

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ
ΑΠΟ ΔΗΜΟΤΙΚΑ ΚΑΙ ΖΩΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΓΙΑ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ Ή ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΣΠΥΡΙΔΑΚΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**κα. Βάμβουκα-Καλούμενου Δέσποινα, Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)
κ. Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής
κ. Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής**

ΧΑΝΙΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	2
2.1 Υπολειμματική Βιομάζα	2
2.2 Αξιοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας	5
2.2.1 Ενεργειακή Αξιοποίηση	6
2.2.2 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	7
2.3 Πυρόλυση Βιομάζας.....	8
2.3.1 Χαρακτηριστικά Προϊόντων Πυρόλυσης	9
2.3.2 Επίδραση Πρώτης Ύλης και Συνθηκών Λειτουργίας.....	10
2.4 Παραγωγή Εξανθρακώματος από Πυρόλυση Βιομάζας.....	11
2.4.1 Ιδιότητες.....	11
2.4.2 Εφαρμογές	14
3. Πειραματικό Μέρος	17
3.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων	17
3.2 Φυσικοχημικές Αναλύσεις Δειγμάτων.....	18
3.2.1 Προσεγγιστική Ανάλυση	18
3.2.2 Στοιχειακή Ανάλυση.....	20
3.2.3 Μέτρηση Θερμογόνου Δύναμης.....	22
3.2.4 Χημική Ανάλυση Τέφρας.....	23
3.2.5 Μέτρηση pH και Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας.....	26
3.2.6 Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους.....	28
3.3 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος μέσω Πυρόλυσης	29
3.3.1 Περιγραφή Εξοπλισμού	29
3.3.2 Πειραματική Διαδικασία.....	31
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	32
4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων.....	32
4.2 Επίδραση Θερμοκρασίας και Χρόνου Παραμονής στην Απόδοση των Βιοεξανθρακωμάτων	33
4.3 Χημική Σύσταση και Ενεργειακό Περιεχόμενο Βιοεξανθρακωμάτων.....	34
4.4 Ειδική Επιφάνεια/Πορώδες/pH/Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Βιοεξανθρακωμάτων	40
4.5 Περιεκτικότητα σε Μέταλλα των Εξανθρακωμάτων	41

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	51

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας κα. Δέσποινα Βάμβουκα-Καλούμενου για την αμέριστη συμπαράσταση, καθοδήγηση και πολύτιμη βοήθειά της που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Κανσίων, κ. Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τις πολύτιμες γνώσεις, καθοδήγηση και εύστοχες παρατηρήσεις του, ιδιαίτερα κατά το στάδιο της πυρόλυσης των δειγμάτων.

Ευχαριστίες επίσης αποδίδω στους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα και κ. Νικόλαο Πασαδάκη, καθώς και στους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Ευάγγελο Γιδάρικο και κ. Νικόλαο Νικολαΐδη, για την άδεια που μου παρείχαν για την χρήση των εργαστηρίων και συσκευών για την εκτέλεση των απαραίτητων πειραμάτων για την εργασία. Ιδιαίτερώς ευχαριστώ και το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων για τη βοήθειά που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα και Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για τη συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα της Κρήτης, μέσω πυρόλυσης, προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητά τους για ενεργειακές ή/και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα δείγματα της υπολειμματικής βιομάζας πυρολύθηκαν σε αντιδραστήρα σε τρεις τελικές θερμοκρασίες των 450°C, 550°C και 650°C, και υπολογίστηκε η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο. Στη συνέχεια, έλαβαν χώρα μετρήσεις για τον προσδιορισμό βασικών φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων, όπως μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, στοιχειακή ανάλυση, μέτρηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ) και τέλος προσδιορισμός των μεταλλικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιοποίηση των εν δυνάμει καυσίμων και μέσω των περιβαλλοντικής προστασίας.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε μείωση της απόδοσης του βιοεξανθρακώματος με ταυτόχρονη αύξηση του ποσοστού του βιοαερίου και εμπλουτισμού του σε τέφρα μειώνοντας ταυτόχρονα την περιεκτικότητα του μόνιμου άνθρακα σ' αυτό. Η θερμοκρασία της πυρόλυσης επηρέασε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων. Η αύξηση της θερμοκρασίας επέφερε αύξηση στην ειδική επιφάνεια έως και 140% καθώς και αύξηση της τιμής του pH, αποτρέποντας έκπλυση τοξικών μετάλλων από τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης των K, Ca, Mg και Fe, τα οποία θεωρούνται θρεπτικά συστατικά του εδάφους, στα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα. Επίσης, η περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στα βιοεξανθρακώματα ήταν πολύ χαμηλότερη από τα επιτρεπτά όρια των Διεθνών Οργανισμών. Τέλος, αξιοσημείωτη ήταν η αύξηση της θερμογόνου δύναμης των βιοεξανθρακωμάτων σε σύγκριση με την τροφοδοσία, στα επίπεδα των αντίστοιχων τιμών για γαιάνθρακες χαμηλής τάξης, καθιστώντας τα πιθανόν κατάλληλα για ενεργειακές εφαρμογές.

Αφιερώνεται
στην οικογένειά μου

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το κείμενο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις των εξεταστών.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο βιοεξανθράκωμα καλείται το στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε οργανικό άνθρακα που προκύπτει από τη θερμική αποσύνθεση της βιομάζας, σε συνθήκες πλήρους ή μερικής απώλειας του οξυγόνου. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως πυρόλυση της βιομάζας. Από την πυρόλυση της βιομάζας προκύπτουν τρία είδη προϊόντων: α) το βιοαέριο, β) το βιοέλαιο και γ) το βιοεξανθράκωμα.

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την τελική θερμοκρασία της πυρόλυσης και με την ποιότητα της πρώτης ύλης.

Πολλές μελέτες ανά τον κόσμο έχουν στραφεί στην παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με θετικά αποτελέσματα και ελπιδοφόρα συμπεράσματα, που καθιστούν το βιοεξανθράκωμα ως ένα πολλά υποσχόμενο προϊόν με ποικίλες ενεργειακές ή/και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Εκτεταμένες είναι οι αναφορές για την χρήση του βιοεξανθρακώματος ως τροποποιητικό εδαφών, που λόγω της χαρακτηριστικής πορώδους δομής του αυξάνει την ειδική επιφάνεια του εδάφους. Με αυτό τον τρόπο συμβάλλει στην προστασία του υδροφόρου ορίζοντα και στην αποκατάσταση του εδάφους, κατακρατώντας τους επισφαλείς ρυπαντές και μειώνοντας την εξάπλωσή τους στις γύρω περιοχές. Επίσης, η θερμογόνος δύναμη ορισμένων βιοεξανθρακωμάτων είναι συγκρίσιμη με αυτή των γαιανθράκων χαμηλής τάξης καθιστώντας τα πιθανά καύσιμα για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ισχύος.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα της Κρήτης μέσω πυρόλυσης προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητά τους για ενεργειακές ή/και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα δείγματα της υπολειμματικής βιομάζας (λυματολάσπη CF, MBM, λυματολάσπη ΕΕΛΧ και ΑΣΑ) πυρολύθηκαν σε αντιδραστήρα σε τρεις τελικές θερμοκρασίες των 450°C, 550°C και 650°C, και υπολογίστηκε η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και βιοαέριο. Στη συνέχεια, έλαβαν χώρα μετρήσεις για τον προσδιορισμό βασικών φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων, όπως μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, στοιχειακή ανάλυση, μέτρηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ) και τέλος προσδιορισμός των μεταλλικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιοποίηση των εν δυνάμει καυσίμων και μέσων περιβαλλοντικής προστασίας.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υπολειμματική Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα (biomass) καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Στην πράξη υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας, οι ενεργειακές καλλιέργειες και οι υπολειμματικές μορφές (κάθε είδος φυτικών υπολειμμάτων, ζωικά απόβλητα και απορρίμματα). Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι απορριπτόμενα υλικά με ενεργειακό περιεχόμενο τα οποία προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Οι υπολειμματικές μορφές παράγονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και τα αστικά απορρίμματα [1].

- Αγροτικά Υπολείμματα

Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά τη συγκομιδή και τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς. Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα είναι διαθέσιμα μόνο για ένα περιορισμένο διάστημα του έτους. Για να είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων διαστάσεων. Δεν είναι δυνατή η συλλογή όλων των υπολειμμάτων, ενώ ορισμένα πρέπει να παραμείνουν στη γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών και κατ' αυτόν τον τρόπο να εξασφαλίσουν τη μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί σε 3-4 δις. τόνους ετησίως [2].

Η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση, όπως αυτή υπολογίστηκε για το έτος 2010 ήταν περίπου 297 εκ. τόνοι (Eurostat, 2010). Οι ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων από ετήσιες καλλιέργειες στην Ελλάδα υπολογίζονται σε περίπου 5 εκ. τόνους (Eurostat, 2010). Η ποσότητα η οποία συλλέγεται σε μόνιμη βάση από αγροτικές γαίες στις ΗΠΑ εκτιμήθηκε για το 2011 σε περίπου 205 εκ. τόνους επί ξηρής βάσης [1].

Η χρήση κοπριάς από εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά, ως πηγή απόβλητης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και ταυτόχρονα να ανοίξει νέες αγορές. Όμως, οι ποσότητες και τα συστατικά της απόβλητης βιομάζας διαφέρουν ανάλογα με το είδος των ζώων, τη γεωγραφική περιοχή, την ποσότητα τροφής η οποία καταναλώνεται από τα ζώα σε ημερήσια βάση και τον τύπο φυτών στην περιοχή όπου τα ζώα μεγαλώνουν [3].

Οι εκτιμήσεις για τη διαθεσιμότητα ενέργειας από την κοπριά των ζώων παγκοσμίως, βασιζόμενες στην αύξηση του ζωικού πληθυσμού και τη δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων κατά τα έτη 1990-2050, κυμαίνονται μεταξύ 9 έως 25 EJ ετησίως [4]. Στην Ελλάδα, μεγάλες ποσότητες συγκεντρωμένης κοπριάς παράγονται στα εκτροφεία αγελάδων, χοίρων, και πουλερικών [1]. Επίσης, στην Ελλάδα εκτιμάται ότι για το έτος 2011 η συνολική παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων από βοοειδή, χοίρους και κοτόπουλα ήταν περίπου 17 εκ. τόνοι/έτος και το ενεργειακό δυναμικό τους ανερχόταν σε 315 MWh ή 1.1 TJ [5].

Σύμφωνα με την Οδηγία 1774/2002 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, επιβάλλεται μία νέα πρακτική στην επεξεργασία των ζωικών αποβλήτων, με την οποία απαγορεύεται η χρήση τους στην διατροφική αλυσίδα των ζώων, εφόσον τα ζώα αυτά προορίζονται για κατανάλωση από ανθρώπους. Ως αποτέλεσμα, τεράστιες ποσότητες αποβλήτων, οι οποίες προηγουμένως καταναλίσκονταν ως τροφή για ζώα, παραμένουν ανεκμετάλλευτες και το δυναμικό τους για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να ληφθεί υπόψη (1578 εκ. τόνοι) [2].

- Δασικά Υπολείμματα

Η βιομάζα δασικής προέλευσης, που μπορεί να αξιοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς συνίσταται στα καυσόξυλα, τα υπολείμματα υλοτομίας, υπό τη μορφή φλοιών, κορυφών δένδρων, κλαδιών, φύλλων και βελονών κωνοφόρων, τα οποία παραμένουν στο έδαφος του δάσους, στα υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δένδρων και σε υλικό προερχόμενο από την απομάκρυνση της υπο-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές [1].

Όσοι έχουν προσπαθήσει να εκτιμήσουν την ακριβή ποσότητα των δασικών υπολειμμάτων, τα οποία μπορούν ρεαλιστικά να συλλεχθούν και να χρησιμοποιηθούν σαν υπολειμματική βιομάζα σε μία χώρα, έχουν αντιμετωπίσει σημαντικές δυσκολίες [1].

Τα εκμεταλλεύσιμα δάση καλύπτουν περίπου 122 εκ. εκτάρια, 29% της έκτασης των κρατών μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι δασικές εκτάσεις καλύπτουν το 67% και 51% στην Φιλανδία και Σλοβενία, αντίστοιχα, και από την άλλη πλευρά το 8% και 18% στην Ιρλανδία και την Ουγγαρία, αντίστοιχα. Επιπρόσθετη δασική γη καλύπτει 24.1 εκ. εκτάρια στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης [2]. Μία εκτίμηση των δυνητικών πηγών δασικών καυσίμων στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι τα 1277 εκ. m³ ετησίως, ποσό που αναμένεται να παραμείνει στα ίδια επίπεδα έως το έτος 2030, με το 53% αυτού να προέρχεται από κορμούς δέντρων και άλλες πηγές δασικής βιομάζας και το 47% να προέρχονται από υπολείμματα υλοτόμησης. Το δυναμικό των υπολειμμάτων που συλλέγονται κατ' έτος ανέρχεται σε 150 εκ. m³, αποτελώντας το 25% του εκτιμώμενου ετήσιου δυναμικού των δασικών υπολειμμάτων [6]. Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας για την Ελλάδα εκτιμάται σε 2.7 εκ. τόνους ετησίως (www.ypeka.gr). Οι

δασικές εκτάσεις στις ΗΠΑ και ειδικότερα αυτές, οι οποίες προορίζονται για παραγωγή ξυλείας, έχουν την δυνατότητα για ετήσια παραγωγή 370 εκ. τόνων βιομάζας σε ξηρή βάση, με τα υπολείμματα υλοτομίας, κλαδεμάτων κ.α., να ανέρχονται σε 120 εκ. τόνους ξηρής ύλης ετησίως [7].

Το παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων εκτιμάται ότι για το 2050 θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16 EJ ετησίως [4,8]. Στην Ευρώπη, για το ίδιο χρονικό διάστημα, το δυναμικό δασικών υπολειμμάτων υπολογίζεται στα 440-880 PJ ετησίως για τα 15 παλιά κράτη μέλη της Ε.Ε. και 150-290 PJ για τα νέα κράτη μέλη [9]. Τέσσερις χώρες ξεχωρίζουν, έχοντας σημαντικά μεγαλύτερο δυναμικό από τις άλλες: η Σουηδία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Φινλανδία. Για την Ελλάδα, το ενεργειακό περιεχόμενο των δασικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 18 PJ.

- Βιομηχανικά Απόβλητα

Η παγκόσμια παραγωγή αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 3.5 δισ. τόνους ετησίως [10]. Εκτιμήσεις του FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) δείχνουν ότι η παραγωγή καυσόξυλων και κυλινδρικών καυσόξυλων στην Ελλάδα για το 2009 ανήλθε στα $1.742.916 \text{ m}^3$ [2]. Η παγκόσμια χρήση του καυσόξυλου και του κυλινδρικού ξύλου είναι $3271 \times 10^6 \text{ m}^3$ ετησίως (FAO, 2001, FAO, 2002). Το 55% της ποσότητας αυτής χρησιμοποιείται άμεσα σαν καύσιμο, κύρια σε αναπτυσσόμενες χώρες. Το υπόλοιπο 45% χρησιμοποιείται ως βιομηχανική πρώτη ύλη, όπου το 40% της παραπάνω ποσότητας περιλαμβάνει κύρια ή δευτερεύοντα υπολείμματα διεργασιών, κατάλληλα μόνο για παραγωγή ενέργειας [2].

Η χρήση της βιομάζας διαφέρει σημαντικά στις διάφορες περιοχές του κόσμου. Επί του παρόντος, η μεγαλύτερη πηγή βιομάζας στο εμπόριο είναι τα υπολείμματα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου, υπό τη μορφή φλοιών και ροκανιδιών πριονιστηρίων. Γύρω στα 40 EJ διαθέσιμης βιομάζας χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας ετησίως [2].

Οι κύριοι τύποι απορριμμάτων από τη βιομηχανία παραγωγής αγροτικών τροφών στη Ελλάδα προέρχονται από τη βιομηχανία συσκευασίας φρούτων, τις μονάδες επεξεργασίας ρυζιού, τις μονάδες επεξεργασίας ελαιόλαδου και ελαιοπυρήνα και τα εκκοκκιστήρια βάμβακος. Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων κατεργασίας ξύλου ανέρχεται σε 290.000 τόνους ξηρής ύλης [1].

Στις ΗΠΑ, ετησίως, παράγονται 52 εκ. τόνοι ξηρής ύλης καυσόξυλων, τα οποία υλοτομούνται από δάση, 145 εκ. τόνοι ξηρής ύλης υπολειμμάτων από μονάδες επεξεργασίας ξύλου, χάρτου και χαρτοπολτού και 47 εκ. τόνοι ξηρής ύλης από αστικά υπολείμματα ξύλου, συμπεριλαμβανομένων των υλικών από κατασκευές και κατεδαφίσεις [1].

Το παγκόσμιο ετήσιο ενεργειακό δυναμικό των υπολειμμάτων της βιομηχανίας ξύλου ανέρχεται στα 40 EJ. Στην Ελλάδα, το σύνολο της ενέργειας που παράγεται από αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα εκτιμάται στα 2.431.000 MWh ή 8.7 PJ σε ετήσια βάση [1].

- Δημοτικά Απόβλητα

Υπάρχουν βασικά δύο τύποι δημοτικών απορριμμάτων, τα οποία προσφέρουν την ευκαιρία για συνδυασμένη απόθεση αποβλήτων και ανάκτηση ενέργειας: τα στερεά αστικά απόβλητα (απορρίμματα, σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, ιλύς) [1]. Αποτελούν ένα τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές. Όμως, στερεά απόβλητα μπορούν να προέλθουν και από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. Οι ρύποι που σχετίζονται με τις πηγές αυτές, περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος αιωρούμενων και διαλυμένων συστατικών και υλικών, τα οποία απαιτούν την παροχή οξυγόνου για την απομάκρυνσή τους από τα λύματα μέσω αερόβιων μικροοργανισμών, πολλά από τα οποία είναι τοξικά [2]. Οι ιλύες, οι οποίες είναι ένας συνδυασμός στερεών και υγρών αποβλήτων, μπορεί να είναι λυματολάσπη από διεργασίες παραγωγής χάλυβα, οπότε περιλαμβάνουν μέταλλα ή ιλύες από μονάδες βιολογικού καθαρισμού λυμάτων. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς.

Η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας στην Ευρώπη είναι 13%, ενώ του βιοαερίου 4% [1]. Τα στερεά αστικά απορρίμματα, τα οποία καταλήγουν σε χωματερές ή σε χώρους επιφανειακής επεξεργασίας των στερεών απορριμμάτων, μπορούν να παράγουν ενέργεια για θερμότητα, παραγωγή ατμού, και ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Η συλλογή των στερεών αστικών απορριμμάτων αποτελεί δραστηριότητα των αστικών κοινοτήτων σε όλα τα ανεπτυγμένα κράτη, οπότε δεν υπάρχει αμφιβολία όσον αφορά τη φυσική τους διαθεσιμότητα. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αστικών αποβλήτων για το έτος 2010 ήταν 137 PJ, τιμή που αναμένεται να αυξηθεί έως το 2020, φτάνοντας ή/και ξεπερνώντας τα 241 PJ (www.wtert.eu). Στην Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παράγεται σε ετήσια βάση από μονάδες βιοαερίου υπολογίζεται περίπου στα 199.100 MWh ή 717 TJ [11].

2.2 Αξιοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας

Η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας ήταν ανέκαθεν εκτεταμένη στις υποανάπτυκτες χώρες (Αιθιοπία, Μοζαμβίκη, Νεπάλ κλπ.), καλύπτοντας έως και το

90% των ενεργειακών αναγκών τους. Ωστόσο, η ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας στις χώρες του τρίτου κόσμου γίνεται με πολύ χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με τις ανεπτυγμένες χώρες. Σε αυτές τις χώρες, η χρήση της βιομάζας πραγματοποιείται σε προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές και καλύπτει πολύ μικρότερα ποσοστά της εγχώριας ενεργειακής κατανάλωσης (Σουηδία 16%, Φινλανδία 18%).

Σημαντικές δραστηριότητες έχουν πραγματοποιηθεί στον τομέα της ενεργειακής παραγωγής από βιομάζα, τόσο διεθνώς όσο και στην Ελλάδα. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί σήμερα καλύπτει θέματα που σχετίζονται με τη χρησιμοποίηση καυσίμων βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού και για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Οι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, προκειμένου να την μετατρέψουν σε προϊόντα ενεργειακά αναβαθμισμένα και κατάλληλα για χρήση σε ενεργειακούς σκοπούς, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: α) βιοχημικές και β) θερμοχημικές διεργασίες [12].

Τα προϊόντα της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι [12]:

- Οικιακή χρήση (θέρμανση)
- Παραγωγή θερμότητας για βιομηχανική χρήση
- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή συμπαραγωγή με θερμότητα
- Παραγωγή υγρού καυσίμου για την κίνηση των οχημάτων
- Παραγωγή βιοαερίου

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας που εφαρμόζονται διεθνώς είναι η καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η παραγωγή βιοαερίου.

2.2.1 Ενεργειακή Αξιοποίηση

Η τεχνολογία για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας τόσο στον Ευρωπαϊκό όσο και στον Ελλαδικό χώρο έχει προχωρήσει στον τομέα της καύσης, ενώ βρίσκεται ακόμη σε ερευνητικό επίπεδο στην αεριοποίηση και στην πυρόλυση. Συγκεκριμένα, οι εφαρμογές που υπάρχουν σήμερα στον ελληνικό χώρο για την μετατροπή της βιομάζας έχουν ως εξής [12]:

- **Θέρμανση με καύση βιομάζας σε λέβητες ζεστού νερού**

Οι λέβητες καύσης στερεών καυσίμων, συμβατικών και βιομάζας, χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας (Μακεδονία, Πελοπόννησο, Κρήτη, νησιά Αιγαίου κλπ.) για τη θέρμανση των κτιρίων ή ακόμη και θερμοκηπίων. Πυρηνόξυλο και ξυλεία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε αυτού του είδους τις εφαρμογές. Τα προβλήματα που αντιμετωπίζονται είναι η χαμηλή ενεργειακή απόδοση και οι αυξημένες εκπομπές ρύπων.

➤ **Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες**

Αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η καύση ελαιοπυρηνόξυλου σε πυρηνελαιουργεία ή υπολειμμάτων εκκοκκισμού σε εκκοκκιστήρια για την παραγωγή θερμότητας, που χρησιμοποιείται για την ξήρανση του ελαιοπυρήνα και του βαμβακιού, αντίστοιχα.

➤ **Μικτή καύση βιομάζας με λιγνίτη**

Η μικτή καύση ελαιοπυρηνόξυλου και λιγνίτη έχει δοκιμασθεί στις Μονάδες I και II του Θερμικού Σταθμού της Μεγαλόπολης, ισχύος 125 MW_e η καθεμία, ενώ έχει εφαρμοσθεί η καύση απορριπτόμενης ξυλείας σε συνδυασμό με λιγνίτη σε λέβητα με κινούμενη εσχάρα.

➤ **Τηλεθέρμανση**

Η καύση βιομάζας για την παραγωγή ζεστού νερού που χρησιμοποιείται σε δίκτυα Τ/Θ είναι πολύ διαδεδομένη πρακτική στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης, π.χ. Σουηδία και Φινλανδία. Στην Ελλάδα, έχει εφαρμοσθεί στην περίπτωση του δικτύου Τ/Θ Μεγαλόπολης, όπου τρεις λέβητες ζεστού νερού που χρησιμοποιούν βιομάζα, συνολικής ισχύος 21 MW_{th}, τίθενται σε λειτουργία σε ώρες αιχμής.

2.2.2 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Η βιομάζα, λόγω της φύσης της αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με τη παραγωγή θερμότητας και ισχύος από τα ορυκτά καύσιμα και το πετρέλαιο, των οποίων τα αποθέματα ολοένα και εξαντλούνται. Επιπλέον, η επιλογή του γαιάνθρακα για παραγωγή θερμότητας και ισχύος είναι λιγότερο ελκυστική γιατί παρόλο τα μεγάλα αποθέματα οι τεράστιες εκπομπές αέριων ρύπων και συγκεκριμένα του CO₂ συμβάλλουν αρνητικά στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

Εκτεταμένες είναι και οι μελέτες περί αξιοποίησης των βιοεξανθρακωμάτων για την παραγωγή απορροφητικών μέσων, με παρόμοιες ιδιότητες με του ενεργού άνθρακα, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα και τα επίπεδα που κυμαίνεται η ειδική επιφάνειά τους [13-15].

Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιοποίηση των τεφρών που παράγονται σε συστήματα καύσης ως βελτιωτικά εδαφών, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε

ανόργανα στοιχεία. Εφόσον η τέφρα υποστεί μία προ-επεξεργασία, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος της μονάδας καύσης και την ποιότητα της βιομάζας που υπόκειται σε καύση, είναι κατάλληλη για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, η τέφρα από βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επιπρόσθετο συστατικό στην παραγωγή αγροτικής κομπόστας, με όφελος τις χαμηλές εκπομπές σκόνης από μία τέτοια διεργασία [16]. Η τέφρα από βιομάζα συμπεριφέρεται παρόμοια με τα βιομηχανικά λιπάσματα του εμπορίου, και η ποσότητά της για χρήση εξαρτάται από το είδος της καλλιέργειας, το έδαφος και τα επιπρόσθετα λιπάσματα. Ειδικά σε φυτά τα οποία είναι ευαίσθητα σε χλώριο, η χρήση της τέφρας από βιομάζα μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της περιεκτικότητας του χλωρίου, που δεσμεύεται από τα φυτά μέσω των λιπασμάτων. Επίσης, η τέφρα από ξυλώδη βιομάζα, όπως τα δασικά υπολείμματα, κρατά σταθερά τα επίπεδα φωσφόρου στο έδαφος και χρησιμοποιείται ως φιλικότερη λύση των λιπασμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, στις περιπτώσεις όπου απαιτείται η αύξηση του pH του εδάφους [17-19]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της δημιουργίας κόκκων τέφρας με ανάμιξή της με νερό που βοηθά σημαντικά στην μείωση των επιπέδων σκόνης, που εκλύονται κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και διανομής, καθώς επίσης βοηθά στην μείωση της δυνατότητας εκχύλισης των θρεπτικών συστατικών από την τέφρα [17,18]. Τέλος, εκτεταμένη είναι η χρήση της τέφρας του πυθμένα ως οικοδομικό υλικό στην βιομηχανία τσιμέντου και στην οδοποιία, ενώ η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σαν ένα συστατικό του τσιμέντου ή σκυροδέματος έχει θετικές προοπτικές [20]. Με κατάλληλες διατάξεις για τη συλλογή των καπναερίων υποβοηθά στη μείωση των επιπέδων σκόνης στις γύρω περιοχές και λειτουργεί ως υποκατάστατο της τσιμεντοβιομηχανίας που ακολουθεί διεργασίες για τον εμπλουτισμό του τσιμέντου σε μεταλλικά συστατικά και ιχνοστοιχεία, τα οποία διαφορετικά θα είχαν αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλον.

Τέλος, τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια χρήσης μορφών υπολειμματικής βιομάζας, όπως απόβλητα λυματολάσπης, στη δημιουργία γεωυλικών που χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά, όπως τα τούβλα και το τσιμέντο, έχοντας ως αποτέλεσμα το πλεονέκτημα να καθίστανται οι κατασκευές ελαφρότερες [10,21,22].

2.3 Πυρόλυση Βιομάζας

Με τον όρο πυρόλυση μπορεί να περιγραφεί η διαδικασία της θερμικής διάσπασης της βιομάζας στους 400-800°C απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι μια περίπλοκη διεργασία. Τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε τρεις ομάδες: α) αέρια προϊόντα, β) υγρά προϊόντα (υδατικά ή κλάσματα πίσσας) και γ) τα στερεά προϊόντα (εξανθρακώματα) [1]. Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας και από τις συνθήκες πυρόλυσης, δηλαδή από τη θερμοκρασία, την πίεση, το ρυθμό θέρμανσης και τον χρόνο αντίδρασης [12].

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τέσσερα είδη πυρόλυσης: α) αργή πυρόλυση ή

ανθρακοποίηση (slow pyrolysis), β) ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis) και γ) γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis). Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 2.1, η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση, που χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής, ευνοούν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, ενώ η γρήγορη πυρόλυση δίνει περίπου 75% πίσσα [23]. Η αργή πυρόλυση, που χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής, είναι αυτή που χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα.

Πίνακας 2.1: Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων [23 IEA, 2007].

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (Πίσσα)	Στερεό (Βιοεξανθράκωμα)	Αέριο (Syngas)
Γρήγορη πυρόλυση	~500°C	μικρός (~1s)	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500°C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	~400°C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%

Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης που χρησιμοποιούν βιομάζα σε πιλοτική κλίμακα είναι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες, ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, πυρόλυσης σε κενό, περιστρεφόμενου κώνου κ.α. [24].

2.3.1 Χαρακτηριστικά Προϊόντων Πυρόλυσης

Τα προϊόντα της πυρόλυσης της βιομάζας διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

a) τα αέρια προϊόντα (βιοαέριο), b) τα υγρά προϊόντα και c) το στερεό υπόλειμμα ή βιοεξανθράκωμα.

a) Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από τα ελαφριά πτητικά συστατικά, των οποίων το μοριακό βάρος είναι μικρό και δεν συμπυκνώνονται στο διάλυμα της ισοπροπανόλης, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδρατμούς [1]. Ο σχεδιασμός των συστημάτων πυρόλυσης προβλέπει την χρήση των αερίων της πυρόλυσης για παραγωγή ενέργειας, ενώ εκτεταμένες είναι οι έρευνες για παραγωγή αερίου σύνθεσης από τα αέρια της πυρόλυσης, αλλά για οικονομικούς λόγους δεν καθίσταται εφικτή καθώς θα απαιτούσε εκτεταμένη αναμόρφωση και μετάπτωση [25-27].

b) Τα υγρά προϊόντα αποτελούνται από το βαρύ κλάσμα των πτητικών συστατικών, των οποίων το σημείο ζέσεως είναι σε τέτοια επίπεδα που τους επιτρέπει να συμπυκνωθούν στο διάλυμα ισοπροπανόλης. Πρόκειται για ένα

σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών ενώσεων, όπως εγγενείς ρητίνες, ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες, φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπύκνωσής τους και άλλα παράγωγα. Τα υγρά της πυρόλυσης που χαρακτηρίζεται ως βιοέλαιο μπορεί να περιέχει λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης. Η περιεκτικότητα των ελαίων της πυρόλυσης σε ανόργανη ύλη σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητά τους σε εξανθράκωμα. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων αυξάνει όσο το ποσοστό συμμετοχής του οξυγόνου και νερού σε αυτό μειώνεται.

- c) Το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από δύο μέρη το οργανικό και το ανόργανο. Τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα έπειτα από καύση του βιοεξανθρακώματος, ενώ το οργανικό μέρος περιλαμβάνει το ανθρακούχο υπόλειμμα που είναι πλουσιότερο σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα και ανάλογα με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μόνιμος άνθρακας (μπορεί να περιλαμβάνει και λίγα πτητικά σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C). Τα σωματίδια του πυρολυτικού βιοεξανθρακώματος δεν έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα. Το μέγεθος των σωματιδίων του εξανθρακώματος ή βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από την κοκκομετρία της τροφοδοσίας, την φθορά τους από το σύστημα του αντιδραστήρα και από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή ενέργειας σε κατάλληλους λέβητες ή κλιβάνους, καθώς και για την παρασκευή ενεργού άνθρακα, όταν διαθέτει το κατάλληλο μέγεθος πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια [1].

2.3.2 Επίδραση Πρώτης Ύλης και Συνθηκών Λειτουργίας

Οι σημαντικότεροι παράγοντες της πρώτης ύλης και των συνθηκών λειτουργίας που επικρατούν στον αντιδραστήρα και επηρεάζουν την σύνθεση και την απόδοση του παραγόμενου από την πυρόλυση προϊόντος είναι οι ακόλουθοι [1]:

- Η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε υγρασία απαιτεί ποσότητα ενέργειας υψηλής θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα της πυρόλυσης, προκειμένου να εξατμιστεί όλη η υγρασία που εμπεριέχεται στη βιομάζα πριν την εισαγωγή του στον αντιδραστήρα. Η υγρασία επηρεάζει την τροφοδοσία του δείγματος, με συνέπεια την απώλεια και προσκόλλησή του στις διατάξεις εισόδου του αντιδραστήρα και την παρεμπόδιση σταθερής ροής τροφοδοσίας. Επίσης, η υγρασία, λόγω του περιεχόμενου οξυγόνου που έχει στη μοριακή σύνθεσή της, επιδρά αρνητικά στη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας ή του προκύπτοντος βιοεξανθρακώματος, εφόσον δεν φυλάσσεται σε σιλό ή εγκαταστάσεις που δεν επιτρέπουν την είσοδο της υγρασίας.
- Το ποσοστό της ανόργανης ύλης, ή τέφρας, δρα αρνητικά στη θερμογόνο δύναμη του βιοεξανθρακώματος και κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης επηρεάζει τις αντιδράσεις σχηματισμού του βιοεξανθρακώματος, διότι περιέχει ανόργανες ενώσεις, όπως το K και το Ca, που συντελούν στην αποσύνθεσή της βιομάζας.

Τα εξανθρακώματα, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων, μεταβαίνουν στα παραγόμενα έλαια της πυρόλυσης ως λεπτά αιωρούμενα σωματίδια.

- Η κοκκομετρία της βιομάζας παίζει καθοριστικό ρόλο στην ικανότητά του να θερμαίνεται ταχέως σε ένα περιβάλλον σταθερής ροής θερμότητας, καθώς το μέγεθος και το σχήμα τους επηρεάζει το ρυθμό μεταφοράς μάζας και κατανομής της θερμότητας στην τροφοδοσία εντός του αντιδραστήρα της πυρόλυσης.
- Ο ρόλος του φέροντος αερίου είναι η μεταφορά των πτητικών συστατικών προς την έξοδο του αντιδραστήρα και η ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας μέσα σε αυτό. Πρέπει να είναι τέτοια η σύστασή του, ώστε να είναι αδρανές και να μην αντιδρά με ενώσεις της βιομάζας.
- Η θερμοκρασία πυρόλυσης που συνεισφέρει στις αποδόσεις του παραγόμενου βιοαερίου, του βιοελαίου και βιοεξανθρακώματος, όπου με αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης το δείγμα αποπτητικοποιείται, με αποτέλεσμα η ποσότητα του εξανθρακώματος να εμπλουτίζεται περισσότερο σε άνθρακα και τέφρα.

2.4 Παραγωγή Εξανθρακώματος από Πυρόλυση Βιομάζας

Το εξανθράκωμα ή βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα, στερεό και πορώδες υλικό παραγόμενο μετά από θέρμανση της βιομάζας σε μέτρια θερμοκρασία κάτω από περιορισμένη ποσότητα ή πλήρως απουσίας οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Η θερμοχημική διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του περιλαμβάνει την αργή ή γρήγορη πυρόλυση, συμβατική ή αστραπιαία απανθράκωση και την αεριοποίηση. Η αργή πυρόλυση, η οποία περιλαμβάνει τη θερμική επεξεργασία μέσω της αργής θέρμανσης σε χαμηλές με μέτριες θερμοκρασίες (450 με 650°C) σε ατμόσφαιρα χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου ή πλήρους απουσίας του, έχει το πλεονέκτημα της συγκράτησης σχεδόν της μισής ποσότητας πρώτης ύλης του άνθρακα, σε σταθερό βιοεξανθράκωμα [28].

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από δύο παράγοντες, την σύνθεση της πρώτης ύλης, καθώς και της διεργασίας που ακολουθείται.

2.4.1 Ιδιότητες

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος παίζουν καθοριστικό ρόλο για την επικείμενη χρήση του. Ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων από την πυρόλυση βιοεξανθρακωμάτων, κάποια βιοεξανθρακώματα είναι καταλληλότερα για αγροτικές χρήσεις ως λιπάσματα ή τροποποιητικά εδαφών, ενώ κάποια άλλα είναι πιο κατάλληλα για κατακράτηση των ρυπαντών του εδάφους μέσω της προσροφητικής τους ικανότητας.

Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την διεργασία της πυρόλυσης (απόδοση βιοεξανθρακώματος), καθώς και οι φυσικές, χημικές, και βιολογικές του ιδιότητες, εξαρτώνται από το είδος της αρχικής βιομάζας που υπόκειται σε πυρόλυση και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης [29]. Τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν από πυρόλυση βιομάζας, έδειξαν ότι η απόδοση τους μειώθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης [30-33]. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας τα βιοεξανθρακώματα εμπλουτίστηκαν σε βαρέα μέταλλα, όπως Pb, Zn, Ni, Cd, As, Cu και Cr [30].

Ο Πίνακας 2.2 συνοψίζει την περιεκτικότητα επιλεγμένων ειδών βιομάζας και γαιανθράκων σε «μόνιμο άνθρακα» και πτητική ύλη, καθώς και αναλύσεις τέφρας, όπως υπολογίστηκαν κατά τα πρότυπα ASTM D3172. Τα πυρολυτικά εξανθρακώματα, τα οποία αναφέρονται, έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε «μόνιμο άνθρακα» από ότι τα δείγματα γαιανθράκων. Αντίθετα, τα οικιακά απορρίμματα και τα χαρτιά, που περιέχονται σ' αυτά, τα οποία είναι πλούσια σε κυτταρίνη, περιέχουν μικρότερα ποσοστά «μόνιμου άνθρακα».

Πίνακας 2.2: Προσεγγιστική ανάλυση επιλεγμένων ειδών βιομάζας και καυσίμων (% επί ξηρού) [25, 34, 35 από Βάμβουκα].

Υλικό	Μόνιμος άνθρακας	Πτητική ύλη	Τέφρα
MSW & κύρια συστατικά			
Μέσο εθνικό MSW	9.1	65.9	25.0
Εφημερίδες	12.2	86.3	1.5
Χαρτόκουτες	12.9	81.7	5.4
Χαρτί περιοδικών	7.3	69.2	23.4
Καφέ χαρτί	9.8	89.1	1.1
Γαιάνθρακες			
Pittsburg seam	55.8	33.9	10.3
Wyoming Elkol	51.4	44.4	4.2
Λιγνίτης	46.6	43.0	10.4

MSW: Municipal Solid Waste (Αστικά Στερεά Απορρίμματα).

Η κοκκομετρία της βιομάζας επιδρά στην απόδοση του προϊόντος πυρόλυσης και σύνθεσής του: μικρότερο μέγεθος σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση βιοαερίου με μικρότερη παραγωγή βιοελαίου και εξανθρακώματος. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε H_2 και CO , όπως και αύξηση της τέφρας και στοιχειακού οργανικού άνθρακα που περιέχονται στο εξανθράκωμα [36].

Όσον αφορά το pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης. Η αύξηση της τιμής του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας

πυρόλυσης σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων [37,38].

Επίσης, η θερμοκρασία της πυρόλυσης επιδρά και στα δομικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, και πιο συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων αυξάνεται όσο η θερμοκρασία της πυρόλυσης αυξάνει, όπως έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές [39,40]. Η πορώδης δομή παίζει σημαντικό ρόλο στη χρήση του για την προσρόφηση των ρυπαντών του εδάφους, αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και την κατακράτηση του εδαφικού νερού.

Το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος παίζει καθοριστικό ρόλο στην αξιοποίηση του στις διάφορες διεργασίες, με την τιμή της θερμογόνου δύναμής του να εξαρτάται άμεσα από την ποιότητα της αρχικής βιομάζας και τις συνθήκες της πυρόλυσης που επικρατούν στον αντιδραστήρα, όπως η θερμοκρασία πυρόλυσης και η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα. Η τιμή της θερμογόνου δύναμης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα και στοιχειακό υδρογόνο, ενώ αρνητικά επιδρούν, η συγκέντρωση σε στοιχειακό οξυγόνο, η περιεχόμενη υγρασία και τέλος η περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη ή τέφρα, που δεν συνεισφέρει στην ενεργειακή απόδοση του δείγματος. Επίσης, η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) του βιοεξανθρακώματος είναι σαφώς μεγαλύτερη από εκείνη της βιομάζας, λόγω του γεγονότος της αποπτητικοποίησης του προκύπτοντος βιοεξανθρακώματος και εμπλουτισμού του σε οργανική ύλη, η περιεκτικότητα της οποίας διαφέρει για κάθε δείγμα ανάλογα με την θερμοκρασία της πυρόλυσης και την ποιότητα της βιομάζας.

Η οργανική ύλη στα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν από πυρόλυση δείγματος λυματολάσπης έδειξε να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία πυρόλυσης από 500°C έως 700°C. Με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης αυξήθηκαν το pH, η περιεκτικότητα της τέφρας και η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών στο βιοεξανθράκωμα. Επίσης, αυξήθηκε και η αρωματικότητα του βιοεξανθρακώματος. Από την άλλη μεριά, η απόδοση της πυρόλυσης, η επί τοις εκατό ποσοστιαία περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε στοιχειακό H, N και O, η πολικότητα του βιοεξανθρακώματος και το μέγεθος των κρυστάλλων μειώθηκαν [33].

Επιπροσθέτως, η μετατροπή δείγματος λυματολάσπης μέσω της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και της φυτο-τοξικότητάς τους. Μετά τη διεργασία της πυρόλυσης παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων στο βιοεξανθράκωμα, όπως Pb, Cd, Zn, Cu, Ni και Cr [41].

Πειράματα πυρόλυσης σε δείγματα λυματολάσπης για ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται μεταξύ 300°C και 700°C, έδειξαν ότι το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα στους 300°C ήταν όξινο, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ήταν βασικό [31,32].

Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των ΑΣΑ, μελέτες έδειξαν ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης επέφερε μείωση στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος με την περιεκτικότητα της τέφρας να παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη, μετατρέποντας έτσι το βιοεξανθράκωμα σε αλκαλικό. Η δομή έγινε πορώδης και οι συγκεντρώσεις των επιφανειακά ενεργών στοιχείων παρέμειναν σε χαμηλό επίπεδο. Παρά την συγκριτικά υψηλή περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε βαρέα μέταλλα, η έκπλυση της τοξικότητάς του δεν ξεπέρασε το 20% των κινέζικων προτύπων. Επιπλέον, η δυνατότητα απομάκρυνσης Cd από το βιοεξανθράκωμα αυξήθηκε για μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, ειδικά στο εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 800-900°C. Τέλος, για την μέγιστη ανάκτηση ενέργειας και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν 900°C [32].

2.4.2 Εφαρμογές

Η χρησιμοποίηση υλικών τα οποία περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα, όπως η βιομάζα, αποτελεί μια διαδεδομένη τεχνική με σκοπό την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών που ευρίσκονται στο έδαφος και στο νερό. Για παράδειγμα, η χρήση του ενεργού άνθρακα ως μέσο προσρόφησης των επισφαλών ρυπαντών από το έδαφος ή το νερό οφείλεται στο γεγονός της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει με αποτέλεσμα την προσρόφηση μεγάλης κλίμακας ρυπαντών [14,15]. Πολλά βιοεξανθρακώματα που παράγονται, όπως και ο ενεργός άνθρακας, μέσω της θερμοχημικής διεργασίας της πυρόλυσης της βιομάζας φέρουν ειδικές επιφάνειες συγκρίσιμες με αυτή του ενεργού άνθρακα που κυμαίνεται στο εύρος 900 έως 1100 m²/g (www.newworldencyclopedia.org), με το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας να εξαρτάται τόσο από την ποιότητα της βιομάζας που πυρολύεται όσο και από την τελική θερμοκρασία της πυρόλυσης. Ωστόσο, αυτό που κάνει το βιοεξανθράκωμα να διαφέρει από τον ενεργό άνθρακα είναι οι χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και η απουσία της περαιτέρω διαδικασίας της ενεργοποίησης του άνθρακα [42,43].

Υπάρχουν ποικίλες μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία που καταδεικνύουν την ικανότητα της χρήσης του βιοεξανθρακώματος να απομακρύνει τους οργανικούς ρυπαντές, με το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας να επικεντρώνεται σε οργανικούς ρύπους όπως, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) [44,45], τα αντιβιοτικά [46,47], τα απόνερα από βαφεία [48,49] και τα φυτοφάρμακα [50,51]. Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων για την περίπτωση της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά εδαφών σε καλλιέργειες, παρόλο που βοηθά στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου του περιβάλλοντος και προστατεύει την ανθρώπινη υγεία, χρήζει ιδιαίτερης προσοχής διότι υπάρχει η δυνατότητα δέσμευσης των φυτοφαρμάκων από τα βιοεξανθρακώματα σε τέτοιο βαθμό που να τα καθιστά αναποτελεσματικά, με άμεση συνέπεια την ολοένα αυξανόμενη απαίτηση για χρήση χημικών στις καλλιέργειες [52,53].

Όσον αφορά τους ανόργανους ρύπους και ειδικά τα βαρέα μέταλλα, μπορεί να είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, καθώς έχουν την ικανότητα να αφομοιώνονται και να αποθηκεύονται στον ανθρώπινο οργανισμό, με συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσής τους στους οργανισμούς που εκτίθενται σε χαμηλές περιεκτικότητες αυτών για μεγάλα χρονικά διαστήματα [54]. Η συσσώρευσή τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα δεν βιοδιασπώνται, σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους [55].

Η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων από πυρόλυση ιλύος (λυματολάσπης) ως τροποποιητικά εδαφών, για καλλιέργεια φυτών, έδειξε ότι η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα φυτά μπορεί να ανασταλεί είτε μέσω κατάλληλης θερμοκρασίας πυρόλυσης ή/και την πρόληψη έκπλυσης των βαρέων μετάλλων από βιοεξανθρακώματα λυματολάσπης [39].

Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα από δείγματα λυματολάσπης σε άλλες μελέτες, έδειξαν ότι περιέχουν χαμηλά ποσοστά σε βαρέα μέταλλα (Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg και Pb), με αποτέλεσμα να προτείνεται η χρήση τους για εφαρμογές εδάφους αντικαθιστώντας τα λιπάσματα του εμπορίου, σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. Ακόμη, η έκπλυση των Pb, Zn, Ni, Cd, As, Cu και Cr από τα βιοεξανθρακώματα ήταν χαμηλότερη απ' ό τι του δείγματος λυματολάσπης, παρόλο που η διεργασία της πυρόλυσης εμπλούτισε σε βαρέα μέταλλα τα βιοεξανθρακώματα. Έτσι, το βιοεξανθράκωμα αποτέλεσε ασφαλέστερη επιλογή απ' ό τι η λυματολάσπη ως τροποποιητικό εδαφών [30].

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων με υψηλή αρωματικότητα που παράγονται από δείγματα λυματολάσπης, ως τροποποιητικό εδαφών, έδειξε να συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση του ποσοστού βλάστησης και της γονιμότητας του εδάφους [56].

Οι Zhang et al. (2013) μελέτησαν την εφαρμογή των απόβλητων λυμάτων που επεξεργάστηκαν μέσω της θερμικής διεργασίας της πυρόλυσης, για τη προσρόφηση των μεταλλικών συστατικών Pb(II) και Cr(VI), και έδειξαν ότι τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα στους 400°C, για χρόνο παραμονής 2 ωρών, είχαν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ήταν εμπλουτισμένα σε οργανικές λειτουργικές ομάδες σε σχέση με την τροφοδοσία, και παρουσίασαν υψηλότερη ικανότητα ρόφησης του Pb(II) και Cr(VI) για pH 5 και 2, αντίστοιχα.

Τα κρεατάλευρα (Meat and Bones Meal or MBM) είναι ένα παραπροϊόν των βιομηχανιών επεξεργασίας των υπολειμμάτων των σφαγίων των θηλαστικών. Ιστορικά, το MBM έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των ζωοτροφών. Ωστόσο, από την περίοδο της επιδημίας της σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας των βοοειδών μεταξύ του 1980 και 1990, η προσθήκη του MBM ως ένα προϊόν πλούσιο σε πρωτεΐνες μέσα σε ζωοτροφές περιορίστηκε στην Ευρώπη (Απόφαση 94/381/Ε.Ε.). Ως εκ τούτου, η εναλλακτική διαχείριση της παραγωγής MBM στην Ευρώπη οδήγησε σε παραγωγή περίπου $3 \cdot 10^9$ τόνους ανά έτος [58].

Σήμερα, το MBM επεξεργάζεται κυρίως μέσω της αποτέφρωσης σε κλιβάνους τσιμέντου [59]. Σε μερικές Ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Ισπανία, ένα σημαντικό μέρος των αποβλήτων MBM θάβεται σε εγκεκριμένους υγειονομικούς χώρους ταφής [60]. Εκτός των άλλων περιβαλλοντικών προβλημάτων, η ταφή του MBM μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στις εκπομπές των αέριων του θερμοκηπίου που παράγονται μέσω της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στο MBM [61]. Από την άλλη μεριά, θερμικές επεξεργασίες με ενεργειακή ανάκτηση (π.χ. καύση, πυρόλυση και αεριοποίηση) έχουν προταθεί ως πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές εφαρμογές για τη διαχείριση του MBM ως μία περιβαλλοντική και οικονομικά ορθή λύση [62].

Η χρήση του MBM ως δευτερογενές καύσιμο σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, είναι η επιλογή που συχνότερα έχει αξιολογηθεί [63-65]. Κυρίως λόγω της ανησυχίας για τις εκπομπές αέριων ρύπων σχετιζόμενων με την καύση και την αποτέφρωση του MBM, εναλλακτικές επιλογές έχουν προταθεί, συμπεριλαμβανομένων της πυρόλυσης και της αεριοποίησης. Δυναμικά πλεονεκτήματα των διεργασιών αυτών, συγκρινόμενα με την αποτέφρωση, είναι τα διαθέσιμα παραπροϊόντα από τις διεργασίες αυτές, δηλαδή το βιοαέριο (syngas), το βιοέλαιο και το βιοεξανθράκωμα. Για παράδειγμα, το βιοεξανθράκωμα και το βιοαέριο μπορούν να αποθηκευτούν και να χρησιμοποιηθούν όταν απαιτηθεί, ή ίσως εναλλακτικά να εξευγενιστεί η πρώτη ύλη για χημικές επεξεργασίες [66]. Επιπλέον, αφού η πυρόλυση και η αεριοποίηση διεξάγονται για τη μείωση των εκπομπών της ατμόσφαιρας, αναμένεται οι εκπομπές από τα βιοεξανθράκωμα να είναι μικρότερες σε σχέση με την καύση [67]. Η πυρόλυση και η συν-αεριοποίηση του MBM έχουν δοκιμαστεί μέσω πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα, καταδεικνύοντας ότι οι διεργασίες αυτές είναι τεχνικά βιώσιμες και τα προϊόντα τους είναι δυναμικά χρήσιμα για ενεργειακούς σκοπούς [68].

Εν κατακλείδι, το βιοεξανθράκωμα αποτελεί από τη φύση του μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για παγίδευση, μείωση της παγκόσμιας θέρμανσης (φαινόμενο του θερμοκηπίου), ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από λύματα, εδάφη και επικίνδυνα απόβλητα [28].

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τεσσάρων ειδών δείγματα βιομάζας, λυματολάσπη της βιομηχανίας Creta Farms (Λυμ/λάσπη CF), λυματολάσπη της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων (Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ), αστικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ) και κρεατάλευρα (MBM), τα οποία πυρολύθηκαν σε τρεις ξεχωριστές θερμοκρασίες των 450°C, 550°C και 650°C, αντίστοιχα.

Η πρωτοβάθμια λυματολάσπη της βιομηχανίας Creta Farms (Λυμ/λάσπη CF) δεν υπόκειται σε κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία. Περιλαμβάνει όλα εκείνα τα στερεά, ως επί το πλείστον οργανικά, που διαχωρίζονται από το υγρό των αποβλήτων του χοιροστασίου πριν από οποιαδήποτε φυσικοχημική επεξεργασία. Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές (decanters).

Τα κρεατάλευρα (MBM) της βιομηχανίας Creta Farms παράγονται από όλα τα υποπροϊόντα των σφαγείων, καθώς και από όλα τα υπολείμματα της παραγωγικής διαδικασίας των τεμαχιστηρίων κρέατος και αλλαντοποίησης (τεμάχια κρέατος, δοκιμαστικά προϊόντα, ληγμένα αλλαντικά που επιστρέφουν στην εταιρεία για επεξεργασία, αποστεωμένα κόκκαλα κλπ). Τα υλικά αυτά οδηγούνται σε αυτόκλειστο (είδος κλιβάνου), του οποίου η λειτουργία μοιάζει πολύ με αυτή της χύτρας ταχύτητας, όπου αφυδατώνονται και θερμαίνονται για τουλάχιστον 20 λεπτά σε θερμοκρασία περίπου 133°C. Η πίεση που επικρατεί εντός του κλιβάνου είναι 3 bar. Οι προδιαγραφές αυτές της επεξεργασίας, έχουν τεθεί με βάση τον Κανονισμό της Ε.Ε. 142/2011 για την 1^η μέθοδο μεταποίησης. Μετά το πέρας της διεργασίας αυτής, διαχωρίζεται το λίπος από το κρεατάλευρο. Τελευταίο στάδιο είναι η άλεση του κρεατάλευρου, με αποτέλεσμα να πάρει μία «αλευρώδη» μορφή.

Η λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. (Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ) προήλθε από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων. Πρόκειται για αχώνευτη λυματολάσπη, η οποία προέκυψε από τα στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων μέσω πρωτογενούς και δευτερογενούς καθίζησης, αντίστοιχα, χωρίς να έχει υποστεί απολύμανση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πάχυνση για τη μείωση του όγκου της και αφυδάτωση, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των στερεών της αφυδατωμένης λάσπης να είναι περίπου 20%. Η αχώνευτη λυματολάσπη έχει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο σε σχέση με τη χωνευμένη, το οποίο είναι απαραίτητο στα πειράματά μας, γι' αυτό και προτιμήθηκε. Η ετήσια δυναμικότητα παραγωγής λυματολάσπης για το Νομό Χανίων είναι περίπου 6.500 t αφυδατωμένης λάσπης.

Τα αστικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ) προήλθαν από τους πράσινους κάδους (ανάμικτα απορρίμματα) και παραλήφθηκαν από το εργοστάσιο Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων της πόλης των Χανίων (Δ.Ε.ΔΙ.Σ.Α.). Τα απορρίμματα συλλέχθηκαν μετά το στάδιο της χειροδιαλογής και των μαγνητών, πριν τη διαδικασία της κομποστοποίησης, και ήταν συνεπώς απαλλαγμένα από γυαλί,

πλαστικό και μέταλλα. Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε περαιτέρω καθαρισμός του δείγματος με χειροδιαλογή για την απομάκρυνση μικρο-υπολειμμάτων που δεν είχαν απομακρυνθεί από τα προηγούμενα στάδια καθαρισμού. Η ετήσια δυναμικότητα παραγωγής ΑΣΑ για το Νομό Χανίων είναι περίπου 82.000 t σύμμεκτα.

Όλα τα δείγματα υπέστησαν ξήρανση σε φούρνο του εργαστηρίου σε θερμοκρασία 80-100°C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Χρησιμοποιήθηκε μαχαιρόμυλος (Pulverisette 15 της εταιρείας FRITSCH) για την άλεση των αστικών στερεών απορριμμάτων (ΑΣΑ) και κατόπιν πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση σε μία συσκευή δονούμενων κόσκινων (μοντέλο Analysette 3 PRO της εταιρείας FRITSCH), προκειμένου να αποκτήσει το δείγμα κοκκομετρία +250-500 μm. Για τις λάσπες της Creta Farms και της Ε.Ε.Λ.Χ., χρησιμοποιήθηκε σιαγωνοτός σπαστήρας (Pulverisette 1 της εταιρείας FRITSCH), σφαιρόμυλος (ballmill της εταιρείας SEPOR INC) και δονούμενα κόσκινα. Τέλος, στα κρεατάλευρα (MBM) πραγματοποιήθηκε μόνο κοσκίνηση [69].

3.2 Φυσικοχημικές Αναλύσεις Δειγμάτων

Περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τόσο των βιοεξανθρακωμάτων, όσο και της αρχικής βιομάζας, από την οποία προέρχονται τα βιοεξανθρακώματα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια των Σχολών Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και Μηχανικών Περιβάλλοντος.

3.2.1 Προσεγγιστική Ανάλυση

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, αντιπροσωπευτικό δείγμα των βιομαζών 1 g ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε για δύο ώρες σε φούρνο στους 110°C. Εν συνεχεία, παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά στο πυραντήριο σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία κάθε δείγματος υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W-B}{W} \cdot 100 \quad (3.1)$$

όπου W=το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g) και B=το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (σε g).

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, σύμφωνα με τα οποία κάθε ξηρό δείγμα (110°C) από τα παραγόμενα

εξανθρακώματα κήκε σε θερμοκρασία 550°C. Εν συνεχεία, η παραγόμενη τέφρα παρέμεινε στο πυραντήριο για περίπου 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Η τέφρα κάθε ξηρού δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{F}{B} \cdot 100 \quad (3.2)$$

όπου F=το βάρος της τέφρας (σε g) και B=το βάρος του ξηρού δείγματος (σε g).

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Τα πτητικά συστατικά που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας διαχωρίζονται σε δύο ομάδες: α) τα βαρέα συμπυκνωμένα πτητικά (πίσσες, υδατικό κλάσμα), τα οποία συμπυκνώνονται εντός δοχείου που περιέχει ως διαλύτη ισοπροπανόλη και ευρίσκεται σε παγόλουτρο, και β) τα ελαφριά αέρια (βιοαέριο) τα οποία δεν προλαβαίνουν να συμπυκνωθούν στο διάλυμα και διαφεύγουν μέσω του απαγωγού αερίων.

Το ποσοστό των βαρέων συμπυκνώσιμων πτητικών ή βιοελαίου προσδιορίστηκε από την αφαίρεση της μάζας που συλλέχθηκε στο διαλύτη ισοπροπανόλη, μετά το πέρας της πυρόλυσης, και του απόβαρου, δηλαδή της μάζας της ισοπροπανόλης και του κωνικού δοχείου μαζί. Η μάζα των βαρέων πτητικών υπολογίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Βιοέλαιο (\% επί ξηρού)} = \frac{M}{B} \cdot 100 \quad (3.3)$$

όπου M=το βάρος των βαρέων πτητικών (σε g) και B=το βάρος του ξηρού δείγματος (σε g).

Το ποσοστό των ελαφριών πτητικών ή του βιοαερίου προσδιορίστηκε αφαιρώντας από το 100, τα ποσοστά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος (που περιλαμβάνει τη τέφρα και τον μόνιμο άνθρακα) και του βιοελαίου, όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Βιοαέριο (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Βιοεξανθράκωμα (\% επί ξηρού)} + \text{Βιοέλαιο (\% επί ξηρού)}] \quad (3.4)$$

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Το ποσοστό μόνιμου άνθρακα για κάθε δείγμα υπολογίστηκε μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} + \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)}] \quad (3.5)$$

3.2.2 Στοιχειακή Ανάλυση

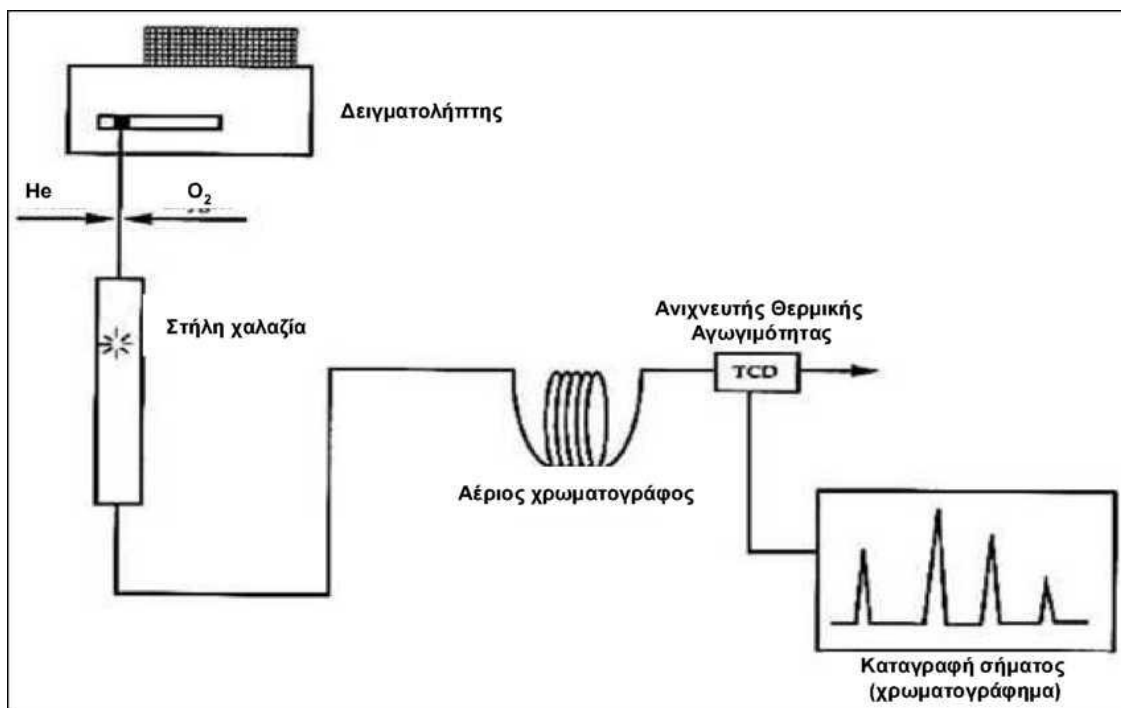
- Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S, O πραγματοποιήθηκε με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (Σχήμα 3.1), στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο στοιχειακός αναλυτής έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των ανωτέρω στοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα. Στην περίπτωση μας η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε στερεά δείγματα.



Σχήμα 3.1: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (www.petro-online.com/news/measurement-and-testing/14/thermo_fisher_scientific_uk)

Ο αναλυτής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2, αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C με σταθερή ροή ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Τέλος, ο χρωματογράφος, συνδέεται με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.



Σχήμα 3.2: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (www.cool.conservations-us.org/jaic/articles/jaic33-02-008.html)

Κάθε ένα από τα δείγματα απαλλαγμένο από την υγρασία, ζυγίστηκε και αντιπροσωπευτική ποσότητα, της τάξης περίπου των 10 mg, τοποθετήθηκε σε ειδική κάψα κασσίτερου (tin) και εν συνεχεία στο δειγματολήπτη. Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης/καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Με την έναρξη της ανάλυσης, ξεκίνησε η ροή οξυγόνου στη στήλη χαλαζία και μερικά δευτερόλεπτα μετά η κάψα κασσίτερου έπεσε στη στήλη, με αποτέλεσμα να βρίσκεται σε ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον, κατάλληλο για την πλήρη καύση του δείγματος. Η εξώθερμη αντίδραση του κασσίτερου με το οξυγόνο ανέβασε τη θερμοκρασία στους 1800°C, όπου σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία το δείγμα κάηκε και όλα τα στοιχεία πέρασαν στην αέρια φάση. Το ήλιο, ως αδρανές στοιχείο, ήταν το μέσο μεταφοράς των αερίων της καύσης από τη στήλη χαλαζία προς τον αέριο χρωματογράφο, περνώντας προηγουμένως από καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και SO_3 που τυχόν σχηματίστηκαν, σε N_2 και SO_2 , αντίστοιχα. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης (CO_2 , H_2O , N_2 και SO_2) διαχωρίστηκαν στο χρωματογράφο και στη συνέχεια ανιχνεύτηκαν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής παρείχε ηλεκτρικά σήματα, τα οποία δέχθηκαν επεξεργασία από κατάλληλο λογισμικό, υπολογίζοντας τελικά τα ποσοστά επί τοις εκατό του άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα (ποσοστά επί ξηρού δείγματος).

Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S, συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \text{τέφρα}\%] \quad (3.6)$$

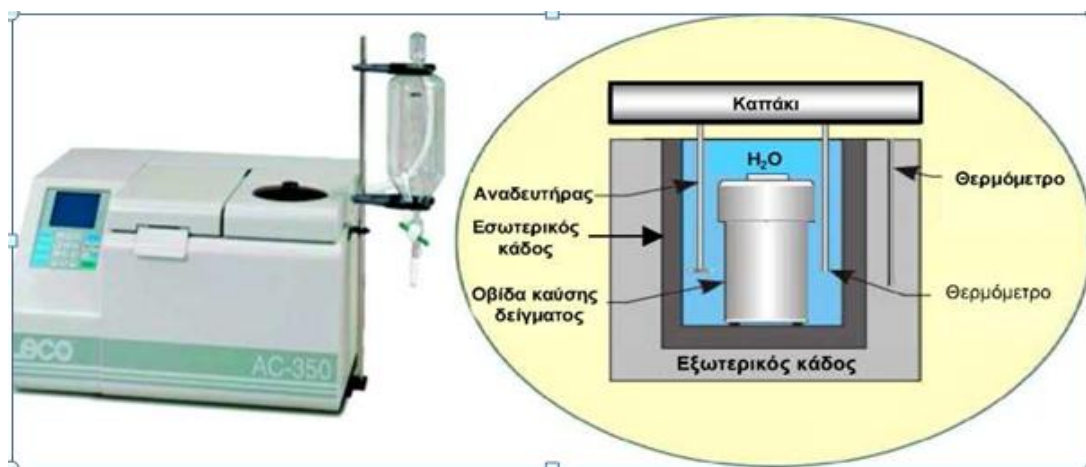
3.2.3 Μέτρηση Θερμογόνου Δύναμης

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης σε όλα τα δείγματα έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου θερμιδόμετρου τύπου AC-350, της εταιρίας Leco (Σχήμα 3.3.α), στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας αποτελείται πρωταρχικά από την οβίδα που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Στο εσωτερικό της οβίδας λαμβάνει χώρα η καύση μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο, την κάψα, η οποία στηρίζεται σε μία μεταλλική στεφάνη. Για την έναυση χρησιμοποιείται πολύ λεπτό σύρμα βολφραμίου, του οποίου τα δύο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος και το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με ένα καπάκι περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μία αντεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό, με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον, εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητάς του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα. Εξωτερικά του κάδου τοποθετείται δεύτερος μεγαλύτερος κάδος με τοιχώματα όμοια του πρώτου, ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Στην διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται αναδευτήρας, που παίρνει κίνηση από έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας. Για την μέτρηση αυτή της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας, όσο και ο ηλεκτροκινητήρας. Τα διάφορα τμήματα του θερμιδόμετρου απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3.β.

α)

β)



Σχήμα 3.3: α) Αυτόματο θερμιδόμετρο AC-350, της εταιρίας Leco, β) Διάταξη λειτουργίας θερμιδόμετρου (www.lecomexico.com/pdf/AC-350Flyer_203-968.pdf)

Αφού πρώτα έγινε βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα της τάξης περίπου του 1 g, τοποθετήθηκε στην οβίδα, η οποία στη συνέχεια βυθίστηκε στο νερό, στο εσωτερικό του θερμιδόμετρου. Ακολούθησε καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης, το οποίο διοχετεύθηκε εντός της οβίδας μέσω της αντεπίστροφης βαλβίδας. Μετρήσεις της θερμοκρασίας του νερού που περιέβαλε την οβίδα πραγματοποιούνταν κάθε έξι λεπτά με το ηλεκτρικό θερμόμετρο, ενώ είχε προηγηθεί και μέτρηση αυτής πριν την έναρξη της καύσης. Η θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και τυπώθηκαν τα αποτελέσματα. Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος.

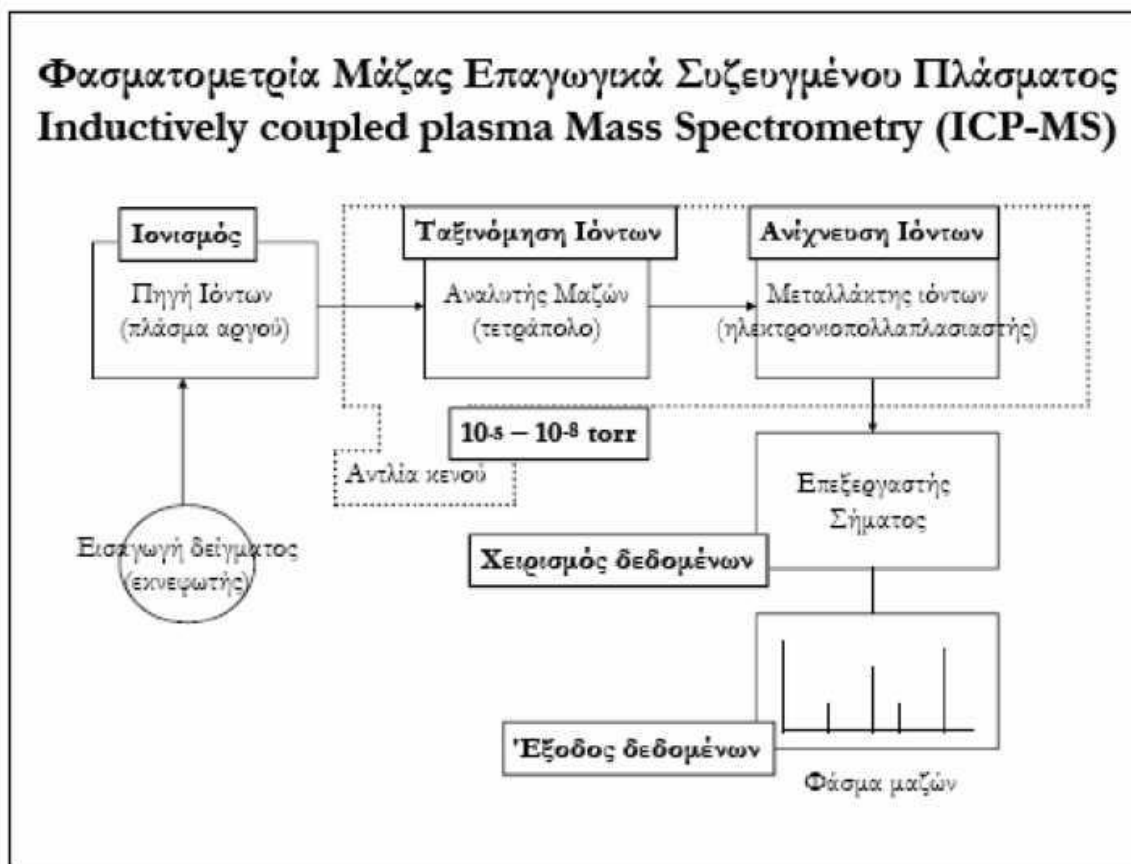
3.2.4 Χημική Ανάλυση Τέφρας

Η χημική ανάλυση των τεφρών, που παρήχθησαν από την καύση των δειγμάτων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) χρησιμοποιώντας το όργανο ICP-MS τύπου 7500cx (Σχήμα 3.5.α), της εταιρίας Agilent Technologies, στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Η μέτρηση στο συγκεκριμένο όργανο πραγματοποιείται σε υγρά δείγματα, συνεπώς της ανάλυσης των τεφρών προηγήθηκε η διαλυτοποίησή τους. Η διαλυτοποίηση έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a, η οποία έχει ως εξής: αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξεως περίπου των 0.2 g από κάθε τέφρα αναμείχθηκε με 9 mL HNO₃ 69% μέσα σε οβίδα, η οποία εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Στο χωνευτή εφαρμόστηκε άνοδος της πίεσης και της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων προκάλεσε αύξηση της ταχύτητας θερμικής αποσύνθεσής του δείγματος και της διαλυτοποίησης των μετάλλων στο διάλυμα. Το διάλυμα που προέκυψε αραιώθηκε μέχρι τα 45 mL την προσθήκη NaNO₃, καθώς το HNO₃ που είχε προστεθεί για την διαλυτοποίηση του στερεού ήταν πολύ πυκνό και μη κατάλληλο για τη μέτρηση στο όργανο ICP-MS. Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθιζήσουν τα αιωρούμενα στερεά που δεν διαλυτοποιήθηκαν και ακολούθησε διήθηση τους για τη μέτρηση των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP-MS.

Η Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης. Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS, όπως φαίνονται και στο Σχήμα 3.4, είναι το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), ο αναλυτής μάζας, ο ανιχνευτής ιόντων και ο

επεξεργαστής σήματος [70]. Το όργανο είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-500, της εταιρίας Agilent Technologies (Σχήμα 3.5.β).



Σχήμα 3.4: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP-MS (Στρατής κ.α., 2004)

α)



β)



Σχήμα 3.5: α) ICP-MS 7500 cx, β) Αυτόματος δειγματολήπτης ASX-500

Κάθε υγρό δείγμα τοποθετήθηκε στη συσκευή ICP-MS, όπου μετατράπηκε σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (αεροζόλ). Εν συνεχεία, το αερόλυμα πέρασε από το σύστημα ατομοποίησης ή πλάσμα αργού. Το πλάσμα εξ' ορισμού, είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Οι διεργασίες που έλαβαν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα ήταν η απομάκρυνση του διαλύτη, η διάσπαση των συστατικών του δείγματος, η ατομοποίηση των στοιχείων, η διέγερση και ο ιονισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού). Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν στη περιοχή του πλάσματος οδηγήθηκαν στη συνέχεια στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z . Έτσι, προέκυψε ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά ήταν η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή m/z . Έπειτα, ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A, μέσα από μία σειρά διαφόρων διεργασιών πολλαπλασίασε το σήμα αυτό, ούτως ώστε να μπορέσει να καταγραφεί από τον επεξεργαστή σήματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η έξοδος των αποτελεσμάτων (συγκεντρώσεις στοιχείων σε mg/L ή µg/L) σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Κάθε μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές και αποδεκτά θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα για τα οποία η σχετική τυπική απόκλιση ήταν μικρότερη από 15%. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για τα διάφορα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1:

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης της συσκευής ICP-MS για διάφορα στοιχεία σε ppm και ppb.

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppm)	Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Na	40.95	Mn	0.41
Mg	63.68	Cu	41.85
Al	0.01	Zn	6.37
K	17.17	As	1.18
Ca	1.63	Se	56.48
Fe	0.03	Sr	34.20
		Cd	3.26
		Hg	10.76
		Pb	1.96

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε αναγωγή της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου σε g ανά κιλό δείγματος (g/kg) για τα κύρια στοιχεία ή σε mg ανά κιλό δείγματος (ppm) για τα ιχνοστοιχεία.

Δυστυχώς, για τεχνικούς λόγους δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση της περιεκτικότητας των βιοεξανθρακωμάτων σε στοιχειακό P, κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

3.2.5 Μέτρηση pH και Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

Το pH ακολουθεί τη λογαριθμική κλίμακα, δηλαδή αύξηση της τιμής του pH κατά 1 μονάδα οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα κατά 10 φορές. Οι τιμές του pH κυμαίνονται στην κλίμακα 0-14 με ουδέτερο σημείο το 7. Νερά, λύματα, απόβλητα ή εδάφη με τιμές pH μικρότερες του 7 χαρακτηρίζονται ως όξινα, ενώ με τιμές μεγαλύτερες του 7 ως αλκαλικά. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων είναι απαραίτητη για την ποιοτική ανάλυση, γιατί ο διαχωρισμός ορισμένων ιόντων επιτυγχάνεται μόνο σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες οξύτητας. Κατά τη διερεύνηση μίας αντίδρασης ή κατά την ανάπτυξη μίας αναλυτικής μεθόδου είναι αναγκαία η μελέτη της επίδρασης του pH. Η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει την αφομοίωση των θρεπτικών στοιχείων, την τοξική επίδραση κάποιων στοιχείων και τη δραστηριότητα κάποιων στοιχείων του εδάφους. Τέλος, πολλές βιοχημικές διεργασίες τελούνται σε ορισμένες τιμές του pH ενώ η δράση κάποιων φαρμάκων μπορεί να καθοριστεί από την οξύτητά τους. Η τιμή του pH αυξάνει συναρτήσει με την θερμοκρασία.

Η αγωγιμότητα αναφέρεται στην ικανότητα ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη ή εδαφικού σχηματισμού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η αγωγιμότητά ενός δείγματος, καθορίζεται από τον αριθμό των κατιόντων και των ανιόντων που περιέχονται στο διάλυμα ή έδαφος καθώς επίσης και από το πόσο εύκολα ή δύσκολα μετακινούνται. Η αλατότητα του εδάφους εξαρτάται από τη συγκέντρωση των διαλυμένων ανόργανων αλάτων. Η μέθοδος που ακολουθείται συνήθως, είναι η διάλυση του δείγματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:5, αντίστοιχα και ανάλογα με την επάρκεια του δείγματος, και εν συνεχεία βυθίζεται στο παραγόμενο πολφό ένα στέλεχος που φέρει ηλεκτρόδιο. Η ολική περιεκτικότητα των αλάτων μπορεί να εκτιμηθεί από αυτή τη μέτρηση.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα που συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα σ , μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της μέτρησης της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ρ , όπου η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ρ για ένα ομοιόμορφο εδαφικό σχηματισμό ή μεταλλική ράβδο, διατομής A και μήκους l προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (3.7)$$

όπου:

ρ : είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αγωγού ($\Omega \cdot m$)

R : η ωμική αντίσταση του υλικού αγωγού (Ω)

A : η διατομή του υλικού (m^2)

l : το μήκος του υλικού (m)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ είναι πρακτικά το αντίστροφο της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, έτσι έχουμε την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.8)$$

Έτσι, η σχέση (3.7) μέσω της σχέσης (3.8) δίνει την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma = \frac{1}{R \cdot A} \quad (3.9)$$

Ένας γενικότερος ορισμός της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, προκύπτει από το γεγονός ότι όταν ένα υλικό εισέλθει μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα του. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ρ ορίζεται ως ο λόγος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου προς τη πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος (en.wikipedia.org):

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (3.10)$$

όπου:

ρ : είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αγωγού ($\Omega \cdot m$)

E : είναι το μέγεθος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου ($V \cdot m^{-1}$)

J : είναι το μέγεθος της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ($A \cdot m^{-2}$)

Επομένως, για την ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E} \quad (3.11)$$

Μονάδα μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σ είναι το Siemens (σύμβολο S) ή Ω^{-1} , αλλά στο διεθνές σύστημα (S.I.) έχει καθιερωθεί η μονάδα Siemens ανά μέτρο (S/m) ή Siemens ανά εκατοστό (S/cm).

Οι μετρήσεις του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη βοήθεια των οργάνων pHμετρο microprocessor Hanna (pH211) και αγωγιμόμετρο Hanna (EC215).

Τα παραγόμενα δείγματα των εξανθρακωμάτων τοποθετήθηκαν σε φούρνο για ξήρανση στους $110^{\circ}C$ για την απομάκρυνση της υγρασίας και εν συνεχεία παρέμειναν για περίπου 30 λεπτά στο πυραντήριο σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου αποκτήσουν τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, που να επιτρέπει την έγκυρη ζύγισή τους. Έπειτα, από κάθε δείγμα λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξεως περίπου των 2 g και τοποθετήθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 100 mL, όπου υπέστη

διαλυτοποίηση με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:5 (10 mL απιονισμένου νερού), ούτως ώστε να μπορεί να βυθιστεί στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο των οργάνων για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Το διάλυμα εξανθράκωμα με απιονισμένο νερό ανακινήθηκε πριν από κάθε μέτρηση, προκειμένου να γίνει όσο το δυνατόν περισσότερο ομοιογενές. Αρχικά έγινε η μέτρηση του pH με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του pHμετρου και εν συνεχεία η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου. Μετά από κάθε μέτρηση το εκάστοτε ηλεκτρόδιο καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση λεπτομερών κόκκων, που πιθανόν να είχαν προσκολληθεί πάνω στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να προκληθούν προβλήματα για την ακρίβεια των επόμενων μετρήσεων. Τέλος, μετά το πέρας της μέτρησης, τα διαλύματα μαζί με τους δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 110°C με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και την ανάκτηση της εναπομένουσας ποσότητας των εξανθρακωμάτων κατά το δυνατόν.

3.2.6 Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους

Ως ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ονομάζουμε τη σχέση της εξωτερικής του επιφάνειας προς το βάρος του, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Επομένως, η ειδική επιφάνεια ενός κοκκώδους υλικού, αποτελούμενο από ένα σύνολο κόκκων διαφόρων μεγεθών, ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας του προς το συνολικό βάρος του.

Η ειδική επιφάνεια ενός δείγματος σκόνης μπορεί να μετρηθεί από την απορρόφηση κάποιου αδρανούς αερίου, που γίνεται πάνω στην επιφάνεια των κόκκων. Ο όγκος του απορροφούμενου αερίου είναι μεγαλύτερος όσο μικραίνει η θερμοκρασία. Ο ισοδύναμος όγκος του απορροφούμενου αερίου που χρειάζεται για να σχηματιστεί ένα μόνο στρώμα μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού συμβολίζεται με V_m . Οι Brunauer, Emmett και Teller (B.E.T.) έδωσαν την εξίσωση που συνδέει την πίεση και τον όγκο του απορροφούμενου αερίου:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.12)$$

όπου V ο όγκος του αερίου που απορροφάται σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0 . Επίσης, C =σταθερά.

Σε ένα διάγραμμα του $P/[V \cdot (P - P_0)]$ συναρτήσει του P/P_0 η εξίσωση (3.12) είναι μία ευθεία γραμμή, που τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο $1/(V_m \cdot C)$ και έχει κλίση $(C - 1)/(V_m \cdot C)$. Από αυτά υπολογίζουμε τα V_m και C . Τέλος, η ειδική επιφάνεια ss_w υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση [71]:

$$ss_w = \frac{N \cdot \sigma \cdot V_m}{M_v \cdot W} \quad (3.13)$$

όπου N = ο αριθμός Avogadro= $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mole

σ = το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου (για το άζωτο $\sigma = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)

V_m = ο όγκος μονού στρώματος (mL)

M_v = γραμμομοριακός όγκος = 22.410 mL

W = βάρος δείγματος (g).

Για την απορρόφηση αζώτου η εξίσωση (3.13) απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$SS_w = 4.35 \cdot \frac{V_m}{W} \quad (3.14)$$

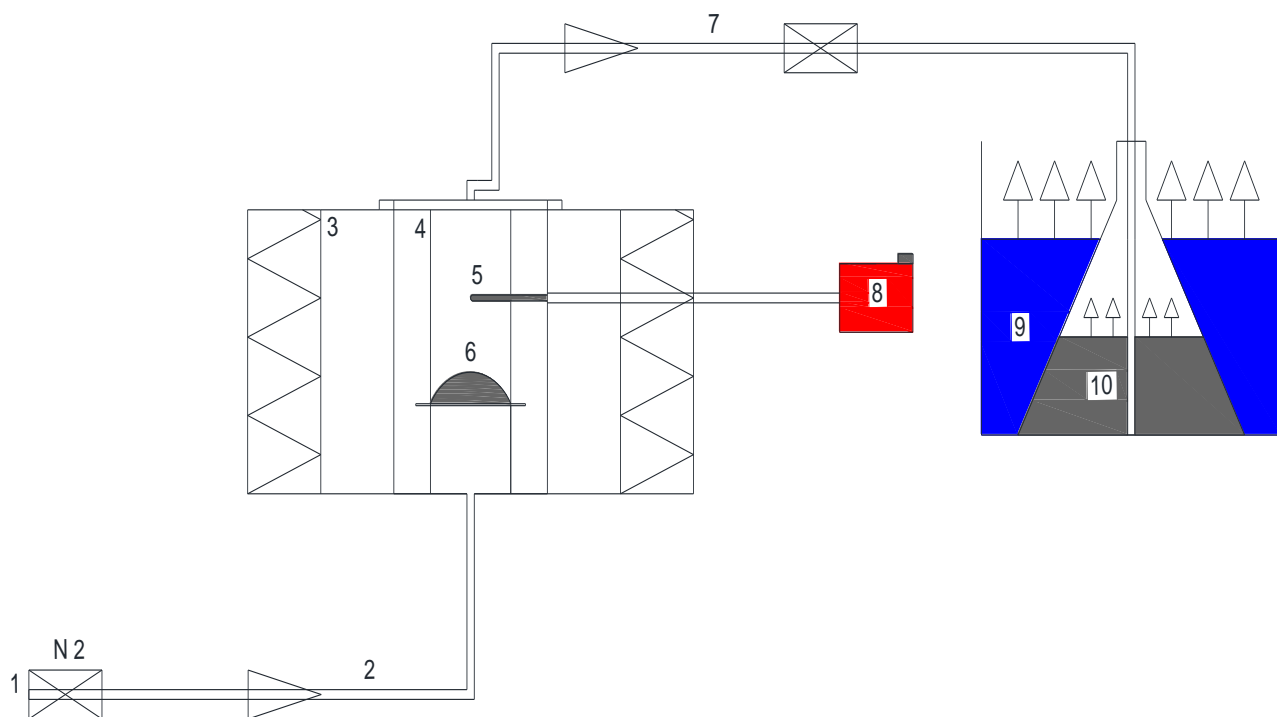
Από κάθε δείγμα παραγόμενου εξανθρακώματος λήφθηκε αντιπροσωπευτική ξηρή ποσότητα της τάξεως περίπου των 0.5 g και τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φιαλίδιο. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε από την προσρόφηση του N_2 στους 77K, χρησιμοποιώντας μία αυτόματη ογκομετρική συσκευή, τύπου Nona 2200 της εταιρείας Quantachrome. Η μέθοδος B.E.T. εφαρμόζει τα δεδομένα προσρόφησης N_2 για διάφορες σχετικές πιέσεις, που κυμαίνονται σε ένα εύρος τιμών από 0.03-0.3, όπου τίθεται η εφαρμογή κάλυψης της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος από ένα μονομοριακό στρώμα N_2 . Πριν, από κάθε μέτρηση προσρόφησης, τα δείγματα απαερώθηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα 8-10 ωρών (πρακτικά μία μέρα) στους 150°C, υπό συνθήκες κενού και πίεσης 10^{-6} torr. Οι όγκοι των μικροπόρων υπολογίστηκαν μέσω της χρήσης της t-μεθόδου στα δεδομένα προσρόφησης N_2 , ενώ το μέγεθος των μεσοπόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με την BJH θεωρία [72].

3.3 Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος μέσω Πυρόλυσης

3.3.1 Περιγραφή Εξοπλισμού

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο μηχανολογικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν αντιδραστήρας πυρόλυσης στερεής κλίνης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6 που ακολουθεί, η συσκευή πυρόλυσης φέρει δύο οπές που χρησιμεύουν για να συνδεθεί ο σωλήνας εισόδου του αερίου και το στέλεχος του θερμοστοιχείου για να γνωρίζουμε την εσωτερική θερμοκρασία, στο κάτω και το μέσον αντίστοιχα. Το καπάκι σφράγισης φέρει μία οπή για τη διαφυγή των πτητικών συστατικών, στην οποία συνδέεται ένας μεταλλικός σωλήνας εξόδου, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνδεδεμένος με ένα πλαστικό σωλήνα. Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού αναλύονται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δειγμάτων.

όπου:

1. Βάνα φέροντος αερίου N₂.
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου N₂.
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

3.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Για τη πυρόλυση της βιομάζας, μετρήθηκε αρχικά η παροχή του αζώτου, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ροόμετρου, στα 200 mL/min, ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής κλίνης (fixed bed) στον αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια, λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα της βιομάζας του εκάστοτε είδους της τάξεως των 15 με 20 g και τοποθετήθηκε σε μία διάτρητη επιφάνεια (σίτα) ευρισκόμενη επάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Έπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο.

Προκειμένου να επικρατούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου, ο αντιδραστήρας συνδέθηκε με αγωγό συνεχούς ροής αζώτου για 30 min. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, που χρησιμοποιείται ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών. Η ισοπροπανόλη εμπεριέχεται σε κωνικό γυάλινο δοχείο, ευρισκόμενο εντός παγόλουτρου. Το διάλυμα ισοπροπανόλης τοποθετήθηκε μέσα στο κωνικό γυάλινο δοχείο, λίγο πριν τη λήξη του 30λεπτου, λόγω της εξάτμισης του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ταυτόχρονα, άναψε ο φούρνος απ' όπου ελαμβάνοντο μετρήσεις της θερμοκρασίας του φούρνου και του θερμοστοιχείου από τους μετρητές των οργάνων κατά τακτά διαστήματα. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε στους 10°C/min. Όταν η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου έφθασε την τελική της τιμή, παρέμεινε σταθερή για χρόνο παραμονής 30 min μέχρι το σβήσιμο του φούρνου.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, οι χρόνοι παραμονής που εξετάστηκαν, ήταν 30, 60 και 90 min. Όπως εδείχθη πειραματικά, καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στην απόδοση του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος σε σχέση με τον χρόνο παραμονής, γι' αυτό και επιλέχθηκε ως χρόνος παραμονής τα 30 min.

Έπειτα από τη διέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, ο φούρνος έσβησε και όταν η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου έφτασε τη θερμοκρασία περιβάλλοντος η παροχή του αζώτου σταμάτησε. Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα αφαιρούνταν από το φούρνο πυρόλυσης, τοποθετούνταν στον ξηραντήρα και αφού πλέον είχαν κρυώσει, ζυγίζονταν και αποθηκεύονταν προς περαιτέρω χρήση.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

➤ Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων της βιομάζας παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία* (%)	Πτητικά	Βιοέλαιο	Βιοαέριο	Τέφρα	Μόνιμος Άνθρακας
Λυμ/λάσπη CF	6.06	57.93	34.82	23.11	27.4	14.67
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ	6.12	59.29	42.20	17.09	32.0	8.71
ΑΣΑ	1.09	56.39	27.12	29.27	23.6	20.01
MBM	0.97	52.47	26.98	25.49	25.9	21.63

*: Αεροξηρανθέν

Όπως παρατηρείται, όλα τα δείγματα των βιομαζών έχουν περίπου την ίδια περιεκτικότητα σε τέφρα, εκτός από τη λυματολάσπη ΕΕΛΧ που εμφανίζει σαφώς μεγαλύτερη τιμή και έχει την μικρότερη περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα. Επίσης, όλες οι βιομάζες έχουν σχετικά υψηλές και παραπλήσιες περιεκτικότητες σε πτητικά συστατικά, χαρακτηριστικό που συνεισφέρει στην θερμογόνο δύναμη των παραγόμενων καυσίμων. Η πτητική ύλη της λυματολάσπης ΕΕΛΧ εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πίσσα και την χαμηλότερη σε βιοαέριο μεταξύ των δειγμάτων.

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	O	S	Τέφρα	ΑΘΔ (MJ/kg)
Λυμ/λάσπη CF	43.3	6.5	4.3	17.35	1.15	27.4	18.0
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ	35.0	5.2	8.7	18.59	0.51	32.0	15.6
ΑΣΑ	35.0	6.1	4.5	29.10	1.70	23.6	14.8
MBM	38.7	5.7	1.6	27.79	0.31	25.9	15.6

Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων (Πίνακας 4.2), τα ποσοστά του περιεχόμενου αζώτου για τα τρία δείγματα βιομάζας, λυματολάσπη CF, λυματολάσπη ΕΕΛΧ και ΑΣΑ, είναι ιδιαίτερα υψηλά, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες εκπομπές οξειδίων του αζώτου σε θερμικές διεργασίες όπου αυτά τα απόβλητα θα χρησιμοποιηθούν ως καύσιμες ύλες. Από την άλλη μεριά, η περιεκτικότητα του αζώτου για το δείγμα MBM είναι σε χαμηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα μία ενδεχόμενη θερμική επεξεργασία αυτού του δείγματος να μην συνεισφέρει σε εκπομπές βλαβερών ενώσεων. Για το δείγμα της βιομάζας λυματολάσπη CF, η υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο, σε

συνδυασμό με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, συμβάλλει στην υψηλότερη τιμή της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ), όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2. Οι τιμές της Θερμογόνου Δύναμης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές των γαιανθράκων χαμηλής τάξης [1]. Τέλος, τα ποσοστά του θείου κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα για όλα τα δείγματα, με το δείγμα ΑΣΑ να εμφανίζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα.

4.2 Επίδραση Θερμοκρασίας και Χρόνου Παραμονής στην Απόδοση των Βιοεξανθρακωμάτων

Από πειράματα που διεξήχθησαν για το δείγμα λυματολάσπη CF για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min, οι αποδόσεις που προέκυψαν ήταν 38.03%, 38.83% και 39.02%, αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύει ότι το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα για χρόνους παραμονής μεγαλύτερους των 30 min παρουσιάζει μία μικρή αύξηση, η οποία μπορεί να αποδοθεί στα όρια του στατιστικού σφάλματος. Πρακτικά, η απόδοση του βιοεξανθρακώματος για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής παραμένει αμετάβλητη. Πρέπει να επισημανθεί ότι, η απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα υπολογίστηκε ως ο λόγος του βάρους του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του αρχικού δείγματος πριν από την πυρόλυση:

$$\text{Απόδοση (\%)} = \frac{W_2}{W_1} \cdot 100 \quad (4.1)$$

όπου W_1 είναι το ξηρό βάρος του δείγματος πριν από την πυρόλυση και W_2 το βάρος του βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	T (°C)	Εξανθράκωμα	Βιοέλαιο	Βιοαέριο
Λυμ/λάσπη CF	450°C	42.07	34.82	23.11
	550°C	38.03	34.13	27.83
	650°C	37.07	37.49	25.43
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ	450°C	40.72	42.20	17.09
	550°C	37.95	41.35	20.70
	650°C	36.63	41.58	21.79
ΑΣΑ	450°C	43.61	27.12	29.27
	550°C	40.63	27.34	32.03
	650°C	37.58	27.13	35.30
MBM	450°C	47.53	26.98	25.49
	550°C	46.32	32.05	21.64
	650°C	45.28	31.47	23.25

Τα δεδομένα του Πίνακα 4.3 δείχνουν πως η θερμοκρασία επηρεάζει την απόδοση παραγωγής των προϊόντων κατά την πυρόλυση των δειγμάτων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η παραγωγή εξανθρακώματος μειώθηκε για όλα τα υλικά, ενώ το ποσοστό του βιοαερίου αυξήθηκε, με εξαίρεση το δείγμα MBM. Η μείωση του εξανθρακώματος οφείλεται στη μετατροπή της στερεής οργανικής ύλης σε πτητικά αέρια στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά του δείγματος MBM δηλώνει ότι αυτό έχει μία σταθερότερη δομή οργανικής ύλης.

Τέλος, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε βιοέλαιο, παρατηρείται ότι είναι υψηλή στην περίπτωση του δείγματος λυματολάσπης ΕΕΛΧ και πιθανό το δείγμα αυτό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή βιοελαίου με τη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης. Ενδιαφέρον είναι, επίσης, ότι το ποσοστό βιοελαίου των ΑΣΑ φαίνεται να είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας.

4.3 Χημική Σύσταση και Ενεργειακό Περιεχόμενο Βιοεξανθρακωμάτων

Πίνακας 4.4: Προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Μόνιμος Άνθρακας [*]	Τέφρα
Λυμ/λάσπη CF 450°C	52.62	47.38
Λυμ/λάσπη CF 550°C	50.52	49.48
Λυμ/λάσπη CF 650°C	47.87	52.13
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 450°C	56.15	43.85
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 550°C	52.69	47.31
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 650°C	51.09	48.91
ΑΣΑ 450°C	46.40	53.60
ΑΣΑ 550°C	41.89	58.11
ΑΣΑ 650°C	40.24	59.76
MBM 450°C	33.25	66.75
MBM 550°C	30.82	69.18
MBM 650°C	29.75	70.25

^{*} Περιέχονται και λίγα πτητικά συστατικά (Πίνακας 4.4).

Από την προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (Πίνακας 4.4) συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης αυξάνεται ολοένα και περισσότερο η έκλυση των πτητικών συστατικών, με αποτέλεσμα το βιοεξανθράκωμα να εμπλουτίζεται σε τέφρα και να μειώνεται η περιεκτικότητα του μόνιμου άνθρακα σε αυτό (περιέχονται και λίγα πτητικά συστατικά ανάλογα με την θερμοκρασία πυρόλυσης). Η αύξηση του ποσοστού της τέφρας συνδέεται και με τη συγκέντρωση μη πτητικών ανόργανων συστατικών μέχρι τους 650°C. Από βιβλιογραφικά δεδομένα για λυματολάσπες, το εύρος της τέφρας των εξανθρακωμάτων

κυμαίνεται από 52% έως 84%, που είναι υψηλότερο από αυτό της παρούσας μελέτης, καθώς τέτοιου είδους δείγματα παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια [30,31,39,40].

Πίνακας 4.5: Στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	O	S	Τέφρα	ΑΘΔ (MJ/kg)
Λυμ/λάσπη CF 450°C	31.14	2.06	3.03	15.39	1.00	47.38	15.22
Λυμ/λάσπη CF 550°C	31.00	1.48	2.77	14.17	1.10	49.48	14.58
Λυμ/λάσπη CF 650°C	30.41	1.02	2.03	13.31	1.10	52.13	14.62
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 450°C	38.24	2.34	6.34	7.63	1.60	43.85	15.46
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 550°C	33.87	1.43	4.98	10.72	1.70	47.31	14.86
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 650°C	32.82	0.96	4.20	11.31	1.80	48.91	14.65
ΑΣΑ 450°C	34.58	2.05	2.06	7.51	0.20	53.60	11.01
ΑΣΑ 550°C	33.34	1.02	1.08	6.16	0.30	58.11	10.79
ΑΣΑ 650°C	32.35	0.73	0.69	6.17	0.30	59.76	10.55
MBM 450°C	24.05	1.30	2.85	4.64	0.40	66.75	8.61
MBM 550°C	21.11	0.89	2.62	5.69	0.50	69.18	7.67
MBM 650°C	19.06	0.70	2.47	7.02	0.50	70.25	7.43

Όσον αφορά την στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων επί ξηρού (Πίνακας 4.5), είναι εμφανές, ότι τα δείγματα στο σύνολό τους έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα, ιδιότητα που επιδρά αρνητικά στην θερμογόνο δύναμη. Παρ' όλα αυτά, οι λάσπες εμφανίζουν μέτρια ανώτερη θερμογόνο δύναμη, σε τιμές συγκρίσιμες με τον λιγνίτη. Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, ενώ το οξυγόνο και η τέφρα επιδρούν αρνητικά, ελαττώνοντας τη θερμογόνο δύναμη. Εκτός από το MBM, όλα τα δείγματα έχουν περίπου την ίδια περιεκτικότητα σε άνθρακα (30-33%) και τα επίπεδα του στοιχειακού υδρογόνου είναι χαμηλά. Η τιμή αυτή της περιεκτικότητας του άνθρακα, συγκρινόμενη με τη βιβλιογραφία (εύρος 17.5% έως 28%) είναι αρκετά υψηλότερη [31-33,39,56,73].

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε στοιχειακό άζωτο κυμαίνεται σε σχετικά υψηλά επίπεδα, με εξαίρεση το δείγμα ΑΣΑ. Σε αντίστοιχα δείγματα άλλων μελετών, το στοιχειακό N κυμαίνεται από 1 έως 4.4% που είναι σε συμφωνία με τα παρόντα αποτελέσματα [31-33,39,56,73]. Τα ποσοστά του στοιχειακού θείου είναι ιδιαίτερα χαμηλά.

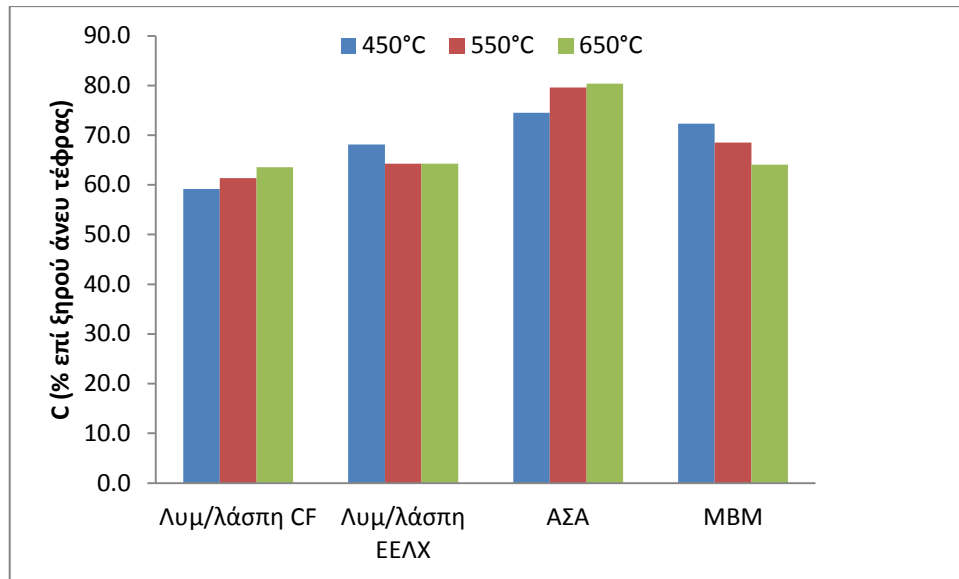
Με αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης παρατηρείται απώλεια στα ποσοστά του C, H, N και ιδιαίτερα του H, λόγω της αύξησης των πτητικών συστατικών που εκλύονται και περιέχουν αυτά τα στοιχεία στη δομή τους. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε S παραμένει σταθερή, δηλώνοντας ότι το θείο ευρίσκεται σε ανόργανη μορφή στην τέφρα.

Οι τιμές των στοιχείων C, H, N, O και S και η τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης στο Πίνακα 4.6 αναφέρονται σε ποσοστά επί ξηρού άνευ τέφρας, και είναι ιδιαίτερα αυξημένες σε σχέση με τις τιμές του Πίνακα 4.5 που αναφέρονται σε ποσοστά επί ξηρού. Η στοιχειακή ανάλυση της οργανικής ύλης των βιοεξανθρακωμάτων παρατηρείται ότι εξαρτάται τόσο από το είδος της βιομάζας, όσο και από τη θερμοκρασία πυρόλυσης.

Πίνακας 4.6: Στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού άνευ τέφρας)

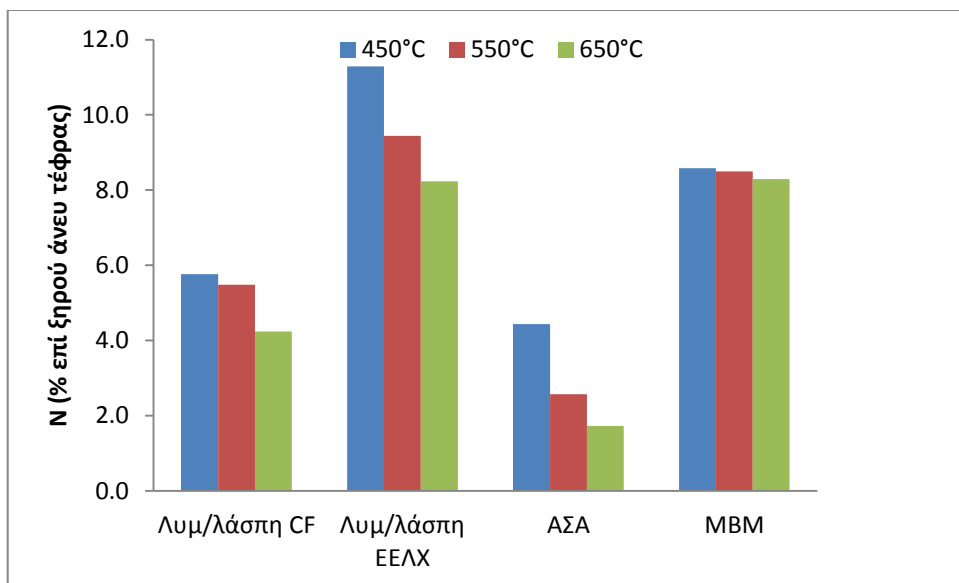
Δείγμα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
Λυμ/λάσπη CF 450°C	59.17	3.92	5.77	29.24	1.90	28.92
Λυμ/λάσπη CF 550°C	61.36	2.94	5.48	28.04	2.18	28.87
Λυμ/λάσπη CF 650°C	63.53	2.12	4.24	27.81	2.30	30.55
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 450°C	68.10	4.17	11.29	13.59	2.85	27.54
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 550°C	64.27	2.72	9.44	20.34	3.23	27.20
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 650°C	64.23	1.88	8.23	22.13	3.52	27.10
ΑΣΑ 450°C	74.53	4.42	4.44	16.18	0.43	23.73
ΑΣΑ 550°C	79.58	2.44	2.57	14.70	0.72	25.76
ΑΣΑ 650°C	80.39	1.81	1.72	15.33	0.75	26.21
ΜΒΜ 450°C	72.32	3.92	8.58	13.97	1.20	25.89
ΜΒΜ 550°C	68.51	2.89	8.50	17.89	1.62	24.96
ΜΒΜ 650°C	64.07	2.35	8.29	23.61	1.68	24.89

Η περιεκτικότητα του οργανικού στοιχειακού άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει μία αυξητική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης για τα δείγματα της λυματολάσπης CF και ΑΣΑ, όπως επίσης φαίνεται και από το Σχήμα 4.1. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε δευτερεύουσες αντιδράσεις κατά την πυρόλυση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου γίνεται σχάση δεσμών C-O και C-H [30] και ενδεχομένως αύξηση της αρωματικότητας των εξανθρακωμάτων (στον Πίνακα 4.6 η αύξηση του C συνοδεύεται από μείωση του H και O). Για τα δείγματα ΜΒΜ και λυματολάσπη ΕΕΛΧ το ποσοστό του C ακολουθεί μειωτική τάση με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης, που σημαίνει ότι σημαντικό μέρος αυτού είναι δεσμευμένο με τα πτητικά συστατικά.



Σχήμα 4.1: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του C (% επί ξηρού άνευ τέφρας) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζονται τα δείγματα της βιομάζας και στον y-άξονα η συγκέντρωση C (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

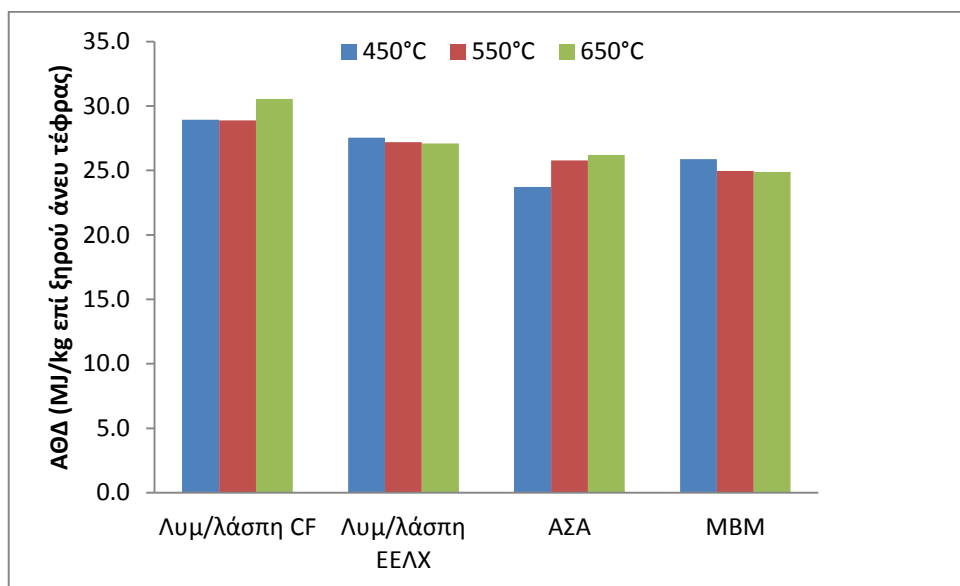
Τα επίπεδα του ποσοστού συμμετοχής του οργανικού στοιχειακού αζώτου στο παραγόμενο βιοεξανθράκωμα ακολουθούν μία εμφανή πτωτική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης για τα δείγματα λυματολάσπη CF, λυματολάσπη ΕΕΛΧ και ΑΣΑ, καθώς επίσης και μία ελαφρώς πτωτική τάση για το δείγμα ΜΒΜ, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μέρος του αζώτου ανήκει στα πτητικά συστατικά, η συγκέντρωση των οποίων συνεχώς μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του N (% επί ξηρού άνευ τέφρας) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζονται τα δείγματα της βιομάζας και στον y-άξονα η συγκέντρωση N (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

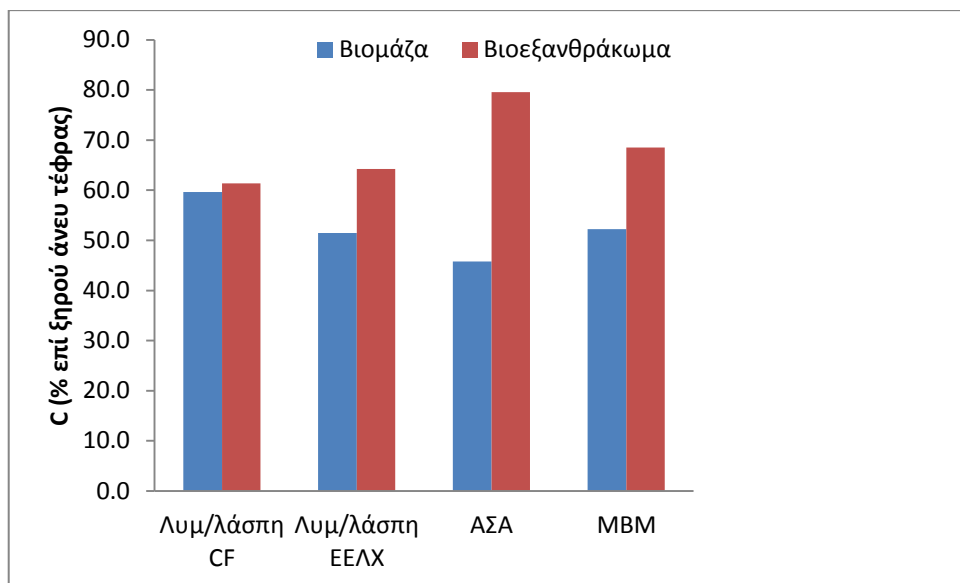
Η μεταβολή της ΑΘΔ επί ξηρού άνευ τέφρας των δειγμάτων, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3, είναι αποτέλεσμα της μεταβολής κυρίως του στοιχειακού C (Σχήμα 4.1) με τη θερμοκρασία.

Μία σύγκριση της περιεκτικότητας σε οργανικό στοιχειακό C και της ΑΘΔ μεταξύ των βιοεξανθρακωμάτων, που παρήχθησαν από πυρόλυση στους 550°C και των αρχικών δειγμάτων, παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.4 και 4.5, αντίστοιχα.



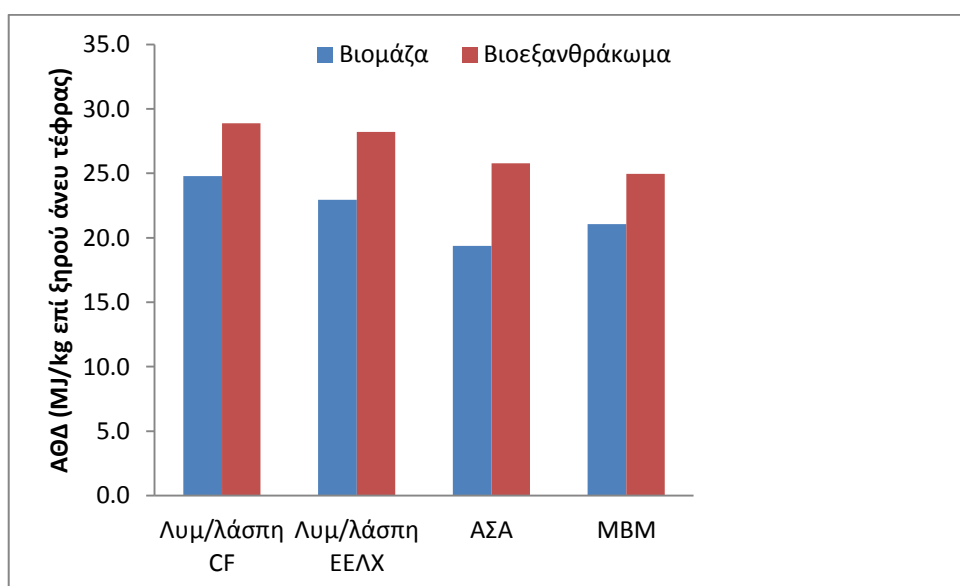
Σχήμα 4.3: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ΑΘΔ (MJ/kg επί ξηρού άνευ τέφρας) των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων. Στον x-άξονα απεικονίζονται τα δείγματα της βιομάζας και στον y-άξονα η ΑΘΔ (MJ/kg επί ξηρού άνευ τέφρας).

Από το Σχήμα 4.4 είναι φανερό ότι όλα τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα εμφανίζουν σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα C% επί ξηρού άνευ τέφρας έναντι της αρχικής βιομάζας. Η αύξηση αυτή κυμαίνεται από περίπου 61% έως 80% και η μεγαλύτερη αντιστοιχεί στο δείγμα ΑΣΑ. Η συμπεριφορά αυτή των βιοεξανθρακωμάτων είναι τυπική για πυρολυόμενα οργανικά υλικά [33,73]. Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση των στοιχείων H και O των εξανθρακωμάτων με αύξηση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονα την αύξηση του στοιχειακού C, φαίνεται ότι τα βιοεξανθρακώματα αποκτούν μία πιο σταθερή αρωματική δομή και επομένως δυνατότητα για εφαρμογές στο έδαφος, όπου ο άνθρακας θα δεσμεύεται για μεγάλες χρονικές περιόδους [74].



Σχήμα 4.4: Συγκριτικό διάγραμμα της βιομάζας και του παραγόμενου βιοεξανθράκωματος στους 550°C σε σχέση με τη συγκέντρωση του C (% επί ξηρού άνευ τέφρας). Στον x-άξονα απεικονίζονται τα δείγματα της βιομάζας και στον y-άξονα η συγκέντρωση C (% επί ξηρού άνευ τέφρας).

Σαν αποτέλεσμα της αύξησης του οργανικού άνθρακα στα εξανθράκωματα ως προς την αρχική βιομάζα, η ΑΘΔ είναι φανερό ότι είναι μεγαλύτερη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5. Κατά συνέπεια, αν τα δείγματα πυρολυθούν για παραγωγή βιοελαίου, το εξανθράκωμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς, μετά από κάποια απλή και οικονομική μέθοδο εμπλουτισμού για μείωση της τέφρας, ιδιαίτερα όσον αφορά το δείγμα MBM.



Σχήμα 4.5: Συγκριτικό διάγραμμα της βιομάζας και του παραγόμενου βιοεξανθράκωματος στους 550°C σε σχέση με την ΑΘΔ (MJ/kg επί ξηρού άνευ τέφρας). Στον x-άξονα απεικονίζονται τα δείγματα της βιομάζας και στον y-άξονα η ΑΘΔ (MJ/kg επί ξηρού άνευ τέφρας).

4.4 Ειδική Επιφάνεια/Πορώδες/pH/Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Βιοεξανθρακωμάτων

Πίνακας 4.7: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιοεξανθρακωμάτων.

Δείγμα	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Ολικός Όγκος Πόρων x10 ² (cm ³ /g)	Μέση Διάμετρος Πόρων (Å)	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)
Λυμ/λάσπη CF 450°C	6.60	1.04	62.86	8.97	1.16
Λυμ/λάσπη CF 550°C	9.68	1.31	54.31	8.99	0.84
Λυμ/λάσπη CF 650°C	15.65	1.73	44.19	11.08	1.84
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 450°C	2.60	0.33	50.86	7.23	1.36
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 550°C	3.61	0.51	56.38	9.63	1.46
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 650°C	2.91	0.38	52.58	10.88	1.76
ΑΣΑ 450°C	4.42	0.75	67.94	9.33	6.38
ΑΣΑ 550°C	4.69	0.98	83.15	10.43	7.37
ΑΣΑ 650°C	8.50	1.09	51.17	11.51	7.88
MBM 450°C	23.45	3.09	52.77	9.20	5.26
MBM 550°C	48.15	4.65	38.59	9.43	5.28
MBM 650°C	39.57	4.06	41.06	9.70	4.83

Συγκρίνοντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων στον Πίνακα 4.7, παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων είναι γενικά μικρή και κυμαίνεται από περίπου 3 έως 16 m²/g, με εξαίρεση το δείγμα MBM όπου η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από 24-48 m²/g. Οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται από 9 έως 54 m²/g [30,33,39]. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων έως και 140% και ταυτόχρονη αύξηση του όγκου των μικροπόρων με τη θερμική διεργασία. Η μέση διάμετρος των πόρων δηλώνει την παρουσία μεσοπόρων στα βιοεξανθρακώματα [75]. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας του δείγματος MBM στη θερμοκρασία 650°C έναντι της θερμοκρασίας 550°C πιθανόν να οφείλεται σε τήξη και ακόλουθη έκλυση αερίων στους 650°C, η οποία προκάλεσε τη μεγέθυνση των πόρων [32], όπως φαίνεται από τον Πίνακα.

Όσον αφορά το pH, για όλα τα δείγματα, με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της τιμής του pH, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη αλκαλικής τέφρας ή/και την απομάκρυνση ομάδων με όξινη επιφάνεια, λόγω αντιδράσεων συμπίκνωσης και πολυμερισμού κατά την πυρόλυση [32]. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσίασαν οι λυματολάσπες και τα ΑΣΑ με μέγιστη τιμή 11.5 για τα τελευταία. Οι τιμές του pH συμφωνούν με τα αποτελέσματα για διάφορα δείγματα λυματολάσπης που μετρήθηκαν από πολλούς ερευνητές στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας, με το pH να κυμαίνεται από 5 έως 12 [30-32,40]. Η τιμή του pH των βιοεξανθρακωμάτων παίζει σημαντικό ρόλο για την επικείμενη χρήση τους ως

ενισχυτικά λιπασμάτων, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα των τοξικών θρεπτικών στοιχείων του εδάφους, τη φυσική διάσπαση των κυττάρων των ριζών, και τη βιολογική δραστηριότητα. Επίσης, επιδρά και στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα εδάφη των οποίων η συγκέντρωση των κολλοειδών (όπως πηλός) εξαρτάται από το pH [1]. Οι υψηλές τιμές αποτρέπουν την εκχύλιση τοξικών μετάλλων στα εδάφη.

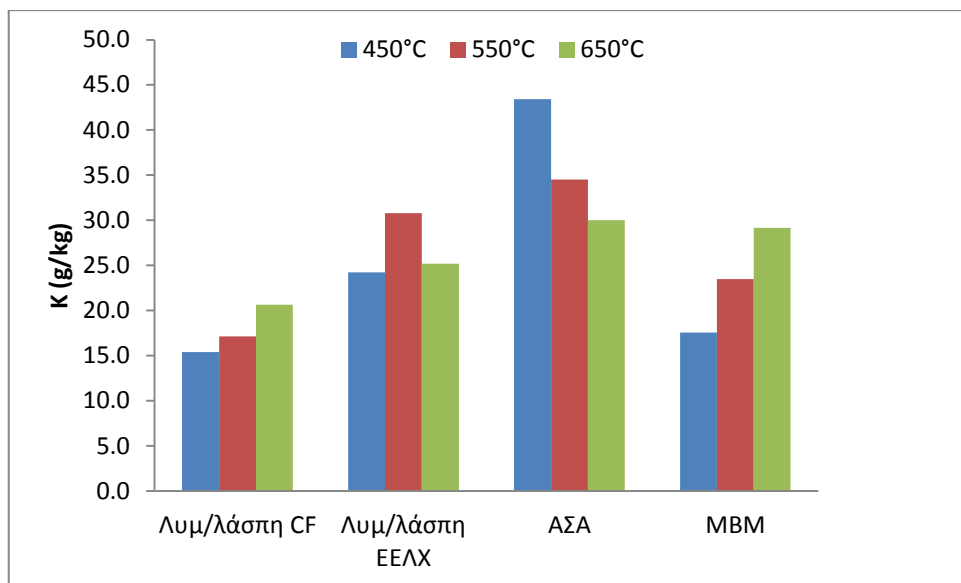
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, παράμετρος η οποία χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των συνολικών διαλυμένων αλάτων στα δείγματα, παρουσίασε μικρή αύξηση με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης, αλλά γενικά κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα [30,31,40].

4.5 Περιεκτικότητα σε Μέταλλα των Εξανθρακωμάτων

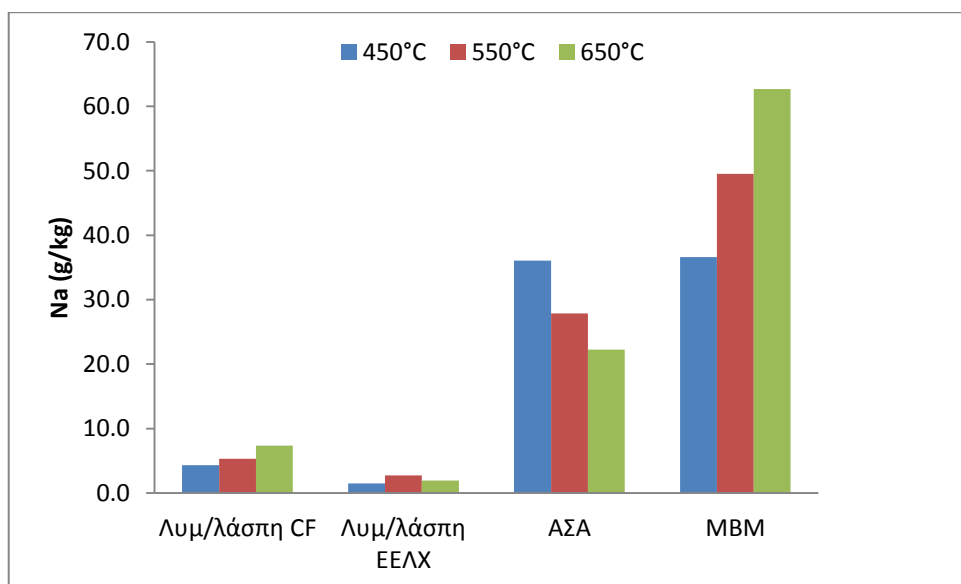
Η περιεκτικότητα των εξανθρακωμάτων σε μέταλλα, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον από ενεργειακή και περιβαλλοντική άποψη, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.8 και στα Σχήματα 4.6 έως 4.10.

Πίνακας 4.8: Περιεκτικότητες των βιοεξανθρακωμάτων σε μεταλλικά στοιχεία (g/kg)

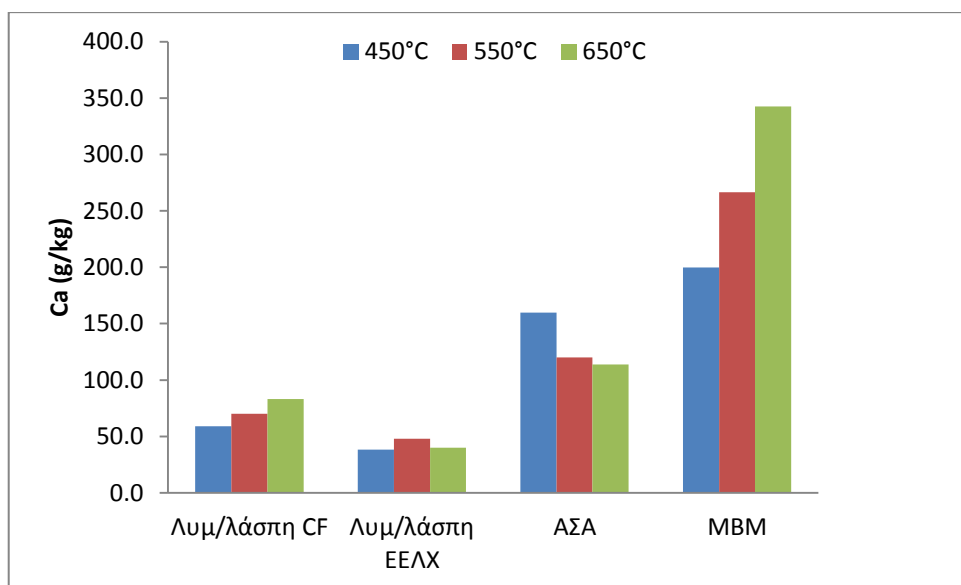
Δείγμα	K (g/kg)	Na (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	Fe (g/kg)
Λυμ/λάσπη CF 450°C	15.39	4.33	59.11	28.14	8.92
Λυμ/λάσπη CF 550°C	17.13	5.30	70.17	32.52	9.25
Λυμ/λάσπη CF 650°C	20.64	7.37	83.25	37.97	10.46
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 450°C	24.24	1.51	38.20	11.38	49.02
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 550°C	30.80	2.73	47.95	13.46	37.92
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 650°C	25.20	1.92	39.96	10.44	44.08
ΑΣΑ 450°C	43.41	36.07	159.68	10.38	18.00
ΑΣΑ 550°C	34.52	27.84	120.05	7.36	14.31
ΑΣΑ 650°C	30.02	22.23	113.84	7.30	16.33
ΜΒΜ 450°C	17.57	36.60	199.70	5.32	2.58
ΜΒΜ 550°C	23.47	49.50	266.62	7.17	2.55
ΜΒΜ 650°C	29.16	62.67	342.58	8.93	2.15



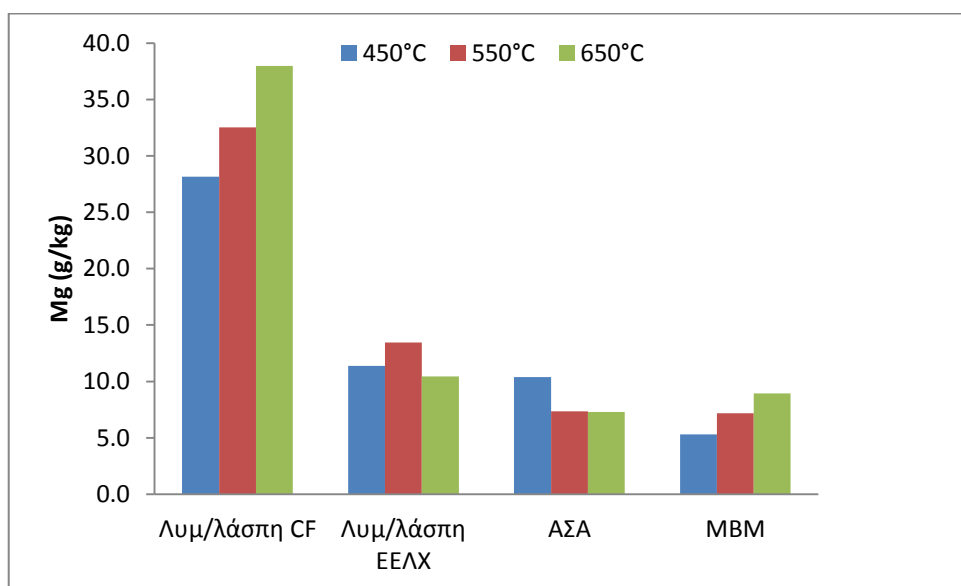
Σχήμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Κ.



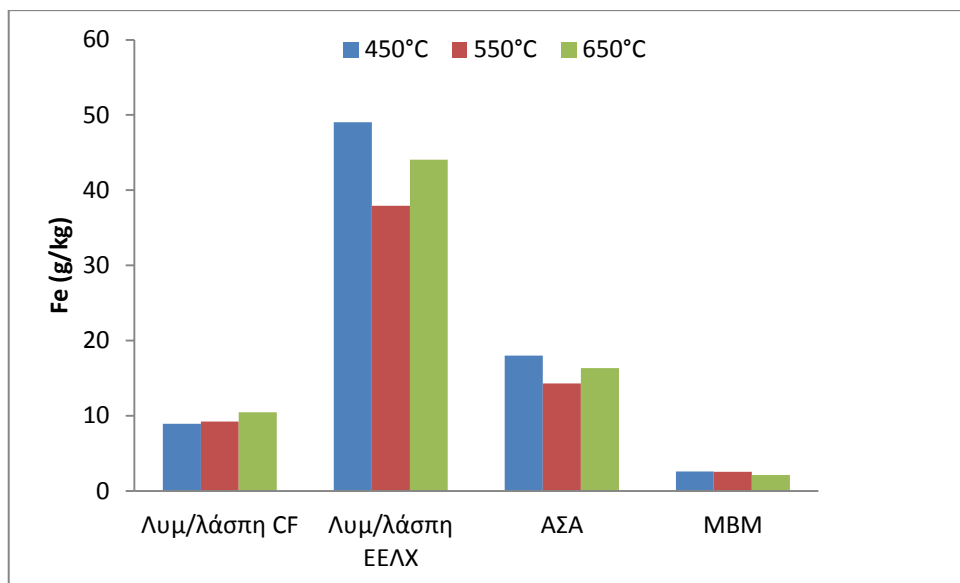
Σχήμα 4.7: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Να.



Σχήμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Ca.



Σχήμα 4.9: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Mg.



Σχήμα 4.10: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Fe.

Παρατηρείται ότι τα δείγματα ΑΣΑ και ΜΒΜ έχουν σχετικά υψηλά ποσοστά σε Κ και Να, στοιχεία τα οποία ευθύνονται για επικαθίσεις και επισκωριώσεις κατά τις θερμικές διεργασίες αξιοποίησης αυτών των αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C.

Τα στοιχεία Κ, Ca, Mg και Fe, τα οποία θεωρούνται θρεπτικά συστατικά για εδάφη, είναι σε μεγάλο βαθμό εμπλουτισμένα στα δείγματα ΑΣΑ και ΜΒΜ όσον αφορά τα Κ, Ca, στο δείγμα λυματολάσπη CF όσον αφορά το Mg και στο δείγμα λυματολάσπη ΕΕΛΧ όσον αφορά το Fe. Οι περιεκτικότητες των βιοεξανθρακωμάτων από λυματολάσπες στα παραπάνω μέταλλα, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, κυμαίνονται από περίπου 2-16 g/kg όσον αφορά το Κ, 2-3 g/kg όσον αφορά το Να, 8-120 g/kg όσον αφορά το Ca, 4-33 g/kg όσον αφορά το Mg και <0.1-130 g/kg όσον αφορά το Fe [30,31,33,73]. Παρατηρείται ότι στα δείγματα αυτής της μελέτης οι τιμές του Κ είναι υψηλότερες.

Η διαφορετική συμπεριφορά των παραπάνω στοιχείων με τη θερμοκρασία οφείλεται στην επίδραση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης στη σύσταση και τη χημική δομή των βιοεξανθρακωμάτων ή/και στην πτητικότητα ενώσεων αυτών κατά τη θέρμανση. Γενικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας η συγκέντρωση των Κ, Να, Ca και Mg αυξάνεται στα εξανθρακώματα, καθώς αυτά εμπλουτίζονται σε ανόργανα συστατικά. Έτσι, τα στοιχεία αυτά εμπεριέχονται σε ανόργανες ενώσεις, οι οποίες είναι σταθερές μέχρι την θερμοκρασία των 650°C, όπου έγιναν τα πειράματα. Επίσης, τα αλκάλια αυτά είναι υπεύθυνα και για την αύξηση του pH των εξανθρακωμάτων στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα των ΑΣΑ, όπου παρατηρείται μείωση των παραπάνω στοιχείων με τη θερμοκρασία πυρόλυσης και η μείωση αυτή είναι πιο έντονη στην περίπτωση του Κ. Αυτό δηλώνει ότι τα στοιχεία αυτά είναι είτε

συνδεδεμένα με οργανική πτητική ύλη στα ΑΣΑ, είτε με ανόργανη όπως χλωρίδια κυρίως του Κ [1]. Τέλος, από το Σχήμα 4.10 φαίνεται ότι η συγκέντρωση του Fe στα εξανθρακώματα ουσιαστικά δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, καθώς ο Fe ευρίσκεται σε σταθερές μη πτητικές ενώσεις, συνήθως οξειδίων [31].

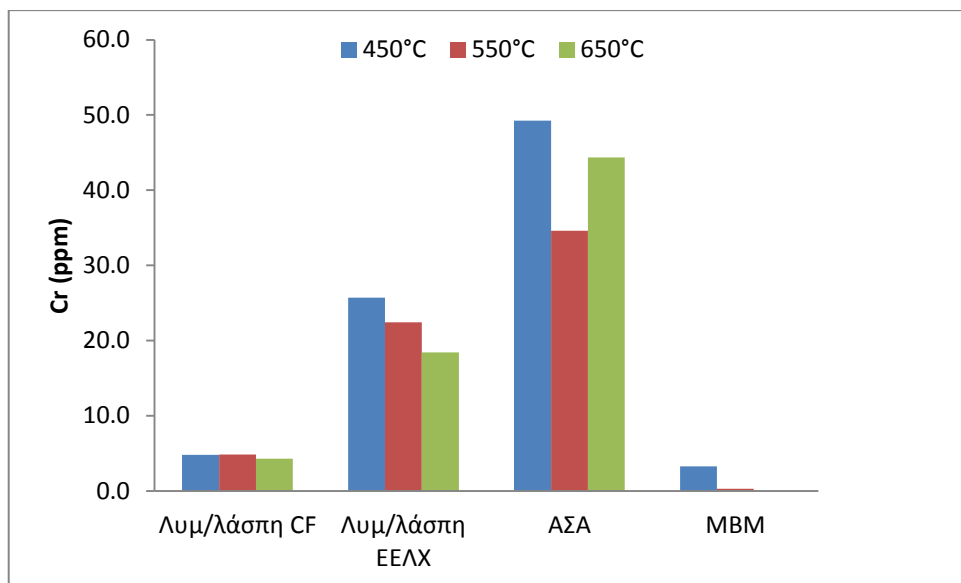
Πίνακας 4.9: Περιεκτικότητες των βιοεξανθρακωμάτων σε ιχνοστοιχεία (ppm ή mg/kg)

Δείγμα	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
Λυμ/λάσπη CF 450°C	4.80	132.38	1864.44	0.15
Λυμ/λάσπη CF 550°C	4.86	160.72	2162.87	2.10
Λυμ/λάσπη CF 650°C	4.28	155.46	2244.42	0.49
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 450°C	25.70	135.02	739.98	40.17
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 550°C	22.43	119.25	783.24	42.85
Λυμ/λάσπη ΕΕΛΧ 650°C	18.44	44.69	476.36	21.12
ΑΣΑ 450°C	49.25	102.02	370.87	106.55
ΑΣΑ 550°C	34.63	77.69	239.41	39.48
ΑΣΑ 650°C	44.36	93.89	113.93	32.30
MBM 450°C	3.29	2.30	175.32	<O.A.*
MBM 550°C	0.30	2.49	216.97	0.19
MBM 650°C	<O.A.*	1.43	189.35	1.62

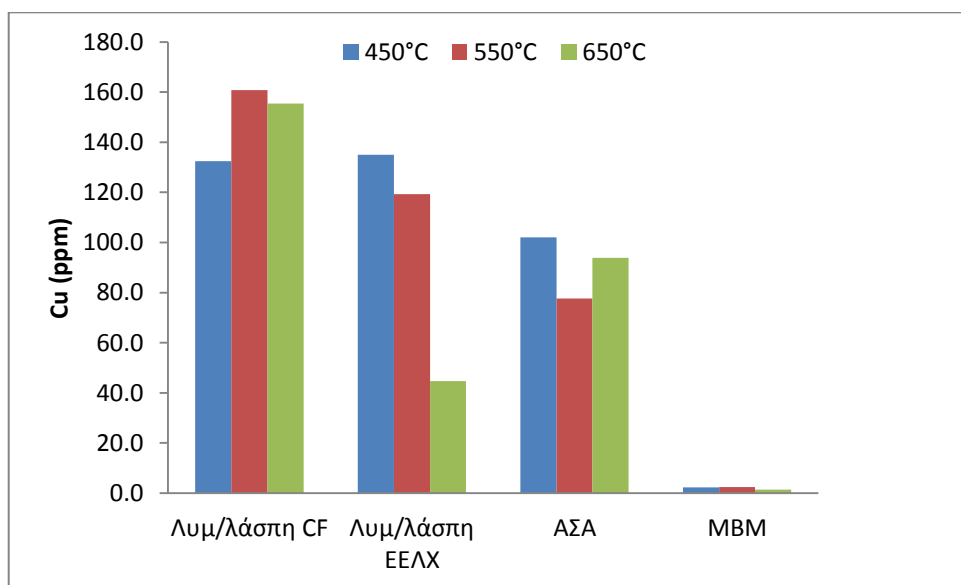
*O.A.: Όριο Ανίχνευσης

Η περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε ιχνοστοιχεία, που είτε παρουσιάζουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, είτε ευρέθησαν σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα δείγματα, παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.9, ενώ η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης συγκρίνεται για όλα τα δείγματα στα Σχήματα 4.11 έως 4.14.

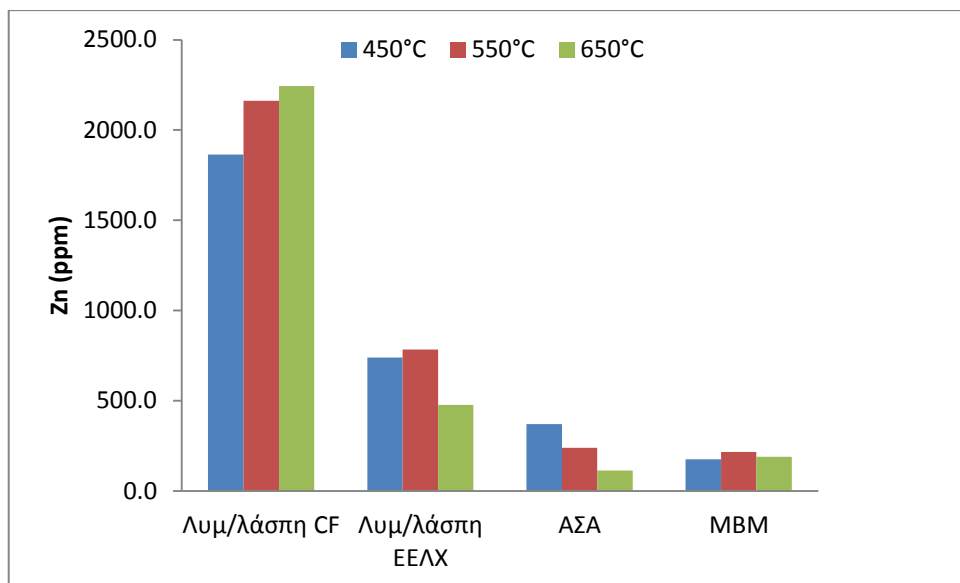
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα βιοεξανθρακώματα είναι στο εύρος αυτής που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [30,31,39,40,73] και είναι σαφώς χαμηλότερη από τα επιτρεπτά όρια Διεθνών Οργανισμών για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, συμμόρφωση με Ευρωπαϊκή Οδηγία περί αγροτικής χρήσης της λυματολάσπης (Limit values for concentrations of heavy metals in sludge for use on land-EU Directive 86/278/EEC). Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι τα ποσοστά του Cr και Pb που μετρήθηκαν σε παρόμοια δείγματα σε άλλες μελέτες [30,31,39,40,73] κυμαίνονται από 60 έως 120 ppm και από 100 έως 5250 ppm, αντίστοιχα, δηλαδή εξαιρετικά υψηλότερα από αυτά των παρόντων δειγμάτων.



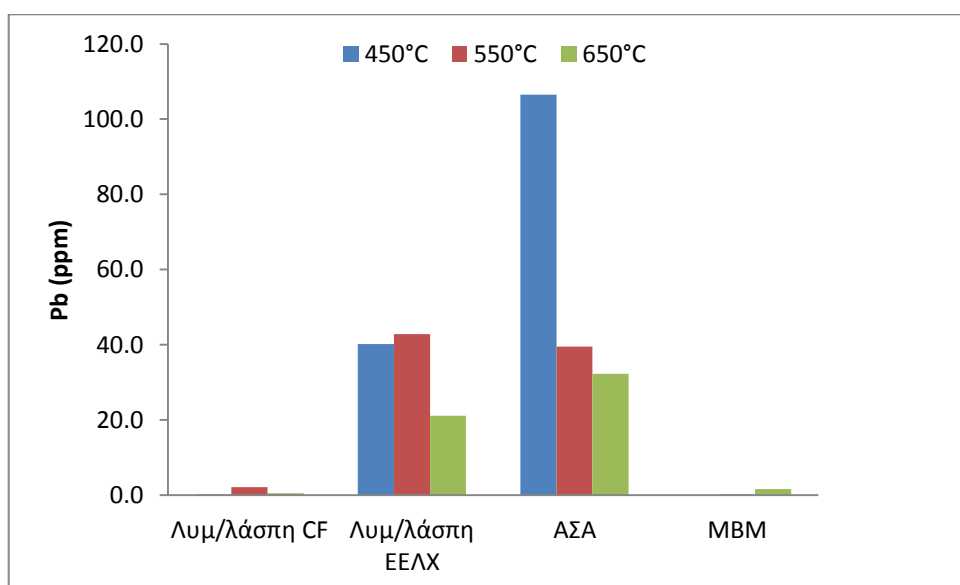
Σχήμα 4.11: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Cr.



Σχήμα 4.12: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Cu.



Σχήμα 4.13: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Zn.



Σχήμα 4.14: Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας της πυρόλυσης των βιοεξανθρακωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό Pb.

Αναλύοντας την συμπεριφορά των μετάλλων σε σχέση με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας τα ιχνοστοιχεία των δειγμάτων λυματολάσπης CF και ΜΒΜ παρέμειναν στο στερεό υπόλειμμα, χωρίς ουσιαστικές μεταβολές, λόγω της θερμικής σταθερότητας των ανόργανων κυρίως ενώσεων στις οποίες εμπεριέχονται [32]. Πολύ λίγα βαρέα μέταλλα διαφεύγουν μέσω της αέριας φάσης του βιοαερίου και της υγρής φάσης της πίσσας, με αποτέλεσμα τα

βαρέα μέταλλα εξ' ολοκλήρου να παραμένουν στη στερεή φάση του βιοεξανθρακώματος [32]. Για το δείγμα λυματολάσπη ΕΕΛΧ, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων Cr, Cu, Zn και Pb μειώθηκε κατά τη θέρμανση των εξανθρακωμάτων, ειδικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλώνοντας μερική πτητικότητα αυτών των μετάλλων και πιθανή σύνδεσή τους με την οργανική ύλη. Αντίστοιχα, για το δείγμα ΑΣΑ, τα ποσοστά των Zn και Pb παρουσίασαν μειωτική τάση με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση του Pb σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 550°C. Παρόμοια συμπεριφορά αυτών των ιχνοστοιχείων έχει αναφερθεί σε δείγματα λυματολάσπης από άλλους ερευνητές [31,40].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Όλα τα δείγματα των βιομαζών έχουν περίπου την ίδια περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και τέφρα. Η περιεκτικότητα σε άζωτο κυμαίνεται γενικά σε υψηλά επίπεδα, με συνέπεια την έκλυση πιθανόν σημαντικής ποσότητας οξειδίων του αζώτου σε διεργασίες θερμικής επεξεργασίας τους. Το ποσοστό θείου των δειγμάτων είναι πολύ χαμηλό, ενώ όσον αφορά τη θερμογόνο δύναμη η τιμή της κυμαίνεται στα επίπεδα των γαιανθράκων χαμηλής τάξης.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης οδήγησε σε μείωση του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος για όλα τα υλικά, ενώ η τιμή του ποσοστού του βιοαερίου αυξήθηκε, με εξαίρεση το δείγμα MBM. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης εμπλούτισε το βιοεξανθράκωμα σε τέφρα και μείωσε την περιεκτικότητά του μόνιμου άνθρακα σ' αυτό.
- Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα C% επί τοις εκατό άνευ τέφρας σε όλα τα βιοεξανθρακώματα ήταν σαφώς μεγαλύτερη από εκείνη της αρχικής βιομάζας, 61% έως 80%, με τη μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στο δείγμα ΑΣΑ, γεγονός που καθιστά τα βιοεξανθρακώματα χρήσιμα για εφαρμογές του εδάφους, όπου ο άνθρακας δεσμεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- Όλα τα δείγματα των βιοεξανθρακωμάτων εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές ΑΘΔ σε σύγκριση με την αρχική βιομάζα, καθιστώντας ικανή την αξιοποίησή τους για ενεργειακούς σκοπούς έπειτα από μία απλή και οικονομική μέθοδο εμπλουτισμού τους.
- Η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων ήταν γενικά μικρή, με εξαίρεση το δείγμα MBM όπου οι τιμές κυμάνθηκαν από 24 έως 48 m²/g. Η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας έως και 140%, με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου των μικροπórων.
- Για όλα τα δείγματα βιοεξανθρακωμάτων, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης επέφερε αύξηση στη τιμή του pH, με τις τιμές να κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα. Οι υψηλές τιμές του pH αποτρέπουν την εκχύλιση τοξικών μετάλλων στα εδάφη. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των βιοεξανθρακωμάτων, η τιμή της παρουσίασε μικρή αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.
- Τα δείγματα ΑΣΑ και MBM έχουν υψηλές περιεκτικότητες σε K και Na, στοιχεία που ευθύνονται για τη δημιουργία επικαθίσεων και επισκωρίσεων στις εγκαταστάσεις θερμικής επεξεργασίας τους.
- Τα στοιχεία K, Ca, Mg και Fe, τα οποία θεωρούνται θρεπτικά συστατικά, ήταν εμπλουτισμένα σε μεγάλο βαθμό στα βιοεξανθρακώματα από τα δείγματα ΑΣΑ και MBM όσον αφορά τα K και Ca, στο δείγμα λυματολάσπης CF όσον αφορά το Mg και στο δείγμα λυματολάσπης ΕΕΛΧ όσον αφορά το Fe. Γενικά, η αύξηση της

θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης των K, Na, Ca και Mg στα βιοεξανθρακώματα.

- Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα βιοεξανθρακώματα είναι πολύ χαμηλότερη από τα επιτρεπτά όρια των Διεθνών Οργανισμών για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

1. **Βάμβουκα Δ., 2002**, *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
2. **Ελ-Χατίμπ Ντ., 2011**, *Μετρήσεις σημείου ανάφλεξης και χαρακτηριστικών καύσης διαφόρων βιοκαυσίμων και των μιγμάτων τους με λιγνίτη, μέσω μεθόδων θερμικής ανάλυσης*, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τομέας Αξιοποίησης Ενεργειακών Πόρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
3. **Σαξιώνη Σ.Σ., 2012**, *Επίδραση αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά και στις εκπομπές αερίων ρύπων και ιχνοστοιχείων, κατά την συν-καύση τους με γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο-μελέτη TG-MS*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
4. **Hoogwijk M., Faaij A., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W., 2003**, *Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy*, Biomass and Bioenergy, vol. 25, p. 119-133.
5. **Ζαφείρης Χ., 2011**, *Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιοαερίου στην Ελλάδα*, BiogasIN, ΚΑΠΕ.
6. **Ververk P.J., Anttila P., Eggers J., Lindner M., Asikainen A., 2011**, *The realizable potential supply of woody biomass from forests in the European Union*, Forest Ecology and Management, vol. 261, p. 2007-2015.
7. **Gan J., Smith C.T., 2006**, *Availability of logging residues and potential for electricity production and carbon displacement in the USA*, Biomass and Bioenergy, vol. 30, p. 1011-1020.
8. **Smeets E., Faaij A., 2007**, *Bioenergy potential from forestry in 2050*, Climate Change, vol. 81, p. 353-390.
9. **Ericsson K., Nilsson L.J., 2006**, *Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach*, Biomass and Bioenergy, vol. 30, p. 1-15.
10. **Singh nee' Nigam P., Pandey A., 2009**, *Biotechnology for agro-industrial residues utilization*, SPRINGER publications, chapter 11.
11. **ΔΕΣΜΗΕ, 2011**, *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και ΣΗΘΥΑ*, Συνοπτικό πληροφοριακό δελτίο, Διαχειριστής Ελληνικού Συστήματος Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας Α.Ε..

12. **Γραμμέλης Π., 2003**, *Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.
13. **Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U., 2002**, *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*, Carbon, vol. 40, p. 2085-2100.
14. **Qian Q., Chen Q., Machida M., Tatsumoto H., Mochidzuki K., Sakoda A., 2009**, *Removal of organic contaminants from aqueous solution by cattle manure compost (CMC) derived activated carbons*, Applied Surface Science, vol. 255, p. 6107-6114.
15. **Sotelo J.L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., Galán J., García J., 2014**, *Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon*, Chemical Engineering Journal, vol. 240, p. 443-453.
16. **Narodoslawsky M., Obernberger I., 1995**, *Verwendung von holzaschen zur kompostierung*, Final Report for the Research Project Nr 4159 of the Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank, Technical University of Graz, Graz.
17. **van Loo S., Koppejan J., 2002**, *Handbook of biomass combustion and co-firing*, IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede, p.215.
18. **Jala s., Goyal D., 2006**, *Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review*, Bioresource Technology **97**, p. 1136.
19. **Ruckenbauer P., Obernberger I., Holzner H., 1996**, *Erforschung der verwendungsmöglichkeiten von aschen aus hackgut und rindenfeuerungen*, Final Report of Phase 2 of a research project of the same name, Boku, Wien.
20. **Pels J.R., de Nie D.S., Kiel J.H.A., 2005**, *Utilization of ashes from biomass combustion and gasification*, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris, p.1038.
21. **Sutcu M., Akkurt S., 2010**, *Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, p. 1785-1793.
22. **Chiang K.Y., Chou P.H., Hua C.R., Chien K.L., Cheeseman C., 2009**, *Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks*, Journal of Hazardous Materials, vol. 171, p. 76-82.
23. **International Energy Agency, 2007**, *Annual report 2006*, IEA Bioenergy.
24. **Bahng M.K., Mukarakate C., Robichaud D.J., Nilmos M.R., 2009**, *Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing*, Analytica Chimica Acta, vol. 651, p. 117-138.

25. **Klass D.L., 1998**, *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals*, Academic Press, p. 225.
26. **Diebold J.P., Bridgwater A.V., 1997**, *Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels*, In: **Bridgwater A.V. and Boocock G.B.**, Editors, *Developments in thermochemical biomass conversion*, Blackie Academic & Professional, UK, p. 5.
27. **Diebold J.P., 1985**, *The cracking of polymerized biomass vapors in a continuous tubular reactor*, Thesis T-3007, Colorado School of Mines, CO.
28. **Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G., Kaliakatsou G., Kritikaki A., 2014**, *Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption*, CrossMark®, Desalination and Water Treatment, p. 1.
29. **Αγραφιώτη Ε., 2014**, *Παραγωγή εξανθρακώματος από βιομάζα για περιβαλλοντικές εφαρμογές*, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
30. **Yuan H., Lu T., Huang H., Zhao D., Kobayashi N., Chen Y., 2015**, *Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 112, p. 284-289.
31. **Hossain M.K., Strezov V., Chan Y.K., Ziolkowski A., Nelson P.F., 2010**, *Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar*, Journal of Environmental Management, vol. 92, p. 223-228.
32. **Tan C., Yaxin Z., Hongtao W., Wenjing L., Zeyu Z., Yuancheng Z., Lulu R., 2014**, *Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge*, Bioresource Technology, vol. 164, p. 47-54.
33. **Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Pasieczna-Patkowska S., 2015**, *Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 112, p. 201-213.
34. **Graboski M., Bain R., 1979**, *A survey of biomass gasification*, Report SERi/TR-33-239, Solar Energy Research Institute, Golden CO.
35. **Jekins B.M., Ebeling J.M., 1985**, *Correlation of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion*, In: **D.L. Klass**, Editor, *Energy from biomass and wastes IX*, Institute of Gas Technology, Chicago.
36. **Luo S., Xiao B., Hu Z., Liu S., 2009**, *Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, p. 93-97.

37. **Mimmo T., Panzacchi P., Baratieri M., Davies C.A., Tonon G., 2014**, *Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties*, Biomass and Bioenergy, vol. 62, p. 149-157.
38. **Wu W., Yang M., Feng Q., McGrouther K., Wang H., Lu H., Chen Y., 2012**, *Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment*, Biomass and Bioenergy, vol. 47, p. 268-276.
39. **Song X.D., Xue X.Y., Chen D.Z., He P.J., Dai X.H., 2014**, *Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation*, Chemosphere, vol. 109, p. 213-220.
40. **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, p. 124-130.
41. **Zielińska A., Oleszczuk P., 2015**, *The conversion of sewage sludge into biochar reduces polycyclic aromatic hydrocarbon content and ecotoxicity but increases trace metal content*, Biomass and Bioenergy, vol. 75, p. 235-244.
42. **Cao X., Harris W., 2010**, *Properties of dairy manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation*, Bioresource Technology, vol. 101, p. 5222-5228.
43. **Uchimiya M., Klasson K.T., Wartelle L.H., Lima I.M., 2011a**, *Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations*, Chemosphere, vol. 82, p. 1431-1437.
44. **Gomez-Eyles J.L., Sizmur T., Collins C.D., Hodson M.E., 2011**, *Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements*, Environmental Pollution, vol. 159, p. 612-622.
45. **Khan S., Wang N., Reid B.J., Freddo A., Cai C., 2013**, *Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar*, Environmental Pollution, vol. 175, p. 64-68.
46. **Jia M., Wang F., Bian Y., Jin X., Song Y., Kengara F.O., Xu R., Jiang X., 2013**, *Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar*, Bioresource Technology, vol. 136, p. 87-93.
47. **Liu P., Liu W.-J., Jiang H., Chen J.-J., Li W.-W., Yu H.-Q., 2012**, *Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution*, Bioresource Technology, vol. 121, p. 235-240.
48. **Mui E.L.K., Cheung W.H., Valix M., McKay G., 2010**, *Dye adsorption onto char from bamboo*, Journal of Hazardous Materials, vol. 177, p. 1001-1005.

49. **Qiu Y., Zheng Z., Zhou Z., Sheng G.D., 2009**, *Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar*, *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 5348-5351.
50. **Delwiche K.B., Lehmann J., Walter M.T., 2014**, *Atrazine leaching from biochar-amended soils*, *Chemosphere*, vol. 95, p. 346-352.
51. **Larsbo M., Löfstrand E., van Alphen de Veer D., Ulén B., 2013**, *Pesticide leaching from two Swedish top soils of contrasting texture amended with biochar*, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 147, p. 73-81.
52. **Kookana R.S., 2010**, *The fate of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review*, *Australian Journal of Soil Research*, vol. 48, p. 627-637.
53. **Tang J., Zhu W., Kookana R., Katayama A., 2013**, *Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil*, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 116, p. 653-659.
54. **Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., Pittman C.U., 2014a**, *Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review*, *Bioresource Technology*, Article in Press.
55. **Beesley L., Jiménez E.M., Eyles J.M., Harris E., Robinson B., Sizmur T., 2011**, *A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils*, *Environmental Pollution*, vol. 159, p. 3269-3282.
56. **de la Rosa J.M., Paneque M., Miller A.Z., Knicker H., 2014**, *Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of Lolium perenne on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days*, *Science of the Total Environment*, vol. 499, p. 175-184.
57. **Zhang W., Mao S., Chen H., Huang L., Qiu R., 2013**, *Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from municipal wastewater sludge under different heating conditions*, *Bioresource Technology*, vol. 147, p. 545-552.
58. **Cascarosa E., Boldrin A., Astrup T., 2013**, *Pyrolysis and gasification of meat-and-bone-meal: Energy balance and GHG accounting*, *Waste Management*, vol. 33, p. 2501-2508.
59. **Soni C.G., Wang Z., Dalai A.K., Pugsley T., Fonstad T., 2009**, *Hydrogen production via gasification of meat and bone meal I two-stage fixed bed reactor system*, *Fuel*, vol. 88, p. 920-925.
60. **Ayllón M., Gea G., Murillo M.B., Sánchez J.L., Arauzo J., 2005**, *Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: an evaluation and comparison of different possible kinetic models*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 74, p. 445-453.

61. **Lombardi L., Carnevale E., Corti A., 2006**, *Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill*, Energy, vol. 31, p. 3208-3219.
62. **Fryda L., Panopoulos K., Vourliotis P., Pavlidou E., Karakas E., 2006**, *Experimental investigation of fluidized co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse*, Fuel, vol. 85, p. 1685-1699.
63. **Cummins E., McDonnell K.P., Ward S.M., 2006**, *Dispersion modelling and measurement of emissions from the co-combustion of meat and bone meal with peat in a fluidized bed*, Bioresource Technology, vol. 97, p. 903-913.
64. **Senneca O., 2008**, *Characterization of meat and bone meal mill for coal co-firing*, Fuel, vol. 87, p. 3262-3270.
65. **Skodras G., Grammelis P., Basinas P., 2007**, *Pyrolysis and combustion behavior of coal-MBM blends*, Bioresource Technology, vol. 98, p. 1-8.
66. **Sarkar S., Kumar A., 2010**, *Large-scale biohydrogen production from bio-oil*, Bioresource Technology, vol. 101, p. 7350-7361.
67. **Skoulou V., Zabaniotou A., 2007**, *Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 11, p. 1698-1719.
68. **Cascarosa E., Gasco L., Gea G., Sánchez J.L., Arauzo J., 2011a**, *Co-gasification of meat and bone meal with coal in a fluidized bed reactor*, Fuel, vol. 90, p. 2798-2807.
69. **Παπάς, 2015**, *Εκπομπές αέριων ρύπων από σύν-καυση πυρηνόξυλου και ζωικών αποβλήτων της βιομηχανίας Creta Far σε ρευστοποιημένη κλίνη*, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
70. **Στράτης Ι.Α., Θεμελής Δ.Γ., Ζαχαριάδης Γ.Α., Ανθεμίδης Α., Οικονόμου Α., 2004**, *Ενόργανες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης II*, Α.Π.Θ., Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, Κεφάλαιο 3.
71. **Σταμπολιάδης Η., 2008**, *ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΩΝ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ*, Χανιά, Κεφάλαιο 4.
72. **Vamvuka D., Topouzi V., Sfakiotakis S., 2010**, *Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region*, Fuel Processing Technology, vol. 91, p. 988-996.
73. **Lu H., Zhang W., Wang S., Zhuang L., Yang Y., Qiu R., 2013**, *Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 102, p. 137-143.
74. **Srinivasan P., Sarmah A.K., Smernik R., Das O., Farid M., Gao W., 2015**, *A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and*

biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications, Science of the Total Environment, vol. 512-513, p. 495-505.

75. **Downie A., Crosky A., Munroe P., 2009**, *Physical properties of bio-char*, In: **Lehmann J., Joseph S.**, Editors, *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, Earthscan, London.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. **Eurostat, 2010**, Agriculture statistics at regional level, http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Agriculture_statistics_at_regional_level.
2. www.ypeka.gr, **2011**, Ministry of Environment Energy and Climate Change, Ομιλία Υφυπουργού ΠΕΚΑ στο 1^ο Στρατηγικό Συνέδριο για τον κλάδο της ενέργειας “Επενδύσεις στην ενέργεια και αειφόρος ανάπτυξη”, “Νέες επενδύσεις στην ενέργεια και τον ορυκτό πλούτο”.
3. **FAO, 2001**, Food and Agriculture Organization of the United Nations, State of the world’s forests, www.fao.org.
4. **FAO, 2002**, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT database, www.fao.org.
5. www.wtert.eu, Waste-to-Energy Research and Technology Council.
6. www.newworldencyclopedia.org/entry/Activated_carbon.
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_resistivity_and_conductivity.

ΆΛΛΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. **Regulation (EC) No 1774/2002**, *Laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption*, Official Journal of the European Communities L 273, p. 1-95.
2. **Commission Decision (EU) N0 94/381/EC, 1994**, *Concerning certain protection measures with regard to bovine spongiform encephalopathy and the feeding of mammalian derived protein*, Official Journal of the European Communities L 172, p.23-24.
3. **Commission Regulation (EU) No 142/2011**, *Implementing Regulation (EU) No 1069/2009 of the European Parliament and of the Council laying down health rules as regards animal by-products and derived products not intended for human consumption and implementing Council Directive 97/78/EC as regards*

certain samples and items exempt from veterinary checks at the border under that Directive Text EEA relevance, Official Journal of the European Communities L54, P. 68-321.

4. **European Union: Council Directive 86/278/EEC, 1986, *Protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture*, CELEX-EUR Official Journal L 181, p.6-12.**