



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΙΚΡΟ-NANO
ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ**

Διπλωματική Εργασία

Κωνσταντίνα Α. Ραβάνη

Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθ. (επιβλέπων),

Ευάγγελος Πετράκης, Επ. Καθηγητής

Άννα Κρητικάκη, ΕΔΙΠ

Χανιά

Φεβρουάριος, 2025

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα την κ. Κρητικάκη Άννα για την πολύτιμη βοήθειά της καθ'όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μου, την εμπιστοσύνη της, την παροχή των γνώσεών της καθώς και την διάθεσή της να επιλύσει οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιαζόταν. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πετράκη Ευάγγελο για την συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ πολύ την κ. Χαμηλάκη Ελένη (ΕΔΙΠ) για την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, καθώς και για την συμβολή της στη διεξαγωγή των πειραμάτων CHNS και FTIR, τον κ. Στρατάκη Αντώνιο (ΕΔΙΠ) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας για τα XRD αποτελέσματα, τον κ. Καλλίθρακα-Κόντο Νικόλαο (ΔΕΠ) του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος για τα XRF αποτελέσματα, την κ. Βάμβουκα Δέσποινα (ΔΕΠ) για τις μετρήσεις της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, τον κ. Κονσολάκη Μιχαήλ (ΔΕΠ) για τα αποτελέσματα της μέτρησης BET από την Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης και τον κ. Μπάρτζα Γεώργιο (ΕΔΙΠ) της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για τα αποτελέσματα ανάλυσης μικροδομής SEM. Τέλος, ευχαριστώ την κ. Όλγα Παντελάκη (ΕΔΙΠ) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού και τον κ. Τριανταφύλλου Γεώργιο (ΕΔΙΠ) του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον. Επίσης σημειώνεται ότι η παρούσα εργασία υποβάλλεται σε αξιολόγηση και οι απόψεις που περιέχονται σε αυτήν αφορούν τον συγγραφέα και δεν εκφράζουν την εξεταστική τριμελή επιτροπή.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκαν οι συνθήκες παραγωγής μικρο – νάνο βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος στη μικρο – νάνο κλίμακα είναι μία αποτελεσματική προσέγγιση που μπορεί να βελτιώσει το πορώδες, την ειδική επιφάνεια και άλλες ιδιότητες των σωματιδίων, αναβαθμίζοντας το σε υλικό υψηλής ποιότητας, το λεγόμενο νάνο-βιοεξανθράκωμα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε λυματολάσπη η οποία λήφθηκε από την Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Αποχέτευσης Χανίων (Κρήτη). Στη μονάδα αυτή τα αστικά λύματα υφίστανται δευτεροβάθμια επεξεργασία με το σύστημα ενεργού ιλύος, ενώ η επεξεργασία της ιλύος γίνεται με αναερόβια χώνευση και αφυδάτωση μέσω ταινιών-φίλτρων-πρεσών. Στην παρούσα πειραματική μελέτη η αφυδατωμένη ιλύς ξηράνθηκε σε φούρνο στους 105°C για 24 h, στην συνέχεια λειοτριβήθηκε, κοσκινίστηκε και αποθηκεύτηκε σε αεροστεγή πλαστική σακούλα. Τα δείγματα βιοεξανθρακώματος παρασκευάστηκαν μέσω της διαδικασίας πυρόλυσης σε προκαθορισμένες θερμοκρασίες (300°C, 400°C, 500°C και 600°C) και για δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής, 1 h και 3 h. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε συνδυασμός ξηρής και υγρής λειοτρίβησης των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων για χρονικά διαστήματα 30 min, 1 h, 2 h, 4 h και 12 h. Τέλος, μελετήθηκε η μεταβολή του μεγέθους της ειδικής επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων, του pH τους, της αγωγιμότητας τους, του μεγέθους d_{90} , συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης, του χρόνου παραμονής τους στον φούρνο πυρόλυσης και του χρόνου υγρής λειοτρίβησης τους.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε αισθητή μείωση της κοκκομετρίας των βιοεξανθρακωμάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου υγρής λειοτρίβησης. Μικρότερο μέγεθος τεμαχιδίων, 1,93 μm και 1,78 μm αντίστοιχα, παρατηρήθηκε στα βιοεξανθρακώματα που προέκυψαν στην θερμοκρασία των 300 °C για χρόνο παραμονής 1 h και 3 h και για χρόνο υγρής λειοτρίβησης 12 h. Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων για χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h σε όλες τις θερμοκρασίες (300°C, 400°C και 500°C) που εξετάστηκαν. Η τιμή της αρχικής ειδικής επιφάνειας στην θερμοκρασία των 500°C, από 50,3 m^2/g , έφτασε 91 m^2/g μετά από 12 h υγρής λειοτρίβησης. Επίσης, ενδιαφέρον παρατηρείται στις τιμές του pH οι οποίες είναι αλκαλικές σε όλες τις θερμοκρασίες πυρόλυσης και αυξάνονται με την άνοδο της.

Abstract

In this thesis, the production conditions of micro-nano biochars from sewage sludge were investigated. Reducing the particle size of biochar to the micro-nano scale is an effective approach that can improve porosity, specific surface area and other particle properties, upgrading it to a high-quality material known as micro-biochar. Specifically, sewage sludge was used, which was collected from the municipal wastewater treatment plant of the Municipal Water & Sewerage Company of Chania (DEYAX). In this plant, urban wastewater undergoes to secondary treatment with the activated sludge system, while sludge is processed through anaerobic digestion and dewatering using belt-filter-presses. In this experimental study, the dewatered sludge was dried in an oven at 105°C for 24 hours, then grounded, sieved, and stored in an airtight plastic bag. The biochar samples were prepared through the pyrolysis process at 300°C, 400°C, 500°C, and 600°C for 1 hour and 3 hours respectively. Subsequently, dry and wet grinding of the produced biochars was carried out for 30 minutes, 1 hour, 2 hours, 4 hours, and 12 hours. Finally, the changes in the specific surface area of biochars, their pH, conductivity, grain size d_{90} were studied in relation to the pyrolysis temperature of the samples, their residence time in the pyrolysis furnace and the wet grinding time has been also investigated.

Based on the experimental results, a noticeable decrease in the grain size d_{90} of biochars was found with increasing pyrolysis temperature and wet milling time. The lowest values of grain size d_{90} , 1,93 μm and 1,78 μm respectively, are observed after pyrolysis at 300°C for a residence time of 1 hour and 3 hours for a wet leaching time of 12 hours. Noteworthy is the specific surface area's increase of the samples for 1 hour pyrolysis time for all temperatures (300°C, 400°C and 500°C) tested. Its value at 500°C from an initial specific surface area of 50,3 m^2/g reached 91 m^2/g after 12 hours of wet leaching. Also of interest are the pH values that are alkaline at all pyrolysis temperatures and increase with rising temperatures.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1 Βιομάζα	3
2.2 Λυματολάσπη.....	3
2.2.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά λυματολάσπης.....	3
2.2.2 Στάδια επεξεργασίας λυματολάσπης.....	5
2.2.3 Εφαρμογές λυματολάσπης.....	6
2.3 Πυρόλυση	8
2.3.1 Είδη πυρόλυσης.....	8
2.3.2 Προϊόντα πυρόλυσης.....	9
2.3.3 Πυρόλυση βιομάζας	9
2.4 Βιοεξανθράκωμα.....	9
2.4.1 Παραγωγή βιοεξανθράκωματος από πυρόλυση	10
2.4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθράκωματος	10
2.4.3 Εφαρμογές βιοεξανθράκωματος	13
2.5 Μίκρο- νάνο βιοεξανθράκωμα.....	18
2.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες νάνο-βιοεξανθράκωματος.....	18
2.5.2 Εφαρμογές νάνο-βιοεξανθράκωματος.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	23
3.1 Πειραματική διαδικασία.....	24
3.1.1 Πυρόλυση βιομάζας-Παραγωγή βιοεξανθράκωματος.....	23
3.1.2 Λειοτρίβηση.....	25
3.2 Αναλυτικές μέθοδοι.....	26
3.2.1 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	26
3.2.2 Προσδιορισμός κοκκομετρίας.....	27
3.2.3 Προσδιορισμός pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) του μικρο-βιοεξανθράκωματος.....	27
3.2.4 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση (XRF&XRD)	28
3.2.5 Προσεγγιστική ανάλυση	29
3.2.6 Στοιχειακή ανάλυση	29
3.2.7 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)	31
3.2.8 Μέθοδος FTIR.....	31
3.2.9 Ανάλυση μικροδομής SEM.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	33
4.1 Προσδιορισμός ιδιοτήτων.....	34
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση	35
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση (CHNS).....	35
4.1.3 Ανάλυση FTIR	36
4.1.4 Κοκκομετρική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων	41
4.1.5 Προσδιορισμός pH και αγωγιμότητας EC του μικρο-βιοεξανθρακώματος.....	42
4.1.6 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας (BET).....	46
4.1.7 Χημική ανάλυση - XRF.....	44
4.1.8 Ορυκτολογική ανάλυση - XRD.....	46
4.1.9 Θερμοβαρυτική ανάλυση – TG.....	50
4.1.10 Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε κοκκομετρία / pH /αγωγιμότητα (EC).....	51
4.1.11 Αποτελέσματα ανάλυσης μικροδομής SEM.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	60

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Εφαρμογές-χαρακτηριστικά διαφόρων ειδών βιοεξανθρακωμάτων.....	16
Πίνακας 2: Προσεγγιστική ανάλυση βιοεξανθρακώματος (% επί ξηρού).....	33
Πίνακας 3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη.....	34
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά μεγέθη βιοεξανθρακωμάτων (d90) με βάση τον χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στη θερμοκρασία πυρόλυσης 1h).....	40
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά μεγέθη βιοεξανθρακωμάτων (d90) με βάση τον χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3h).....	41
Πίνακας 6: Τιμές pH, EC βιοεξανθρακωμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1h).....	42
Πίνακας 7: Τιμές pH, EC βιοεξανθρακωμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3h).....	43
Πίνακας 8: Τιμές ειδικής επιφάνειας και μέσης διαμέτρου πόρων δειγμάτων μικρο-βιοεξανθρακωμάτων για χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h.....	45

Πίνακας 9: Χημική σύσταση δείγματος από λυματολάσπη για χρόνο πυρόλυσης 1 h στους 400°C.....	46
--	----

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Διάφοροι τομείς περιβαλλοντικών εφαρμογών του βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη.....	17
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής νάνο-βιοεξανθρακώματος	19
Εικόνα 3: Χαρακτηριστικά και εφαρμογές του νάνο-βιοεξανθρακώματος.....	21
Εικόνα 4: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών (Nabertherm, Germany).....	23
Εικόνα 5: Βιοεξανθράκωμα μετά από πυρόλυση στους 400°C για 1 h.....	23
Εικόνα 6: Βιοεξανθράκωμα μετά από ξηρή λειοτρίβηση.....	24
Εικόνα 7: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή.....	29
Εικόνα 8: Αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM.....	31
Εικόνα 9: Ανάλυση μικροδομής βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στους 400°C.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα προηγμένα νανοδομημένα υλικά όπως το νάνο βιοεξανθράκωμα έχουν αναδειχτεί βιώσιμες λύσεις για μια σειρά προβλημάτων της σύγχρονης εποχής. Τα τελευταία χρόνια, τα νανοϋλικά από άνθρακα έχουν αναπτυχθεί ως ισχυρά εργαλεία λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών τους και του αριθμού των εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς όπως η ενέργεια, τα υλικά, το περιβάλλον, η γεωργία και ιδιαίτερα στη φυτοαποκατάσταση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Το νάνο-βιοεξανθράκωμα είναι βιοεξανθράκωμα μικρότερης τάξης μεγέθους (<100 nm) με καλύτερες φυσικές, χημικές και επιφανειακές ιδιότητες. Έχει πολυάριθμα πλεονεκτήματα, όπως βελτίωση της ανάπτυξης των φυτών και των ιδιοτήτων του εδάφους, διαχείριση ασθενειών των φυτών, βιοαποκατάσταση ρύπων και φυτοφαρμάκων, επεξεργασία λυμάτων και χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό υποστήριξης για την ακινητοποίηση ενζύμων. Μπορεί να γίνει η καλύτερη εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών προσεγγίσεων λόγω της αποδοτικότητάς του ως προς το κόστος, τη βιωσιμότητα και τη φιλικότητα προς το περιβάλλον. Μπορεί επίσης να μετριάσει την κλιματική αλλαγή μέσω της λειτουργίας δέσμευσης άνθρακα. Σε σύγκριση με το βιοεξανθράκωμα, το νάνο-βιοεξανθράκωμα έχει εξαιρετική ικανότητα να απορροφά ρύπους και θρεπτικά συστατικά. Τέλος, έχει κινητικότητα στο έδαφος, προσφέροντας έτσι ένα πιθανό υποκατάστατο διαχείρισης απορριμμάτων. Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση συνθηκών παραγωγής μικρο-νάνο βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη. Αυτό πραγματοποιείται με την μελέτη διαφορετικών συνθηκών πυρόλυσης (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) καθώς και διαφορετικών χρόνων λειοτρίβησης των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων. Τα δείγματα βιοεξανθρακώματος παρήχθησαν με την διαδικασία της πυρόλυσης σε καθορισμένες θερμοκρασίες (300°C , 400°C , 500°C και 600°C) και για χρόνους παραμονής, 1h και 3h.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ξηρή και υγρή λειοτρίβηση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων για 30 λεπτά, 1, 2, 4 και 12 ώρες, ώστε να μειωθεί το μέγεθος των τεμαχιδίων. Έπειτα ακολούθησαν φυσικές και χημικές αναλύσεις όπως μετρήσεις pH, αγωγιμότητας EC, προσεγγιστική ανάλυση για τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας και των πτητικών στερεών, XRD, FTIR, BET, θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, και στοιχειακή ανάλυση για τον προσδιορισμό των C, H, N και S.

Διαπιστώνεται επίσης ότι το βιοεξανθράκωμα για χρόνο πυρόλυσης 1 h στους 400°C μετά από 12 h υγρής λειοτρίβησης, με τιμή ειδικής επιφάνειας 55 m²/g, τιμή pH 10,2 και ηλεκτρική αγωγιμότητα 0,7(mS/cm), θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως εδαφοβελτιωτικό σε όξινα εδάφη. Την διαπίστωση αυτή μπορούν να επιβεβαιώσουν οι χημικές αναλύσεις που ανέδειξαν ότι το μικρο-βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά καθώς περιέχει CaO (39,53%), P₂O₅ (9,58%) και Na₂O (8,03%) και σε μικρότερες περιεκτικότητες MgO (6,88%), SiO₂ (5,97%) και Fe₂O₃ (5,78%).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Βιομάζα

Ο όρος «βιομάζα» αναφέρεται στο σύνολο των ζώντων οργανισμών από τα πέντε βασίλεια της βιολογίας: μονήρη, πρώτιστα, φυτά, ζώα, μύκητες. Οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα που προέρχεται από οργανική ύλη καλείται «βιομάζα» (Βάμβουκα, 2009).

2.2 Λυματολάσπη

Με την αύξηση του πληθυσμού και την παραγωγή λυμάτων, η διαχείριση των στερεών παραπροϊόντων συμπεριλαμβανομένων της λυματολάσπης, έχει καταστεί πρόκληση. Η λυματολάσπη είναι ένα ημιστερεό μείγμα διάφορων συστατικών συμπεριλαμβανομένων και τοξικών στοιχείων (ανάλογα με την περιοχή), που παράγεται ως παραπροϊόν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Ramsha Khan et al., 2023). Αποτελείται από τα στερεά μικροσωματίδια, τα οποία έχουν διαχωριστεί από τα λύματα στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση, καθώς και από την περίσσεια της βιομάζας που αναπτύσσεται στα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας. Περίπου το 25-80% του ξηρού στερεού περιεχομένου της ιλύος είναι βιομάζα.

Η λυματολάσπη χαρακτηρίζεται από υψηλή υγρασία (75-85%), μικρή συνοχή και δυσάρεστη οσμή (Μπούρας, 2012). Συγκεκριμένα, αποτελείται από ετερογενές δείγμα με μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων συστατικών: θρεπτικών, ιχνοστοιχείων, μικροοργανισμών και ρύπων. Τέλος, παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου (Βάμβουκα, 2009).

2.2.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά λυματολάσπης

Τα βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά της λυματολάσπης παρατίθενται παρακάτω:

- **Χρώμα:** Η ακατέργαστη λυματολάσπη έχει γκρίζο χρώμα, ενώ όταν έχει υποστεί αναερόβια επεξεργασία έχει μαύρο χρώμα (κυρίως λόγω παρουσίας θειϊκού σιδήρου). Η λυματολάσπη που έχει υποστεί αερόβια επεξεργασία έχει καφέ χρώμα.
- **Οσμή:** Η ακατέργαστη ιλύς είναι πολύ δύσοσμη. Η αναερόβια επεξεργασμένη έχει οσμή πίσσας, ενώ η αερόβια επεξεργασμένη έχει οσμή χόματος.
- **pH:** Το pH είναι χαρακτηριστική παράμετρος για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη ζύμωση της ιλύος. Επίσης αποτελεί έναν πολύ καλό δείκτη για την παρακολούθηση της διαδικασίας ζύμωσης της ιλύος.
- **Οργανικός άνθρακας, οργανική ύλη:** Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την ποσότητα του βιοαερίου που θα παραχθεί κατά τη ζύμωση της ιλύος. Η παραγωγή βιοαερίου 1L/g οργανικής ύλης που αποδομείται.
- **Υγρασία:** Αποτελεί παράμετρο μεγάλης σημασίας, που προσδιορίζεται με τη μέτρηση της απώλειας του βάρους της ιλύος μετά από την ξήρανση της ιλύος στους 105°C.
- **Υπόλειμμα καύσης:** Για τη συγκεκριμένη παράμετρο προσδιορίζεται το ποσοστό των ανόργανων συστατικών της ιλύος (τέφρα). Η ξηρή ιλύς καίγεται στους 550°C για 30 λεπτά. Το υπόλειμμα της καύσης αυτής είναι η ανόργανη ύλη (τέφρα).
- **Θερμαντική ικανότητα:** Η θερμική ενέργεια που παράγεται κατά την καύση της λυματολάσπης.
- **Αναλογία C:N:P:** Οι βιολογικές δραστηριότητες βελτιστοποιούνται όταν στην τροφή των βακτηρίων της ιλύος υπάρχει η σωστή αναλογία μεταξύ των στοιχείων C, N και P.
- **Ικανότητα αφυδάτωσης:** Πρόκειται για σημαντική παράμετρο με την οποία προσδιορίζεται η ευχέρεια με την οποία αφυδατώνεται η ιλύς. Ο εργαστηριακός έλεγχος γίνεται με την παρακολούθηση του χρόνου, ο οποίος απαιτείται για την στερεοποίηση μιας ποσότητας ιλύος, η οποία έχει διαστρωθεί επί χάρτινου φίλτρου ή στρώματος άμμου.

- **Η ικανότητα βιοαποδόμησης:** Με την παράμετρο αυτή εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ταχύτητα με την οποία αποδομούνται οι οργανικές ουσίες της ιλύος. Χαρακτηριστικό στοιχείο για την πρόοδο των βιολογικών διεργασιών είναι η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου. Συνεπώς στα σχετικά πειράματα γίνεται μέτρηση της ποσότητας του παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του πειράματος και της θερμοκρασίας.

2.2.2 Στάδια επεξεργασίας λυματολάσσης

Η επεξεργασία της λυματολάσσης αποτελεί ένα κρίσιμο μέρος της διαχείρισης των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων όπου περιλαμβάνει μια σειρά από κρίσιμα στάδια που στοχεύουν στη μείωση του όγκου, την εξουδετέρωση των παθογόνων και την αξιοποίηση της για ενεργειακούς ή άλλους σκοπούς. Οι εξελίξεις στην τεχνολογία της επεξεργασίας λυματολάσσης συμβάλλουν στη βελτίωση της αποδοτικότητας και στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθιστώντας τη διαχείριση των λυμάτων πιο βιώσιμη. Η σωστή επεξεργασία της λυματολάσσης συμβάλλει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και στην ανάκτηση πολύτιμων πόρων.

- **Πρωτοβάθμια πάχυνση**
Η πρωτοβάθμια πάχυνση έχει ως στόχο τη μείωση του όγκου της λυματολάσσης αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε στερεά. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει συνήθως τη χρήση βαρύτητας ή μηχανικών συστημάτων όπως πάχυνση με φυγοκεντρητές ή περιστρεφόμενους διαχωριστές (Smith et al., 2016).
- **Σταθεροποίηση**
Η σταθεροποίηση αποσκοπεί στη μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών και οσμών, καθώς και στη βελτίωση της αποσύνθεσης οργανικής ύλης. Κύριες μέθοδοι σταθεροποίησης περιλαμβάνουν την αναερόβια χώνευση και την αερόβια του επεξεργασία (Chen et al., 2018). Η αναερόβια χώνευση είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη και παράγει βιοαέριο που μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά.
- **Δευτεροβάθμια πάχυνση**

Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί περαιτέρω συμπύκνωση της λυματολάσπης μετά τη σταθεροποίηση. Συχνά χρησιμοποιούνται συστήματα όπως φυγοκεντρητές για την αύξηση της συγκέντρωσης στερεών (Wang et al., 2017).

➤ **Αφυδάτωση**

Η αφυδάτωση έχει ως σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό της λυματολάσπης, κάνοντας την πιο εύκολη στη διαχείριση και μεταφορά. Συνήθεις τεχνολογίες αφυδάτωσης περιλαμβάνουν τις πρέσες ζώνης, τους φυγοκεντρητές και τα συστήματα ξήρανσης (Li et al., 2017).

➤ **Ξήρανση**

Η ξήρανση αφαιρεί σχεδόν όλο το υπόλοιπο νερό από την λυματολάσπη, παράγοντας ξηρό υλικό. Αυτή η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με θερμική επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένων συστημάτων θερμικής ξήρανσης και ηλιακών ξηραντηρίων (Tsang et al., 2016).

➤ **Απόρριψη**

Μετά την επεξεργασία, η λυματολάσπη μπορεί να απορριφθεί σε ελεγχόμενες χωματερές ή να αξιοποιηθεί ως λίπασμα, δομικό υλικό ή για παραγωγή ενέργειας (Ahmad et al., 2017). Η τελική χρήση εξαρτάται από την ποιότητα της λυματολάσπης και τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις.

2.2.3 Εφαρμογές λυματολάσπης

➤ **Γεωργία και Εδαφοβελτίωση**

Χρήση ως λίπασμα: Η λυματολάσπη είναι πλούσια σε οργανική ύλη και θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο και ο φώσφορος, καθιστώντας την ιδανική για χρήση ως οργανικό λίπασμα. Μελέτες έχουν δείξει ότι η εφαρμογή της σε γεωργικά εδάφη μπορεί να βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους και να αυξήσει την απόδοση των καλλιεργειών (Smith, 2016).

Βελτίωση Εδαφών: Χρησιμοποιείται επίσης για την αποκατάσταση υποβαθμισμένων εδαφών, βοηθώντας στη βελτίωση της δομής του εδάφους και στην αύξηση της οργανικής ύλης (Zhang et al., 2018).

➤ **Παραγωγή Ενέργειας**

Αναερόβια χώνευση: Η αναερόβια χώνευση της λυματολάσπης παράγει βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει βελτιώσεις στην απόδοση παραγωγής βιοαερίου μέσω της συγκατοίκησης με άλλα οργανικά απόβλητα (Chen et al., 2018).

Καύση και συμπαραγωγή ενέργειας: Η ξήρανση και καύση της λυματολάσπης σε συνδυασμό με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι μια άλλη εφαρμογή, που βοηθά στη μείωση του όγκου των αποβλήτων και στην ενεργειακή αξιοποίηση τους (Werther et al., 2016).

➤ **Δομικά Υλικά**

Κατασκευή τούβλων και τσιμέντου: Η λυματολάσπη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τούβλων και τσιμέντου. Η έρευνα έχει δείξει ότι η προσθήκη λυματολάσπης στα δομικά υλικά μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες και να μειώσει το κόστος παραγωγής (Ahmad et al., 2017).

➤ **Περιβαλλοντική Αποκατάσταση**

Βιοανάκτηση Μετάλλων: Η λυματολάσπη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση μετάλλων μέσω βιοανακύκλωσης, μια διαδικασία που επιτρέπει την εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα με χαμηλό κόστος και περιβαλλοντικό αντίκτυπο (Chen et al., 2017).

Βιοαντιδραστήρες για επεξεργασία υδάτων: Χρησιμοποιείται επίσης σε βιοαντιδραστήρες για την επεξεργασία υδάτων, συμβάλλοντας στην απομάκρυνση ρύπων και βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα ύδατα (Qian et al., 2018).

2.3 Πυρόλυση

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, ώστε να παραχθεί μία σειρά στερεών, υγρών και αερίων προϊόντων σε θερμοκρασία 350-700°C (Βάμβουκα, 2009). Έτσι λοιπόν με βάση την θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής, η διαδικασία διακρίνεται σε αργή, ενδιάμεση και γρήγορη πυρόλυση. Η καλύτερη μέθοδος για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος είναι η αργή πυρόλυση, διότι παράγει υψηλή απόδοση σε στερεό προϊόν.

2.3.1 Είδη πυρόλυσης

1. Συμβατική πυρόλυση

Είναι η αργή θερμική αποσύνθεση των οργανικών στοιχείων στη βιομάζα. Η συμβατική πυρόλυση χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος και χαρακτηρίζεται από τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας και τους μεγάλους χρόνους παραμονής.

2. Ταχεία πυρόλυση

Η ταχεία πυρόλυση βιομάζας είναι μια διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται ταχύτατα σε θερμοκρασίες 450-500°C. Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. Πρόκειται για τη διεργασία που έχει σκοπό την μέγιστη παραγωγή βιοαερίου (biogas) και υγρού αερίου. Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης σε συνδυασμό με χαμηλούς χρόνους παραμονής. Μετά το πέρας της διαδικασίας αυτής είναι απαραίτητη η ταχεία ψύξη των παραγόμενων υγρών προϊόντων, ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία μετατροπής τους.

3. Ακαριαία πυρόλυση

Είναι η διεργασία κατά την οποία η βιομάζα μετατρέπεται σε προϊόν σε χρόνο μερικών δευτερολέπτων, με ρυθμό 200°C/sec. Σκοπός της είναι η μεγιστοποίηση της παραγωγής του βιοελαίου και χαρακτηριστικό της γνώρισμα αποτελούν οι μικροί χρόνοι παραμονής και η αναγκαιότητα της ταχείας ψύξης του προϊόντος μετά το πέρας της διεργασίας προς αποφυγή δευτερογενών αντιδράσεων. Ωστόσο,

ένα αρνητικό της στοιχείο της ακαριαίας πυρόλυσης είναι οι τεράστιες ενεργειακές ανάγκες που απαιτούνται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας.

2.3.2 Προϊόντα πυρόλυσης

1.Βιοαέριο (bio-gas ή syngas)

Αποτελείται κυρίως από μικρού μοριακού βάρους αέρια όπως H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Σε θερμοκρασίες μέχρι και τους $500^{\circ}C$ δημιουργούνται και άλλα αέρια όπως αρωματικές ενώσεις και φαινόλες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αέριο καύσιμο ή για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας.

2.Βιοέλαιο

Αποτελείται από συμπυκνωμένα πτητικά. Είναι ένα ελαιώδες κλάσμα με υψηλό ιξώδες και πυκνότητα, χαρακτηρίζεται από σκούρο χρώμα και έντονη μυρωδιά καθώς επίσης και χημική αστάθεια. Με το πέρασμα του χρόνου έχει την τάση να σχηματίζει πολυμερή. Μετά από κατάλληλη επεξεργασία χρησιμοποιείται είτε ως πρώτη ύλη στην πετροχημική παραγωγή είτε ως βιοκαύσιμο.

3.Βιοεξανθράκωμα

Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης της διεργασίας της πυρόλυσης και χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά στοιχεία.

2.3.3 Πυρόλυση βιομάζας

Ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε κάθε προϊόν ή παραπροϊόν οργανικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, σχετίζεται με τις φυτικές ύλες από φυτικές ή ενεργειακές καλλιέργειες, υποπροϊόντα δασικής, γεωργικής, κτηνοτροφικής και αλιευτικής παραγωγής, καθώς και υπολείμματα της βιομηχανικής επεξεργασίας αυτών. Τα αστικά λύματα και τα απορρίμματα θεωρούνται επίσης βιομάζα.

2.4 Βιοεξανθράκωμα

Ως βιοεξανθράκωμα ορίζεται το στερεό υπόλειμμα, πλούσιο σε άνθρακα, που δημιουργείται μετά από θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας, όπως γεωργικά απόβλητα. Προκύπτει μετά από πυρόλυση που πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες συνθήκες, με πλήρη ή μερική απουσία οξυγόνου. Η σύνθεση του είναι ομοιογενής και αποτελείται από σταθερές και ασταθείς ενώσεις. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις, με ιδιαίτερα πορώδη δομή και αποτελεσματικές επιφανειακές λειτουργικότητες.

2.4.1 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος από πυρόλυση

Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος καθίσταται όχι μόνο μία πολύ οικονομική και φιλική μέθοδος προς το περιβάλλον αλλά και αποτελεσματική στην επαναχρησιμοποίηση των απορριπτόμενων πόρων, καθώς χρειάζεται πολύ λιγότερη ενέργεια και μπορεί να παραχθεί σε θερμοκρασία μικρότερη των 700°C.

2.4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος

Το βιοεξανθράκωμα είναι γνωστό για την ικανότητά του να ενισχύει τη γονιμότητα του εδάφους και τη δέσμευση άνθρακα. Μελέτες έχουν δείξει ότι το μικρο-νάνο βιοεξανθράκωμα μπορεί να έχει ακόμη μεγαλύτερα οφέλη όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το μεγάλο πορώδες, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και το pH. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από λυματολάσπη μπορεί να έχει ποικίλες φυσικοχημικές ιδιότητες, καθιστώντας τον κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές στη γεωργία και την περιβαλλοντική αποκατάσταση (Cai et al., 2017-Yao et al., 2019; Mukherjee et al., 2020). Οι ερευνητές έχουν επισημάνει τη σημασία της κατανόησης αυτών των ιδιοτήτων για τη βελτιστοποίηση της χρήσης του βιοεξανθρακώματος σε διάφορους τομείς και τη μεγιστοποίηση των οφελών του τόσο για την υγεία του εδάφους όσο και για την περιβαλλοντική βιωσιμότητα.

Οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος που προέρχονται από την λυματολάσπη επηρεάζονται σημαντικά από την θερμοκρασία πυρόλυσης. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν γενικά σε βιοεξανθρακώματα με υψηλότερο pH, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, αυξημένη σταθερότητα του άνθρακα και υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων,

καθιστώντας τους δυνητικά πιο κατάλληλους για χρήση εδαφοβελτιωτικών ή για δέσμευση άνθρακα. Ωστόσο, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ενδέχεται να διατηρούν υψηλότερη ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων, γεγονός που θα μπορούσε να είναι επωφελές για άμεση αγρονομική χρήση.

➤ pH

Το pH του βιοεξανθρακώματος που παράγεται από λυματολάσπη αυξάνεται με τις υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. 600°C) τείνουν να είναι πιο αλκαλικά, με pH περίπου 9 έως 11, σε σύγκριση με εκείνα που παράγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 300°C), τα οποία έχουν pH πιο κοντά στο 7 έως 8. Αυτή η αύξηση του pH οφείλεται στην απώλεια όξινων λειτουργικών ομάδων και στην συγκέντρωση ανόργανης τέφρας σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Mendez et al., 2013).

➤ Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Η αύξηση της τιμής EC μετά την λειοτρίβηση με σφαιρόμυλο, υποδηλώνει καλύτερη ανταλλαγή ανόργανων ιόντων, όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} (Qu et al., 2016). Ένα μέτριο επίπεδο EC (1-4 mS/cm) δείχνει επαρκή συγκέντρωση διαλυτών αλάτων (όπως K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών. Αν η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι πολύ χαμηλή, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να έχει περιορισμένη ικανότητα παροχής διαλυτών θρεπτικών στοιχείων. Αν είναι πολύ μεγάλη πάνω από 4 (mS/cm) μπορεί να αυξήσει την αλατότητα του εδάφους, κάτι που είναι επιβλαβές για την ανάπτυξη των φυτών. Οι υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης βελτιώνουν την αγωγιμότητα του βιοεξανθρακώματος λόγω της αυξημένης ενανθράκωσης. Για παράδειγμα, το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C παρουσιάζει μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σύγκριση με εκείνο που παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Singh et al., 2017).

➤ Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) του βιοεξανθρακώματος είναι μια ιδιότητα σημαντική που επηρεάζει την ικανότητά του να συγκρατεί και να παρέχει θρεπτικά συστατικά στο έδαφος. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το βιοεξανθράκωμα διατηρεί περισσότερες λειτουργικές ομάδες ικανές να ανταλλάσσουν κατιόντα ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν στην αποσύνθεση τους και στην συνεπακόλουθη μείωση της CEC (Mendez et al., 2013). Η μελέτη διαπιστώνει ότι η CEC γενικά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

➤ **Επιφάνεια και πορώδες**

Η επιφάνεια και το πορώδες του βιοεξανθρακώματος αυξάνονται σημαντικά με τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η απομάκρυνση των πτητικών οργανικών ενώσεων δημιουργεί μια πιο πορώδη δομή οδηγώντας σε μεγαλύτερη επιφάνεια. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον Mohan, το βιοεξανθράκωμα που παράγεται στους 600°C παρουσιάζει ειδική επιφάνεια έως και 4 φορές μεγαλύτερη από εκείνη που παράγεται στους 300°C (Mohan et al., 2014). Αυτό το χαρακτηριστικό ενισχύει την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος ακόμα να προσροφά ρύπους και να βελτιώνει το αερισμό του εδάφους και τη συγκράτηση νερού. Η πορώδης δομή και η μεγάλη ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων τους επιτρέπουν να προσροφούν βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα και εδάφη.

➤ **Περιεκτικότητα σε άνθρακα και τέφρα**

Το βιοεξανθράκωμα ως προϊόν πυρόλυσης βιομάζας αποτελείται κυρίως από σταθερό άνθρακα, τέφρα και μικρές ποσότητες πτητικής ύλης. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα και τέφρα καθορίζει σημαντικά τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, όπως τη χημική σταθερότητα, τη δυνατότητα αποθήκευσης άνθρακα, καθώς και την καταλληλότητά του ως εδαφοβελτιωτικό ή προσροφητικό υλικό. Η περιεκτικότητα του σε άνθρακα εξαρτάται από το είδος της βιομάζας και τις συνθήκες πυρόλυσης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης (> 600°C), αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άνθρακα και μειώνεται η πτητική ύλη, καθώς η θερμότητα οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των αερίων συστατικών της βιομάζας. Μελέτες έχουν δείξει ότι η περιεκτικότητα σε άνθρακα μπορεί να φτάσει σε 70-90% σε βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες (Antal et al., 2003). Η περιεκτικότητα σε άνθρακα επηρεάζει

επίσης την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να συγκρατεί ρύπους και να βελτιώνουν τη γονιμότητα του εδάφους μέσω της δέσμευσης θρεπτικών συστατικών στοιχείων και της αύξησης της οργανικής ύλης στο έδαφος (Lehmann et al., 2015).

Η τέφρα στο βιοεξανθράκωμα αναφέρεται στα ανόργανα υπολείμματα που προκύπτουν μετά την πυρόλυση της βιομάζας. Η τέφρα αποτελείται κυρίως από ανόργανα στοιχεία όπως κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), φώσφορο (P) και μαγνήσιο (Mg) τα οποία παραμένουν μετά την αποσύνθεση του οργανικού υλικού. Η περιεκτικότητα σε τέφρα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της βιομάζας που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, τα γεωργικά υπολείμματα και τα απορρίμματα φυτών περιέχουν συνήθως υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα σε σύγκριση με ξυλώδη υλικά, λόγω της παρουσίας μεγαλύτερης ποσότητας ανόργανων συστατικών (Yuan et al., 2011). Οι υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης τείνουν επίσης να αυξάνουν την περιεκτικότητα σε τέφρα καθώς προκαλούν μεγαλύτερη αποσύνθεση του οργανικού υλικού. Η τέφρα στο βιοεξανθράκωμα ακόμα περιέχει θρεπτικά συστατικά που μπορούν να βελτιώσουν τη γονιμότητα στο έδαφος ειδικά σε όξινα ή φτωχά σε ανόργανα θρεπτικά συστατικά εδάφη. Τα ανόργανα συστατικά της τέφρας μπορούν επίσης να ρυθμίσουν το pH του εδάφους και να βελτιώσουν τη δομή του αυξάνοντας έτσι την παραγωγικότητα των καλλιεργειών (Chintala et al., 2014).

2.4.3 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

2.4.3.1 Εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος στην επεξεργασία περιβαλλοντικών ρύπων

Το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται για την επεξεργασία περιβαλλοντικών ρύπων του εδάφους και των υδάτων.

➤ Βαρέα μέταλλα

Τα βιοεξανθρακώματα δρουν ως προσροφητικά υλικά κυρίως μέσω διαδικασιών όπως ιοντική ανταλλαγή, η επιφανειακή απορρόφηση και η χημική κατακράτηση. Η πορώδης δομή και η μεγάλη ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων τους επιτρέπουν να προσροφούν βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα και εδάφη (Mohan et al., 2014). Ακόμα χρησιμοποιείται ως φίλτρο για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από το νερό,

για παράδειγμα η προσθήκη βιοεξανθρακώματος μπορεί να αφαιρέσει αποτελεσματικά μόλυβδο, υδράργυρο και χαλκό από υδατικά διαλύματα με αποδοτικότητα που εξαρτάται από τον τύπο του βιοεξανθρακώματος και τις συνθήκες του νερού (Inyang et al., 2016).

Στα εδάφη μπορεί να μειώσει τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, καθιστώντας τα λιγότερο τοξικά για τα φυτά και τους οργανισμούς. Αυτό συμβαίνει διότι δεσμεύει τα μέταλλα μέσω χημικών αντιδράσεων, όπως η κατακρήμνιση και η χημική σταθεροποίηση, μετατρέποντας τα σε λιγότερο κινητικά και πιο δύσκολα να εισχωρήσουν στους υδροφορείς ή να προσληφθούν από φυτά (Beesley et al., 2011).

Ο εμπλουτισμός του βιοεξανθρακώματος με ανόργανα άλατα ή οξέα μπορεί να αυξήσει την ικανότητά του να προσροφά βαρέα μέταλλα (Ahmad et al., 2014).

➤ **Οργανικοί ρύποι**

Αρκετές μελέτες εφαρμόζουν το βιοεξανθράκωμα για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων και οργανικών αποβλήτων. Ο Rao χρησιμοποίησε βιοεξανθράκωμα για την απομάκρυνση του φαινανθρενίου και της πενταχλωροφαινόλης από το έδαφος και το υδάτινο περιβάλλον. Το βιοεξανθράκωμα μείωσε με επιτυχία την ποσότητα των εκχυλίσμων ρύπων στις μολυσμένες περιοχές (Rao et al., 2017). Επιλέγοντας βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο για την παρασκευή βιοεξανθρακώματος μπορεί να παράγει βιοεξανθράκωμα με προσθήκη αζώτου που έχει την ικανότητα να ενεργοποιεί το περσουλφατικό. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ενεργοποίησης οξειδωτικών για την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων. Ο Liu, μετέφερε τσόφλια αυγών σε βιοεξανθράκωμα με ενεργοποίηση και το εφάρμοσε για την επεξεργασία της 2,4-διχλωροφαινόλης. Η ύπαρξη ελεύθερων ριζών ανιχνεύθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και η απομάκρυνση του ρύπου έφθασε πάνω από 90% (Liu et al., 2020). Με την εξάτμιση της οργανικής ύλης του βιοεξανθρακώματος, αυξάνοντας την θερμοκρασία πυρόλυσης θα αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και το pH του. Η αύξηση της επιφάνειας μπορεί να οφείλεται στην καταστροφή των αλειφατικών αλκυλίων, εσωτερικών ομάδων και στην έκθεση του πυρήνα της αρωματικής λιγνίνης υπό πυρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του βιοεξανθρακώματος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης (He et al., 2021).

➤ Αμμωνιακό άζωτο και φώσφορο

Το αμμωνιακό άζωτο και ο φώσφορος είναι επίσης ρύποι που μπορούν να απομακρυνθούν χρησιμοποιώντας βιοεξανθράκωμα. Ο Zhou κατασκεύασε έναν τεχνητό υδροβιότοπο κάθετης ροής με βιοεξανθράκωμα ως υλικό πλήρωσης για την απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου από τα λύματα. Ο αντιδραστήρας χωρίστηκε σε τέσσερα στρώματα και το βιοεξανθράκωμα τοποθετήθηκε επίσης ως πληρωτικό υλικό (Zhou et al., 2018). Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το αμμωνιακό άζωτο απομακρύνθηκε αποτελεσματικά. Με τη ρύθμιση του χρόνου και του ρυθμού αερισμού του αντιδραστήρα, το 96,6% του αμμωνιακού αζώτου μπορούσε να απομακρυνθεί και το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσής του έφτασε το 74,7%.

Ως υλικό φιλικό προς το περιβάλλον, το βιοεξανθράκωμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα για τη βελτίωση της φυσικής δομής και της γονιμότητας του εδάφους μετά την προσρόφηση φωσφορικών αλάτων. Το βιοεξανθράκωμα για διαφορετικούς σκοπούς μπορεί να παρασκευαστεί με χρήση διαφορετικών βιολογικών πρώτων υλών της τροφικής αλυσίδας. Εκείνο που περιέχει ασβέστιο είναι ευεργετικό για την προσρόφηση του φωσφόρου. Η θερμοκρασία πυρόλυσης θα μπορούσε να αλλάξει την υπάρχουσα κατάσταση του ασβεστίου στο βιοεξανθράκωμα από κέλυφος καβουριού. Το βιοεξανθράκωμα από κέλυφος καβουριού με βάση τον ασβεστίτη θα παραγόταν όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν χαμηλότερη από 600°C, ενώ από κέλυφος ασβεστίου σε θερμοκρασία υψηλότερη από 700°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 300°C στους 900°C, η περιεκτικότητα ασβεστίου στο βιοεξανθράκωμα από κέλυφος καβουριού αυξάνεται από 22,91% σε 36,14%. Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε ιόντα ασβεστίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα προσρόφησης του φωσφόρου.

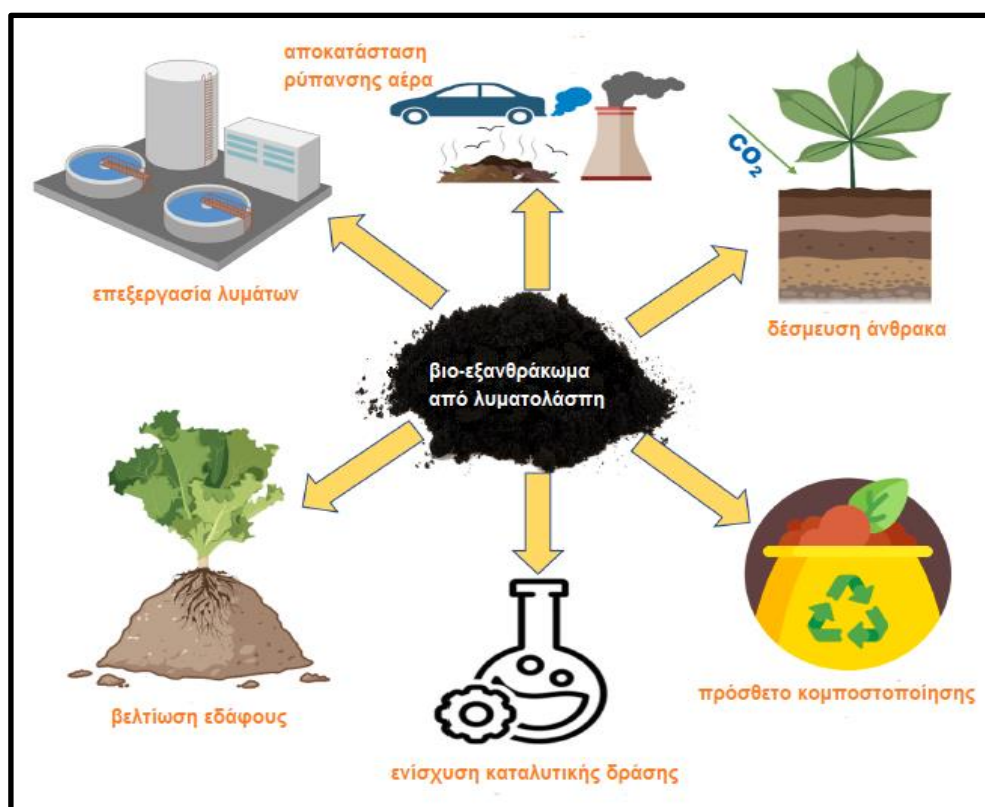
2.4.3.2 Επεξεργασία λυμάτων

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία του ρυπασμένου νερού (Gorito et al., 2024). Τα λύματα υδατοκαλλιέργειας περιέχουν μία ορισμένη ποσότητα αντιβιοτικών που αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης στην τροφική αλυσίδα. Ο Silva επικεντρώθηκε στην απομάκρυνση των αντιβιοτικών στα υγρά

απόβλητα υδατοκαλλιέργειας και συνδύασε το βιοεξανθράκωμα με TiO_2 για να δημιουργήσει ένα φωτοκαταλυτικό υλικό το οποίο πέτυχε καλά αποτελέσματα στην απομάκρυνσή τους. Επιπλέον, τα πειράματα αλατότητας έδειξαν επίσης ότι το καταλυτικό υλικό ενίσχυσε την επίδραση ανοργανοποίησης των αντιβιοτικών (Silva et al., 2021).

2.4.3.3 Βελτίωση εδάφους

Το βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται ευρέως στην γεωργία και στην αποκατάσταση των εδαφών λόγω της ικανότητάς του να βελτιώνει τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των εδαφών (Vamvuka et al., 2020). Το βιοεξανθράκωμα αυξάνει τη σταθερότητα των σωματιδίων του εδάφους, προάγοντας τη βελτίωση της δομής του εδάφους αυτή η βελτίωση επιτρέπει καλύτερο αερισμό και αποστράγγιση, ενώ αυξάνει τη διείσδυση των ριζών. Έχει υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού λόγω της μεγάλης επιφάνειάς του και της πορώδους δομής του κάτι που είναι ιδιαίτερα ωφέλιμο για ξηρές περιοχές ή καλλιέργειες που χρειάζονται σταθερή παροχή νερού (Jeffery et al., 2017). Μπορεί να δεσμεύσει θρεπτικά συστατικά όπως άζωτο, φώσφορο και κάλιο καθιστώντας τα πιο διαθέσιμα για τα φυτά, μειώνοντας την έκπλυση των θρεπτικών ουσιών του εδάφους και βελτιώνοντας την απόδοση των καλλιεργειών. Ακόμα, σε όξινα εδάφη το βιοεξανθράκωμα μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση του pH κάνοντάς τα πιο ουδέτερα και βελτιώνοντας την ανάπτυξη των φυτών (Liang et al., 2006).



Εικόνα 1: Διάφοροι τομείς περιβαλλοντικών εφαρμογών του βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη (Khan et al., 2023 «τροποποιημένο»)

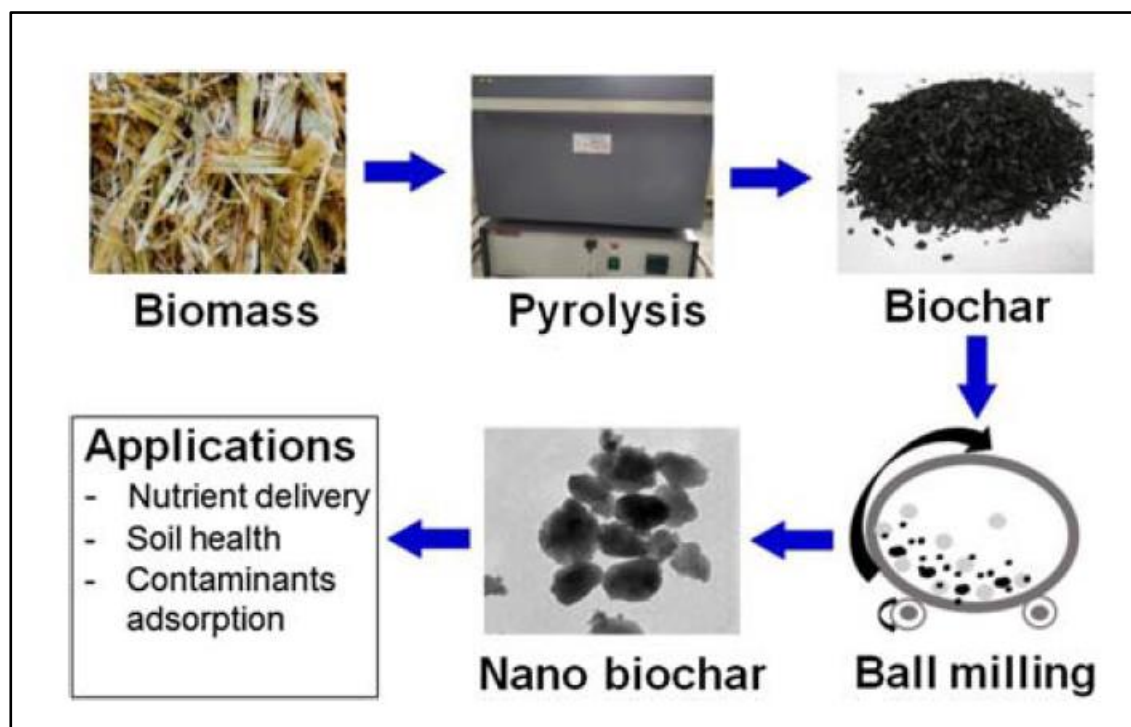
Πίνακας 1: Εφαρμογές-χαρακτηριστικά διαφόρων ειδών βιοεξανθρακωμάτων

Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία Πυρόλυσης (°C)	Ειδική επιφάνεια(m ² g ⁻¹)	Εφαρμογές	Αναφορά
Άχυρο ρυζιού	200	99,04	Απορρόφηση χρωμίου από το νερό	Cai et al., 2019
Άχυρο ρυζιού	800	264,9	Απομάκρυνση καδμίου από το νερό	Zhang et al., 2018b
Υπόλειμα μανιταριού	350-750	24,13-101,39	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό	Zhang et al., 2019
Υπόλειμα καφέ	305	71,52	Απομάκρυνση καδμίου από διάλυμα έκπλυσης αποβλήτων άνθρακα	Fosso-Kamkeu et al., 2019
Υπόλειμμα καφέ	850	492	Αποθήκευση ενέργειας	Andrade et al., 2020
Φύκια	600-900	976,86-1900,03	Ενεργοποιημένο υπεροξυθειικό άλας	Huang et al., 2021
Φύλλα τσαγιού	500	81,78	Απομάκρυνση του HgO από αέριο σύνθεσης άνθρακα	Altaf et al., 2021

Τσάι	500	81.78	Απομάκρυνση της 4-νιτροφαινόλης από το νερό	Altaf et al., 2021
Απόβλητα ρυζιού	500	125	Προσροφημένο υδατικό διάλυμα Pb	Ahmed et al., 2021a
Κέλυφος αυγού	600	164	Ενεργοποίηση υπερθειικού άλας	Liu et al., 2020a
Κέλυφος αυγού	800	74,57	Απορρόφηση φωσφόρου στο νερό	Yang et al., 2021a
Φλοιός ρυζιού	300	45,53	Υπερηχητική καταλυτική αποικοδόμηση της δισφαινόλης	Chu et al., 2021
Φλοιός ρυζιού	200-900	1,815-297,359	Παραγωγή πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας	Zhang et al., 2018b

2.5 Μίκρο- νάνο βιοεξανθράκωμα

Το μέγεθος των τεμαχιδίων του βιοεξανθρακώματος ποικίλλει ανάλογα με την τεχνολογία πυρόλυσης και κυμαίνεται από μικρόμετρα έως εκατοστά. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων στην μικροκλίμακα (10-600 μm) οδήγησε σε αύξηση των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση, με αποτέλεσμα την καλύτερη ικανότητα προσρόφησης. Περαιτέρω μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων του βιοεξανθρακώματος σε νάνο-κλίμακα, μικρότερο από 100nm, βελτίωσε τις ιδιότητες του. Έτσι, το νάνο-βιοεξανθράκωμα έχει μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο αυξάνοντας την επιφανειακή ενέργεια, το δυναμικό προσρόφησης και κατά συνέπεια την βιολογική αποτελεσματικότητά του.



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής νάνο-βιοεξανθρακώματος (Pratap et al., 2021)

2.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες νάνο-βιοεξανθρακώματος

➤ Μέγεθος τεμαχιδίων

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του νάνο-βιοεξανθρακώματος είναι το εξαιρετικό μικρό μέγεθος των σωματιδίων του, της τάξης των δεκάδων νανόμετρων (<100 nm). Αυτός είναι ένας βασικός παράγοντας που οδηγεί στην αυξημένη αντιδραστικότητά του σε σύγκριση με το βιοεξανθράκωμα. Το μειωμένο μέγεθος των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα μειωμένο λόγο επιφάνειας προς όγκο που οδηγεί σε αυξημένη επιφάνεια και μεταφράζεται σε βελτιωμένες δυνατότητες προσρόφησης, ιδίως για ρύπους ή θρεπτικά συστατικά. Για παράδειγμα, σε μελέτες που αφορούσαν το νάνο-βιοεξανθράκωμα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων παρατηρήθηκε ότι υπερείχε έναντι του παραδοσιακού βιοεξανθρακώματος στην απομάκρυνση ρύπων όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο (Wang et al., 2018).

➤ **Επιφάνεια και πορώδες**

Το νάνο-βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη επιφάνεια και πορώδες σε σύγκριση με το βιοεξανθράκωμα. Όπως επισημαίνεται σε διάφορες μελέτες, η επιφάνεια μπορεί να ενισχυθεί κατά έναν παράγοντα έως και 97 φορές. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην νάνο-κλίμακα και στην εκτεταμένη παρουσία μικροπόρων και μεσοπόρων. Αυτά τα αυξημένα χαρακτηριστικά πορώδους δομής είναι ευεργετικά για εφαρμογές όπου η προσρόφηση και η διήθηση είναι κρίσιμες, όπως στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων. Έρευνες έχουν δείξει ότι η μεγάλη επιφάνεια του νάνο-βιοεξανθρακώματος παρέχει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης οργανικών ρύπων όπως δισφαινόλη Α, ενώ το μικροπορώδες του διευκολύνει τη συγκράτηση νερού και θρεπτικών συστατικών, καθιστώντας το ιδιαίτερα αποτελεσματικό ως εδαφοβελτιωτικό (Chen et al., 2020).

➤ **Επιφανειακές λειτουργικότητες και αντιδραστικότητα**

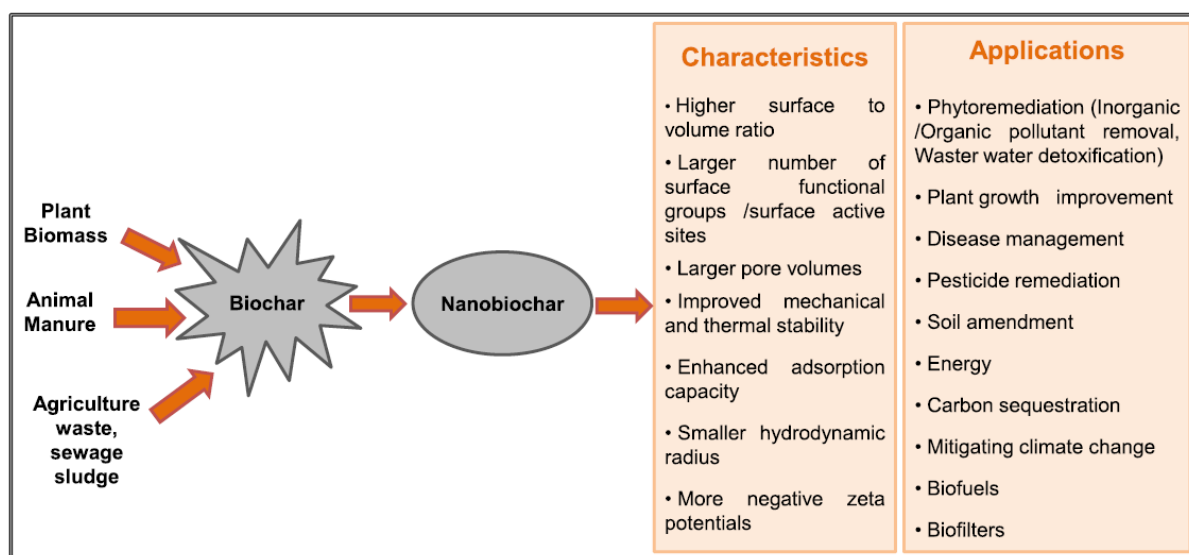
Η υψηλή επιφάνεια των νάνο-βιοεξανθρακωμάτων συσχετίζεται επίσης με αυξημένο αριθμό λειτουργικών ομάδων, όπως υδροξύλιο (-OH), καρβοξύλιο (-COOH) και φαινολικές ομάδες (-C₆H₅OH), οι οποίες είναι ζωτικής σημασίας για αλληλεπιδράσεις με διάφορες ουσίες. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες ενισχύουν την αντιδραστικότητα του νάνο-βιοεξανθρακώματος και του επιτρέπουν να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με ιόντα μετάλλων, οργανικούς ρύπους και άλλους ρυπαντές.

Η επιφανειακή χημεία του νάνο-βιοεξανθρακώματος του επιτρέπει να προσροφά ρύπους όχι μόνος φυσικής προσρόφησης, αλλά και μέσω μηχανισμών χημικής σύνδεσης, όπως η ανταλλαγή ιόντων. Αυτή η ικανότητα να δεσμεύει τους ρύπους πιο αποτελεσματικά και επιλεκτικά είναι αυτό που καθιστά το νάνο-βιοεξανθράκωμα κατάλληλο υλικό για περιβαλλοντική αποκατάσταση, όπως η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από μολυσμένο νερό και έδαφος. Μελέτες δείχνουν ότι το νάνο-βιοεξανθράκωμα μπορεί να απομακρύνει έως και το 90% των ρυπαντών, όπως ο υδράργυρος και το αρσενικό, ξεπερνώντας κατά πολύ την αποτελεσματικότητα των μεγαλύτερων σωματιδίων βιοεξανθρακώματος (Zhou et al., 2020).

➤ **Χημική σταθερότητα**

Η χημική σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος είναι ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό. Οι εγγενείς ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, όπως η πλούσια σε άνθρακα σύνθεσή του, συμβάλλουν στην σταθερότητα του. Ωστόσο, η μοναδική νανοδομή ενισχύει περαιτέρω την αντοχή του στη χημική αποικοδόμηση υπό σκληρές περιβαλλοντικές συνθήκες (ακραίο Ph ή υψηλή θερμοκρασία). Αυτή η σταθερότητα είναι σημαντική όταν το νάνο-βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται για μακροχρόνιες εφαρμογές, όπως της τροποποίησης του εδάφους ή καθαρισμού του νερού.

2.5.2 Εφαρμογές νάνο-βιοεξανθρακώματος



Εικόνα 3: Χαρακτηριστικά και εφαρμογές του νάνο-βιοεξανθρακώματος (Chausali et al., 2021)

➤ Περιβαλλοντική αποκατάσταση

Το νάνο-βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθαρισμό του περιβάλλοντος λόγω της αξιοσημείωτης προσροφητικής του ικανότητας. Αφαιρεί αποτελεσματικά ρύπους όπως βαρέα μέταλλα, οργανικούς ρύπους και θρεπτικά συστατικά από το έδαφος και το νερό, μειώνοντας την περιβαλλοντική τοξικότητα. Ενδιαφέρον έχει προσελκύσει λόγω της αντιδραστικότητάς του, της μεγάλης επιφάνειας και των ιοντοανταλλακτικών ικανοτήτων του, καθιστώντας το αποτελεσματικό στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως As, Hg, Cr, Cu, Cd και Pb (He et al., 2019). Η επιφανειακή χημεία του υλικού του επιτρέπει να ακινητοποιεί τους ρύπους και να αποτρέπει τη βιοδιαθεσιμότητά τους, καθιστώντας το

κατάλληλο για χρήση σε συστήματα φυτοεξυγίανσης και καθαρισμού νερού (Jiang et al., 2018).

➤ Γεωργία

Στη γεωργία, το νάνο-βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό για την ενίσχυση της γονιμότητας του εδάφους και τη βελτίωση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών. Η πορώδης δομή του βοηθά στη συγκράτηση νερού και θρεπτικών συστατικών, γεγονός που μειώνει την έκπλυση και προωθεί βιώσιμες γεωργικές πρακτικές. Επιπλέον, το νάνο-βιοεξανθράκωμα ενισχύει τη μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος, υποστηρίζοντας την καλύτερη ανακύκλωση των θρεπτικών στοιχείων και την υγεία των φυτών (Zhang et al., 2016). Το νάνο-βιοεξανθράκωμα το οποίο προέρχεται από βιομάζα δεν περιέχει μόνο προϊόντα πλούσια σε άνθρακα, αλλά διαθέτει υψηλότερη συγκέντρωση άλλων μακροθρεπτικών συστατικών, όπως άζωτο (N), φώσφορο (P), μαγνήσιο (Mg), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca) και θείο (S) και μικροθρεπτικά συστατικά, όπως χαλκό (Cu), μαγγάνιο (Mn), σίδηρο (Fe), ψευδάργυρο (Zn) και τέφρα τα οποία το καθιστούν λίπασμα υψηλής απόδοσης (Qian et al., 2014).

➤ Επεξεργασία λυμάτων

Το νάνο-βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω της ικανότητάς του να προσροφά ένα ευρύ φάσμα ρυπαντών. Αυτό περιλαμβάνει βαρέα μέταλλα, οργανικές βαφές και αντιβιοτικά. Η οικονομική του αποδοτικότητα και η φιλικότητά του προς το περιβάλλον το καθιστούν βιώσιμη εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών προσροφητικών μέσων στη διαχείριση βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (Ahmad et al., 2019).

➤ Δέσμευση άνθρακα

Το νάνο-βιοεξανθράκωμα είναι ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για τη δέσμευση του άνθρακα, μετριάζοντας την κλιματική αλλαγή με τη δέσμευση και την αποθήκευση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Η σταθερότητά του και η αντοχή του στην αποσύνθεση επιτρέπουν τη μακροπρόθεσμη αποθήκευση άνθρακα στα εδάφη, η οποία μπορεί ταυτόχρονα να βελτιώσει τις ιδιότητες του εδάφους και να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Lehmann et al., 2015).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Πειραματική διαδικασία

3.1.1 Πυρόλυση βιομάζας – Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη που λήφθηκε από τη Δημοτική (Κρήτη). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξήρανση όλων των δειγμάτων λυματολάσπης στους 105°C και ύστερα ακολούθησε ο προσδιορισμός της παραμένουσας μάζας που σκοπό είχε τον υπολογισμό της υγρασίας του κάθε δείγματος. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε αργή πυρόλυση του δειγμάτων για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε με απουσία οξυγόνου και συνεχή, σταθερή παροχή αζώτου στον κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών (Nabertherm, Germany). Τα δείγματα πυρολύθηκαν σε θερμοκρασίες 300°C, 400°C, 500°C και 600°C με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 3°C/min. Η διαδικασία έγινε για δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Στην πρώτη φάση η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε για 1h στους 300°C, 400°C, 500°C και 600°C αντίστοιχα, και ακολούθως για χρόνο παραμονής 3h.



Εικόνα 4: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών (Nabertherm, Germany).



Εικόνα 5: Βιοεξανθράκωμα μετά από πυρόλυση στους 400°C για 1 h.

3.1.2 Λειοτριβήση

Μετά την πυρόλυση της βιομάζας, τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα υπέστησαν λειοτριβήση με σκοπό την μείωση του μεγέθους τους στην περιοχή της μικρο-νάνο κλίμακας.

➤ Ξηρή λειοτριβήση

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ξηρή λειοτριβήση στο μύλο δακτυλίων με χρόνο παραμονής 1,5 min, ώστε το μέγεθος των τεμαχιδίων βιοεξανθρακωμάτων να είναι $d_{90} < 90 \mu\text{m}$ και το προϊόν που θα ληφθεί να είναι αρκετά λεπτόκοκκο σε μορφή πούδρας.



Εικόνα 6: Βιοεξανθράκωμα μετά από ξηρή λειοτριβήση

➤ Υγρή λειοτριβήση

Σε μεταγενέστερο χρόνο πραγματοποιήθηκε υγρή λειοτριβήση σε πέντε διαφορετικούς χρόνους 30min, 1 h, 2 h, 4 h, 12 h με ταχύτητα περιστροφής 250 στροφών/min με τη χρήση του πλανητικού μύλου όπου σκοπό είχε την παραγωγή προϊόντων σε μέγεθος μικρο-νανοκλίμακα. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία τα προϊόντα που παράχθηκαν ήταν μικρό-βιοεξανθρακώματα ($< 100 \mu\text{m}$). Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί διότι το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται από το χρόνο λειοτριβήσης και από την ταχύτητα περιστροφής του

πλανητικού μύλου. Πέραν του μεγέθους τροποποιείται και η δομή τους, αφού αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων σε σχέση με το μη λειοτριβημένο βιοεξανθράκωμα

Προετοιμασία διαδικασίας:

Τα δείγματα βιοεξανθράκωματος, ανάλογα με τη θερμοκρασία (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) και τον χρόνο παραμονής πυρόλυσης (1 h και 3 h), τοποθετήθηκαν σε χαλύβδινα δοχεία στα οποία προστέθηκε το νερό και οι σφαίρες λειοτρίβησης. Η ποσότητα του νερού ήταν σε αναλογία 1:3 (g/ml), δηλαδή για 10g υλικού συμπληρώθηκε 30g νερού. Επιπροσθέτως, προστέθηκαν 30 σφαίρες λειοτρίβησης διαφορετικών διαμέτρων συνολικού βάρους 100g. Έπειτα, τοποθετήθηκαν τα χαλύβδινα δοχεία στον πλανητικό μύλο υγρής λειοτρίβησης για 30min, 1 h, 2 h, 4 h και 12 h στις 250 στροφές / min (rpm). Ύστερα από την υγρή λειοτρίβηση τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 2 min, έτσι ώστε να εξαλειφθούν συσσωματώματα που πιθανότατα να δημιουργήθηκαν από την μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων λόγω τριβών κατά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης.

Τέλος, μετά το πέρας της υγρής λειοτρίβησης ακολούθησαν μετρήσεις κοκκομετρίας, pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), έτσι ώστε να καταλήξουμε στο τελικό στάδιο της επεξεργασίας που είναι η ξήρανση των δειγμάτων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο για περίπου μία ημέρα σε θερμοκρασία 105°C.

3.2 Αναλυτικές μέθοδοι

3.2.1 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Η επιφάνεια BET (Brunauer-Emmett-Teller) του βιοεξανθράκωματος που παράγεται από λυματολάσπη είναι ένας βασικός δείκτης των δυνατοτήτων του για προσρόφηση και άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η επεξεργασία λυμάτων και η βελτίωση του εδάφους. Η

επιφάνεια και η δομή των πόρων του βιοεξανθρακώματος επηρεάζονται σημαντικά από τη διαδικασία πυρόλυσης, ιδίως από τη θερμοκρασία και το ρυθμό θέρμανσης. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης τείνουν να αυξάνουν την επιφάνεια και τον όγκο των μικροπόρων, καθιστώντας το βιοεξανθράκωμα πιο αποτελεσματικό για την προσρόφηση ρυπαντών όπως τα βαρέα μέταλλα και οι οργανικοί ρύποι. Αυτή η ενίσχυση της ικανότητας προσρόφησης συνδέεται με την αυξημένη απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων κατά την πυρόλυση, η οποία οδηγεί σε μια πιο πορώδη δομή (Xu et. al., 2019). Επομένως, το βιοεξανθράκωμα με μεγαλύτερη επιφάνεια BET είναι πιο αποτελεσματικό για εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης και ανάκτησης πόρων.

3.2.2 Προσδιορισμός κοκκομετρίας

Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με αναλυτή Laser (Malvern Mastersizer S) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η μέθοδος των ακτίνων Laser παρέχει την δυνατότητα προσδιορισμού του μεγέθους των κόκκων με μεγάλη ακρίβεια. Τα δείγματα τοποθετούνται ξεχωριστά σε μία δεξαμενή νερού, η οποία συνδέεται με το κελί ροής. Η τεχνική της περίθλασης με λέιζερ βασίζεται στο ότι τα σωματίδια που διέρχονται από μία δέσμη λέιζερ θα σκεδάζουν το φως σε γωνία που έχει άμεση σχέση με το μέγεθός τους. Το εύρος μεγέθους κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι άμεσα συνδεδεμένο με το φάσμα της γωνίας σκέδασης. Καθώς το μέγεθος των κόκκων μειώνεται, η γωνία σκέδασης αυξάνεται λογαριθμικά. Επομένως, η ένταση της σκέδασης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων.

3.2.3 Προσδιορισμός pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) του μικρο-βιοεξανθρακώματος

➤ Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH δηλώνει το πόσο όξινο είναι ένα διάλυμα. Για την μέτρηση της τιμής του pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή HANNA pH 211. Μικρή ποσότητα υδατικού διαλύματος λυματολάσπης που παράχθηκε μετά την υγρή λειοτρίβηση, τοποθετήθηκε σε γυάλινο δοχείο και ανακαινίστηκε για 2-3 min, ώστε να προκύψει ομοιογενές δείγμα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων να είναι όσο το δυνατόν πιο

αντιπροσωπευτικά. Εν συνεχεία τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο ψηφιακού μετρητή pH και λήφθηκε η μέτρηση.

➤ Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) των δειγμάτων υπολογίστηκε με την συσκευή αγωγιμόμετρου HANNA EC 215. Αφού αναδεύτηκε το δείγμα ώστε να υπάρξει ομοιογένεια, εισήχθησε το ηλεκτρόδιο του αγωγιμόμετρου και λήφθηκε η μέτρηση.

3.2.4 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση (XRF&XRD)

➤ Χημική ανάλυση-XRF

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το αυτοματοποιημένο φασματομέτρο φθορισμού ακτίνων-X (XRF-EDS), τύπου Bruker-AXS S2 Range, στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Το όργανο αυτό δίνει χημικές πληροφορίες για την ολική σύσταση του δείγματος και αποτελεί μία εύκολη και γρήγορη τεχνική ανάλυση.

Σκοπός είναι ο εντοπισμός των κύριων συστατικών που εμπεριέχονται στη λυματολάσπη.

➤ Ορυκτολογική ανάλυση-XRD

Οι μετρήσεις της ορυκτολογικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X τύπου D8 Advance της Bruker AXS. Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την αξιολόγηση της κρυσταλλικότητας και της δομής των στερεών δειγμάτων. Σε αυτήν την τεχνική, το κρυσταλλικό φαινόμενο περίθλασης ακτίνων-X προκύπτει από μία διαδικασία σκέδασης κατά την οποία οι ακτίνες-X σκεδάζονται από

τα ηλεκτρόνια των ατόμων που υπάρχουν στο δείγμα χωρίς να αλλάζει το μήκος κύματος. Αρχικά, πάρθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα που προέκυψαν από την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης και της ξήρανσης, επιστρώθηκαν ομοιόμορφα σε ειδικά πλακίδια και τοποθετήθηκαν στο όργανο για την μέτρηση. Τέλος, η ανάλυση των ορυκτών στοιχείων όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τα ποιοτικά διαγράμματα.

3.2.5 Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζει την περιεκτικότητα σε υγρασία της τέφρας και των πτητικών συστατικών. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών. Σε πρώτη φάση, τοποθετήθηκε ένα από τα δείγματα στον κλίβανο σε θερμοκρασία 105°C, ώστε να επέλθει η ξήρανσή του και να εξατμιστεί η περιεχόμενη υγρασία. Στη συνέχεια για να υπολογιστεί το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας των δειγμάτων τοποθετήθηκαν σε κλίβανο σε θερμοκρασία 550°C για 5 h. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

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

Όπου: W_{550} το βάρος του δείγματος στους 550°C (g)

W_{105} το βάρος του δείγματος στους 105°C (g)

Τα πτητικά συστατικά που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{105} - W_{550}}{W_{105}} \times 100$$

Όπου: W_{550} το βάρος του δείγματος στους 550°C (g)

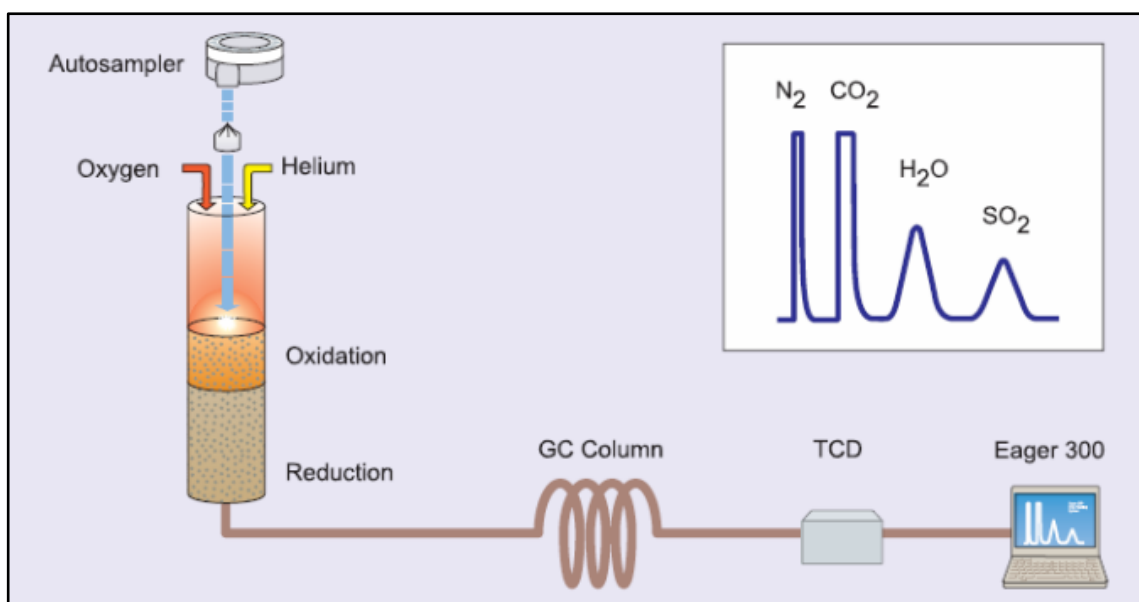
W_{105} το βάρος του δείγματος στους 105°C (g)

3.2.6 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση είναι μέθοδος ποσοτικού ελέγχου, προσδιορίζει τις τιμές περιεκτικότητας του άνθρακα (C), του αζώτου (N), του υδρογόνου (H) και του θείου (S) του βιοεξανθρακώματος. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής, τύπου Flash2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific και η μέθοδος πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης-καύσης ενός δείγματος με την προσθήκη οξυγόνου. Στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας ορίστηκε ένα πρότυπο δείγμα και ένα άγνωστο με ποσότητα 2,779 mg και 2,699 mg αντίστοιχα. Στην συνέχεια ζυγίστηκε μια ποσότητα της τάξεως των 10 mg για κάθε δείγμα, μαζί με ένα οξειδωτικό μέσο, το πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) που παίζει το ρόλο του καταλύτη. Η χρήση του καταλύτη στην συγκεκριμένη μέθοδο είναι για να εξασφαλίσει την πλήρη καύση των δειγμάτων.

Το δείγμα εισάγεται σε αντιδραστήρα καύσης υψηλής θερμοκρασίας (περίπου 950-1050°C) υπό συνεχή ροή οξυγόνου. Η καύση του δείγματος εξασφαλίζει την πλήρη μετατροπή των αναλυτών σε απλά αέρια (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2). Ένας καταλύτης στον αντιδραστήρα βοηθά στην πλήρη οξείδωση του δείγματος. Έπειτα, ο διαχωρισμός των αερίων πραγματοποιείται όταν τα προκύπτοντα αέρια (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2) μεταφέρονται από ένα αδρανές αέριο-φορέα, συνήθως ήλιο, μέσω μιας χρωματογραφικής στήλης (παγίδες διαχωρισμού αερίων). Κάθε αέριο διαχωρίζεται με βάση το χρόνο κατακράτησής του. Ένας ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας ανιχνεύει τα διαχωρισμένα αέρια καθώς εξέρχονται από τη στήλη. Η απόκριση από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης κάθε αερίου και, συνεπώς, της ποσότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο αρχικό δείγμα. Τέλος, τα σήματα από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας επεξεργάζονται και μετατρέπονται σε ποσοτικά αποτελέσματα για κάθε στοιχείο (C, H, N, S και O).



Εικόνα 7: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (apps.thermoscientific.com)

3.2.7 Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση (TG)

Η θερμοβαρυντομετρική ανάλυση είναι μια τεχνική στην οποία προσδιορίζονται οι αλλαγές στις χημικές και φυσικές ιδιότητες ενός υλικού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ή τον χρόνο. Βασίζεται κυρίως στη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παράγοντας της μεταβολής αυτής είναι η απώλεια των πτητικών στερεών ή της υγρασίας λόγω διάσπασης των δεσμών ή των σχηματισμών νέων προϊόντων. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer και έλαβε μέρος στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

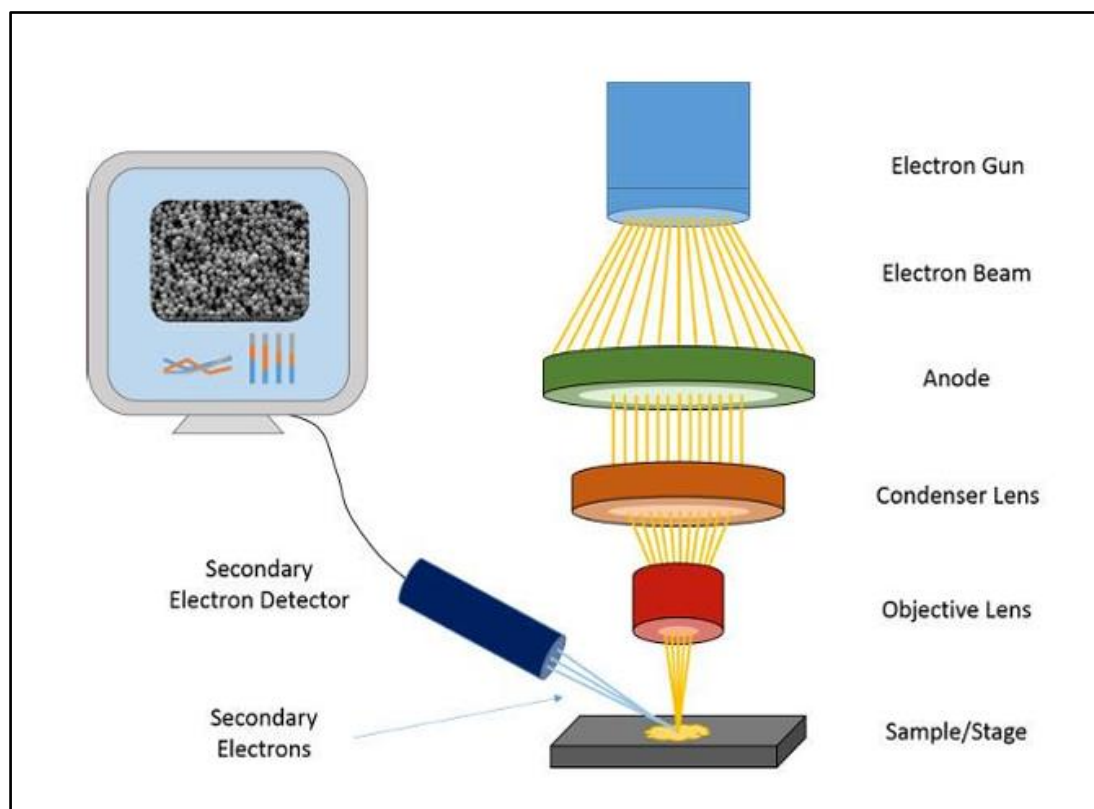
3.2.8 Μέθοδος FTIR

Η μέθοδος FTIR είναι μία αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση οργανικών, αλλά και ανόργανων υλικών. Είναι μία χρήσιμη τεχνική για τον ποιοτικό έλεγχο που λειτουργεί με την ανάλυση της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας σε

συγκεκριμένα μήκη κύματος από ένα δείγμα. Τα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία σε χαρακτηριστικές συχνότητες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των χημικών δεσμών. Αυτές οι απορροφήσεις δημιουργούν ένα μοναδικό φάσμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων και της μοριακής δομής.

Κατά την πειραματική διαδικασία η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η τεχνική ανάλυσης δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr) και πραγματοποιήθηκε στην συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR, Perkin-Elmer 1000. Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν τα αρχικά πριν τη λειοτρίβηση και τα προϊόντα αυτής στο χρόνο των 12 h και χρόνο πυρόλυσης 1 h και 3 h, στις εξής θερμοκρασίες των 400°C και 600°C. Το κάθε δείγμα βιοεξανθρακώματος ζυγίστηκε στα 0,01 g και προστέθηκε 0,1 g βρωμιούχου καλίου. Αναμίχθηκαν και τοποθετήθηκαν στην μήτρα που δημιουργούνται τα δισκία. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στην πρέσα εφαρμόζοντας πίεση 10 ton/in², για να δημιουργηθούν τα δισκία. Τέλος αυτά μπήκαν σε ειδικό υποδοχέα, ο οποίος εισήχθη στην συσκευή FTIR, για να ξεκινήσει η διαδικασία της μεθόδου.

3.2.9 Ανάλυση μικροδομής SEM



Εικόνα 8: Αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM (<https://www.tribonet.org/wiki/scanning-electron-microscope>)

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ή SEM (Scanning Electron Microscope), είναι ένα ισχυρό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων για να σχηματίσει μια μεγεθυμένη εικόνα ενός στερεού. Επιτρέπει την απεικόνιση δειγμάτων σε μεγεθύνσεις που δεν μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας παραδοσιακά οπτικά μικροσκόπια (**OM**). Τα σύγχρονα οπτικά μικροσκόπια μπορούν να επιτύχουν μεγέθυνση $\sim 1000\times$, ενώ ένα SEM μπορεί να φτάσει σε μεγεθύνσεις άνω των $30000\times$. Επειδή το SEM δεν χρησιμοποιεί φως για την δημιουργία εικόνων, οι προκύπτουσες εικόνες που σχηματίζονται είναι ασπρόμαυρες.

Η αρχή της λειτουργίας του SEM είναι συνοπτικά η ακόλουθη: ηλεκτρόνια παράγονται από την θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως βολφραμίου W) τα οποία επιτυγχάνονται υπό την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικού. Η παραγόμενη με αυτόν τον τρόπο επιταχυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων, διέρχεται πρώτα από διαφράγματα τα οποία της

προσδίδουν ομοιομορφία και στην συνέχεια από διάφορους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς οι οποίοι είναι σε θέση να εστιάσουν την δέσμη στο δείγμα (εικόνα 8). Η διάμετρος της δέσμης μπορεί να ρυθμιστεί μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών, σε μέγεθος μερικών νανόμετρων (5-20nm). Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπέρ υψηλού κενού, προς αποφυγή αλληλεπίδρασης της δέσμης με μόρια αέρα και επιτυγχάνεται με το συνδυασμό περιστροφικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως ή τούρμπο-μοριακής.

Η παραγόμενη δέσμη δεν είναι σταθερή ως προς το δείγμα, αλλά συνεχώς σαρώνει την επιφάνεια του, με την βοήθεια κατάλληλων πηνίων. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό της εικόνας, μέσω του φαινομένου της παραγωγής δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή και μετατρέπονται σε φωτόνια τα οποία μετά από ενίσχυση προβάλλονται στην οθόνη. Η ασπρόμαυρη εικόνα που βλέπουμε είναι η αντίθεση που παράγεται από περιοχές με λιγότερα ή περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μια περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος η οποία παράγει περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια θα φαίνεται πιο φωτεινή σε σχέση με μια άλλη η οποία παράγει λιγότερα. Με τον τρόπο αυτό χαρτογραφείται η μορφολογία της επιφάνειας του στερεού και δημιουργείται η τρισδιάστατη εικόνα του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Προσδιορισμός ιδιοτήτων

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Στον παρακάτω Πίνακα 2 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (300°C, 400°C, 500°C) για τον ίδιο χρόνο παραμονής κατά την πυρόλυση. Η λυματολάσπη παρουσιάζει υψηλά ποσοστά τέφρας και για αυτό τον λόγο έχει μικρότερα ποσοστά πτητικών.

Πίνακας 2: Προσεγγιστική ανάλυση βιοεξανθρακώματος (% επί ξηρού)

Θερμοκρασία(°C)/δείγμα	Χρόνος παραμονής (h)	Πτητικά (%)	Τέφρα (%)	Υγρασία (%)
300	3	22,06	77,94	1,24
400	3	22,95	77,05	3,16
500	3	6,75	93,25	3,86
600	3	1,98	98,02	0,95

4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση (CHNS)

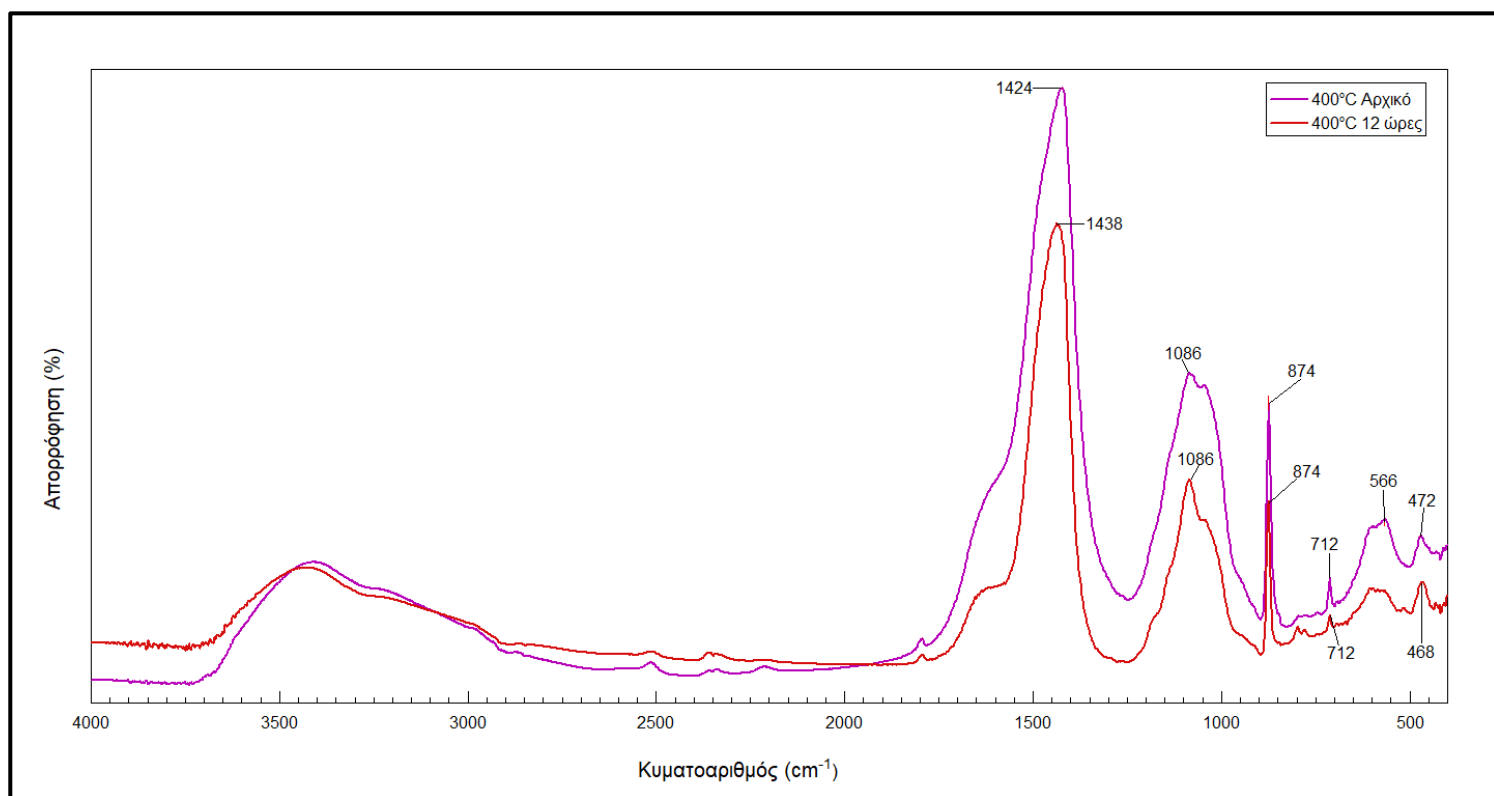
Στη στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται οι τιμές περιεκτικότητας του άνθρακα (C), του αζώτου (N), του υδρογόνου (H) και του θείου (S), τα οποία συγκροτούν την βιομάζα. Στον παρακάτω Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές των C, H, N, S των αρχικών βιοεξανθρακωμάτων και μετά από υγρή λειοτρίβηση 12 ωρών για τον εκάστοτε χρόνο παραμονής στον φούρνο πυρόλυσης (1 ώρα και 3 ώρες) και θερμοκρασίες πυρόλυσης (300°C, 400°C, 500°C, 600°C). Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης οι τιμές των C, H, N, S μειώνονται αρκετά. Η υγρή λειοτρίβηση επέδειξε σημαντική μείωση της τιμής του C, βασικού στοιχείου του βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη

Χρόνοι παραμονής πυρόλυσης (h)	Χρόνος υγρής λειοτρίβησης (h)	Θερμοκρασίες (°C)	C	H	N	S
1	Αρχικό	300	3,1	26,5	3,5	0,6
	12 h		2,5	23,6	2,7	0,5
1	Αρχικό	400	1,1	12,2	0,6	0,1
	12 h		1,1	11,5	0,6	0,9
1	Αρχικό	500	0,04	5,3	0,1	0,4
	12 h		0,04	4,9	0,3	0,9
1	Αρχικό	600	0,3	8,7	0,1	0,9
	12 h		0,3	8,0	0,3	0,8
3	Αρχικό	300	4,7	13,7	0,8	0,2
	12 h		1,5	12,4	0,7	0,7
3	Αρχικό	400	3,8	13,2	0,7	0,1
	12 h		1,3	12,5	0,8	0,6
3	Αρχικό	500	4,3	5,7	0,1	1,2
	12 h		0,1	5,1	0,3	1,0
3	Αρχικό	600	0,04	5,0	0,1	0,5
	12 h		0,1	5,1	0,3	1,2

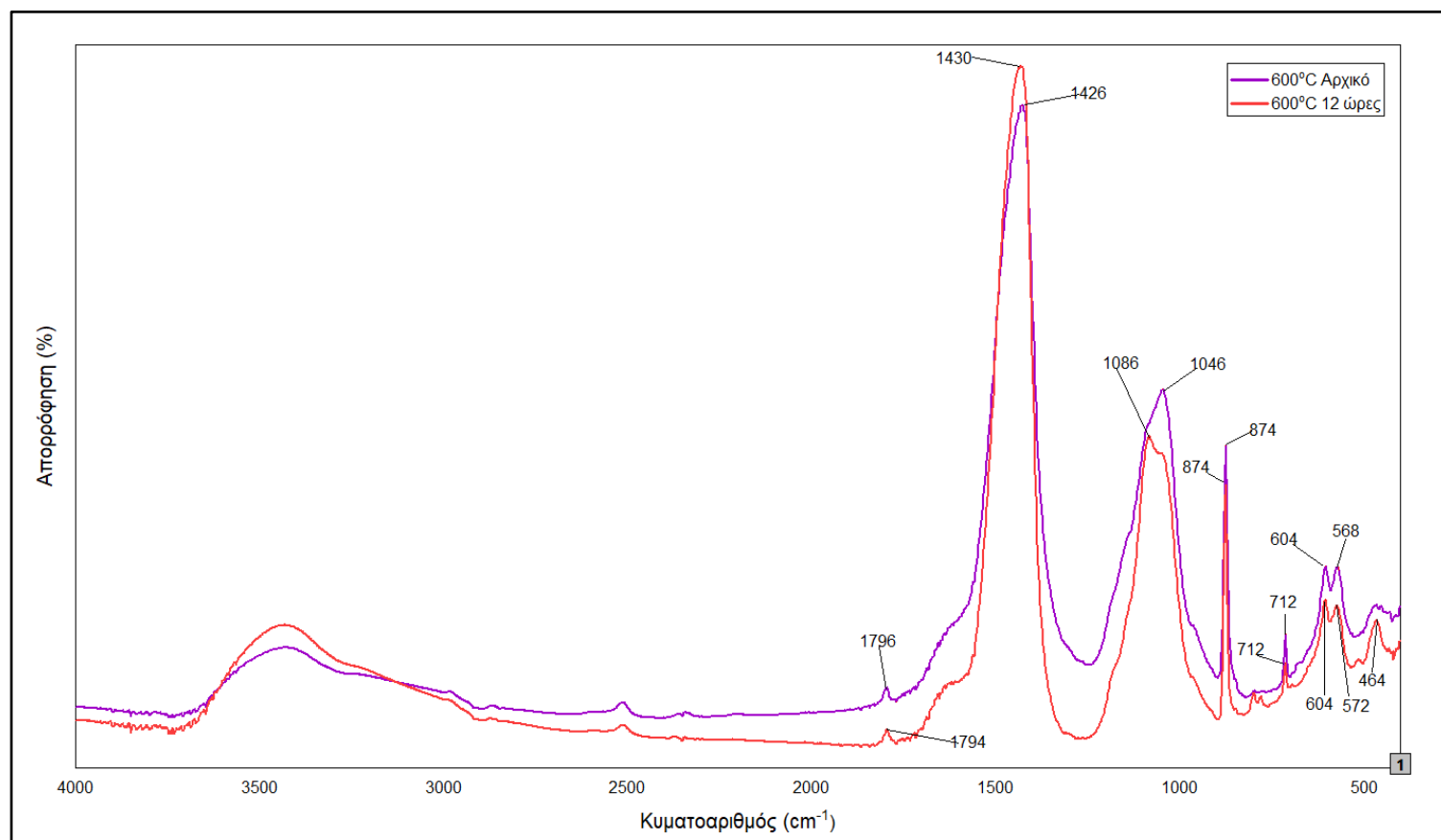
4.1.3 Ανάλυση FTIR

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα βιοεξανθρακώματα στην αρχική τους κατάσταση πριν τη διαδικασία της λειοτρίβησης και μετά την υγρή λειοτρίβηση στις θερμοκρασίες των 400°C και 600°C για χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 h και 3 h και για χρόνο λειοτρίβησης 12 h.



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

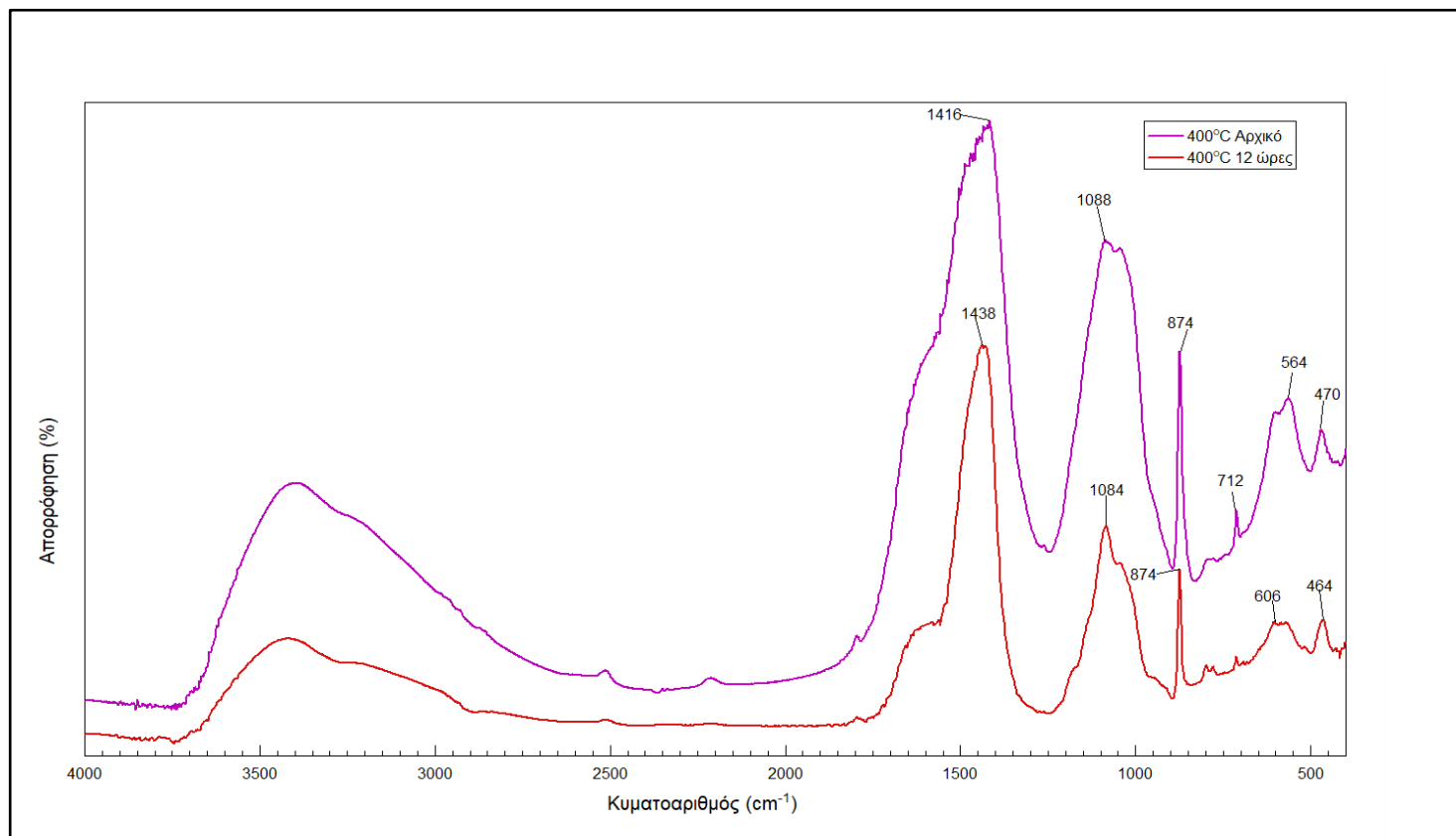
Σύμφωνα με το Διάγραμμα 1 το αρχικό δείγμα του βιοεξανθρακώματος στους 400°C για χρόνο πυρόλυσης 1 h εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 1424 cm^{-1} απότομης αύξησης ενώ το βιοεξανθράκωμα των 400°C για χρόνο λειοτρίβησης 12 h εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 1438 cm^{-1} . Και στις δύο περιπτώσεις δηλώνεται η παρουσία ασβεστίτη. Στο αρχικό δείγμα η δεύτερη κορυφή εντοπίστηκε στα 1086 cm^{-1} που δηλώνει την παρουσία δεσμού (C-O), η τρίτη στα 874 cm^{-1} και η τέταρτη στα 712 cm^{-1} είναι κορυφές που αποδίδονται στην παρουσία ασβεστίτη, ομοίως και στο βιοεξανθράκωμα των 400°C για χρόνο λειοτρίβησης 12 h. Η πέμπτη κορυφή που εντοπίζεται στα 566 cm^{-1} και η έκτη στα 472 cm^{-1} οφείλονται σε μεταλλικούς δεσμούς, όπως και η πέμπτη κορυφή στο βιοεξανθράκωμα των 400°C για χρόνο λειοτρίβησης 12 h. Συμπερασματικά, δεν υπάρχει καμία διαφορά λόγω της αύξησης του χρόνου υγρής λειοτρίβησης στα βιοεξανθρακώματα.



Διάγραμμα 2: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 600°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης για χρόνο πυρόλυσης 1 h.

Όπως και στο Διάγραμμα 1, στο Διάγραμμα 2 δεν υπάρχει κάποια διαφορά λόγω της λειοτρίβησης. Το αρχικό δείγμα του βιοεξανθρακώματος στους 600°C για χρόνο πυρόλυσης 1 h εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 1796 cm^{-1} ενώ το βιοεξανθράκωμα των 600°C για χρόνο λειοτρίβησης 12 h εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 1794 cm^{-1} όπου υποδηλώνεται η παρουσία αρωματικών δεσμών ($\text{C}=\text{C}$). Και στα δύο δείγματα οι δεύτερες κορυφές, στα 1426 cm^{-1} για το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος των 600°C και 1430 cm^{-1} για το δείγμα βιοεξανθρακώματος για χρόνο λειοτρίβησης 12 h παρουσιάστηκαν σε απότομη αύξηση υποδηλώνοντας την παρουσία ασβεστίτη. Η τρίτη κορυφή για το αρχικό δείγμα των 600°C σημειώθηκε στα 1046 cm^{-1} , ενώ για το δείγμα του βιοεξανθρακώματος κατόπιν 12 h υγρής λειοτρίβησης στα 1086 cm^{-1} , υποδηλώνοντας δεσμό C-O. Κοινές κορυφές και των δύο δειγμάτων αποτελούν οι αμέσως επόμενες στα 874 cm^{-1} , 712 cm^{-1} και 604 cm^{-1} δηλώνοντας την παρουσία ασβεστίτη. Η τελευταία κορυφή για το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος συναντάται στα 568 cm^{-1} , σε κοντινή απόσταση από την τιμή αυτή

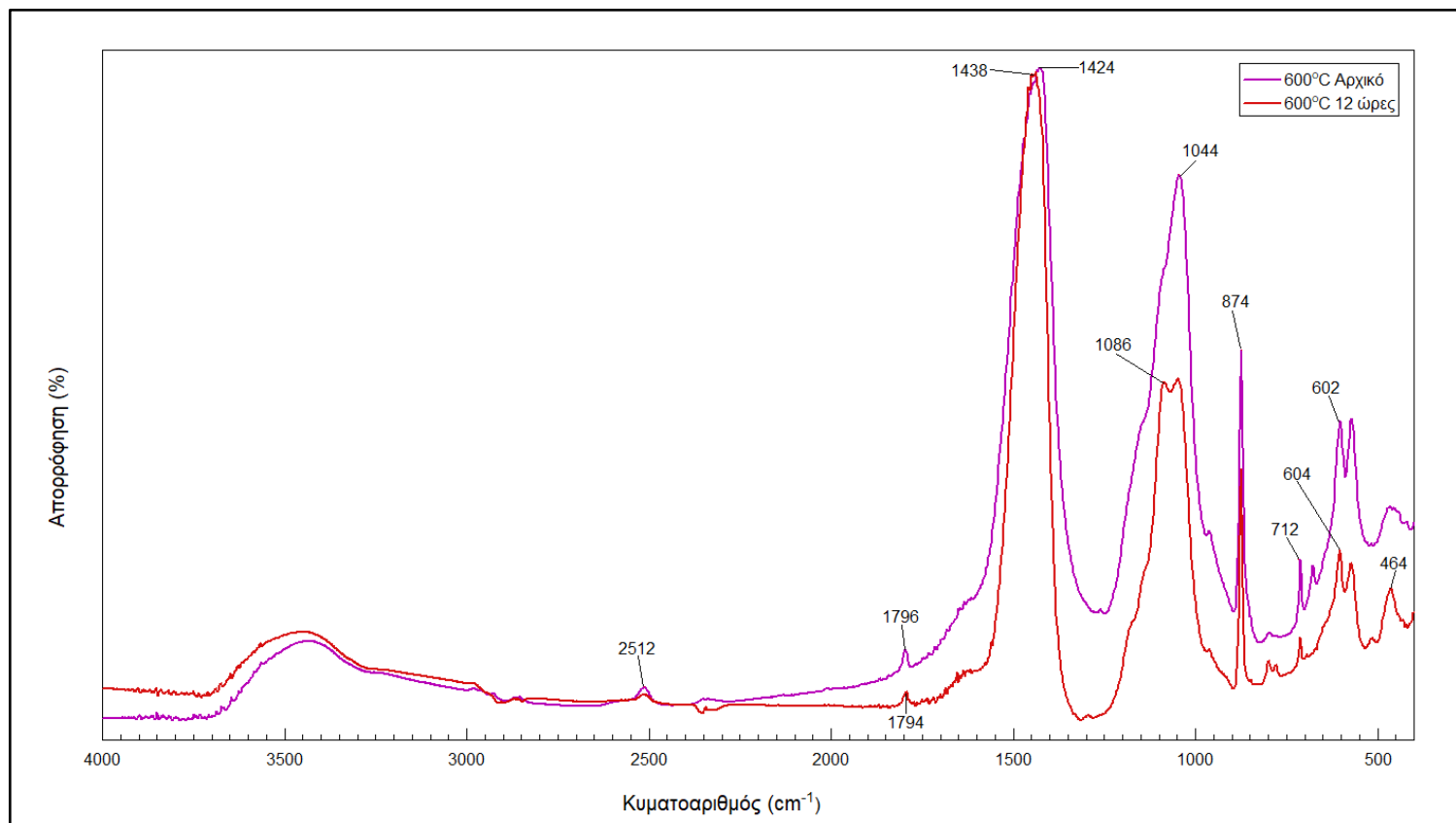
εμφανίζονται εξίσου οι τελευταίες κορυφές για το δείγμα των 12 h λειοτρίβησης στα 572 cm^{-1} και 464 cm^{-1} , υποδεικνύοντας την παρουσία μεταλλικών δεσμών.



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

Σύμφωνα με το παραπάνω Διάγραμμα 3, το αρχικό δείγμα του βιοεξανθρακώματος των 400°C για χρόνο πυρόλυσης 3 h εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 1416 cm^{-1} , ενώ το δείγμα βιοεξανθρακώματος έπειτα από λειοτρίβηση 12 h εμφάνισε στα 1438 cm^{-1} μετά από απότομη αύξηση υποδηλώνοντας την παρουσία ασβεστίτη. Το ίδιο ισχύει και για την κοινή κορυφή που εμφάνισαν και τα δύο δείγματα βιοεξανθρακώματος στα 874 cm^{-1} . Οι τιμές των δεύτερων κορυφών των δειγμάτων είναι κοντινές-στα 1088 cm^{-1} για το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος και 1084 cm^{-1} για το δείγμα μετά από λειοτρίβηση 12 h-και δηλώνουν την παρουσία δεσμού C-O. Η τέταρτη κορυφή που εντοπίστηκε στο διάγραμμα του αρχικού δείγματος στα 712 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία ασβεστίτη. Τέλος, οι τελευταίες κορυφές και των δύο δειγμάτων στα 564 cm^{-1} , 470 cm^{-1} για το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος και στα 604 cm^{-1} , 464 cm^{-1} για το δείγμα του βιοεξανθρακώματος

έπειτα από 12 h υγρής λειοτρίβησης αντιστοιχούν σε μεταλλικούς δεσμούς. Και εδώ διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχουν διαφορές λόγω της λειοτρίβησης.



Διάγραμμα 4: Φάσμα FTIR, αρχικού βιοεξανθρακώματος στους 600°C και μικρο - βιοεξανθρακώματος 12 h λειοτρίβησης για χρόνο πυρόλυσης 3 h.

Όπως και στο Διάγραμμα 3, έτσι και στο Διάγραμμα 4 δεν εντοπίζονται αλλαγές λόγω λειοτρίβησης. Σύμφωνα με το παραπάνω Διάγραμμα 4, το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος 600°C για χρόνο πυρόλυσης 3 h, εμφάνισε την πρώτη κορυφή στα 2512 cm^{-1} . Η δεύτερη κορυφή παρουσιάστηκε στα 1796 cm^{-1} ενώ σε κοντινή τιμή στα 1794 cm^{-1} εμφανίστηκε η πρώτη κορυφή για το δείγμα του βιοεξανθρακώματος των 600°C έπειτα από 12 h υγρής λειοτρίβησης. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν την παρουσία αρωματικών δεσμών ($\text{C}=\text{C}$). Και στα δύο διαγράμματα οι κορυφές απότομης αύξησης, στα 1424 cm^{-1} για το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος και στα 1438 cm^{-1} για το βιοεξανθράκωμα έπειτα από 12 h υγρής λειοτρίβησης, υποδηλώνουν την παρουσία ασβεστίτη. Την παρουσία του ασβεστίτη φανερώνουν επίσης οι κορυφές του αρχικού δείγματος των 600°C στα 874 cm^{-1} και στα 712 cm^{-1} . Οι κορυφές που εμφανίστηκαν στα 1044 cm^{-1} για το αρχικό δείγμα και στα 1086 cm^{-1} για το δείγμα του βιοεξανθρακώματος

έπειτα από 12 h υγρής λειοτρίβησης υποδηλώνουν την παρουσία δεσμού C-O. Τέλος, οι κορυφές στα 602 cm^{-1} , για το αρχικό δείγμα βιοεξανθρακώματος και στα 604 cm^{-1} , 464 cm^{-1} για το δείγμα έπειτα από 12 h υγρής λειοτρίβησης υποδεικνύουν την παρουσία μεταλλικών δεσμών.

4.1.4 Κοκκομετρική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων

Αρχικά προσδιορίστηκε η κοκκομετρία των βιοεξανθρακωμάτων σε χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 h και 3 h μετά από ξηρή λειοτρίβηση στο μύλο δακτυλίων και πριν την υγρή λειοτρίβηση με μέσο μέγεθος κόκκων $d_{90} < 90\text{ }\mu\text{m}$. Έπειτα προσδιορίστηκε η κοκκομετρική κατανομή των βιοεξανθρακωμάτων ανάλογα με τις θερμοκρασίες της πυρόλυσης και τον χρόνο λειοτρίβησης (Πίνακας 4, Πίνακας 5).

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά μεγέθη βιοεξανθρακωμάτων (d_{90}) με βάση τον χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στη θερμοκρασία πυρόλυσης 1h)

Θερμοκρα- σία(°C)	Αρχικό μέγεθος κόκκων d_{90} (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30min (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 1h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 2h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 4h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 12h (μm)
300	47,90	14,24	13,70	10,05	6,63	1,93
400	57,96	14,91	13,14	7,18	5,87	2,52
500	62,36	12,75	12,62	7,09	3,82	2,98
600	63,79	11,17	8,92	6,08	4,98	2,59

Με βάση τον παραπάνω Πίνακα 4 παρατηρείται προφανώς μείωση του μεγέθους των κόκκων του βιοεξανθρακώματος μετά την υγρή λειοτρίβηση. Η μείωση εντείνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος και η θερμοκρασία της πυρόλυσης. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση του μεγέθους των κόκκων στην θερμοκρασία των 300°C όπου αρχικά το μέγεθος (d_{90}) των τεμαχιδίων ήταν $47,90\text{ }\mu\text{m}$ και έπειτα από 12 h υγρής λειοτρίβησης το μέγεθος έφτασε τα $1,93\text{ }\mu\text{m}$. Αντιστοίχως και στην θερμοκρασία των 600°C μεγάλη μείωση του μεγέθους των

κόκκων, όπου το αρχικό ήταν 63,79 μm και τελικά έφτασε τα 2,59 μm ύστερα από υγρή λειοτρίβηση 12 h.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά μεγέθη βιοεξανθρακωμάτων (d_{90}) με βάση τον χρόνο λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3h)

Θερμοκρασία(°C)	Αρχικό μέγεθος κόκκων d_{90} (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30min (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 1h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 2h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 4h (μm)	Έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 12h (μm)
300	38,03	10,55	9,89	7	2,1	1,78
400	42,77	11,24	9,32	3,48	2,92	2,66
500	54,75	13,35	11,63	4,46	2,81	2,26
600	108,81	11,85	9,58	2,95	2,87	2,04

Στον παραπάνω Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα δείγματα βιοεξανθρακώματος με χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h και η κοκκομετρική ανάλυση μετά από κάθε λειοτρίβηση. Συγκριτικά με τον Πίνακα 4 παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη μείωση του μεγέθους των κόκκων μετά από κάθε υγρή λειοτρίβηση.

Αρχικά στους 300°C και 600°C παρατηρείται μεγάλη μείωση της κοκκομετρίας ύστερα από 12 ώρες υγρής λειοτρίβησης. Σε σύγκριση με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες του Πίνακα 1, η μείωση των μεγεθών κόκκων $d_{90}<90 \mu\text{m}$ είναι ακόμα μεγαλύτερη. Συμπερασματικά καταλαβαίνουμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης και ο χρόνος υγρής λειοτρίβησης μειώνεται το μέγεθος των τεμαχιδίων των βιοεξανθρακωμάτων.

4.1.5 Προσδιορισμός pH και αγωγιμότητας EC του μικρο-βιοεξανθρακώματος

Στους παρακάτω πίνακες που ακολουθούν, παρατίθενται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας (EC) που προέκυψαν μετά την διαδικασία της πυρόλυσης ύστερα από κάθε

υγρή λειοτριβήση των δειγμάτων σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) μετά από κάθε υγρή λειοτριβήση.

Πίνακας 6: Τιμές pH, EC βιοεξανθρακωμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτριβήσης (χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1h)

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνοι υγρής λειοτριβήσης	pH	EC (mS /cm)
300°C	30min	9,6	1,3
	1h	9,4	1,1
	2h	9,4	1,1
	4h	9,3	1,03
	12h	9,3	0,5
400°C	30min	10,6	1,4
	1h	10,3	1,2
	2h	10,3	1,1
	4h	10,3	1,1
	12h	10,2	0,7
500°C	30min	10,7	1,4
	1h	10,4	1,4
	2h	10,3	1,3
	4h	10,1	1,2
	12h	9,9	0,9
600°C	30min	10,9	1,4
	1h	10,8	1,4
	2h	10,4	1,02
	4h	9,9	0,7
	12h	9,4	0,7

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6 οι τιμές του pH που έχουν καταγραφεί είναι αλκαλικές σε όλες τις θερμοκρασίες και παρατηρείται μια σταθερότητα στις τιμές χωρίς αξιοσημείωτες διακυμάνσεις. Οι τιμές του pH κυμαίνονται από 9,3-10,9 γενικότερα. Ειδικότερα, στην θερμοκρασία των 300°C κυμαίνονται από 9,3-9,6, στους 400°C από 10,2-10,6, στους 500°C από 9,9-10,7 και στους 600°C από 9,4-10,9. Η κατώτερη τιμή pH καταγράφηκε για τα δείγματα βιοεξανθρακωμάτων στην θερμοκρασία 300°C κατόπιν υγρής λειοτριβήσης 4

ωρών και 12 ωρών, ενώ η υψηλότερη για το δείγμα βιοεξανθρακώματος στη θερμοκρασία 600°C κατόπιν υγρής λειοτρίβησης 30 λεπτών.

Οι τιμές της αγωγιμότητας EC (mS/cm) είναι χαμηλές (0,5-1,0 mS /cm) (www.kadianakis.gr). Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου λειοτρίβησης των βιοεξανθρακωμάτων, οι τιμές της αγωγιμότητας μειώνονται σταδιακά. Οι τιμές κυμαίνονται από 0,5-1,4 mS/cm γενικότερα. Ειδικότερα οι τιμές της αγωγιμότητας στην θερμοκρασία των 300°C κυμαίνονται από 1,3-0,5 mS/cm, στους 400°C από 1,4-0,7 mS/cm, στους 500°C από 1,4-0,9 mS/cm και στους 600°C από 1,4-0,7 mS/cm. Η κατώτερη τιμή EC mS/cm παρατηρήθηκε στο δείγμα του βιοεξανθρακώματος των 300°C κατόπιν υγρής λειοτρίβησης 12 ωρών ενώ η υψηλότερη στο δείγμα βιοεξανθρακώματος στην θερμοκρασία 500°C έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30 λεπτών και στους 600°C έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30 λεπτών και 2 ωρών αντίστοιχα.

Πίνακας 7: Τιμές pH, EC βιοεξανθρακωμάτων μετά την διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης (χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3h)

	Χρόνοι υγρής λειοτρίβησης	pH	EC (mS /cm)
300°C	30min	9,4	1,5
	1h	9,2	1,2
	2h	9,1	1,07
	4h	9,1	0,9
	12h	9,1	0,8
400°C	30min	9,8	1,9
	1h	9,7	1,8
	2h	9,6	1,1
	4h	9,2	0,7
	12h	9,2	0,6
500°C	30min	10,3	2,04
	1h	10,2	1,6
	2h	9,8	1,1
	4h	9,1	0,8
	12h	8,5	0,5
600°C	30min	10,7	2,1
	1h	10,6	1,7

	2h	10,5	1,4
	4h	9,6	1,4
	12h	9,4	0,9

Στον παραπάνω Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας των. Οι τιμές του pH είναι αλκαλικές και εμφανίζουν μια σταθερότητα χωρίς να εντοπίζονται διακυμάνσεις. Οι τιμές κυμαίνονται από 8,5-10,7 γενικότερα. Ειδικότερα, στην θερμοκρασία των 300°C κυμαίνονται από 9,1-9,4, στους 400°C από 9,2-9,8, στους 500°C από 8,5-10,3 και στους 600°C από 9,4-10,7. Η κατώτερη τιμή pH εντοπίστηκε στο δείγμα βιοεξανθρακώματος στην θερμοκρασία 500°C κατόπιν υγρής λειοτρίβησης 12 ωρών ενώ η υψηλότερη στην θερμοκρασία 600°C κατόπιν υγρής λειοτρίβησης 30 λεπτών. Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές του pH των δειγμάτων του βιοεξανθρακώματος πυρόλυσης 3 h είναι χαμηλότερες σε σχέση με εκείνα της 1 h πυρόλυσης (βλέπε Πίνακας 6), και μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου υγρής λειοτρίβησης.

Το αλκαλικό βιοεξανθράκωμα μπορεί να αυξήσει το pH του εδάφους, καθιστώντας το πιο ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την αντιμετώπιση της οξύτητας σε όξινα εδάφη. Επιπροσθέτως, το αυξημένο pH μπορεί να βελτιώσει τη διαθεσιμότητα βασικών θρεπτικών στοιχείων όπως ο φώσφορος, το κάλιο και το ασβέστιο και να μειώσει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων σε όξινα εδάφη (Lilli et al., 2023; Pelleria et al., 2021).

Οι τιμές της αγωγιμότητας EC (mS/cm) παραμένουν χαμηλές όπως και στον Πίνακα 6. Οι τιμές κυμαίνονται από 0,5-2,1 (mS/cm) γενικότερα. Ειδικότερα οι τιμές της αγωγιμότητας στην θερμοκρασία των 300°C κυμαίνονται από 0,8-1,5 (mS/cm), στους 400°C από 0,6-1,9 (mS/cm), στους 500°C από 0,5-2,04 (mS/cm) και στους 600°C από 0,9-2,1 (mS/cm). Η κατώτερη τιμή EC (mS/cm) παρατηρήθηκε στο δείγμα του βιοεξανθρακώματος των 500°C κατόπιν υγρής λειοτρίβησης 12 ωρών ενώ η υψηλότερη στο δείγμα βιοεξανθρακώματος στην θερμοκρασία 600°C έπειτα από υγρή λειοτρίβηση 30 λεπτών. Τέλος, διαπιστώνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου υγρής λειοτρίβησης, οι τιμές της αγωγιμότητας EC (mS/cm) μειώνονται σταδιακά. Οι τιμές της αγωγιμότητας κυμαίνονται σε ένα μέτριο επίπεδο, γεγονός το οποίο δείχνει επαρκή συγκέντρωση

διαλυτών αλάτων (όπως K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών.

4.1.6 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας (BET)

Στον παρακάτω Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας των μικρο-βιοεξανθρακωμάτων για χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h. Αρχικά μετρήθηκε η αρχική ειδική επιφάνεια και η μέση διάμετρος των πόρων του αρχικού δείγματος βιοεξανθρακώματος και μετέπειτα έλαβαν θέση τα δείγματα των βιοεξανθρακωμάτων ύστερα από υγρή λειοτρίβηση 12 h για τις θερμοκρασίες των 300°C, 400°C και 500°C αντίστοιχα. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας αυξάνονται μετά από υγρή λειοτρίβηση 12 h σε όλες τις θερμοκρασίες πυρόλυσης, το ίδιο ισχύει και για την μέση διάμετρο των πόρων. Αξιοσημείωτη είναι η τιμή της αρχικής ειδικής επιφάνειας στην θερμοκρασία των 500°C, από 50,3 m²/g, έφτασε 91 m²/g μετά από 12 h υγρής λειοτρίβησης.

Πίνακας 8: Τιμές ειδικής επιφάνειας και μέσης διαμέτρου πόρων δειγμάτων μικρο-βιοεξανθρακωμάτων για χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h.

Θερμοκρασία(°C)	Χρόνος υγρής λειοτρίβησης	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
300°C	Αρχικό	7,6	4,2
	12h	8,3	8,3
400°C	Αρχικό	47,5	6,9
	12h	55	16,4
500°C	Αρχικό	50,3	11,4
	12h	91	16,4

4.1.7 Χημική ανάλυση - XRF

Στον παρακάτω Πίνακα 9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της χημικής ανάλυσης-XRF του μικρο-βιοεξανθρακώματος με την μορφή οξειδίων (% w/w). Όπως φαίνεται στον πίνακα η λυματολάσπη περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και

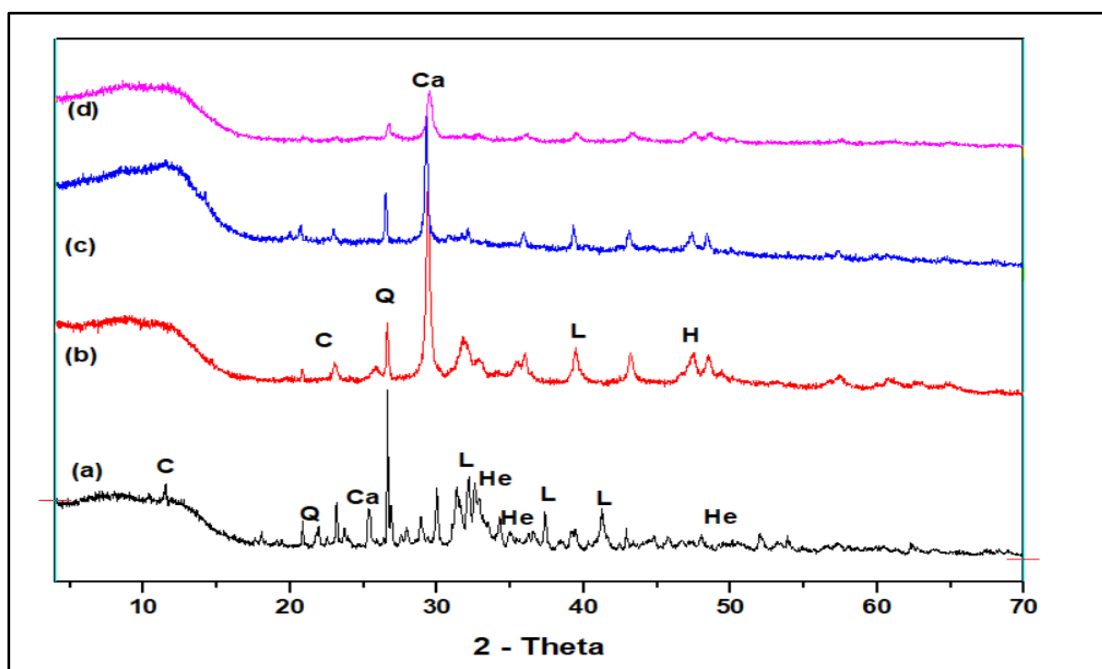
οξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) τα οποία αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για τη θρέψη των καλλιεργειών.

Πίνακας 9: Χημική σύσταση δείγματος από λυματολάσπη για χρόνο πυρόλυσης 1 h στους 400°C

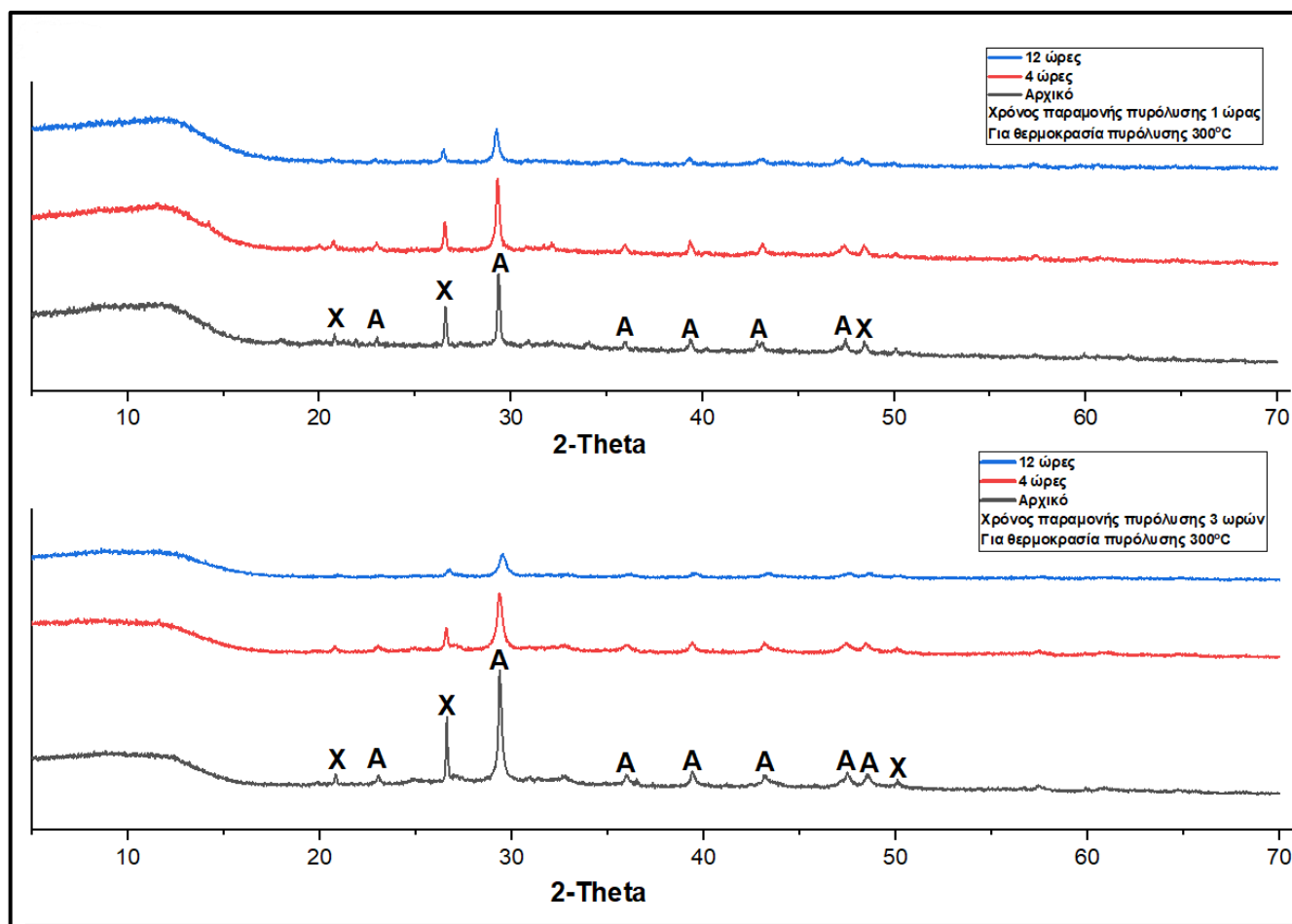
Ανάλυση οξειδίων %	Βιοεξανθράκωμα στους 400°C
CaO	39,53
P₂O₅	9,58
Na₂O	8,03
MgO	6,88
SiO₂	5,97
Fe₂O₃	5,78
SO₃	4,74
Al₂O₃	1,69
K₂O	0,99
TiO₂	0,43
ZnO	0,15
CuO	0,05
NiO	0,03
MnO	0,03
Σύνολο	83,87

4.1.8 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD

Η λυματολάσπη παρουσιάζει ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες διατηρούνται και στα βιοεξανθράκωματα. Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις είναι ενώσεις του ασβεστίου, όπως ο ασβεστίτης ($CaCO_3$), ο λαρνίτης (Ca_2SiO_4), ο χαλαζίας (SiO_2) και σε μικρότερο ποσοστό ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο αλίτης ($NaCl$). Η παρουσία μεγάλου ποσοστού ανόργανων φάσεων αναμένονταν τόσο από τα υψηλά ποσοστά τέφρας όσο και από την χημική ανάλυση του αρχικού υλικού. Το ποσοστό κυτταρίνης είναι πολύ μικρό και μειώνεται κατά την πυρόλυση της βιομάζας.

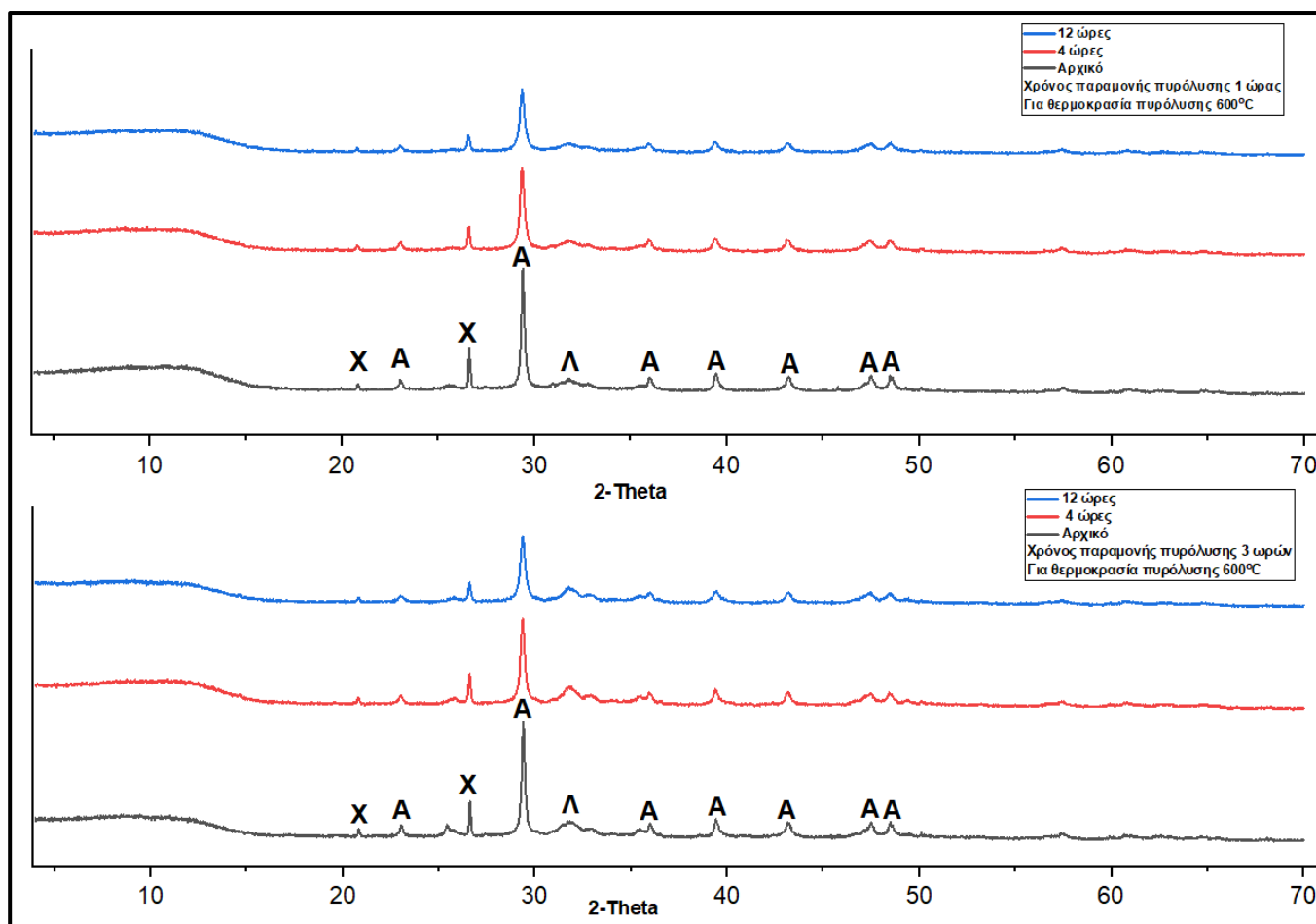


Διάγραμμα 5: Ορυκτολογική ανάλυση (XRD) της βιομάζας και των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπη (C: κυτταρίνη, Ca :Ασβεστίτης (CaCO_3), Q: χαλαζίας(SiO_2), L: Λαρνίτης ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), He: Αιματίτης (Fe_2O_3), H:Αλίτης (NaCl)) α) βιομάζα b) βιοεξανθράκωμα στους 300°C c) βιοεξανθράκωμα στους 350°C και d) βιοεξανθράκωμα στους 400°C .



Διάγραμμα 6: Ορυκτολογική ανάλυση – XRD λυματολάσπης, μετά την πυρόλυση 300°C (1 h και 3 h) και υγρή λειοτρίβη για 4 και 12 h (A: ασβεστίτης (CaCO₃), X: χαλαζίας (SiO₂))

Το Διάγραμμα 6 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C καθώς και των δειγμάτων σε χρόνο παραμονής πυρόλυσης 1 h και 3 h και χρόνο υγρής λειοτρίβησης 4 h και 12 h αντίστοιχα. Στο 1^ο διάγραμμα απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του αρχικού δείγματος των 300°C πυρόλυσης. Παρατηρείται ότι η βασική ορυκτολογική φάση είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO₃)] και στην συνέχεια ακολουθεί ο χαλαζίας [X: (SiO₂)]. Το ίδιο εντοπίζεται και στα βιοεξανθρακώματα με χρόνο υγρής λειοτρίβησης 4 h και 12 h. Στο 2^ο διάγραμμα παρουσιάζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του βιοεξανθρακώματος 300°C για χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3 h, όπου είναι εμφανές ότι εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ο ασβεστίτης [A (CaCO₃)] και έπειτα ο χαλαζίας [X:(SiO₂)]. Αντίστοιχη εμφάνιση των ορυκτών αυτών έχουμε και στα δείγματα λυματολάσπης με χρόνο υγρής λειοτρίβησης 4 h και 12 h.

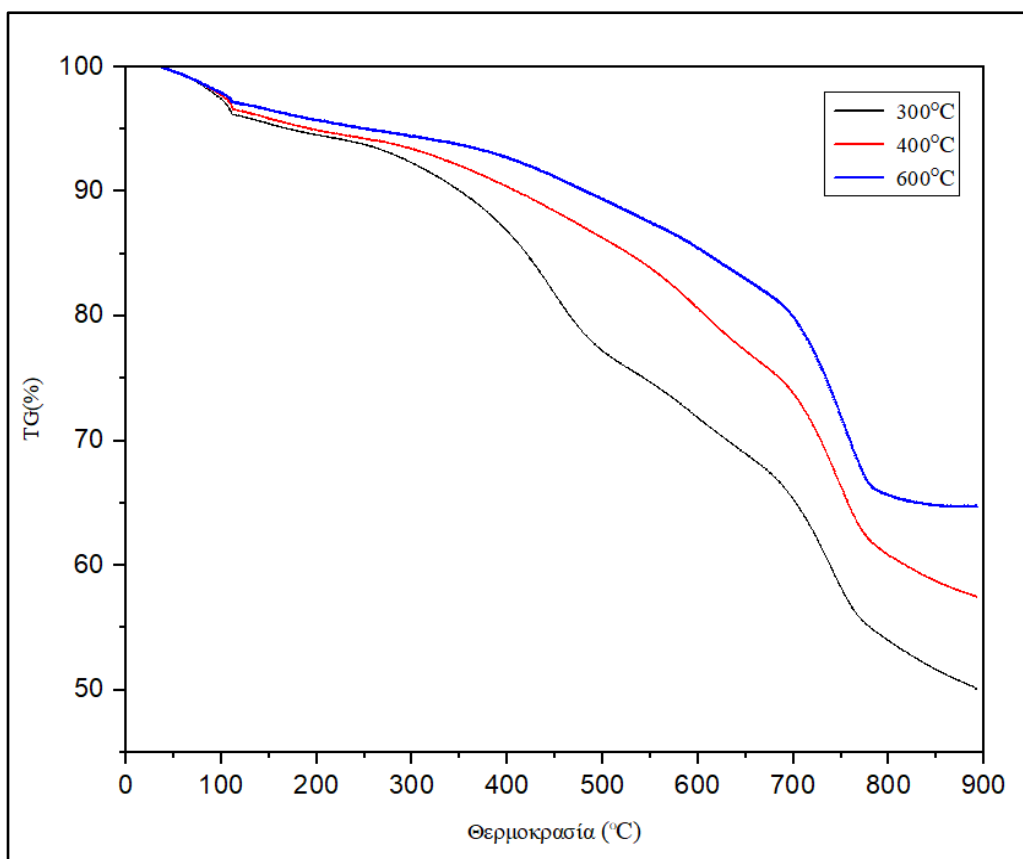


Διάγραμμα 7: Ορυκτολογική ανάλυση– XRD λυματολάσπης, μετά την πυρόλυση 600°C (1 h και 3 h) και υγρή λειοτρίβηση για 4 και 12 h (A: ασβεστίτης (CaCO_3), X: χαλαζίας (SiO_2), Λ: λαρνίτης (Ca_2SiO_4))

Το Διάγραμμα 7 παρουσιάζει τα αποτελέσματα ορυκτολογικής των βιοεξανθρακωμάτων σε θερμοκρασία πυρόλυσης 600°C καθώς και των δειγμάτων σε χρόνο πυρόλυσης 1 h και 3 h και χρόνο υγρής λειοτρίβησης 4 h και 12 h αντίστοιχα. Στο 1^ο διάγραμμα απεικονίζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του αρχικού δείγματος των 600°C πυρόλυσης. Παρατηρείται ότι η βασική ορυκτολογική φάση είναι ο ασβεστίτης [A: (CaCO_3)], ο χαλαζίας [X: (SiO_2)] και σε πολύ μικρό ποσοστό ο λαρνίτης [Λ: (Ca_2SiO_4)]. Το ίδιο εντοπίζεται και στα δείγματα λυματολάσπης με χρόνο υγρής λειοτρίβησης 4 h και 12 h. Στο 2^ο διάγραμμα παρουσιάζονται οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις του αρχικού δείγματος των 600°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής 3 h όπου είναι εμφανές ότι εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ο ασβεστίτης [A: (CaCO_3)], έπειτα ο χαλαζίας [X: (SiO_2)] και τέλος ο λαρνίτης. Αντίστοιχη εμφάνιση των ορυκτών αυτών έχουμε και στα δείγματα λυματολάσπης με χρόνο υγρής λειοτρίβησης 4 h και 12 h.

4.1.9 Θερμοβαρυντική ανάλυση – TG

Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται οι καμπύλες απώλειας βάρους (TG) μικρο-βιοεξανθρακώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) για χρόνο παραμονής 1 h. Σύμφωνα με το διάγραμμα, και στις τρεις θερμοκρασίες πυρόλυσης, η πρώτη απώλεια βάρους της τάξης των 10% παρατηρείται στους 100°C και συνδέεται με την απομάκρυνση της υγρασίας, ενώ η απώλεια βάρους που παρατηρείται μεταξύ 100°C-400°C συνδέεται με την διάσπαση της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και άλλων οργανικών ενώσεων της βιομάζας. Στη θερμοκρασία των 300°C του μικρο-βιοεξανθρακώματος παρουσιάζεται μια απότομη απώλεια βάρους στην περιοχή 250°C-450°C. Τουναντίον, στη θερμοκρασία 400°C η απώλεια βάρους δεν είναι τόσο απότομη, αλλά μετά τους 300°C στην περιοχή των θερμοκρασιών είναι σχετικά ομαλή. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στη θερμοκρασία των 600°C η απώλεια βάρους είναι ομαλή μετά τους 350°C και γραμμική μετά τους 800°C. Η απώλεια βάρους που παρατηρείται πάνω από 600°C οφείλεται στη διάσπαση των ανόργανων ενώσεων, πχ ασβεστίτη, που περιέχονται στη βιομάζα. Στην επικείμενη αυτή θερμοκρασία η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη έχουν μετατραπεί σε σταθερότερες μορφές άνθρακα που αποτελούν το βιοεξανθράκωμα.



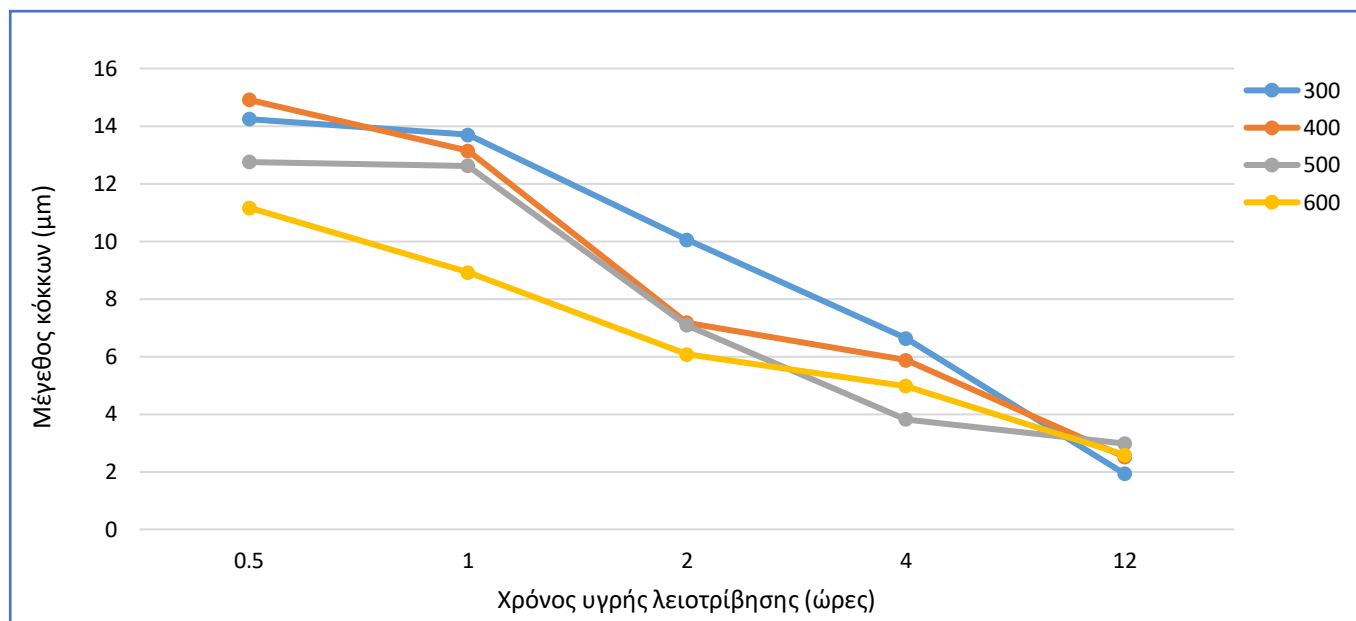
Διάγραμμα 8: Θερμοβαρυτική ανάλυση (TG) μικρο-βιοεξανθρακώματος για χρόνο πυρόλυσης 1 h και θερμοκρασίες 300°C, 400°C, 600°C

4.1.10 Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε κοκκομετρία / pH /αγωγιμότητα (EC)

➤ Κοκκομετρία

Το Διάγραμμα 9 απεικονίζει το μέγεθος d_{90} των μικρο-βιοεξανθρακωμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο υγρής λειοτρίβησης για διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) και χρόνο παραμονής 1 h. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την αύξηση του χρόνου πυρόλυσης προκαλεί μείωση του μεγέθους. Ειδικότερα, στους 300°C παρατηρείται σταδιακή μείωση από τα 30 min υγρής λειοτρίβησης μέχρι τη 1 h και έπειτα μία απότομη μείωση του μεγέθους των κόκκων έως τις 12 h φτάνοντας τα 1,93μm. Στους 400°C υπάρχει μία απότομη μείωση του μεγέθους από την 1 h έως τις 2 h υγρής λειοτρίβησης όπου από 13,14μm έφτασε τα 7,18 μm, και από εκεί έφτασε τελικώς στα 2,52 μm κατόπιν 12 h υγρής λειοτρίβησης. Στους 500°C παρατηρείται ότι από τα 30 min έως και την 1 h υγρής λειοτρίβησης η μείωση του μεγέθους είναι αμελητέα, από την 1 h έως τις 4 h υγρής λειοτρίβησης εμφανίζει μία απότομη μείωση του μεγέθους των κόκκων από τα

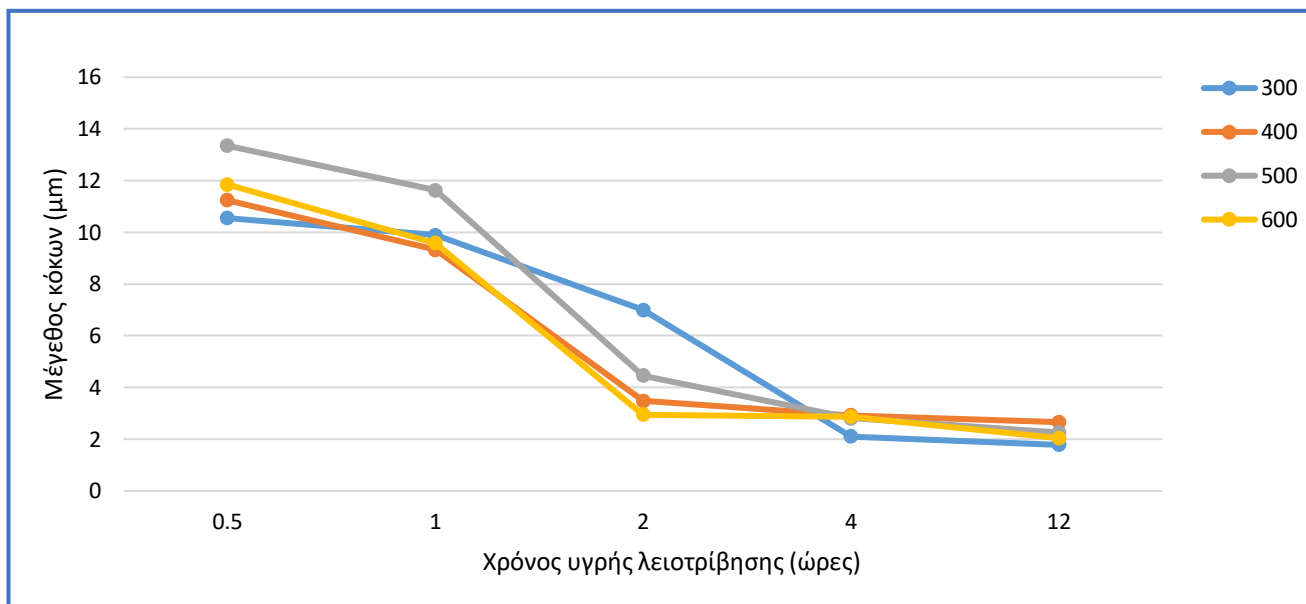
12,62 μm στα 3,82 μm . Στους 600°C η μείωση του μεγέθους των κόκκων είναι απότομη από τα 30 min έως τις 2 h υγρής λειοτρίβησης όπου από 11,17 μm έφτασε τα 6,08 μm . Εν συνεχεία από τις 2 h έως τις 12 h υγρής λειοτρίβησης η μείωση του μεγέθους των κόκκων γίνεται σταδιακά φτάνοντας τελικά τα 2,59 μm . Η μεγαλύτερη μείωση του μεγέθους των κόκκων d_{90} των δειγμάτων σημειώνεται στην θερμοκρασία των 400°C.



Διάγραμμα 9: Επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης συναρτήσει της κοκκομετρίας (Χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h)

Το Διάγραμμα 10 απεικονίζει το μέγεθος d_{90} των μικρο-βιοεξανθρακωμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο υγρής λειοτρίβησης για διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) και χρόνο παραμονής 3 h. Και σε αυτό το διάγραμμα φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την αύξηση του χρόνου πυρόλυσης προκαλεί μείωση του μεγέθους. Συγκεκριμένα, στους 300°C παρατηρείται ότι έχουμε μία σταδιακή μείωση του μεγέθους των κόκκων από τα 30 min έως και την 1 h. Ύστερα παρατηρείται μία απότομη μείωση έως τις 4 h και από εκεί πάλι σταθερή μείωση έως τις 12 h. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων από τα 10,55 μm ανήλθε στα 1,78 μm . Για τις επόμενες τρεις θερμοκρασίες των 400°C, 500°C και 600°C η μείωση του μεγέθους των κόκκων ακολουθούν το ίδιο μοτίβο, καθώς από τα 30 min έως τη 1 h η μείωση είναι σταδιακή και έπειτα απότομη έως τις 2 h. Από τις 2 h και μετά έχουμε σταδιακή μείωση έως τις 12 h υγρής λειοτρίβησης. Αρχικά το μέγεθος d_{90} των κόκκων στα 30 min στους 400°C, 500°C, 600°C είναι 11,24 μm , 13,35 μm και 11,85 μm αντίστοιχα και ύστερα από 12 h υγρής λειοτρίβησης ανέρχεται στα 2,66 μm , 2,26 μm και 2,04 μm εξίσου. Η μεγαλύτερη

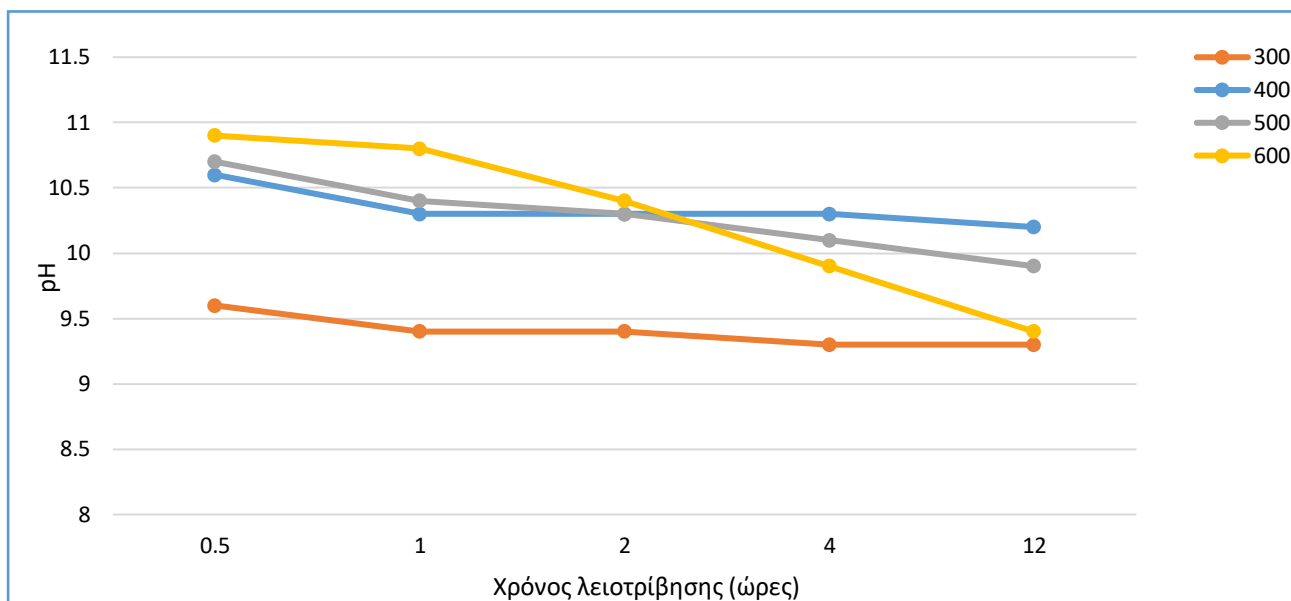
μείωση του μεγέθους των κόκκων σημειώνεται στην θερμοκρασία των 300°C όπως και στο παραπάνω Σχήμα 9.



Διάγραμμα 10: Επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου λειοτριβήσης συναρτήσει της κοκκομετρίας (Χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3 h)

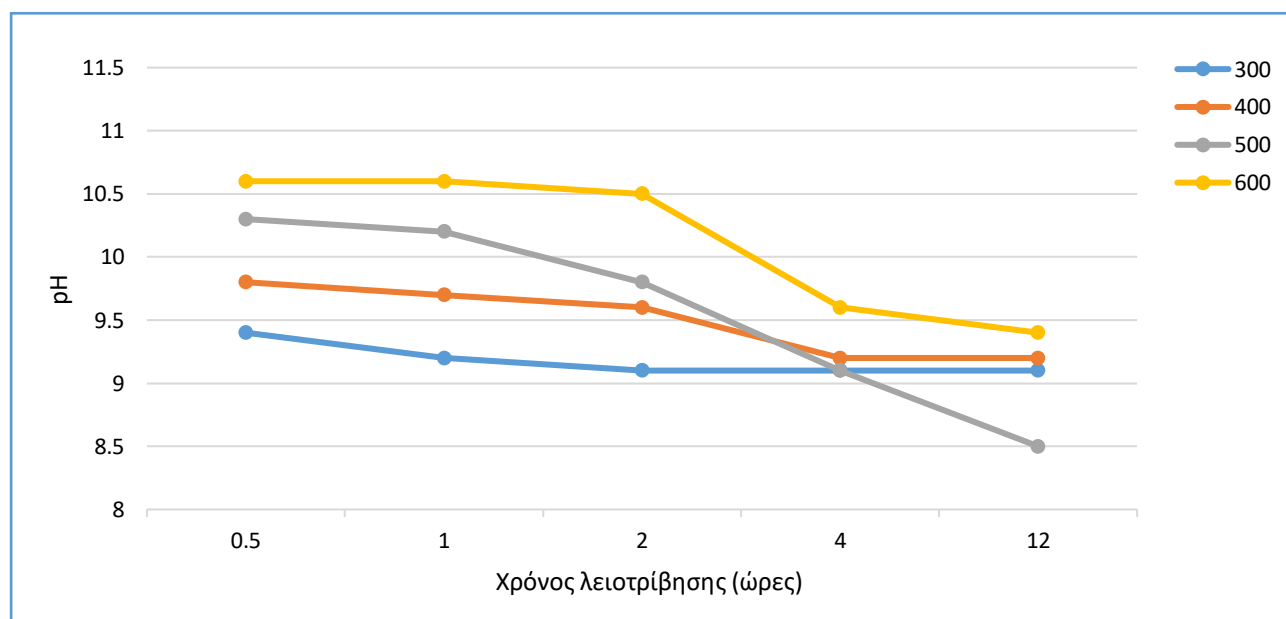
➤ pH

Το παρακάτω Διάγραμμα 11 παρουσιάζει τη μεταβολή του pH του μικρο-βιοεξανθρακώματος συναρτήσει του χρόνου υγρής λειοτριβήσης στους 300°C, 400°C, 500°C και 600°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h. Οι τιμές του pH για όλες τις θερμοκρασίες είναι αλκαλικές και κυμαίνονται από 9,3-10,9. Παρατηρείται επίσης ότι σε όλες τις θερμοκρασίες έχουμε μία μικρή μείωση των τιμών του pH εκτός από την θερμοκρασία των 600°C που φαίνεται μία μεγαλύτερη μείωση στην τιμή του pH.



Διάγραμμα 11: Επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με το pH του δείγματος (Χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h)

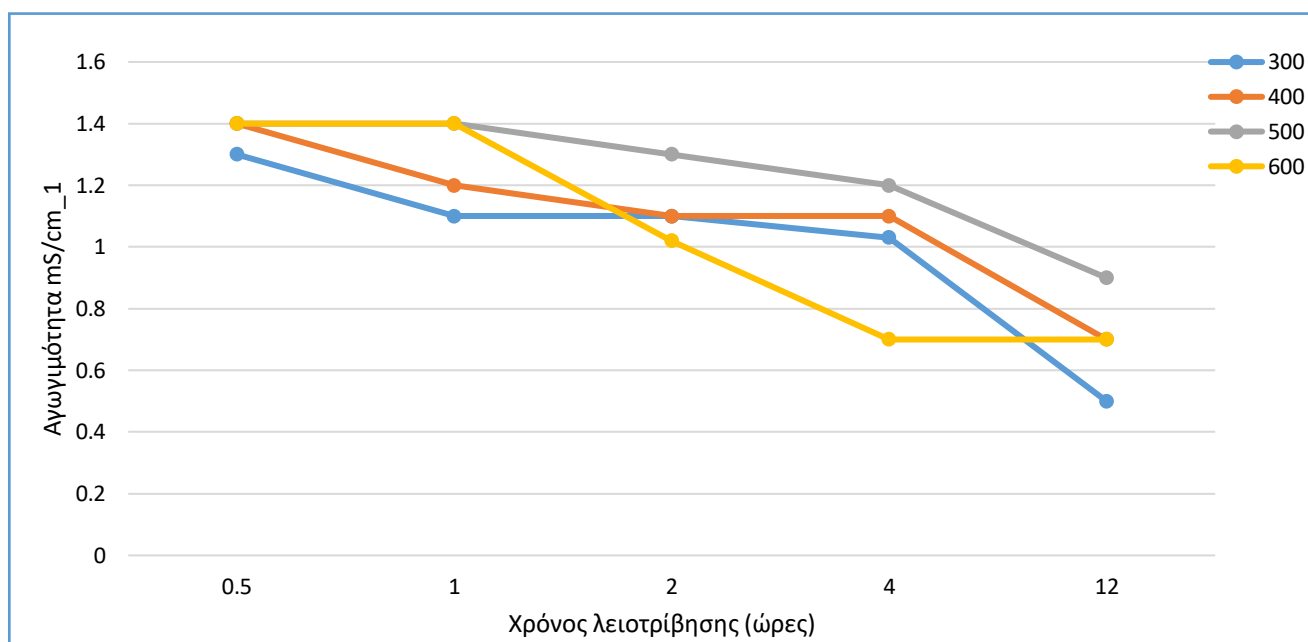
Το παρακάτω Διάγραμμα 12 παρουσιάζει τη μεταβολή του pH του μικρο-βιοεξανθρακώματος συναρτήσει του χρόνου υγρής λειοτρίβησης στους 300°C, 400°C, 500°C και 600°C πυρόλυσης με χρόνο παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3 h. Όπως και στο Διάγραμμα 11 παρατηρείται ότι όλες οι τιμές του pH για όλες τις θερμοκρασίες είναι αλκαλικές και με την αύξηση του χρόνου υγρής λειοτρίβησης οι τιμές μειώνονται.



Διάγραμμα 12: Επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με το pH του δείγματος (Χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3 h)

➤ Αγωγιμότητα

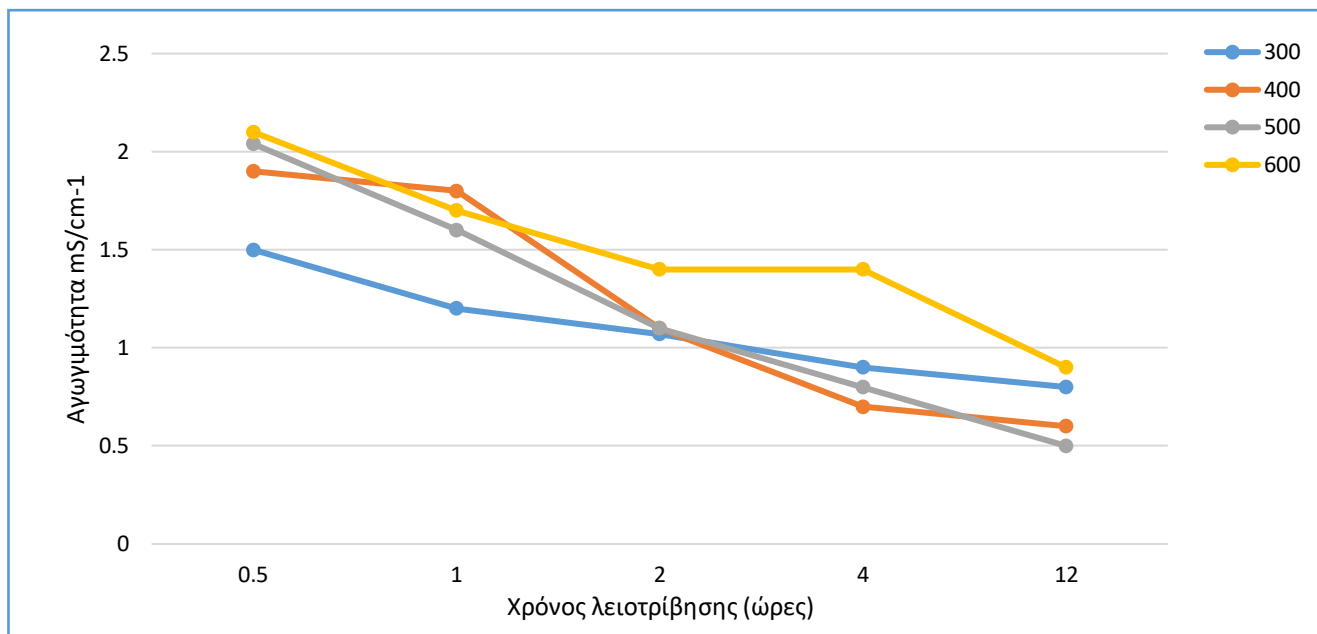
Στο παρακάτω Διάγραμμα 13 παρουσιάζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας (EC) σε συνάρτηση με το χρόνο υγρής λειοτρίβησης για διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) και χρόνο παραμονής 1 h. Στους 300°C παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της αγωγιμότητας από τα 30 min μέχρι τις 4 h λειοτρίβησης και έπειτα απότομη μείωση έως τις 12 h υγρής λειοτρίβησης για να φτάσει τελικώς η τιμή της από 1,3-0,5 mS/cm⁻¹. Το ίδιο μοτίβο μείωσης της τιμής του pH ακολουθούν και τα δείγματα θερμοκρασίας 400°C και 500°C. Η τιμή της αγωγιμότητας για τους 400°C κυμαίνεται 1,4-0,7 mS/cm⁻¹ και για τους 500°C από 1,4-0,9 mS/cm⁻¹. Στους 600°C παρατηρείται μια απότομη μείωση της αγωγιμότητας από τη 1h μέχρι τις 4 h υγρής λειοτρίβησης και έπειτα από τις 4 h έως τις 12 h η τιμή της αγωγιμότητας παραμένει σταθερή στα 0,7 mS/cm⁻¹.



Διάγραμμα 13: Επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την αγωγιμότητα του δείγματος (EC) (Χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 1 h)

Στο παρακάτω Διάγραμμα 14 παρουσιάζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας (EC) σε συνάρτηση με το χρόνο λειοτρίβησης για διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης και χρόνο παραμονής πυρόλυσης 3 h. Σε σχέση με το Διάγραμμα 13, οι τιμές της αγωγιμότητας είναι μικρότερες και παρατηρείται πως σε όλες τις θερμοκρασίες υπάρχει πτωτική τάση των τιμών της. Στους 300°C

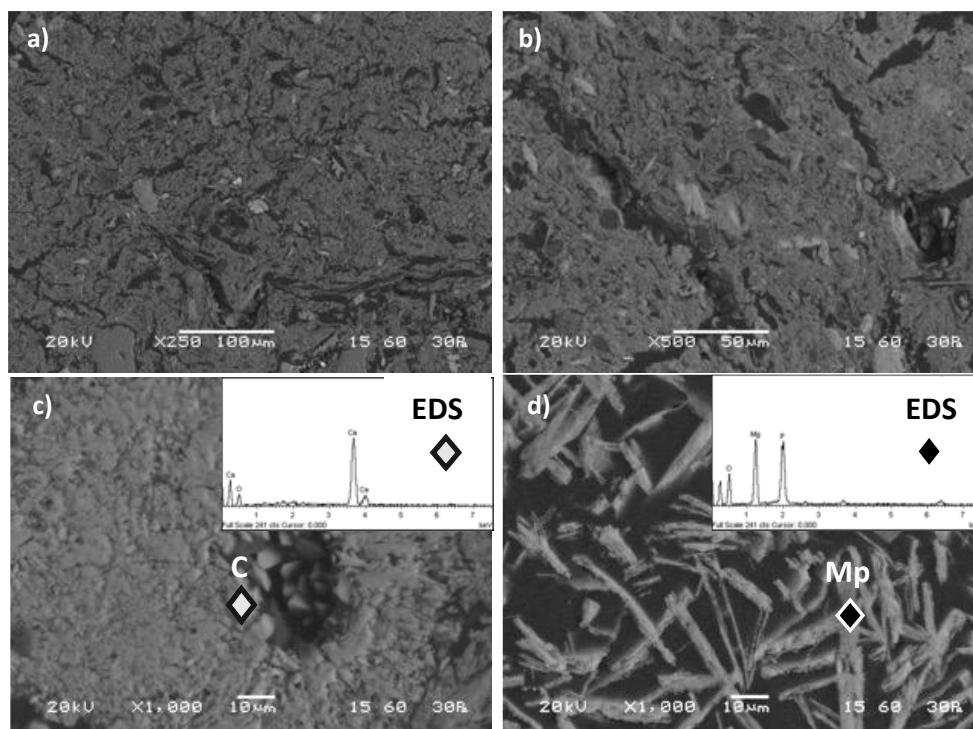
η τιμή της αγωγιμότητας κυμαίνεται από 1,5-0,8 mS/cm⁻¹, στους 400°C από 1,9-0,6 mS/cm⁻¹, στους 500°C από 2,04-0,5 mS/cm⁻¹ και τέλος στους 600°C από 2,01-0,9 mS/cm⁻¹



Διάγραμμα 14: Επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του χρόνου λειοτρίβησης σε σχέση με την αγωγιμότητα του δείγματος (EC) (Χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία πυρόλυσης 3 h)

4.1.11 Αποτελέσματα ανάλυσης μικροδομής SEM

Η πυρόλυση της λυματολάσπης στους 400°C δημιουργεί ένα μη ανεπτυγμένο και ετερογενές βιοεξανθράκωμα (Εικόνα 10α, β) με αρκετές ρωγμές και συσσωματώματα. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (1,1%) και στην υψηλή εγγενή περιεκτικότητα σε τέφρα (77,94%). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS (δεν παρουσιάζονται) σε αρκετά σωματίδια του βιοεξανθρακώματος αποκάλυψαν την παρουσία αρκετών στοιχείων, όπως ασβέστιο, νάτριο, σίδηρο, κάλιο, φώσφορο, πυρίτιο και μαγνήσιο, τα οποία μπορούν να συμβάλουν άμεσα στη γονιμότητα του εδάφους και συνεπώς να είναι σημαντικά επωφελή για την υγεία των φυτών. Η επιφανειακή ετερογένεια θα μπορούσε να αποδοθεί σε διάφορες ανόργανες φάσεις της πρώτης ύλης και στη δημιουργία νέων ανόργανων φάσεων στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος κατά τη διαδικασία πυρόλυσης. Σε αυτό το πλαίσιο, οι αναλύσεις SEM-EDS αποκάλυψαν τον σχηματισμό συσσωματωμένων πρισματικών κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου και ινώδεις κρυστάλλους φωσφορικού μαγγανίου στη δομή του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10γ και δ, αντίστοιχα.



Εικόνα 9: Ανάλυση μικροδομής βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στους 400°C σε a) $\times 250$ b) $\times 500$ μεγέθυνση και ανάλυση Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (c και d) $\times 1000$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των βιοεξανθρακωμάτων προέκυψε μικρο-βιοεξανθράκωμα και όχι νάνο-βιοεξανθράκωμα. Πιθανότατα, αλλαγή των παραμέτρων όπως η αύξηση του χρόνου ξηρής και υγρής λειοτρίβησης, το μέγεθος και ο αριθμός των σφαιρών και η ποσότητα του υλικού κατά την υγρή λειοτρίβηση θα είχε ως αποτέλεσμα το μέγεθος του βιοεξανθρακώματος σε νανοκλίμακα.
- Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την διαδικασία της λειοτρίβησης το μέγεθος των κόκκων των βιοεξανθρακωμάτων μειώνεται σε μεγάλο βαθμό, στην περίπτωση της 1 h πυρόλυσης το αρχικό μέγεθος των κόκκων πριν διεξαχθεί η υγρή λειοτρίβηση είχε τιμή 47,90 μm και μειώθηκε σημαντικά στους 300°C με τιμή 1,93 μm , η οποία είναι η χαμηλότερη σε σχέση με τις τιμές της κοκκομετρίας των άλλων θερμοκρασιών. Αντίστοιχα συμβαίνει και στην πυρόλυση των 3 h, αφού το αρχικό μέγεθος των κόκκων πριν διεξαχθεί η υγρή λειοτρίβηση ήταν 38,03 μm και μειώθηκε σημαντικά

στους 300°C με τιμή 1,78 μm . Συμπερασματικά, αυξάνοντας το χρόνο της πυρόλυσης σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας οι τιμές που προκύπτουν μειώνονται σημαντικά.

- Το pH των δειγμάτων ήταν αλκαλικό, συνεπώς το παραχθέν βιοεξανθράκωμα μπορεί να εφαρμοστεί σε όξινα εδάφη λειτουργώντας ως ρυθμιστής του pH των εδαφών. Όσον αφορά τις τιμές της αγωγιμότητας σε όλες τις θερμοκρασίες κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα από 0,5-1,4 mS /cm στην πυρόλυση της 1 h και από 0,5-2,1 mS /cm στην πυρόλυση των 3 h. Οι χαμηλές τιμές της αγωγιμότητας συμβάλουν στην καλύτερη συγκράτηση του νερού και των θρεπτικών συστατικών στα εδάφη. Έτσι αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδανικά για εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε αυτά και στην ανάπτυξη των φυτών.
- Επίσης, παρατηρείται βελτίωση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του μικρο-βιοεξανθρακώματος. Στις χημικές αναλύσεις που προέκυψαν, το μικρο-βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, περιέχει CaO (39,53%), P₂O₅ (9,58%) και Na₂O (8,03%) και σε μικρότερες περιεκτικότητες MgO (6,88%), SiO₂ (5,97%) και Fe₂O₃ (5,78%).
- Μέχρι στιγμής, η λειοτρίβηση έχει αποδειχθεί ότι είναι η καλύτερη και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παραγωγή νάνο-βιοεξανθρακωμάτων. Αποφεύγεται η κατανάλωση χημικών ουσιών με χαμηλό κόστος κεφαλαίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Βάμβουκα, Δ. (2009). Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλλα.
2. Μπούρας, Γ. (2012). Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιο-εξανθρακώματος, Διπλωματική Εργασία. Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. Khan, R., Shukla, S., Kumar, M., Zuorro, A., Pandley, A. (2023). "Sewage sludge derived biochar and its potential for sustainable environment in circular economy: Advantages and challenges", *Chemical Engineering Journal*, vol. 471, 144495.
2. Komnitsas, K., Zaharaki, D., Pyliotis, I., Vamvuka, D., Bartzas, G. (2015). Assessment of pistachio shell biochar quality and its potential for adsorption of heavy metals. *Waste Biomass Valor.* 2015, 6, 805–816. [Google Scholar]
3. Vamvuka, D., Esser, K., Komnitsas, K. (2020). Investigating the suitability of grape husks biochar, municipal solid wastes compost and mixtures of them for agricultural applications to Mediterranean soils. *Resources* 2020, 9, 33. [Google Scholar]
4. Pelleri, F. M., Regkouzas, P., Manolikaki, I., Diamadopoulos, E. (2021). Biochar production from waste biomass: Characterization and evaluation for agronomic and environmental applications, *Journal for Waste Resources & Residues*, Detritus, vol 17 – 2021, pp. 15-29. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2021.15146>
5. Smith, S. R., Johnson, T., Brown, M., Garcia, P., Lee, A. (2016). "Improving the Efficiency of Sludge Thickening", *Water Research*, vol. 89, pp. 123-130.
6. Chen, Y., Wang, X., Liu, H., Zhao, Q., Zhang, R. (2018). "Enhanced Biogas Production from Sewage Sludge with Co-digestion of Organic Waste," *Renewable Energy*, vol. 117, pp. 230-238.
7. Wang, X., Zhao, J., Chen, L., Huang, Y., Li, S. (2017). "Secondary Thickening of Sludge: Advances and Challenges", *Journal of Environmental Management*, vol. 205, pp. 184-194.

8. Li, J., Zhang, M., Zhou, Q., Liu, T., Fang, Y. (2017). "Dewatering Performance of Sludge by Using Mechanical Methods", *Water Science and Technology*, vol. 76, no. 7, pp. 1656-1665.
9. Chausali, N., Saxena, J., Prasad, R. (2021). "Nanobiochar and biochar-based nanocomposites: Advances and application", *Journal of Agriculture and Food Research*, vol. 5, 100191. doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100191
10. Tsang, D. C. W., Yip, A. C. K., Clark, S., Poon, C. S. (2016). "Thermal Drying of Sewage Sludge: A Review", *Environmental Technology Reviews*, vol. 5, no. 1, pp. 20-44.
11. Ahmad, T., Khalid, A., Mahmood, A., Khan, Z. (2017). "Utilization of Sewage Sludge in Brick Making," *Construction and Building Materials*, vol. 154, pp. 37-44.
12. Smith, S. R. (2016). "Organic Matter and Nutrient Dynamics in Biosolids-Amended Soils", *Journal of Environmental Quality*, vol. 45, no. 4, pp. 123-130.
13. Zhang, H., Li, J., Wang, Q., Chen, Y. (2018). "Effect of Long-Term Sludge Application on Soil Properties and Crop Yields", *Agricultural Sciences*, vol. 9, pp. 204-210.
14. Brown, S. (2017). "The Role of Biosolids in Restoring Degraded Soils", *Soil Science Society of America Journal*, vol. 82, no. 3, pp. 755-764.
15. Chen, Y., Liu, H., Wang, X., Zhang, R. (2018). "Enhanced Biogas Production from Sewage Sludge with Co-digestion of Organic Waste", *Renewable Energy*, vol. 117, pp. 230-238.
16. Werther, J., Ogada, T., Brunner, T. (2016). "Combustion of Sewage Sludge and Biomass: A Review," *Waste Management & Research*, vol. 34, no. 8, pp. 705-718.
17. Siddique, R., Singh, G. (2016). "Recycling of Sewage Sludge as Construction Material", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 108, pp. 195-207.
18. Chen, M., Li, J., Zhang, L. (2017). "Recovery of Heavy Metals from Sewage Sludge by Bioleaching", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 339, pp. 96-104.
19. Qian, Y., Wang, H., Zhou, J. (2018). "Sewage Sludge as a Sorbent for Water Treatment: A Review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 346, pp. 16-33.
20. Singh, B., Dolk, M. M., Shen, Q., Camps-Arbestain, M. (2017). Chapter 3. Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. In *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. International Biochar Initiative.

21. Méndez, A., Terradillos, M., Gascó, G. (2013). "Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 102, pp. 124-130.
22. Jeffery, S., Abalos, D., Prodana, M., Bastos, A. C., Van Groenigen, J. W., Hungate, B. A., Verheijen, F. G. A. (2017). "Biochar boosts tropical but not temperate crop yields", *Environmental Research Letters*, vol. 12(5), pp. 053001. doi:10.1088/1748-9326/aa67bd
23. Lilli, M., Paranychianakis, N., Lionoudakis, K., Kritikaki, A., Voutsadaki, S., Saru, M., Komnitsas, K., Nikolaidis, P. (2023). "The Impact of Sewage-Sludge- and Olive-Mill-Waste-Derived Biochar Amendments to Tomato Cultivation", vol. 15(5), pp. 3879. doi.org/10.3390/su15053879
24. Lehmann, J., Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.
25. Biederman, L. A., Harpole, W. S. (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. *GCB Bioenergy*, 5(2), 202-214. doi:10.1111/gcbb.12037
26. Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Sohi, S., Thies, J. E., Skjemstad, J. O., Schmidt, M. W. I. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719-1730. doi:10.2136/sssaj2005.0383
27. Mohan D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low-cost, and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120
28. Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Cao, X. (2016). A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433. doi:10.1080/10643389.2015.1096880
29. Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson B., Sizmur, T. (2011). A review of biochar's potential role in the remediation, revegetation, and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.023
30. Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang J. E., Ok, Y. S. (2014). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover and peanut shell derived

- biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118, 536-544. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.046
31. Xu, G., Zhang, Y., Shao, J., He, L. (2019). Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of biochar derived from sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 237, 10-17.
 32. Wang, Q., Zhang, Z., Zhang, Q. (2018). Biochar-based nanomaterials for environmental applications. *Nanomaterials*, 8(8), 591. <https://doi.org/10.3390/nano8080591>
 33. Chen, Y., Wang, J., Li, X. (2020). Formation and physicochemical characteristics of nano-biochar: Insight into chemical and colloidal stability. *Science of the Total Environment*, 746, 141104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141104>
 34. He, R., Yuan, X., Wang, H., Huang, Z., Jiang, L., Huang, J., Tan, M., Hui, L. (2019). Activated biochar with iron-loading and its application in removing Cr (VI) from aqueous solution. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123642. [DOI] [Google Scholar]
 35. Chausali, N., Saxena, J., Prasad, R. (2021). Nanobiochar and biochar-based nanocomposites: Advances and applications. *Journal of Agriculture and Food Research*, vol. 5, pp.100191. doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100191
 36. Zheng, J., Li, M., Tang, B., Luo, W., Ma, Y., Ren, M., Yu, Y., Luo, X., Mai, B. (2021). Levels, spatial distribution, and impact factors of heavy metals in the hair of metropolitan residents in China and human health implications. *Environ. Sci. Technol.* 2021;55:10578–10588. [DOI] [PubMed] [Google Scholar]
 37. Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S. (2019). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.044>
 38. Pratap, T., Patel, M., Pittman, C. U., Nguyen, T. A., & Mohan, D. (2021). Nano-biochar: A sustainable solution for agricultural and environmental applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(45), 62760–62777. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16435-4>
 39. Gorito, A. M., Ribeiro, A. R. L., Pereira, M. F. R., Almeida, C. M. R., Silva, A. M. T. (2024). Sewage sludge-derived biochar for micropollutant removal: A brief overview with emphasis on European water policy. *MDPI Water*, 21(1), 77. <https://doi.org/10.3390/w21010077>.

40. Jiang, J., Xu, R., Jiang T. (2018). Immobilization of heavy metals in contaminated soils with nano-biochar derived from cow manure. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 16861–16869. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9193-3>
41. Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., Crowley, D. (2015). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
42. Wang, X., Liu, X., Wang, X., Wang, Z., Sun J. (2020). Nano-biochar derived from agricultural waste for enhanced energy storage applications. *Renewable Energy*, 162, 1766–1774. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.057>
43. Zhang, A., Bian, R., Hussain, Q., Pan, G., Li, L., Zheng, J., Zhang, X. (2016). Change in nutrient dynamics in a paddy soil with biochar incorporation in the Yangtze River Delta, China. *Geoderma*, 173(3-4), 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.06.019>
44. Qian, L., Chen, S., Joseph G., Pan, L., Li. (2014). Biochar compound fertilizer as an option to reach high productivity but low carbon intensity in rice agriculture of China, *Carbon Manag.* vol. 5, pp. 145–154.

Διαδικτυακός ιστότοπος

1. <https://www.tribonet.org/wiki/scanning-electron-microscope>
2. <https://www.kadianakis.gr/index.php?route=common/home>
3. <https://biochar-international.org/resources/>