581-592.

Pendyal B., Johns M.M., Marshall W.E., Ahmedna, M., Rao R.M., 1999. The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons, *Bioresource Technology, 68*, p: 247-254.

Prasad C.S., Maiti K.N., Venugopal R., 2001. Effect of rice husk ash in whiteware compositions, *Ceramics International, 27(6)*, p: 629-635.

Prasad C.S., Maiti K.N., Venugopal R., 2003. Effect of substitution of quartz by rice husk ash and silica fume on the properties of whiteware compositions, *Ceramics International, 29(8)*, p: 907-914.

Qi J., Li Z., Guo Y., Xu H., 2004. Adsorption of phenolic compounds on micro- and mesoporous rice husk-pased active carbon, *Materials Chemistry and Physics, 87*, p: 96-101.

Rahman I.A., Ismail J. and Osman H., 1997. *Journal of Materials Chemistry 7(8)*, p: 1505.

Rahman I.A., Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S., 2005. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process, *Bioresource technology 96*, p: 1578-1583.

Rooastei N., Tezel F.H., 2004. *J. Environ Eng. 5*, p: 311.

Roskill, 1994. The economics of activated carbon 1994, Fifth Edition, *Roskill Information Services*, London, UK.

Ru-Ling Tseng, 2006. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon, *J. of Colloids and Interface Science, 303*, p: 494-502.

Sachan V.K., Sujatha K.M., Kumar S., 1996. *Indian J. Environ. Prot. 16 (4)*, p: 284.

Savova D., Apak E., Ekinci E., Yardim F., Petrov N., Budinova D., Razvigorova M., Minkova V., 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy, 21*, p: 133-142.

Seiji Kumagai, Yoshie Shimizu, Yasuhiro Toida, Yukio Enda, 2009. Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on rice husk activated carbon, *Fuel 88*, p: 1975-1982.

Sentorum-Shalaby C., Ucak-Astarlioglu M.C., Artok. L., Sarici C., 2006. preparation and characterization of activated carbon by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials, 88*, p: 126 – 134.

Stavropoulos G.G., Zabaniotou A.A., 2005. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Microporous and Mesoporous Materials, 82*, p: 79-85.

Tinh N.T., Kien D.D., Le Minh Linh, (2001). National Institute of Animal Husbandry, Proceeding - Workshop on improved utilization of by-products for animal feeding in Vietnam, *NUFU project - 3/2001*.

Toles C.A., Marshall W.E., Wartelle L.H., Mc Aloon A., 2000. Stream- or carbon dioxide activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresource Technology, 75*, p: 197-203.

Turmuzi M., Daud W.R.W., Tasirin S.M., Takriff M.S., Iyuke S.E., 2004. Production of activated carbon from candlenut shell by CO_2 activation, *Carbon 42*, p: 423-460.

Tzong-Horng Liou, Shao-Jung Wu, 2009. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions, *Journal of Hazardous Materials 171*, p: 693-703.

Williams P.T., Reed A.R., 2004. High grade activated carbon matting derived from chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71 (2)*, p: 971-986.

Wonhee Lee, 1996. Adsorption and surface characterization studies on coal- and wood-based chemically activated carbons, *UMI Dissertation Services.*

Yardim M.F., Ekinci E., Minkova V., Razvigorova M., Budinova T., Petrov N., Goranova M., 2003. Formation of porous stracture of semicokes from pirólisis of Turkish coals in different atmospheres, *Fuel, 82*, p: 459-463.

Yeganeh M.M., Kaghazchi T., Sileimani M., 2006. Effect of raw materials on properties of activated carbons, *Chemical Engineering Technology 29*, p: 1247-1251.

Yupeng Guo, Kaifeng Yu, Zichen Wang, Hongding Xu, 2000. Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk, *Carbon 41*, p: 1645-1687

Zogorski J.S., Faust S.D., Hass J.H.Jr., 1976. *J. Colloid Interface Science 55 (2*), p: 329.

2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γεντεκάκης Ι., 1999. Φυσικές Διεργασίες, *Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών*, Πάτρα.

Γιδαράκος Ε., 2005. Εργαστηριακές ασκήσεις στο μάθημα «Διαχείριση και Επεξεργασία Αστικών Απορριμμάτων», Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, *Πολυτεχνείο Κρήτης*, Χανιά.

Διαμαντόπουλος Ε., 2004. Χημικές Διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Πολυτεχνείου Κρήτης*, Χανιά

Λέκκας Θεμιστοκλής, 2005. Περιβαλλοντική μηχανική Ι, Διαχείριση υδατικών πόρων, *Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος*, Μυτιλήνη.

Μητάκος Μανασσής, 2001. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, *Εκδόσεις Τζιόλα*, Θεσσαλονίκη.

Συλλογική Εκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, 2003. Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Εργαστηριακές ασκήσεις, *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, Αθήνα.

3. ΠΗΓΕΣ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

http://www.google.gr/imgres?imgurl=http://upload.wikimedia.org/

http://www.xhmikos.gr/Maios98.htm

http://users.teilar.gr/~mantanis/xt6.pdf

http://www.metal.ntua.gr/uploads/3872/roza_PhD.pdf

www.wikipedia.org

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π1. ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

		AC-ΣΚΕΤΟ	AC-NaOH 1 : 1	AC-NaOH 1 : 2	AC-K_2CO_3 1 : 1	AC-K_2CO_3 1 : 2	AC-H_3PO_4 1 : 1	AC-H_3PO_4 1 : 2
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ	Ποσότητα φλοιού ρυζιού	20 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
	Ποσότητα καταλύτη	-	10 g	5 g	10 g	5 g	12 mL	6 mL
	Ποσότητα H_2O	80 mL	80 mL	75 mL	80 mL	75 mL	68 mL	69 mL
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ -	Ποσότητα στην κάψα	30 g	30 g	25 g	30 g	25 g	30 g	25 g
	Ποσότητα Ε.Α. πριν τις εκπλύσεις	2,97 g	9,92 g	5,17 g	9,45 g	5,12 g	9,36 g	7,48 g
	Τελική ποσότητα Ε.Α.	2,86 g	0,04 g	0,10 g	0,47 g	0,20 g	6,49 g	5,73 g
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	Αρχική ποσότητα	14,41 g	7,18 g	8,25 g	5,56 g	4,76 g	3,44 g	3,87 g
	Τελική ποσότητα	5,17 g	3,67 g	3,39 g	2,96 g	2,19 g	1,87 g	1,83 g

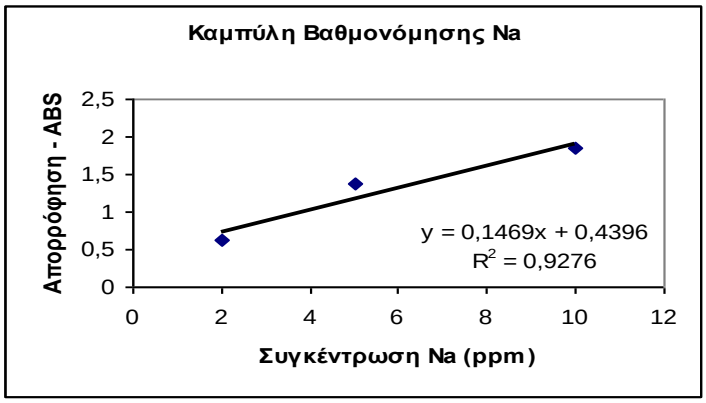
Π2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΣΤΑ

Δείγμα	Αρχική ποσότητα πάστας (g)	Τελική ποσότητα πάστας (g)	Ποσοστό υγρασίας (%)
ΣΚΕΤΟ	14,41	5,17	64,1
NaOH 1 : 1	7,18	3,67	48,9
NaOH 1 : 2	8,25	3,39	58,9
K_2CO_3 1 : 1	5,56	2,96	46,8
K_2CO_3 1 : 2	4,76	2,19	54,0
H_3PO_4 1 : 1	3,44	1,87	45,6
H_3PO_4 1 : 2	3,87	1,83	52,7

Π3. ΕΚΠΛΥΣΗ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na)

Π3.1. ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ Na

Na (ppm)	ABS
2	0,615
5	1,364
10	1,838



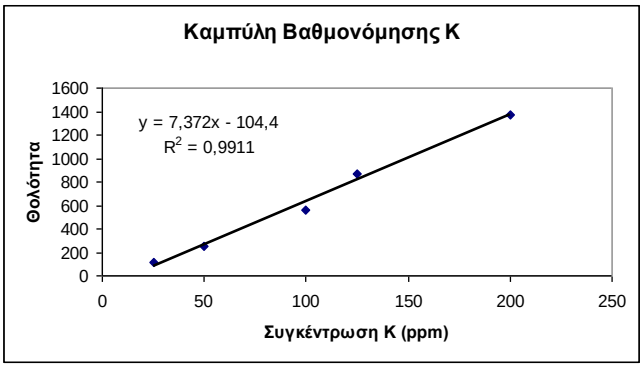
Π3.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Na

Δείγμα	Έκπλυση	Βαθμός Αραίωσης	ABS	Συγκέντρωση Na (g / L)
NaOH 1 : 1	1η	1 : 6000	1,901	59,67
	2η	1 : 100	1,763	0,90
	3η	1 : 10	0,880	0,03
NaOH 1 : 2	1η	1 : 6000	1,732	52,77
	2η	1 : 100	1,760	0,90
	3η	1 : 10	1,329	0,06

Π4. ΕΚΠΛΥΣΗ ΚΑΛΙΟΥ (K)

Π4.1. ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ K

K (ppm)	Θολότητα
25	116
50	246
100	561
125	865
200	1376



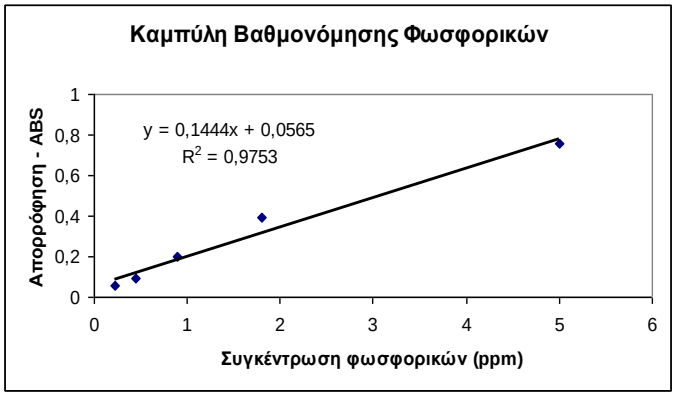
Π4.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ K

Δείγμα	Έκπλυση	Βαθμός Αραίωσης	Θολότητα	Συγκέντρωση K (g / L)
K_2CO_3 1 : 1	1η	1 : 500	838	63,92
	2η	1 : 100	317	5,72
	3η	1 : 10	352	0,62
K_2CO_3 1 : 2	1η	1 : 500	510	41,67
	2η	1 : 100	112	2,94
	3η	1 : 10	140	0,33

Π5. ΕΚΠΛΥΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ (PO_4^{3-})

Π5.1. ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ PO_4^{3-})

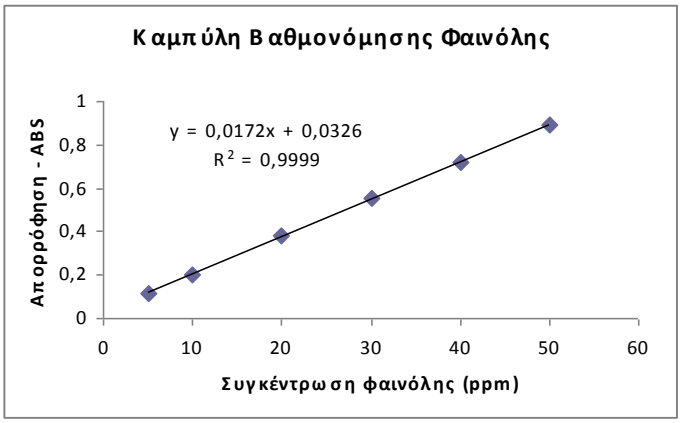
Φωσφορικών (ppm)	Θολότητα
25	116
50	246
100	561
125	865
200	1376



Π6. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Π6.1. ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Φαινόλη (ppm)	ABS
5	0,116
10	0,205
20	0,38
30	0,552
40	0,72
50	0,893



Π6.2. ΛΟΓΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ C / Co ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Χρόνος (h)	C / Co Φαινόλης			
	K_2CO_3 1 : 2	K_2CO_3 1 : 1	H_3PO_4 1 : 1	ΣΚΕΤΟ
2 min	0,47	0,68	0,82	0,90
10 min	0,41	0,65	0,80	0,89
20 min	0,38	0,60	-	-
30 min	0,34	0,56	0,79	0,87
1	0,32	0,54	0,79	0,86
2	0,30	0,52	0,79	0,83
4	0,29	0,50	0,79	0,82
6	0,29	0,48	0,79	0,81
12	0,27	0,48	-	0,80
24	0,23	0,45	0,79	0,78
48	0,19	0,38	0,79	0,76
72	0,21	0,40	0,79	0,76

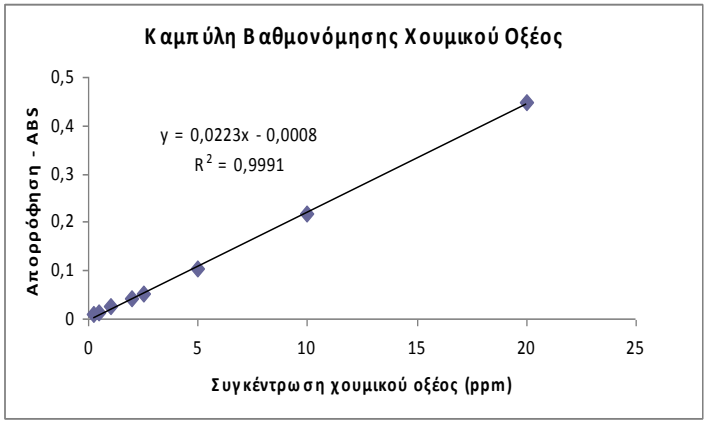
Π6.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Ποσότητα ενεργού άνθρακα (g)	Ce	Φόρτιση q_e (mg Φ. / g C)	Log (Ce)	Log(q_e)	Ce / q_e
K_2CO_3 1 : 2					
0,03	32,64	78,5	1,51	1,89	0,42
0,05	25,2	69,43	1,4	1,84	0,36
0,08	15,6	61,38	1,19	1,79	0,25
0,1	11,36	55,9	1,06	1,75	0,2
0,12	7,00	51,68	0,85	1,71	0,14
0,15	5,256	43,08	0,72	1,63	0,12
0,18	3,86	37,07	0,59	1,57	0,1
K_2CO_3 1 : 1					
0,03	36,36	59,9	1,56	1,78	0,61
0,05	31,42	50,76	1,5	1,71	0,62
0,08	24,91	43,94	1,4	1,64	0,57
0,1	21,88	40,12	1,34	1,6	0,55
0,12	20,37	34,96	1,31	1,54	0,58
0,15	16,3	32,04	1,21	1,51	0,51
0,18	14,09	28,54	1,15	1,46	0,49
H_3PO_4 1 : 1					
0,03	43,22	25,6	1,64	1,41	1,69
0,05	41,24	21,29	1,62	1,33	1,94
0,08	38,74	17,99	1,59	1,26	2,15
0,1	38,4	15,35	1,58	1,19	2,5
0,12	36,19	15,19	1,56	1,18	2,38
0,15	33,86	14,48	1,53	1,16	2,34
0,18	31,01	14,44	1,49	1,16	2,15
ΣΚΕΤΟ					
0,03	43,1	26,18	1,63	1,42	1,65
0,05	40,6	23,21	1,61	1,37	1,75
0,08	37,41	20,5	1,57	1,31	1,82
0,12	33,45	18,61	1,52	1,27	1,8
0,15	30,6	17,74	1,49	1,25	1,73
0,18	28,22	16,77	1,45	1,22	1,68

Π7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Π7.1. ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Χουμικό οξύ (ppm)	ABS
0,25	0,009
0,5	0,014
1	0,026
2	0,042
2,5	0,051
5	0,103
10	0,219
20	0,448



Π7.2. ΛΟΓΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ C / Co ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Χρόνος (h)	Ce / Co Χουμικού Οξέως			
	K_2CO_3 1 : 2	K_2CO_3 1 : 1	H_3PO_4 1 : 1	ΣΚΕΤΟ
0,5	0,94	0,93	0,65	0,83
1	0,89	0,90	0,46	0,79
2	0,87	-	0,46	0,78
4	-	0,90	0,37	0,74
6	0,86	0,83	0,35	0,73
12	-	-	0,30	0,66
24	-	-	0,22	0,63
48	0,87	0,83	-	0,56
72	0,75	0,70	0,26	0,56
96	-	-	0,22	0,53

Π7.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Ποσότητα ενεργού άνθρακα (g)	Ce	Φόρτιση q_e (mg Χ.Ο. / g C)	Log (Ce)	Log(q_e)	Ce / q_e
K_2CO_3 1 : 2					
0,15	18,24	4,438	1,26	0,65	4,11
0,3	17,93	2,376	1,25	0,38	7,55
0,67	17,43	1,183	1,24	0,07	14,7
K_2CO_3 1 : 1					
0,22	16,72	4,065	1,22	0,61	4,11
0,3	16,54	3,071	1,22	0,49	5,39
0,52	16,22	1,862	1,21	0,27	8,71
0,67	16,04	1,485	1,21	0,17	10,8
0,9	15,78	1,151	1,2	0,06	13,7
H_3PO_4 1 : 1					
0,15	7,70	14,00	0,89	1,14	0,55
0,22	6,00	10,70	0,78	1,03	0,56
0,30	5,06	8,30	0,7	0,92	0,61
0,52	2,46	5,54	0,39	0,74	0,44
0,67	1,83	4,44	0,26	0,65	0,41
0,90	1,02	3,44	0,01	0,54	0,3
1,05	1,02	2,95	0,01	0,47	0,35
ΣΚΕΤΟ					
0,07	16,04	12,00	1,21	1,08	1,33
0,15	13,62	8,03	1,13	0,9	1,7
0,22	9,05	8,59	0,96	0,93	1,05
0,52	6,49	4,37	0,81	0,64	1,48
0,67	3,13	4,15	0,5	0,62	0,75
0,90	3,00	3,11	0,48	0,49	0,97
1,05	2,77	2,70	0,44	0,43	1,03