



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

# Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (Biochar) από Βιοστερεά

Διπλωματική Εργασία



Κομιώτη Ευφροσύνη

Ιούλιος, 2017

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών των Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα πειράματα έγιναν στο εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος. Επιβλέπων της εργασίας, ήταν ο καθηγητής, Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, και τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής, ήταν: Επίκουρη Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη, Επίκουρος καθηγητής, Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος.

Στους γονείς μου, Αγνή & Γιάννη  
και την αδερφή μου Κατερίνα,  
για την συμπαράσταση  
και την υπομονή τους.

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (Biochar) από Βιοστερεά» εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ.Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την πολύτιμη βοήθειά του καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και για την κατανόησή του, στις ανησυχίες μου κατά τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη και τον επίκουρο καθηγητή, Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή Πέτρο Σαμαρά και Κώστα Τσιόπτσια για τις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, και τους καθηγητές Γιδαράκο Ευάγγελο και το εργαστήριο «Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων» για την χώνευση μικροκυμμάτων των δειγμάτων και τον καθηγητή Νικόλαο Νικολαΐδη και το «Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών» για την μέτρηση ICP-MS.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω, τη ψυχή του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» Δρ. Ελισσάβετ Κουκουράκη που ξέρει πώς να κάνει τα πάντα να μοιάζουν απλά.

Και τέλος, τους: Φίλιππο, Μελίνα, Τότα, Αλίκη και Ιωάννα για την στήριξή τους.

Πάνω από όλους και όλα, τους γονείς μου Αγνή και Γιάννη, που χωρίς αυτούς, δε θα γινόταν τίποτα από όλα αυτά.

## Περιεχόμενα

<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>	<b>5</b>
<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>9</b>
<b>2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>11</b>
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
2.2 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ.....	11
2.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ.....	12
2.3.1 Στάδια επεξεργασίας Λυματολόασης.....	13
2.3.2 Βιολογική επεξεργασία.....	13
2.3.3 Χημική επεξεργασία.....	14
2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ.....	15
2.4.1 Απόθεση σε Χ.Υ.Τ.Α.....	15
2.4.2 Αποτέφρωση.....	16
2.4.3 Εφαρμογή στο έδαφος.....	16
2.5 ΠΥΡΟΛΥΣΗ.....	18
2.5.1 Εισαγωγή.....	18
2.5.2 Πυρόλυση Βιομάζας .....	18
2.5.3 Πυρόλυση Λυματολόασης .....	19
2.6 ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (BIOCHAR) .....	21
2.6.1 Εισαγωγή.....	21
2.6.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος.....	21
2.6.3 Πορώδες-Επιφάνεια βιοεξανθρακώματος .....	24
2.6.4 Δομή βιοεξανθρακώματος .....	25
2.6.5 Μέγεθος σωματιδίων βιοεξανθρακώματος.....	25
2.6.6 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος .....	26
2.7 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ .....	28
2.7.1 Εισαγωγή.....	28
2.7.2 Χρώμιο (Cr).....	29
2.7.3 Σίδηρος (Fe).....	30
2.7.4 Νικέλιο (Ni).....	31
2.7.5 Χαλκός (Cu) .....	32
2.7.6 Ψευδάργυρος (Zn).....	33
2.7.7 Μόλυβδος (Pb).....	33
<b>3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>36</b>
3.1 ΥΛΙΚΑ.....	36
3.1.1 Πρώτη Ύλη.....	36
3.2 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ .....	36
3.2.1 Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.....	36
3.2.2 Εκπλύσεις (Leaching Tests).....	36
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	37
3.3.1 Εισαγωγή.....	37
3.3.2 Ξήρανση λυματολόασης.....	37
3.3.3 Υπολογισμός υγρασίας .....	37
3.3.4 Πυρόλυση - Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (biochar).....	38
3.3.5 Προσδιορισμός Βαρέων μετάλλων.....	39
3.3.6 Εκπλύσεις .....	39
3.3.7 Χώνευση δειγμάτων με οξέα.....	40
3.3.8 Αναλυτικός προσδιορισμός Φωσφορικών Ιόντων (P043 –)Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.....	

<b>4</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>43</b>
4.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ .....	43
4.1.1	Υγρασία .....	43
4.1.2	Τέφρα .....	43
4.1.3	Πτητική Ύλη .....	43
4.1.4	Σταθερός Άνθρακας (Fixed Carbon).....	44
4.2	ΑΠΟΔΟΣΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (YIELD) .....	44
4.3	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ( <b>P043</b> –) .....	45
4.4	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ .....	46
4.5	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ.....	46
4.6	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ FTIR .....	48
4.6.1	Biochars 1 <sup>ov</sup> Δείγματος.....	48
4.6.2	Biochars 2 <sup>ov</sup> Δείγματος.....	50
4.6.3	Biochars 3 <sup>ov</sup> Δείγματος.....	51
4.7	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	52
4.7.1	Χρώμιο (Cr).....	52
4.7.2	Σίδηρος (Fe).....	56
4.7.3	Νικέλιο (Ni).....	59
4.7.4	Χαλκός (Cu) .....	62
4.7.5	Ψευδάργυρος (Zn).....	65
4.7.6	Μόλυβδος (Pb).....	69
4.8	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ .....	71
4.8.1	Χρώμιο (Cr) .....	71
4.8.2	Σίδηρος (Fe).....	72
4.8.3	Νικέλιο (Ni).....	73
4.8.4	Χαλκός (Cu) .....	73
4.8.5	Ψευδάργυρος (Zn).....	74
4.8.6	Μόλυβδος (Pb).....	75
4.9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
4.9.1	Πειράματα Πυρόλυσης.....	76
4.9.2	Πειράματα εκπλύσεων .....	76
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>81</b>

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης λυματολάσπης προς δημιουργία Βιοεξανθρακώματος (Biochar).

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν ήταν τα εξής:

Δείγμα 1. Αφυδατωμένη δευτεροβάθμια ιλύς.

Δείγμα 2. Αφυδατωμένη πρωτοβάθμια ιλύς που είχε υποστεί αναερόβια χώνευση.

Δείγμα 3. Αφυδατωμένη δευτεροβάθμια ιλύς με προσθήκη κροκιδωτικού σιδήρου στη δεξαμενή αερισμού.

Η παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων έλαβε χώρα με πυρόλυση των ξηραμένων δειγμάτων σε θερμοκρασίες 300, 500 και 700°C για 60 λεπτά. Σε κάθε πείραμα υπολογίστηκε η απόδοση (yield) της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, για κάθε θερμοκρασία πυρόλυσης. Τα παραχθέντα βιοεξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας ή η αξιολόγηση Φασμάτων Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FTIR). Στη συνέχεια, ακολούθησαν πειράματα έκπλυσης φωσφόρου και βαρέων μετάλλων, μέσω μιας διαδικασίας διαδοχικών εκπλύσεων με στόχο να προσδιοριστεί, εάν είναι εφικτή η διάθεση του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, λόγω της περιεκτικότητας της ιλύος σε βαρέα μέταλλα.

Όπως προέκυψε από την παρούσα διπλωματική εργασία, το παραγόμενο Biochar από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, μπορεί να αποτελέσει μια πολύ αποδοτική λύση στο μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα της διαχείρισής της, αφού όπως προέκυψε, τα Biochars της λυματολάσπης κατακρατούσαν τα βαρέα μέταλλα, ενώ αντιθέτως, ένα από τα πιο βασικά θρεπτικά συστατικά των φυτικών οργανισμών, τα φωσφορικά, εκπλύονταν.

Τη μεγαλύτερη κατακράτηση μετάλλων είχε το 2<sup>ο</sup> δείγμα (αφυδατωμένη πρωτοβάθμια ιλύς που έχει υποστεί αναερόβια χώνευση, χωρίς την προσθήκη κροκιδωτικού), με τη μέγιστη να επιτυγχάνεται στο Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C.

## *Abstract*

This thesis investigated the production of biochar through pyrolysis of sludge. Three sludge samples were collected from municipal wastewater treatment plants:

Sample 1: Dewatered Secondary Sludge

Sample 2: Dewatered Primary Sludge, after anaerobic digestion

Sample 3: Dewatered Secondary Sludge, coming from an activated sludge unit where iron had been added to the aeration tank as a coagulant.

The production of biochar took place by pyrolyzing dried sludge samples at 300, 500 and 700°C for 60 min under nitrogen flow. The yield of each biochar for the respective temperatures was estimated. The produced biochars were characterized by various techniques, such as BET surface area analysis, in order to characterize their microstructure, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), a technique which sheds light into the surface active groups of a solid.

Following, characterization of the biochar samples, leaching experiments of phosphorus and heavy metals by means of a sequential washing process took place, in order to determine whether there are any environmental risks in case biochar is used as soil amendment.

The results indicated that sludge biochars retained heavy metals, while on the contrary, phosphates, some of the most basic nutrients of plants, were leaching out. The highest metal retention came from the second sample (dewatered primary sludge that had undergone anaerobic digestion without the addition of flocculant), with the maximum retention being reached by biochar that had been pyrolyzed at 500°C. It was concluded that biochar produced from sludge could be an efficient solution to the major environmental issue of sludge management.



## 1 Εισαγωγή

Με τον όρο βιοεξανθράκωμα (Biochar) καλείται το στερεό, πλούσιο σε άνθρακα, προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας υπό συνθήκες περιορισμένης παρουσίας ή πλήρους απουσίας οξυγόνου (πυρόλυση). Αυτό που κάνει το βιοεξανθράκωμα να διαφέρει από το κάρβουνο και άλλα παραπλήσια υλικά είναι η επικείμενη χρήση του, καθώς παράγεται με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος. Η ιδέα της εφαρμογής του εξανθρακώματος στο έδαφος κρατάει εδώ και πολλά χρόνια, καθώς αρχαίοι πληθυσμοί στην περιοχή του Αμαζονίου χρησιμοποιούσαν την τεχνική αυτή για να δημιουργήσουν το Terra Preta (Μαύρη Γη), ένα είδος πολύ γόνιμου και σκούρου στο χρώμα εδάφους. (Αγραφιώτη, 2014)

Η ιδέα αυτή λοιπόν, θα μπορούσε να δώσει λύση σε ένα πολύ σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκύπτει από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Την παραγωγή τεραστίων ποσοτήτων λυματολάσπης, μεγάλης σε περιεκτικότητα σε παθογόνους μικροοργανισμούς και ρύπους.

Τις τελευταίες δεκαετίες η συνεχώς αυξανόμενη παγκόσμια δραστηριότητα λόγω της έντονης αστικοποίησης και βιομηχανοποίησης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων αποβλήτων. Μεταξύ αυτών είναι και η λυματολάσπη, δηλαδή το ημιστερεό υπόλειμμα που παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.

Η διάθεση, όμως, της λυματολάσπης στους ΧΥΤΑ επιβαρύνει τη λειτουργία τους και συνεπώς επιβάλλεται να υπάρξει αποτελεσματικός τρόπος διαχείρισής της, ώστε να αξιοποιηθεί κατάλληλα. Η λυματολάσπη περιέχει πολλά θρεπτικά και βασικά συστατικά των λιπασμάτων, όπως φώσφορο και άζωτο. Όμως λόγω των παθογόνων μικροοργανισμών και των ρύπων που περιέχει, η εφαρμογή της στο έδαφος είναι ακατάλληλη. Σημαντικοί ρύποι που περιέχει είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία δεν αποδομούνται, ούτε καταστρέφονται, αλλά βιοσυσσωρεύονται και έχουν πολλές αρνητικές επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον.

Στη χώρα μας η παραγόμενη ιλύς σε ποσοστό 93% διατίθεται στους ΧΥΤΑ. Οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τείνουν να περιορίσουν την απόθεση της βιολογικής λάσπης στους ΧΥΤΑ και φροντίζουν για την επαναχρησιμοποίησή της σε ποσοστά 30-68% (Νταρακάς)

Εφαρμόζοντας όμως στη λυματολάσπη τη διεργασία της πυρόλυσης, δημιουργείται ένα πολύ αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό. Η πυρόλυση αποτελεί μια διεργασία όπου ελλείψει οξυγόνου και με παροχή αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο (N<sub>2</sub>) ή αργό (Ar)), παράγονται τα εξής προϊόντα: βιοαέριο, βιοέλαιο και βιοεξανθράκωμα (**Biochar**).

Το Biochar έχει την ιδιότητα να κατακρατά τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται σε αυτό. Το γεγονός αυτό θα αποτελέσει το βασικό αντικείμενο μελέτης αυτής της διπλωματικής, μελετώντας τα ποσοστά έκπλυσης 6 βασικών βαρέων μετάλλων (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb).

Ο στόχος λοιπόν, της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι να μελετήσει σε ποιο βαθμό η πυρόλυση, τριών διαφορετικών δειγμάτων ξηρής λυματολάσπης και η δημιουργία Biochar, επιδρά στην κατακράτηση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε αυτήν, ώστε οι συγκεντρώσεις που θα εκπλυθούν από τα Biochars, να μην υπερβαίνουν τις τιμές που προβλέπει η Ευρωπαϊκή νομοθεσία.

## 2 Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Εισαγωγή

Η λυματολάσπη (ή ιλύς) παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αποτελείται από τα στερεά μικροσωματίδια, τα οποία έχουν διαχωριστεί από τα λύματα στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση, καθώς και από την περίσσεια της βιομάζας που αναπτύσσεται στα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας. Περίπου το 25-80% του ξηρού στερεού περιεχομένου της ιλύος είναι βιομάζα (Φίλιππας, 2009)

Η ιλύς έχει μεγάλη υγρασία (75-85%), μικρή συνοχή και χαρακτηρίζεται από δυσάρεστη οσμή (Μπούρας, 2012). Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί ένα ετερογενές δείγμα με μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων συστατικών: θρεπτικών, ιχνοστοιχείων, μικροοργανισμών και ρύπων. Παρουσιάζει επίσης υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου. (Hossain, Strezon, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011)

### 2.2 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Λυματολάσπης

Τα βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά της λυματολάσπης είναι τα εξής: (Νταρακάς)

**Χρώμα:** Η ακατέργαστη λυματολάσπη έχει γκρίζο χρώμα, ενώ όταν έχει υποστεί αναερόβια επεξεργασία έχει μαύρο χρώμα (κυρίως λόγω παρουσίας θειικού σιδήρου). Όταν έχει υποστεί αερόβια επεξεργασία έχει καφέ χρώμα.

**Οσμή:** Η ακατέργαστη ιλύς είναι πολύ δύσοσμη. Η αναερόβια επεξεργασμένη έχει οσμή πίσσας, ενώ η αερόβια επεξεργασμένη έχει οσμή χόματος.

**pH:** Το pH είναι χαρακτηριστική παράμετρος για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη ζύμωση της ιλύος. Επίσης αποτελεί έναν πολύ καλό δείκτη για την παρακολούθηση της διαδικασίας ζύμωσης της ιλύος.

**Οργανικός άνθρακας, οργανική ύλη:** Οι συγκεκριμένες παράμετροι καθορίζουν την ποσότητα του βιοαερίου που θα παραχθεί κατά τη ζύμωση της ιλύος. Η παραγωγή βιοαερίου είναι 1 L/g οργανικής ύλης που αποδομείται.

**Υγρασία:** Αποτελεί παράμετρο μεγάλης σημασίας, που προσδιορίζεται με τη μέτρηση της απώλειας του βάρους της ιλύος μετά από την ξήρανση της ιλύος στους 105<sup>o</sup>C.

**Υπόλειμμα καύσης:** Για τη συγκεκριμένη παράμετρο προσδιορίζεται το ποσοστό των ανόργανων συστατικών της ιλύος (τέφρα). Η ξηρή ιλύς καίγεται στους 550<sup>o</sup>C για 30 min. Το υπόλειμμα της καύσης αυτής είναι η ανόργανη ύλη (τέφρα).

**Θερμαντική ικανότητα:** Είναι η θερμική ενέργεια που παράγεται κατά την καύση της λυματολάσπης.

**Αναλογία C:N:P:** Οι βιολογικές δραστηριότητες βελτιστοποιούνται όταν στην τροφή των βακτηρίων της ιλύος υπάρχει σωστή αναλογία μεταξύ των στοιχείων C, N και P.

**Ικανότητα αφυδάτωσης:** Πρόκειται για σημαντική παράμετρο με την οποία προσδιορίζεται η ευχέρεια με την οποία αφυδατώνεται η ιλύς. Ο εργαστηριακός έλεγχος γίνεται με την παρακολούθηση του χρόνου, ο οποίος απαιτείται για την στερεοποίηση μιας ποσότητας ιλύος, η οποία έχει διαστρωθεί επί χάρτινου φίλτρου ή στρώματος άμμου.

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

## 2.3 Επεξεργασία Λυματολάσπης

Η επεξεργασία της λυματολάσπης έχει τους εξής στόχους : (geo.auth.gr)

- Την απομάκρυνση της υγρασίας.
- Την ελάττωση του όγκου της λυματολάσπης, ώστε να διευκολύνεται η συλλογή και η μεταφορά της.
- Την αποδόμηση του οργανικού φορτίου.
- Τη μείωση της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχει.
- Τη σταθεροποίησή της.

### 2.3.1 Στάδια επεξεργασίας Λυματολάσσης

Η επεξεργασία της λυματολάσσης περιλαμβάνει τις εξής διαδικασίες:

#### 2.3.1.1 Πάχυνση

Η πάχυνση είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται για να αυξηθεί η περιεκτικότητα στερεών στην ιλύ, με την απομάκρυνση κάποιας ποσότητας υγρού κλάσματος. Η μείωση του όγκου της ιλύος είναι ωφέλιμη για τις διεργασίες που ακολουθούν. (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003) Η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι η πάχυνση με βαρύτητα, η οποία πραγματοποιείται σε δεξαμενές που είναι συνήθως εξοπλισμένες με μηχανικό ξέστρο. Η διεργασία αυτή μπορεί να επιτύχει πάχυνση της ιλύος 2 με 8 φορές, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των στερεών. (Φίλιππας, 2009)

#### 2.3.1.2 Σταθεροποίηση και απολύμανση

Πραγματοποιείται για τη σταθεροποίηση της οργανικής ύλης, για τη μείωση των οσμών, αλλά και για την καταστροφή μεγάλου μέρους των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στη λυματολάσπη. Η επεξεργασία μπορεί να είναι βιολογική, χημική ή φυσική.

### 2.3.2 Βιολογική επεξεργασία

#### 2.3.2.1 Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί την κυρίαρχη διεργασία για τη σταθεροποίηση της ιλύος. (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003) Αποτελεί μια σύνθετη βιοχημική διεργασία, κατά την οποία το οργανικό φορτίο της ιλύος μετατρέπεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε αέρια προϊόντα (βιοαέριο). Τα αέρια προϊόντα είναι κυρίως  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ . Το κύριο χαρακτηριστικό της αναερόβιας χώνευσης είναι ότι οι μικροοργανισμοί δρουν σε περιβάλλον ελλειμματικό σε οξυγόνο (Ματζαβίνος, 2013). Τα βιοστερεά που παράγονται μπορεί να είναι κατάλληλα για εδαφική διάθεση. (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003). Σημαντικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης είναι η μεγάλη ποσότητα βιοαερίου που παράγεται και η χαμηλή περιεκτικότητα της ιλύος σε παθογόνους μικροοργανισμούς. Το βιοαέριο που παράγεται από τη χώνευση αστικών υγρών αποβλήτων, μπορεί να καλύψει μέρος των ενεργειακών αναγκών της λειτουργίας της εγκατάστασης (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003). Βασικό μειονέκτημα της διεργασίας αποτελεί ο χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών (Ματζαβίνος, 2013).

### 2.3.2.2 Αερόβια Χώνευση

Αποτελεί μια διεργασία που πραγματοποιείται με παροχή οξυγόνου με αποτέλεσμα την αερόβια κατεργασία της ιλύος. Ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι υψηλός με αποτέλεσμα το οργανικό φορτίο να μετατρέπεται σε βιολογική μάζα (νέους μικροοργανισμούς κατά 50%) (Ματζαβίνος, 2013). Βασικά πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι η μεγάλη παραγωγή βιομάζας και η παραγωγή ενός τελικού προϊόντος άοσμου, βιολογικά σταθερού που μοιάζει με χούμο. Μειονεκτήματα της αερόβιας επεξεργασίας είναι η μικρή παραγωγή βιοαερίου (χωρίς θερμαντική αξία) και η υψηλή περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε παθογόνους μικροοργανισμούς (Ματζαβίνος, 2013)

- Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μια διεργασία, στην οποία η οργανική ύλη υποβάλλεται σε βιολογική αποδόμηση με ένα σταθερό τελικό προϊόν. Είναι κυρίως αερόβια διεργασία που επιταχύνει την αποσύνθεση των υλικών. Έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003)

### 2.3.3 Χημική επεξεργασία

Η χημική επεξεργασία γίνεται κυρίως με την προσθήκη ασβέστη (CaO). Με αυτόν τον τρόπο το pH της ιλύος διαμορφώνεται περίπου στο 12, με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η δράση της βιομάζας που διασπά το οργανικό φορτίο της λυματολάσπης. Επίσης πραγματοποιείται απολύμανση της ιλύος και αυξάνεται το ξηρό περιεχόμενο κάνοντας πιο εύκολη τη διαχείριση (Φίλιππας, 2009)

#### 2.3.3.1 Αφυδάτωση

- Κλίνες Ξήρανσης

Οι κλίνες ξήρανσης είναι μια μέθοδος αφυδάτωσης της ιλύος, η οποία βασίζεται στην εξάτμιση. Αποτελείται από ανοιχτές κλίνες ξήρανσης όπου σταδιακά αφυδατώνεται η λυματολάσπη. Απαιτούν μεγάλη έκταση και για αυτό το λόγο εφαρμόζονται μόνο σε μικρές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Βασικό πλεονέκτημα είναι το μικρό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Όμως η απόδοσή τους εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες, ενώ η δημιουργία δυσοσμίας είναι συχνή (Νταρακάς)

- Ταινιοφιλτρόπρεσσες

Οι ταινιοφιλτρόπρεσσες είναι συσκευές αφυδάτωσης συνεχούς τροφοδοσίας που χρησιμοποιούν τις αρχές της χημικής βελτίωσης, της αποστράγγισης με βαρύτητα και της εφαρμογής μηχανικής πίεσης για την αφυδάτωση της ιλύος. Αποτελούν μια από τις κυρίαρχες συσκευές αφυδάτωσης της ιλύος. Έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικές για όλους σχεδόν τους τύπους των ιλύων και βιοστερεών από αστικά υγρά απόβλητα (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003). Για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου η ιλύς αναμιγνύεται με πολυμερές κροκιδωτικό. Μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση της υγρασίας μέχρι και 80% (Φίλιππας, 2009).

### 2.3.3.2 Φυγοκέντρωση

Οι φυγοκεντρικές διατάξεις αφυδάτωσης είναι μηχανισμοί, οι οποίοι εξασφαλίζουν την περιστροφή της ιλύος και τον κλασματικό διαχωρισμό των στερεών και του νερού. Αποτελούνται από ένα κωνικό περιστρεφόμενο κιβώτιο και έναν σχετικά πιο γρήγορα κινούμενο κοχλία. Οι φυγοκεντρικές διατάξεις αφυδάτωσης χρησιμοποιούνται συχνά λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους τους και της απλότητας στη λειτουργία τους. Η χημική προ-επεξεργασία αφυδάτωσης βελτιώνει την απόδοση των συστημάτων και το τελικό προϊόν περιέχει νερό σε ποσοστό περίπου 75 % (Φίλιππας, 2009)

## 2.4 Εφαρμογές Λυματολάσσης

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι διαχείρισης λυματολάσσης, μετά από την επεξεργασία της είναι (Κάρτσωνας, 2005)

- η απόθεσή της σε ΧΥΤΑ
- η αποτέφρωσή της
- η εφαρμογή στο έδαφος

### 2.4.1 Απόθεση σε Χ.Υ.Τ.Α

Η διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ (με προϋπόθεση τον ορθό σχεδιασμό του) δεν βλάπτει τη λειτουργία του, αντίθετα είναι πολύ πιθανό να την διευκολύνει. Αυτό συμβαίνει διότι επιταχύνει τις βιολογικές διεργασίες σταθεροποίησής της και παρέχει την απαραίτητη υγρασία (Κάρτσωνας, 2005). Όμως η απόθεση της ιλύος σε ΧΥΤΑ πρέπει να είναι περιορισμένη, διότι με αυτόν τρόπο δεν αξιοποιούνται ποσότητες λυματολάσσης που έχουν πολύ χρήσιμες εφαρμογές (Pathak, Dastidar, & Sreekrishnan, 2009). Στη χώρα μας η παραγόμενη ιλύς σε ποσοστό 93% διατίθεται στους ΧΥΤΑ. Οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τείνουν να περιορίσουν την απόθεση της βιολογικής λάσσης στους ΧΥΤΑ και

φροντίζουν για την επαναχρησιμοποίησή της σε ποσοστά από 30-68% (geo.auth.gr)

#### 2.4.2 Αποτέφρωση

Η μέθοδος της καύσης της ιλύος στοχεύει στη μείωση του όγκου της, στην παραγωγή αποστειρωμένου αδρανούς υπολείμματος και στην εκμετάλλευση της παραγόμενης ενέργειας ως θέρμανση, ατμό, ηλεκτρικό ρεύμα ή καύσιμο υλικό. Η αποτέφρωση της ιλύος επιτυγχάνει την καταστροφή και σταθεροποίηση των τοξικών ουσιών. (Κάρτσωνας, 2005) Όμως σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η παραγόμενη τέφρα περιέχει βαρέα μέταλλα και η διάθεσή της σε ΧΥΤΑ εγκυμονεί κινδύνους για τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Επίσης, κατά την καύση της λυματολάσπης εκπέμπονται διοξίνες και φουράνια (PCDD/PCDF), που είναι επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία .

Η καύση ιλύος εφαρμόζεται συχνά στην τσιμεντοβιομηχανία, διότι έχει τα εξής πλεονεκτήματα (Νταρακάς)

- περιορίζει εκπομπές CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>
- εξασφαλίζει την καταστροφή των μικροοργανισμών
- δεν αφήνει υπολείμματα
- υποκαθιστά φυσικά διαθέσιμα ορυκτά καύσιμα
- τα βαρέα μέταλλα της τέφρας γίνονται αδιάλυτα συστατικά του τσιμέντου

#### 2.4.3 Εφαρμογή στο έδαφος

Η εφαρμογή της λυματολάσπης στο έδαφος είναι μια από τις περισσότερες χρησιμοποιούμενες μεθόδους παγκοσμίως, καθώς θεωρείται από τις πιο οικονομικά συμφέρουσες μεθόδους απόθεσης (Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003). Η λυματολάσπη μπορεί να εφαρμοστεί σε αγροτικές, σε δασικές, αλλά και σε υπό εξυγίανση εκτάσεις (Hossain, Strezon, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου που παρουσιάζονται σε αυτή, την καθιστούν αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό. Επίσης περιέχει και άλλα σημαντικά συστατικά για τη γεωργία, όπως το κάλιο και το ασβέστιο. Κατά συνέπεια, η εφαρμογή της ιλύος αντικαθιστά εν μέρει τα συμβατικά λιπάσματα (Κάρτσωνας, 2005)

Η διάθεση της λυματολάσπης στο έδαφος αποτελεί μια μέθοδο ανακύκλωσης των συστατικών της ιλύος με γεωργική αξία. Όλα τα είδη της ιλύος (υγρή, ημι-στερεή, στερεή και ξηραμένη ιλύς) μπορεί να εφαρμοστούν στο έδαφος. Ωστόσο, η χρήση κάθε είδους εμπεριέχει πρακτικούς περιορισμούς στην αποθήκευση, μεταφορά και στη μέθοδο εφαρμογής (Κάρτσωνας, 2005)



Όμως με την εφαρμογή της ιλύος στο έδαφος διατίθενται και οι ρύποι που περιέχονται σε αυτήν. Οι ρύποι αυτοί, με τη διήθηση, την απορροή και την αεριοποίηση μπορούν να μεταφέρονται στον αέρα και το νερό, και να εισάγονται στην τροφική αλυσίδα. (Κάρτσωνας, 2005) Επίσης, η παρουσία βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζει τη χρήση της σε αγροτικές περιοχές, σαν λίπασμα. (Hossain, Strezon, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011)

Η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (86/278/ΕΟΚ) καθορίζει την καταλληλότητα της λυματολάσπης για γεωργική χρήση, ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με την οδηγία απαγορεύεται η χρήση ιλύος:

- Στην περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών, όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα.
- Σε εκτάσεις που χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι ή σε καλλιέργειες ζωοτροφών πριν παρέλθει ορισμένη προθεσμία (μεγαλύτερη από 3 εβδομάδες).
- Σε καλλιέργειες οπωροκηπευτικών κατά την περίοδο της βλάστησης (εξαιρούνται οι καλλιέργειες οπωροφόρων δέντρων).
- Σε εδάφη προοριζόμενα για καλλιέργειες οπωροκηπευτικών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το έδαφος και που συνήθως καταναλώνονται ωμά (δέκα μήνες πριν αρχίσει η συγκομιδή και κατά τη συγκομιδή).

Οι τιμές για τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-1:

Πίνακας 2-1: Ευρωπαϊκή Οδηγία 86/278 για όρια βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη που προορίζεται για γεωργική χρήση

Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στην ιλύ που χρησιμοποιείται στη Γεωργία (mg/kg ξηρής ουσίας)	
<b>Κάδμιο</b>	20-40
<b>Χαλκός</b>	1000-1750
<b>Νικέλιο</b>	300-400
<b>Μόλυβδος</b>	750-1200
<b>Ψευδάργυρος</b>	2500-4000
<b>Υδράργυρος</b>	16-25
<b>Χρώμιο</b>	-

Πηγή: ΕΟ, Ιδία Επεξεργασία

Στην Ελληνική νομοθεσία η Οδηγία 86/278/ΕΚ ενσωματώθηκε με την ΚΥΑ 80568/4225/91, χωρίς τροποποιήσεις. Έχει γίνει μόνο προσθήκη ορίων για το χρώμιο: 500 mg/kg ξηράς ουσίας για το Cr(III) και 10 mg/kg ξηρού για το Cr(VI).

## 2.5 Πυρόλυση

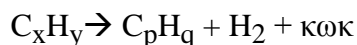
### 2.5.1 Εισαγωγή

Η πυρόλυση αποτελεί μια θερμική διεργασία, η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (300<sup>o</sup>C-900<sup>o</sup>C) και σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης πραγματοποιείται χημική διάσπαση των οργανικών υλικών σε αέρια, μικρή ποσότητα υγρού και στο στερεό υπόλειμμα, το οποίο περιέχει άνθρακα και τέφρα. Επειδή η πλήρης απουσία οξυγόνου είναι αδύνατη, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης πραγματοποιείται οξείδωση σε μικρό βαθμό. (www.creo.org)

Η πυρολυτική διεργασία είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης οι υπάρχουσες οργανικές ενώσεις υφίστανται πολλές αλλαγές και περιγράφονται από πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις. Στις αρχικές αντιδράσεις περιλαμβάνονται διασπάσεις, κατά τις οποίες τα χαμηλής πτητικότητας οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε άλλα περισσότερο πτητικά (Γιδαράκος, 2006) :



Στις αρχικές αντιδράσεις πυρόλυσης περιλαμβάνονται συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες προκαλούν τη μετατροπή της χαμηλής πτητικότητας οργανικών ενώσεων σε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα (Γιδαράκος, 2006):



Στην περίπτωση που υπάρχει οξυγόνο, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



Επίσης, στα παράγωγα της διεργασίας περιλαμβάνονται νερό, οξείδια του άνθρακα, άλλα αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες και πολυμερή. (Βάμβουκα, 2009)

### 2.5.2 Πυρόλυση Βιομάζας

Ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε κάθε προϊόν ή παραπροϊόν οργανικής προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, αφορά σε φυτικές ύλες από φυτικές ή ενεργειακές καλλιέργειες, υποπροϊόντα δασικής, γεωργικής, κτηνοτροφικής και αλιευτικής παραγωγής, καθώς και υπολείμματα της βιομηχανικής επεξεργασίας αυτών. Βιομάζα επίσης θεωρούνται τα αστικά λύματα και απορρίμματα (Αγραφιώτη, 2014).

Η βιομάζα αποτελείται από τρία βασικά δομικά συστατικά (Αγραφιώτη, 2014):

- *Κυτταρίνη*  $[(C_6H_{10}O_5)_x]$

Η κυτταρίνη έχει χαρακτηριστική ινώδη δομή με απαλή επιφάνεια και διατηρεί τη δομή της κατά την πυρόλυση. Οι πόροι της είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,05-0,2  $\mu m$ .

- *Ημικυτταρίνη*  $[(C_5H_8O_4)_m]$

Η ημικυτταρίνη έχει ακανόνιστο σχήμα με ρωγμές στην επιφάνεια. Κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της και αναπτύσσει ανομοιόμορφους πόρους στην επιφάνεια. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να είναι μικρότερο από 1  $\mu m$ , αλλά ενδέχεται να φτάνει και τα 10  $\mu m$ .

- *Λιγνίνη*  $[(C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7})_n]$

Η λιγνίνη έχει ημισφαιρικό σχήμα. Κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της και αναπτύσσει μια απαλή και λαμπερή επιφάνεια. Η λιγνίνη είναι η πιο άφθονη (μετά την κυτταρίνη) ανανεώσιμη πηγή άνθρακα.

Κάθε ένα από τα δομικά στοιχεία της βιομάζας πυρολύονται με διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς ακολουθώντας διαφορετικές διαδρομές. Ο ρυθμός και η έκταση της αποσύνθεσης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους της διεργασίας, όπως είναι ο τύπος του αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων, ο ρυθμός θέρμανσης και η πίεση. (Βάμβουκα, 2009)

Η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες 240-350°C. (chemeng.ntua.gr). Όταν θερμαίνεται με χαμηλούς ρυθμούς στους 250°C, παράγεται μια μεγάλη ποσότητα αερίου που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Αρχικά παράγονται και μικρές ποσότητες υδρογόνου και υδρογονανθράκων, οι οποίες αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι το υδρογόνο να καταστεί το κύριο προϊόν. (Βάμβουκα, 2009)

Τα άλλα δύο δομικά συστατικά της βιομάζας, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, διασπώνται στους 200-260°C και στους 280-500°C αντίστοιχα. Η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πτητικά, ενώ η λιγνίνη σε κώκ. (chemeng.ntua.gr)

### 2.5.3 Πυρόλυση Λυματολάσσης

Η πυρόλυση λυματολάσσης θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδος, η οποία μετατρέπει τη λυματολάσση σε καθαρή ενέργεια και χρήσιμα χημικά. (László, Bóta, & Nagy, 1997).

Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι: (Πελλέρα, 2010)

- **Βιοαέριο** (μη συμπυκνώσιμα πτητικά): Αποτελείται κυρίως από αέρια μικρού μοριακού βάρους, κυρίως  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ . Σε θερμοκρασίες  $<500^{\circ}C$  στα παραγόμενα αέρια περιέχονται αρωματικές ενώσεις και φαινόλες.
- **Βιοέλαιο** (συμπυκνωμένα πτητικά): Ένα ελαιώδες κλάσμα με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες. Αποτελεί ένα περίπλοκο μίγμα νερού και οργανικών χημικών ουσιών περιλαμβάνοντας πολλά είδη οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων και πίσσα (tar). Το βιοέλαιο έχει υψηλή τιμή ιξώδους, έχει σκούρο χρώμα και έντονη μυρωδιά πίσσας. Χαρακτηριστικό του είναι η χημική αστάθεια, καθώς έχει την τάση με την πάροδο του χρόνου να σχηματίζει πολυμερή. Για τη χρήση του ως καύσιμο απαιτεί αναβάθμισή του με συγκεκριμένες τεχνικές: α) με φυσική αναβάθμιση β) με χημική ή καταλυτική αναβάθμιση. (Βάμβουκα, 2009) Επίσης, το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για πετροχημική παραγωγή.
- **Βιοεξανθράκωμα**: Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας. Είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά. Συχνή εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι στο έδαφος, ώστε να το εμπλουτίσει με άζωτο, είτε ως προσροφητικό υλικό. (Hossain, Strezov, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011)

## 2.6 Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

### 2.6.1 Εισαγωγή

Το βιοεξανθράκωμα, όπως αναφέραμε, αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης. Η σύνθεσή του είναι ανομοιογενής και αποτελείται από σταθερές, αλλά και ασταθείς ενώσεις. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον. (Bruun, 2011)

### 2.6.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να βελτιστοποιηθεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να πραγματοποιείται μεγαλύτερη παραγωγή εξανθρακώματος, υγρών ή αερίων ανάλογα με την εφαρμογή που θα πραγματοποιηθεί. (Hossain, Strezon, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011) Για να επιτευχθούν υψηλές τιμές απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης. Ως απόδοση (yield) (%) της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα ορίζεται ο λόγος της παραγόμενης μάζας βιοεξανθρακώματος προς την αρχική μάζα, εκφρασμένη επί τοις εκατό.

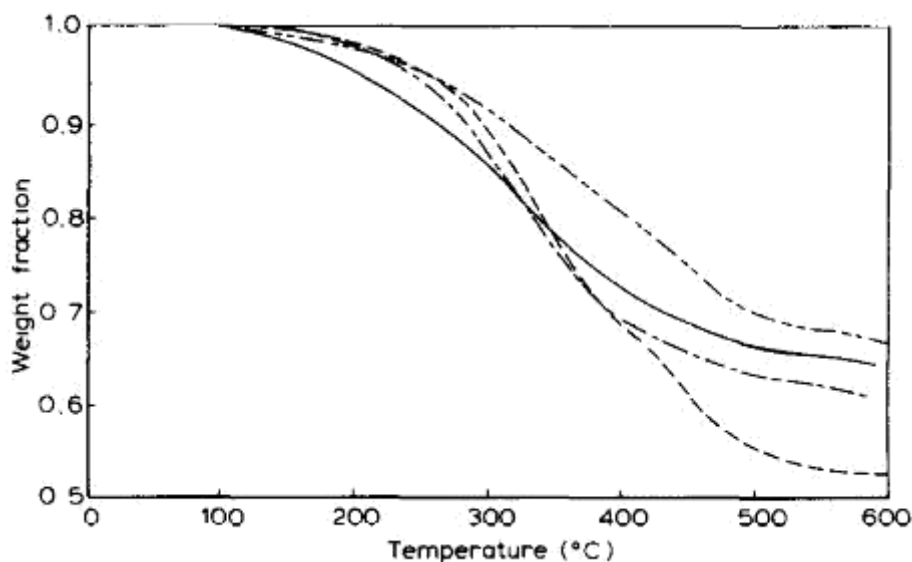
Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, το ρυθμό πυρόλυσης και την παροχή του αδρανούς αερίου. Οι (Lua, Yang, & Guo, 2004) καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία έχει τη μεγαλύτερη επιρροή στη διεργασία, ενώ το αμέσως πιο σημαντικό είναι ο ρυθμός πυρόλυσης. Η παροχή του αερίου και ο χρόνος παραμονής είναι παράγοντες μικρότερης σημασίας σύμφωνα με τα πειραματικά τους αποτελέσματα.

- Θερμοκρασία Πυρόλυσης

Η θερμοκρασία πυρόλυσης έχει πολύ σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας σε εξανθράκωμα. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, μειώνεται το στερεό υπόλειμμα, ελαττώνεται το υγρό κλάσμα και αυξάνονται τα αέρια προϊόντα. Δηλαδή για υψηλή απόδοση εξανθρακώματος απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης. (Γιδαράκος, 2006) Στην έρευνα των (Masek, Brownsort, Cross, & Sohi, 2013), παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της απόδοσης από τους 350°C στους 550°C για διάρκεια πυρόλυσης 60 min.

Οι (Hossain, Strezon, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011) παρατηρούν ότι τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε θερμοκρασίες 300-400<sup>o</sup>C είναι όξινα, ενώ εκείνα που παράγονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (700<sup>o</sup>C) παρουσιάζουν αλκαλικό pH. Αυτό έχει μεγάλη αξία, όταν πραγματοποιείται εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Δηλαδή στα εδάφη που έχουν όξινο pH, θα πρέπει να εφαρμοστούν εξανθρακώματα που έχουν παραχθεί στους 700<sup>o</sup>C, τα οποία θα ανεβάσουν το pH σε ουδέτερα επίπεδα ενισχύοντας τη γονιμότητα του εδάφους. Αντίθετα σε αλκαλικά εδάφη θα πρέπει να εφαρμοστούν εξανθρακώματα χαμηλότερων θερμοκρασιών για να διορθώσουν προβλήματα που προκαλεί η αλκαλικότητα. (Hossain, Strezon, Nelson, Chan, & Ziolkowski, 2011)

Στο Σχήμα 2.1 φαίνεται η μείωση του βάρους 4 βιοεξανθρακωμάτων που προήλθαν από 4 διαφορετικά δείγματα λυματολάσπης. Ο ρυθμός πυρόλυσης ήταν σταθερός στους 10<sup>o</sup>C/min. Όπως παρατηρείται και σε αυτή την έρευνα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μεγάλη μείωση στην απόδοση (yield) της πυρόλυσης σε στερεό βιοεξανθράκωμα.



Σχήμα 2.1 Μείωση του βάρους του Βιοεξανθρακώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας (Ji, Zhang, Lu, & Liu, 2010)

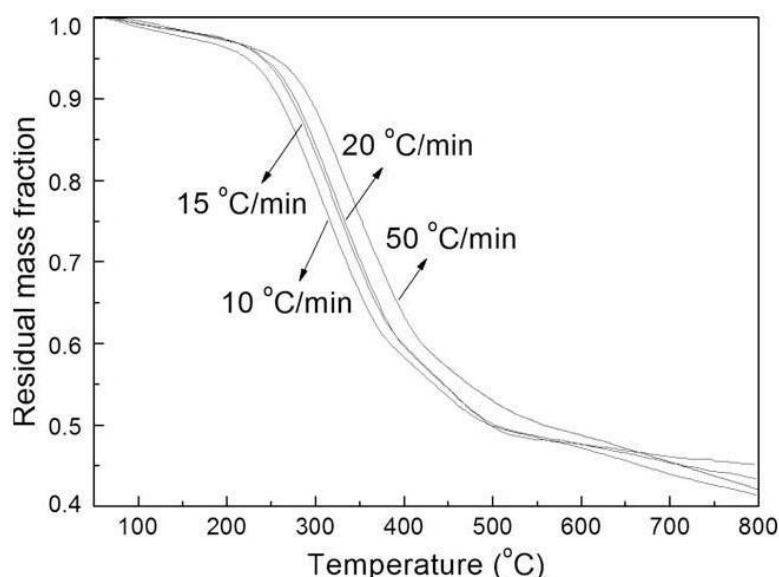
- Ρυθμός Πυρόλυσης

Ο ρυθμός της πυρόλυσης επηρεάζει σημαντικά τα τελικά προϊόντα που παράγονται. Το κάθε είδος πυρόλυσης διαφοροποιείται κυρίως με βάση τον ρυθμό πυρόλυσης. Η πυρόλυση με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης ευνοεί την παραγωγή του

βιοεξανθρακώματος, ενώ παράγονται σε μικρότερο βαθμό βιοέλαια και βιοαέρια. (Αγραφιώτη, 2014)

Σε περίπτωση που απαιτείται η μεγιστοποίηση των αερίων εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλος χρόνος παραμονής των αερίων. Όσον αφορά στη μεγιστοποίηση του υγρού προϊόντος, απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία, υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μικρός χρόνος παραμονής των αερίων (Yaman, 2004)

Στο σχήμα 2.2, παρουσιάζεται η έρευνα των (Ji, Zhang, Lu, & Liu, 2010) όπου πραγματοποιήθηκε πυρόλυση λυματολάσπης με 4 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Δείχνει πόσο μειώνεται η μάζα της λυματολάσπης, αφού υποστεί πυρόλυση με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: 10, 15, 20, 50 °C/min.



Σχήμα 2.2: Μείωση της μάζας στερεού βιοεξανθρακώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για 4 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (Ji, Zhang, Lu, & Liu, 2010)

- Ρυθμός Παροχής Αερίου

Ο ρυθμός παροχής αερίου κατά την πυρόλυση μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος. Σύμφωνα με έρευνα των (Beeckmans & Park, 1971), η παροχή του αερίου επηρεάζει την περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματά τους εφαρμόστηκαν 4 διαφορετικές παροχές αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης λυματολάσπης, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε οργανικό άνθρακα.



Στον πίνακα 2-2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της έρευνας:

Πίνακας 2-2: Περιεκτικότητα άνθρακα για 4 διαφορετικούς ρυθμούς παροχής αερίου, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 700 °C, με χρόνο παραμονής 90min. (Beeckmans & Park, 1971)

Παροχή Αερίου (L/min)	Περιεκτικότητα biochar σε άνθρακα (%)
15	8,5
25	10,2
30	8,4
60	4,1

Η βέλτιστη παροχή αερίου ήταν 25 L/min, η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη μέγιστη περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα. Η περαιτέρω αύξηση της παροχής προκαλεί αισθητή μείωση στην περιεκτικότητα σε άνθρακα.

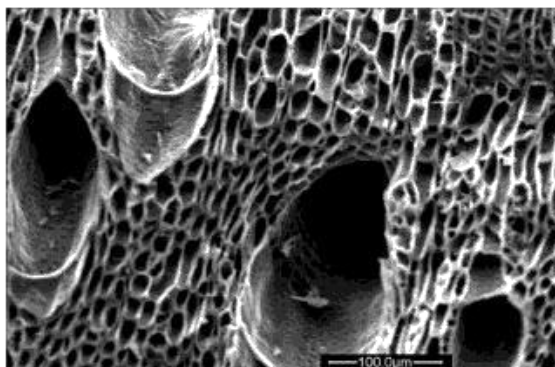
### 2.6.3 Πορώδες – Ειδική Επιφάνεια βιοεξανθρακώματος

Το πορώδες του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας παράγει εξανθράκωμα με μεγαλύτερο πορώδες και ειδική επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης στη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων αφήνει κενά που δημιουργούν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων και ρωγμών

Εκτός από τις συνθήκες πυρόλυσης, σημαντικό ρόλο στην ειδική επιφάνεια και στο πορώδες του βιοεξανθρακώματος έχει και η πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος.

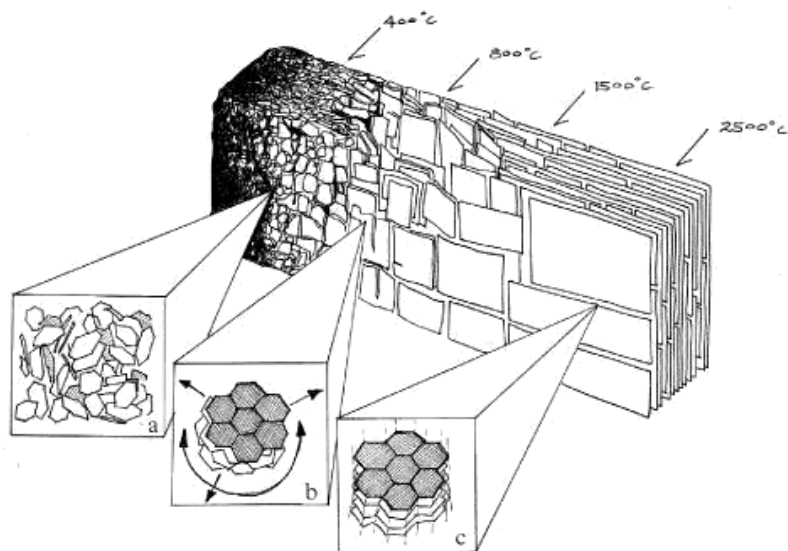
Τα βιοεξανθρακώματα χωρίζονται σε (Bruun, 2011)

- Μικροπορώδη (<2nm)
- Μεσοπορώδη (2-50 nm)
- Μακροπορώδη (>50nm)



Εικόνα 1: Μακροπορώτητα Βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε από συμβατική πυρόλυση





Εικόνα 2 : Ιδανική δομή Βιοεξανθρακώματος (a- αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, b- στοίβες φύλλων συζευγμένου αρωματικού άνθρακα, c- δομή γραφίτη (books.google.gr)

Το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος επηρεάζει σημαντικά τις εδαφικές παραμέτρους του (κατακράτηση νερού και θρεπτικών). Επίσης συνδέονται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού. (Atkinson, Fitzgerald, & Hipps, 2010) Η κυρίαρχη μέθοδος για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος είναι η αέρια ρόφηση  $N_2$ . (Bruun, 2011)

#### 2.6.4 Δομή Βιοεξανθρακώματος

Η δομή του βιοεξανθρακώματος είναι γενικά άμορφη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης  $<400^{\circ}C$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες  $>700^{\circ}C$ , δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευγμένες αρωματικές ενώσεις. (books.google.gr) Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η δομή γίνεται γραφιτική με τις συζευγμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα να είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες. Στην Εικόνα 2, φαίνεται αναλυτικά η δομή των βιοεξανθρακωμάτων για θερμοκρασίες από  $300^{\circ}C$  μέχρι  $2500^{\circ}C$ .

#### 2.6.5 Μέγεθος σωματιδίων βιοεξανθρακώματος

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης η βιομάζα συρρικνώνεται, σχηματίζει ρωγμές και διαχωρίζεται σε μικρότερα σωματίδια. Ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης και το είδος της βιομάζας, επηρεάζεται ανάλογα και το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος. Όταν εφαρμόζεται ακαρίαία πυρόλυση, το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκη σκόνη, ενώ στη συμβατική πυρόλυση παράγεται χονδρόκοκκο και μεγαλύτερο βιοεξανθράκωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του

βιοεξανθρακώματος παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περίπτωση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί εφαρμογή στο έδαφος, καθώς επηρεάζει την επίδρασή του στο έδαφος. (Bruun, 2011)

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται η μορφή που έχει το βιοεξανθράκωμα από συμβατική και ακαριαία πυρόλυση (Bruun, 2011)



**Εικόνα 3 Βιοεξανθρακώματα: Αριστερά: Συμβατική Πυρόλυση, Δεξιά: Ακαριαία Πυρόλυση**

Γενικά θεωρείται ότι όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει, η διαφορά θερμοκρασίας του «πυρήνα» του σωματιδίου και της επιφάνειας μεγαλώνει, με την επιφάνεια προφανώς να έχει υψηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό πιθανώς να εξηγεί την αύξηση της απόδοσης της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα, όταν αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων, και τη μείωση της απόδοσης σε υγρά και αέρια. (Αγραφιώτη, 2014)

## **2.6.6 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος**

### **2.6.6.1 Στερεό Βιοκαύσιμο**

Συνήθως από την ταχεία πυρόλυση προκύπτει βιοεξανθράκωμα με μικρό μέγεθος σωματιδίων. Έτσι σε συνδυασμό με την υψηλή πτητικότητά του είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο. Η θερμοκρασία της αυτανάφλεξης του βιοεξανθρακώματος κυμαίνεται μεταξύ 200-250<sup>o</sup>C. Η πυρόλυση υπό υψηλή πίεση οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα. Το βιοεξανθράκωμα αυτό έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά και λίγο μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη.

### **2.6.6.2 Προσροφητικό Υλικό**

Παρόλο που οι ενεργοί άνθρακες είναι τα πιο χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά, το εξανθράκωμα είναι δυνατόν να έχει κατάλληλη δομή έτσι ώστε να είναι κατάλληλο για προσρόφηση ουσιών. Επίσης, ορισμένα στάδια της διεργασίας της πυρόλυσης μπορούν να τροποποιηθούν προκειμένου να παραχθεί εξανθράκωμα με

προσροφητικές ικανότητες. (Αγραφιώτη, 2014) Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια στερεού - υγρού και στερεού - αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεής και ρευστής φάσης. (Αναστασιάδου, 2011)

Δηλαδή, η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή φάση μεταφέρεται στη στερεή. (Πελλέρα, 2010)

Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. (Αναστασιάδου, 2011)

Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από στερεούς προσροφητές είναι μια διεργασία που αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική. Είναι μια από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλο τρόπο. (Πελλέρα, 2010)

#### **2.6.6.3 Εφαρμογή στο έδαφος**

Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος επηρεάζει τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του. Ο βαθμός της επίδρασης εξαρτάται από το είδος του εδάφους και από άλλους παράγοντες, όπως είναι οι κλιματικές συνθήκες. Πιο αναλυτικά τα χαρακτηριστικά που επηρεάζονται είναι (Verheijen, Jeffery, Bastos, & Diafas, 2010)

- **Το πορώδες**

Το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος επηρεάζει το πορώδες του εδάφους. Επίσης η μετακίνηση και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος με εκείνων του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα είτε να αυξηθεί ή να μειωθεί η διαπερατότητά του. Αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εδάφους, αλλά και από τις κλιματικές συνθήκες. Συνήθως όμως το αποτέλεσμα είναι να αυξάνει το μέγεθος των πόρων του εδάφους.

- **Η ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος**

Συνδέεται άμεσα με το πορώδες του εδάφους. Καθώς το βιοεξανθράκωμα αυξάνει το πορώδες του εδάφους, το νερό κατακρατάται από το έδαφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

- **Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών στο έδαφος**

Το βιοεξανθράκωμα αυξάνει το pH του εδάφους, καθώς το pH του είναι συνήθως

ουδέτερο προς ελαφρά βασικό. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνει η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cation-exchange capacity) και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών. Ακόμα έχει την ιδιότητα τα θρεπτικά συστατικά να απομακρύνονται (ξεπλένονται) από αυτό σταδιακά. (Uchimiya, Lima, Klasson, & Wartelle, 2010) Επομένως, στα αγροτικά εδάφη η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος είναι πιθανόν να βελτιώσει την παραγωγικότητά τους. Αντίθετα τα ανιόντα (φωσφορικά) παρουσιάζουν ελάχιστη κινητικότητα σε βασικό ή ουδέτερο pH.

- **Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος**

Η αύξηση του pH λόγω της εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, επηρεάζει έντονα την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Όταν το pH του εδάφους διατηρείται σε επίπεδα μεγαλύτερα του 6.5, η διαλυτοποίηση και η βιο-διαθεσιμότητα των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή. (Μάστακα, 2007)

Επίσης από την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος παρατηρούνται αλλαγές στην υφή και στη δομή του εδάφους.

## **2.7 Βαρέα Μέταλλα**

### **2.7.1 Εισαγωγή**

Ο όρος Βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα, όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες και μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Όταν όμως βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα. (Οικονομόπουλος, 2005) Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση. (Αναστασιάδου, 2011)

Τοξικά και επικίνδυνα είναι και ορισμένα μεταλλοειδή, όπως είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το τελούριο και αντιμόνιο. Τα στοιχεία αυτά εξετάζονται μαζί με τα βαρέα μέταλλα. (Οικονομόπουλος, 2005)

Τα βαρέα μέταλλα έχουν ταξινομηθεί από την εθνική ακαδημία επιστημών των Η.Π.Α., με βάση την τοξικότητά τους στα ψάρια, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσωρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο, με την εξής σειρά:

$Hg > Cd > Ag > Ni > Pb > As > Sn > Zn$

Τα βαρέα μέταλλα δεν δημιουργούνται, ούτε αποδομούνται από βιολογικές

διεργασίες, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Κατά την παραμονή τους μετασχηματίζονται από την υφιστάμενη χημική μορφή σε άλλη δημιουργώντας δεσμούς με άλλα στοιχεία. (Οικονομόπουλος, 2005)

### 2.7.2 Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο συναντάται στη φύση σε τρεις σταθερές μορφές: το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI). (press.ntua.gr)

- Το Cr(0) είναι στερεό και έχει γκρί χρώμα, ενώ παρουσιάζει μεγάλο σημείο τήξης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή ατσαλιού και άλλων κραμάτων μετάλλου.
- Το Cr(III) είναι η μορφή που συναντάται ευρύτερα στο περιβάλλον και είναι η σταθερότερη από τις άλλες δύο. Είναι απαραίτητη για την ανθρώπινη υγεία γιατί συμβάλλει, μαζί με την ινσουλίνη, στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα.
- Το Cr(VI) είναι η σημαντικότερη εμπορική μορφή λόγω των χημικών ιδιοτήτων του. Μετατρέπεται γρήγορα από οργανική ύλη σε Cr(III), έτσι ώστε οι σημαντικές ποσότητες Cr(VI) που ανιχνεύονται να είναι συνήθως αποτέλεσμα εκλύσεων από ανθρώπινες δραστηριότητες.

#### 2.7.2.1 Ρύπανση από χρώμιο

Στον αέρα τα επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου αυξάνονται λόγω των εκπομπών της καύσης άνθρακα και πετρελαίου. Το εξασθενές χρωμίο αυξάνεται από τη χημική βιομηχανία, την οξυγονοκόλληση ανοξείδωτου χάλυβα και τη χρήση μιγμάτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Επίσης αέρια ρύπανση εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται από τις διεργασίες γαλβανισμού. (Αθουσάκη, 2009)

Στο νερό ρύπανση από τρισθενές και εξασθενές χρώμιο είναι πιθανό να υπάρξει από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργία, καθώς και από βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων. Τα διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων μπορεί να αυξήσουν τα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου τόσο σε επιφανειακά, όσο και σε υπόγεια ύδατα. (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Τέλος, η εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο στο έδαφος προκαλούν σε αυτό ρύπανση από τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Αυτό συμβαίνει

και από την εναπόθεση τέφρας που προέρχεται από την καύση γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007)

#### 2.7.2.2 Επικινδυνότητα Cr(VI) εξασθενούς χρωμίου και επεξεργασία του

Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται η κύρια αιτία εμφάνισης καρκίνου σε εργαζομένους, οι οποίοι ήταν εκτεθειμένοι σε υψηλά ποσοστά χρωμίου στο περιβάλλον εργασίας τους. Το εξασθενές χρώμιο έχει επίσης συνδεθεί με θανάτους, σκελετικές δυσμορφίες και μειωμένη ανάπτυξη νεογνών ζώων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα. (Αθουσάκη, 2009)

Επομένως, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) παρουσιάζει μεγάλη τοξικότητα. Τα απόβλητα που το περιέχουν πρέπει απαραίτητα πριν από τη διάθεση τους στο περιβάλλον, να υφίστανται κατεργασία μετροπής του εξασθενούς χρωμίου που περιέχουν, σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξείδιο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου. (Ενωση Ελλήνων Χημικών, 2007)

#### 2.7.3 Σίδηρος (Fe)

Ο καθαρός σίδηρος είναι μέταλλο, αλλά βρίσκεται σπάνια με αυτήν την μορφή στην επιφάνεια της Γης, επειδή οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Ο σίδηρος (ως  $\text{Fe}^{2+}$ , κατιόν σιδήρου (II)) είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που χρησιμοποιείται από σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι μερικοί οργανισμοί που ζουν σε περιβάλλον φτωχό σε σίδηρο και έχουν εξελιχθεί, ώστε να χρησιμοποιούν διαφορετικά στοιχεία στις μεταβολικές τους διαδικασίες, όπως μαγγάνιο αντί για σίδηρο για την κατάλυση, ή την αιμοκυανίνη αντί για την αιμογλοβίνη. Ένζυμα που περιέχουν σίδηρο συμμετέχουν στην κατάλυση οξειδωτικών αντιδράσεων στη βιοχημεία και στις μεταφορές διάφορων ευδιάλυτων αερίων.

##### 2.7.3.1 Επιπτώσεις στην υγεία

Παρ' όλο που ο σίδηρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Ο άνθρωπος δεν διαθέτει μηχανισμούς με τους οποίους μπορεί να απομακρύνει σίδηρο από τον οργανισμό του Έχει δειχθεί ότι η υπερφόρτωση του οργανισμού με σίδηρο μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κυκλοφορικό σύστημα, στην καρδιά και εγκεφαλικά επεισόδια, ενώ έχει



βρεθεί ότι προκαλεί βλάβες και σε άλλα όργανα, όπως το ήπαρ, οι πνεύμονες, ο μυελός των οστών και ενδοκρινή όργανα, με κίνδυνο εκδήλωσης θανάσιμων ασθενειών, όπως η κίρρωση ήπατος και η καρδιακή ανεπάρκεια, εξαιτίας της οξειδωτικής του δράσης. Στον άνθρωπο μια συχνή αιτία υπερφόρτωσης σιδήρου, ή αλλιώς αιμοσιδήρωση, είναι οι πολλαπλές μεταγγίσεις αίματος για την θεραπεία της αναιμίας, αλλά υπάρχουν και γενετικά αίτια, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της κληρονομικής αιμοχρωμάτωσης. Σε αυτήν την περίπτωση ο σίδηρος θα πρέπει να απομακρυνθεί από τον οργανισμό με αποσιδήρωση, καθώς ο άνθρωπος δεν έχει μηχανισμό μέσω του οποίου μπορεί να απεκκρίνει σίδηρο.

#### 2.7.4 Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο που είναι ελατό και όλκιμο, ισχυρά ανθεκτικό στη διάβρωση σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες και την ελατότητά του, καθώς και την αντοχή του σε θερμοκρασίες κάτω του μηδενός. Το νικέλιο βρίσκεται στον στερεό φλοιό της γης σε ποσοστό 0,016%, ενώ το συνολικό ποσοστό του είναι μεγαλύτερο από του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου αθροιστικά. Ωστόσο υπάρχουν σχετικά λίγα γνωστά αποθέματα νικελίου για συμφέρουσα εκμετάλλευση. Τα μεταλλεύματά του χωρίζονται σε σουλφίδια, οξείδια, πυρετικά και αρσενικούχα άλατα. (Αναστασιάδου, 2011)

Το νικέλιο σχηματίζει ενώσεις σε αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις. Από αυτές το δισθενές ιόν ( $\text{Ni}^{2+}$ ) αποτελεί το πιο σημαντικό τόσο σε οργανικές, όσο και σε ανόργανες ενώσεις. Επίσης, σχηματίζει ενώσεις με ανθρακικά, σουλφίδια και με οξείδια, που είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτοποιούνται σε βιολογικά υγρά. Το νικέλιο σχηματίζει διαλυτές ενώσεις με τα νιτρικά, τα θειικά και το χλώριο (W.H.O., 2000)

##### 2.7.4.1 Πηγές Ρύπανσης

Το νικέλιο αποτελεί σημαντικό ρύπο και προέρχεται κυρίως από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και την καύση πετρελαίου και άνθρακα. Επίσης σημαντικές ποσότητες νικελίου εμφανίζονται στα αστικά απόβλητα και επιβαρύνουν αγροτικές εκτάσεις που δέχονται βιολογική ιλύ ως λιπάσματα και ως βελτιωτικό εδάφους. (wikipedia.org)

Το κυρίαρχο είδος του νικελίου στον περιβάλλοντα αέρα είναι το θειικό νικέλιο.

#### 2.7.4.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Το νικέλιο παρουσιάζει σημαντική τοξικότητα. Μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες και σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις. (Αναστασιάδου, 2011) Έχουν καταγραφεί σοβαρές βλάβες στους πνεύμονες από άμεση εισπνοή καρβονυλικού νικελίου. Επίσης, η έκθεση σε ανόργανες ενώσεις του νικελίου έχουν προκαλέσει αναστρέψιμα νεφρικά προβλήματα, βλεννώδεις ερεθισμούς και άσθμα σε εργάτες. (W.H.O., 2000)

#### 2.7.5 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσο και για τα φυτά και τα ζώα. Συγκεκριμένα στον άνθρωπο, για την ομαλή λειτουργία του μεταβολισμού απαιτείται η πρόσληψη 2 mg χαλκού την ημέρα. Χρησιμοποιείται σε πολλές ενζυματικές αντιδράσεις και είναι απαραίτητος για τον μεταβολισμό του σιδήρου. Το μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, είναι ελατό, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η μεταλλική μορφή του είναι πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. (Κοκκινάκη, 2005)

Στη φύση ο χαλκός απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις:  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{3+}$ . Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής χαλκός και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στη δισθενή μορφή. (Περουλάκη, 2007) Στη θάλασσα ο διαλυτός Cu είναι στη μορφή  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{CuOH}^+$ . (Οικονομόπουλος, 2005)

##### 2.7.5.1 Πηγές Ρύπανσης

Ο χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, αγωγών, βαλβίδων, εξαρτημάτων, νομισμάτων, οικιακών σκευών και δομικών υλικών. Οι ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και συντηρητικά ξύλων, χρωστικές ουσίες καθώς και σε επιμεταλλώσεις, στη χαρακτηριστική, τη λιθογραφία, τη διύλιση πετρελαίου και την πυροτεχνουργία. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν ως θρεπτικά συστατικά σε λιπάσματα και ζωοτροφές για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών και των ζώων. (Περουλάκη, 2007)

##### 2.7.5.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Σημαντικές περιπτώσεις δηλητηρίασης ανθρώπων που έχουν αναφερθεί αφορούν σε τυχαία λήψη χαλκού μέσω τροφής. Αυτό συνήθως συμβαίνει από μπαλανοειδή που αναπτύσσονται σε ρυπασμένο νερό, τα οποία έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύουν



υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού. Επίσης, κίνδυνο για την υγεία αποτελεί η εισπνοή σπρί που περιέχει χαλκό. Τέτοιου είδους είναι τα μυκητοκτόνα σπρί που εφαρμόζονται σε καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, οι αναφορές αυτές αφορούν στην αλλοίωση των πνευμόνων εργατών που ψέκαζαν αμπέλια με βοργούνδιο πολτό και μυκητοκτόνα με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικό χαλκό. (Οικονομόπουλος, 2005) Σύμφωνα με την EPA (Environmental Protection Agency), υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσει στη περίπτωση σύντομης έκθεσης γαστρεντερική καταπόνηση, ενώ σε περίπτωση μακροχρόνιας έκθεσης ζημιά στο συκώτι και στα νεφρά.

#### 2.7.6 Ψευδάργυρος (Zn)

Η παραγωγή για τα σουλφιδικά μεταλλεύματα ψευδάργυρου παράγει μεγάλα ποσά διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και κάδμιο σε αέρια μορφή. Οι ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές εμφανίζονται σε μια αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα.

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου.

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες, αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Σε σχέση με άλλα μέταλλα, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο.

#### 2.7.7 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι φυσικό μέταλλο, έχει χαμηλό σημείο τήξης και γαλαζωπό χρώμα. Ωστόσο σπάνια συναντάται ως φυσικό μέταλλο, ενώ τις περισσότερες φορές είναι συνδεδεμένο με δύο ή περισσότερα στοιχεία σχηματίζοντας μίγματα. Στη φύση συναντάται κυρίως στα ορυκτά αποθέματα.

Ο μόλυβδος συνδέεται με δυνατούς δεσμούς με τα μόρια του εδάφους και παραμένει στα υψηλότερα στρώματα του εδάφους. Μικρά ποσοστά μολύβδου θα περάσουν από τα σωματίδια του εδάφους στα επιφανειακά ή υπόγεια νερά. Γενικότερα ο μόλυβδος

παραμένει προσκολλημένος στα εδαφικά σωματίδια για πολλά χρόνια. Η απομάκρυνσή του δύναται να συμβεί εάν η βροχή είναι όξινη, ενώ εξαρτάται από τον τύπο του μίγματος του μολύβδου και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. (Αθουσάκη, 2009). Το όριο που συνιστά η παγκόσμια οργάνωση υγείας στο πόσιμο νερό είναι 10  $\mu\text{g/L}$ . Ο μόλυβδος απαντάται στη φύση κυρίως σε ανόργανη μορφή (κυρίως ως  $\text{Pb(II)}$ ), αλλά και σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς  $\text{Pb-C}$ . Η διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωγραφική και φυσική κατανομή του, την απορρόφησή του σε ιζήματα και τη διάχυση στους ζωντανούς οργανισμούς. Η σταθερή οξειδωτική κατάσταση του σε υδατικά διαλύματα είναι η  $\text{Pb(II)}$ . (Αναστασιάδου, 2011)

#### 2.7.7.1 Πηγές ρύπανσης

Ο μόλυβδος δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς έχει και είχε πολλές εφαρμογές τόσο στην παλιά, όσο και στη σύγχρονη τεχνολογία. Η βασική του χρήση είναι για την παραγωγή μπαταριών αυτοκινήτου. Χρησιμοποιείται επίσης στη παραγωγή χρωμάτων, στην υαλουργία, σε κράματα μετάλλων και στην παραγωγή σωληνώσεων. Μέχρι και την αρχή του 1996, όπου και απαγορεύθηκε στις ΗΠΑ, χρησιμοποιούνταν πρόσθετα μολύβδου στη βενζίνη για την αύξηση των οκτανίων. Παρόλα αυτά χρήση πρόσθετων μολύβδου γίνεται και στις μέρες μας σε υπό ανάπτυξη χώρες, ενώ στην Ευρώπη είναι πολύ περιορισμένη. Ο τετραεθυλομόλυβδος χρησιμοποιείται ακόμα σε καύσιμα για τα αεροπλάνα. (Οικονομόπουλος, 2005)

Ο μόλυβδος εμφανίζεται στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μπαταριών, επικάλυψη καλωδίων, οικοδομικά υλικά, σωλήνες και κράματα. Συνήθως καθιζάνει με τη μορφή  $\text{PbCO}_3$  ή  $\text{Pb(OH)}_2$ . Ο μόλυβδος καθιζάνει ικανοποιητικά και ως ανθρακικός μόλυβδος. (Αθουσάκη, 2009)

#### 2.7.7.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Ο μόλυβδος που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό κατακρατάται κατά 15-40% με την αναπνοή, 30-50% με το νερό και 2-15% την τροφή. Ο απορροφούμενος μόλυβδος που εισέρχεται στο αίμα δεσμεύεται κατά 90% από τα ερυθρά αιμοσφαίρια με χρόνο παραμονής ενός μηνός. Η μεγαλύτερη κατακράτηση μολύβδου γίνεται από τα οστά που αποτελούν βασική αποθήκη μολύβδου στο σώμα, όπου παραμένει 40-90 χρόνια. (Οικονομόπουλος, 2005) Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε μόλυβδο

παρουσιάζονται κυρίως στο νευρικό σύστημα. Μακροχρόνια έκθεση μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία του νευρικού συστήματος. Επίσης δημιουργεί προβλήματα πίεσης σε μεσήλικες και ηλικιωμένους, ενώ θεωρείται και αιτία εμφάνισης αναιμίας. Τέλος, προκαλεί προβλήματα σε συκώτι και εγκέφαλο, ενώ είναι δυνατό να προκαλέσει θάνατο.

### 3 Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Υλικά

##### 3.1.1 Πρώτη Ύλη

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων είναι:

- Αφυδατωμένη δευτεροβάθμια ιλύς χωρίς προσθήκη σιδήρου (**Δείγμα 1**).
- Αφυδατωμένη πρωτοβάθμια ιλύς που έχει υποστεί αναερόβια χώνευση (**Δείγμα 2**).
- Αφυδατωμένη δευτεροβάθμια ιλύς, η οποία περιέχει σίδηρο λόγω προσθήκης στη δεξαμενή αερισμού (**Δείγμα 3**).

Το Δείγμα 1 προήλθε από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της ΔΕΥΑΒΑ. (Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης και Αποχέτευσης Βορείου Άξονα). Τα Δείγματα 2 και 3 προήλθαν από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Χανίων.

Για την διαδικασία της πυρόλυσης απαιτείται η παροχή αδρανούς αερίου. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι **Αέριο Άζωτο ( $N_2$ )**.

#### 3.2 Εξοπλισμός

##### 3.2.1 Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

Για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων και για τις μετρήσεις που έγιναν για αυτά χρησιμοποιήθηκαν:

- Φούρνος Ξήρανσης (Termarks)
- Φούρνος Πυρόλυσης (Linn High Therm)
- Αναλυτικός ζυγός (Shimadzu 220)
- Αφυγραντήρας

##### 3.2.2 Εκπλύσεις (Leaching Tests)

Για τα πειράματα εκπλύσεων χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

- pH-μετρο (microph 2002, Crison)
- Οριζόντια τράπεζα ανακίνησης
- Συσκευή διήθησης με αντλία κενού

### 3.3 Πειραματική Διαδικασία

#### 3.3.1 Εισαγωγή

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η ξήρανση, συγκεκριμένης μάζας, των τριών δειγμάτων της λυματολάσπης, που συλλέχθηκαν από τους βιολογικούς καθαρισμούς Χανίων και ΔΕΥΑΒΑ, και έπειτα ακολούθησε η μέτρηση της υπολειπόμενης μάζας, με σκοπό τον υπολογισμό της υγρασίας του κάθε δείγματος. Το επόμενο βήμα των πειραμάτων ήταν η πυρόλυση των δειγμάτων για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων (biochars). Τα δείγματα αυτά πυρολύθηκαν σε πυρολυτικό φούρνο, με σταθερή παροχή αερίου Αζώτου.

Έπειτα πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις εμφιαλωμένου νερού, ώστε να προσδιοριστεί, με μελλοντικές μετρήσεις, η απελευθέρωση 6 βαρέων μετάλλων (Zn, Pb, Cu, Fe, Ni, Cr) που περιέχονται στο Biochar, αλλά και στο αρχικό δείγμα.

#### 3.3.2 Ξήρανση λυματολάσπης

Τα δείγματα της λυματολάσπης τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 103°C για 24 ώρες έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία και να επιτευχθεί η πλήρης ξήρανσή τους. Στη συνέχεια, αφού αλέστηκαν σε μύλο, ώστε να αποκτήσουν μικρή κοκκομετρία και κατά συνέπεια μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία.

#### 3.3.3 Υπολογισμός υγρασίας

Σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε η υγρασία που περιέχει. Η υγρασία σε κάθε δείγμα ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας νερού που περιέχεται σε αυτό, προς το ολικό βάρος του στερεού, εκφρασμένο σε ποσοστό (%).

Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία γίνεται ως εξής: ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας μια ποσότητα συγκεκριμένης μάζας. Η ποσότητα αυτή τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 105°C. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας (αφυγραντήρα) μέχρι να βρεθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ζυγίζεται πάλι. Με τη χρήση της σχέσης 3.1, προσδιορίζεται η υγρασία των δειγμάτων:

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

Όπου: W= το αρχικό βάρος του δείγματος σε g.

B= το τελικό βάρος του δείγματος σε g.

### 3.3.4 Πυρόλυση - Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (biochar)

Στη συνέχεια η σκόνη που δημιουργήθηκε κατά τη διαδικασία της ξήρανσης και άλεσης της λυματολάσπης, πυρολύεται, ώστε να παραχθεί το Biochar. Από το κάθε δείγμα, ποσότητες από 35 έως 40 g, μετρημένες σε ζυγό ακριβείας, τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες, ώστε να είναι ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες. Έπειτα οι κάψες αυτές τοποθετήθηκαν στον ειδικό πυρολυτικό φούρνο (Linn High Therm).

Η πυρόλυση πραγματοποιείται με απουσία οξυγόνου, και συνεχή, σταθερή παροχή αζώτου στον φούρνο. Η παροχή του αζώτου γίνεται μέσω ενός σωλήνα που συνδέεται με το εσωτερικό του φούρνου. Τα αέρια που παράγονται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης απομακρύνονται από το στόμιο απομάκρυνσης καυσαερίων, στο πίσω μέρος του φούρνου.



Εικόνα 4: Διάταξη πυρόλυσης (φούρνος-φιάλη αερίου Αζώτου)

Αρχικά, τοποθετούμε τις κάψες στο θάλαμο του φούρνου, κλείνουμε την πόρτα, ανοίγουμε την παροχή του αερίου, και ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία, καθώς και το επιθυμητό βήμα αύξησής της, φροντίζοντας να είναι αργό, ώστε να μην καταστραφεί το δείγμα με την ανομοιόμορφη αύξηση της θερμοκρασίας στο δείγμα. Ο ατμοσφαιρικός αέρας που έχει απομείνει φεύγει από το στόμιο απομάκρυνσης των καυσαερίων. Μετά από λίγα λεπτά η θερμοκρασία φτάνει στο επιθυμητό επίπεδο πυρόλυσης.

#### 3.3.4.1 Πυρόλυση Λυματολάσπης

Για τα τρία δείγματα λυματολάσπης πραγματοποιήθηκε πυρόλυση στους 300, 500 και 700°C για 120 min. (Ο χρόνος πυρόλυσης αναφέρεται στη χρονική διάρκεια από τη στιγμή όπου επετεύχθη η επιθυμητή θερμοκρασία και μετά). Όταν ολοκληρωθεί η

διαδικασία, οι κάψες αφαιρούνται από το φούρνο και τοποθετούνται στον αφυγραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζονται. Τέλος, αποθηκεύονται σε αεροστεγώς κλεισμένα δοχεία.

#### 3.3.4.2 Απόδοση πυρόλυσης (yield)

Ως απόδοση πυρόλυσης ορίζεται το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος της λάσπης, εκφρασμένο σε ποσοστό επί τοις εκατό (%).

$$Yield (\%) = (m_{biochar} / m_{\lambda\sigma\pi\eta\varsigma}) * 100 \% \quad (3.2)$$

Όπου,  $m_{biochar}$  = η μάζα του βιοεξανθρακώματος

$m_{\lambda\sigma\pi\eta\varsigma}$  = η μάζα της λάσπης

Για να προσδιοριστεί το ξηρό βάρος της λάσπης, αφαιρείται η περιεχόμενη υγρασία από το βάρος της λάσπης. Ο λόγος της μάζας βιοεξανθρακώματος που παράγεται προς τη μάζα της λάσπης μας δίνει το yield της πυρόλυσης.

#### 3.3.5 Προσδιορισμός Βαρέων μετάλλων

Για να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην αρχική (ξηρή) λυματολάσπη, πραγματοποιήθηκε χώνευση των δειγμάτων σε μικροκύματα. Με αυτή τη μέθοδο διαλύθηκαν όλα τα βαρέα μέταλλα από την αρχική λυματολάσπη, έτσι ώστε να μετρηθούν στη συνέχεια οι συγκεντρώσεις τους, με τη χρήση της μεθόδου ICP.

#### 3.3.6 Εκπλύσεις

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις τόσο στα τρία δείγματα ξηρής λυματολάσπης, όσο και στα Biochar των δειγμάτων που δημιουργήθηκαν στις τρεις θερμοκρασίες 300°C, 500°C και 700°C .

Ζυγίζονται περίπου 6g του ξηρού δείγματος από κάθε δείγμα, και τοποθετούνται σε κωνικές φιάλες, με την προσθήκη 150 ml εμφιαλωμένου νερού. Στη συνέχεια οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης, όπου παρέμειναν για 24 ώρες, με ταχύτητα ανάδευσης 100 rpm.

Ακολουθεί ο Πίνακας 3.1 με την ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από κάθε δείγμα, κατά τη διαδικασία των εκπλύσεων:

Πίνακας 3.1 Μάζα Δειγμάτων εκπλύσης (g)

Θερμοκρασία Πυρόλυσης	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα	
300°C	6,01	6,0031	6,0023	Δείγμα 1	6,009
500°C	5,998	6,013	6,0036	Δείγμα 2	6,007
700°C	6,0014	6,004	6,0017	Δείγμα 3	3,2023

Μετά από την ανάδευση, τα δείγματα διηθήθηκαν σε φίλτρα Whatman (47mm) με τη χρήση αντλίας κενού και τα διηθήματα, τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένους πλαστικούς συλλέκτες.

Στο δείγμα 1, υπήρξε αδυναμία συλλογής αρκετού όγκου διηθήματος, εξ αιτίας της πολύ μικρής διαμέτρου των κόκκων, που είχε ως αποτέλεσμα την πλήρωση των πόρων του φίλτρου. Έτσι λοιπόν χρειάστηκε να γίνουν τρεις επιπλέον εκπλύσεις, μέχρις ότου να εκπλυθεί η ίδια αναλογία όγκου-νερού απ' όλα τα δείγματα, ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους.

Οι απώλειες του δείγματος λόγω κατακράτησης στο φίλτρο έχουν ληφθεί υπ' όψιν στις μετρήσεις, κάνοντας την παραδοχή ότι χάνονταν ίση ποσότητα δείγματος κάθε ημέρα. Έχουν υπολογιστεί διαιρώντας την διαφορά μάζας του αρχικού και του τελικού δείγματος, με τον αριθμό των ημερών που χρειάστηκαν για να ολοκληρωθεί το πείραμα.

Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων παρέμεναν ίδιες καθ' όλη τη διάρκειά τους.

### 3.3.7 Χώνευση δειγμάτων με οξέα

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χώνευση των διηθημάτων με νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ, έτσι ώστε να διευκολυνθεί η μέτρηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων.

Από τα διηθήματα των Biochar τοποθετήθηκαν 50 ml δείγματος σε δοχείο ζέσεως των 100 ml και στη συνέχεια προσθέσαμε με το ογκομετρικό σιφώνιο 1ml HNO<sub>3</sub> και 5 ml HCl, ενώ από τα διηθήματα των αρχικών δειγμάτων τοποθετήθηκαν 25 ml



δείγματος και στη συνέχεια προσθέσαμε με το σιφόνιο 0,5ml HNO<sub>3</sub> και 2,5 ml HCl, αφού κατά την διήθηση των δειγμάτων, απέτυχε η ανάκτηση μεγαλύτερου όγκου διηθήματος.

Στη συνέχεια, τοποθετήσαμε τα 12 ποτήρια ζέσεως πάνω σε θερμαντική εστία, και με προσοχή να μην επιτευχθεί βρασμός, μέχρι το δείγμα μας να αποκτήσει όγκο μικρότερο των 10ml για τα διηθήματα των Biochars και κάτω από 5 ml για τα διηθήματα των αρχικών δειγμάτων. Τέλος, αφού κρύωσαν, τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένους συλλέκτες.

### 3.3.8 Προσδιορισμός Τέφρας

Για τον υπολογισμό της τέφρας χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM E 1534-93 (Standard Test Method for Determination of ASH Content of Particulate Wood, 2013) Σύμφωνα με τη μέθοδο αρχικά τοποθετείται η κάψα στο φούρνο και αφήνεται να κρυώσει στον αφυγραντήρα. Στη συνέχεια ζυγίζονται 2g δείγματος και τοποθετούνται στην κάψα. Ρυθμίζουμε τον φούρνο σε θερμοκρασία 600°C για 30 min. Έπειτα τοποθετούμε την κάψα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και ξαναζυγίζουμε. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία, μέχρι η απόκλιση του βάρους της κάψας και του δείγματος να μην είναι μεγαλύτερη από 0,2 mg. (Beesley & Marmioli, 2011) Η επί τοις εκατό (%) τέφρα υπολογίζεται από την σχέση 3.3:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{W_2 - W_c}{W_1 - W_c} * 100 \% \quad (3.3)$$

Όπου: W<sub>c</sub>= βάρος κάψας

W<sub>1</sub>= βάρος κάψας και δείγματος

W<sub>2</sub>= βάρος κάψας και τέφρας

### 3.3.9 Προσδιορισμός πτητικής ύλης

Το ποσοστό της περιεχόμενης πτητικής ύλης των βιομαζών έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο εγχειρίδιο Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, & WPCF, 1992) Ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται στο φούρνο στους 500±50°C για 1h, έπειτα αφήνεται να

κρυώνει στον αφυγραντήρα και ζυγίζεται. Η διαδικασία, επαναλαμβάνεται για 30min, έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος του δείγματος. Το ποσοστό της πτητικής ύλης προκύπτει ως εξής: (Αγραφιώτη, 2014)

$$\text{Πτητική Ύλη (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100 \% \quad (3.4)$$

### 3.3.10 Σταθερός Άνθρακας (Fixed Carbon)

Το ποσοστό του περιεχόμενου σταθερού άνθρακα υπολογίστηκε ως εξής:

$$\% \text{ Σταθερός Άνθρακας} = 100 - (\% \text{ Τέφρα} + \% \text{ Πτητική Ύλη}) \quad (3.5)$$

## 3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

### 3.4.1 Αναλυτικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) έγινε με την μέθοδο Molybdenium–blue σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού φάσματος (UV – 1202, Shimadzu).

Η απορρόφηση του ιώδους διαλύματος μετράται στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 885 nm.

Τα φωσφορικά ιόντα δημιουργούν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν ιώδες χρώμα. Η ένταση του χρώματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων των διαλυμάτων. Χρησιμοποιώντας τις απορροφήσεις στα πρότυπα διαλύματα γνωστών, διαφορετικών συγκεντρώσεων, κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης, και μέσω αυτής, και των απορροφήσεων που μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο, υπολογίζεται η συγκέντρωση των δειγμάτων σε φωσφορικά ιόντα.

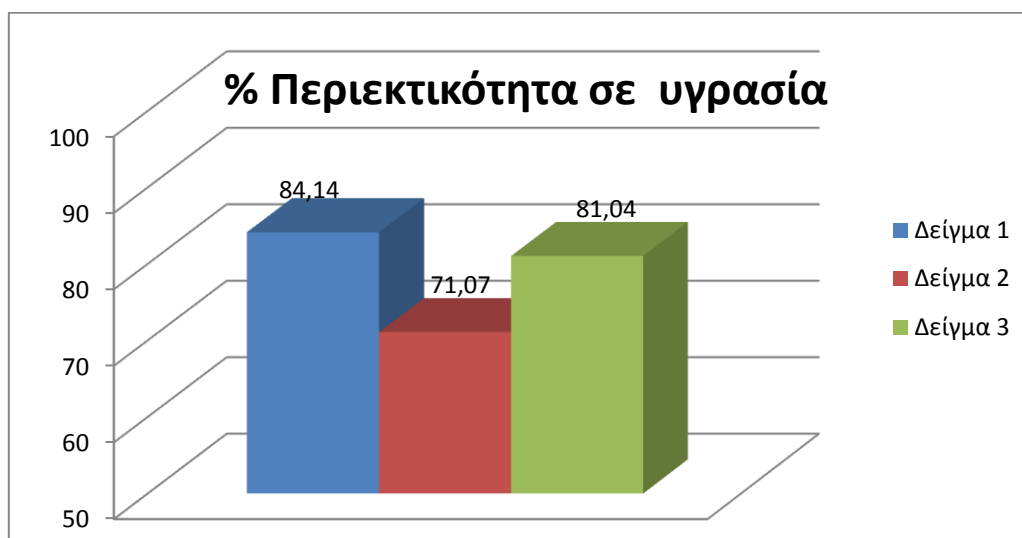
## 4 Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

### 4.1 Χαρακτηρισμός Υλικών

#### 4.1.1 Υγρασία

Η υγρασία της αρχικής λυματολάσπης υπολογίζεται από τον τύπο 3.1.

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα με τα ποσοστά υγρασίας των δειγμάτων.



Σχήμα 4.1% Περιεκτικότητα σε Υγρασία

#### 4.1.2 Τέφρα

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα ποσοστά τέφρας των δειγμάτων.

Πίνακας 4.1: Ποσοστό τέφρας Δειγμάτων

Δείγμα	Ποσοστό Τέφρας (%)
1	29,67
2	39,52
3	17,60

#### 4.1.3 Πτητική Ύλη

Βάσει του τύπου 3.4 υπολογίζουμε τα ποσοστά πτητικής ύλης των δειγμάτων, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 .

Πίνακας 4.2 : % Πτητική Ύλη Δειγμάτων

	Αρχική Μάζα (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Τελική μάζα (g)	% Πτητική Ύλη
Δείγμα 1	96,27	1,99	94,87	1,46
Δείγμα 2	92,5	2,006	91,28	1,31
Δείγμα 3	91,6	1,86	90,07	1,68

#### 4.1.4 Σταθερός Άνθρακας (Fixed Carbon)

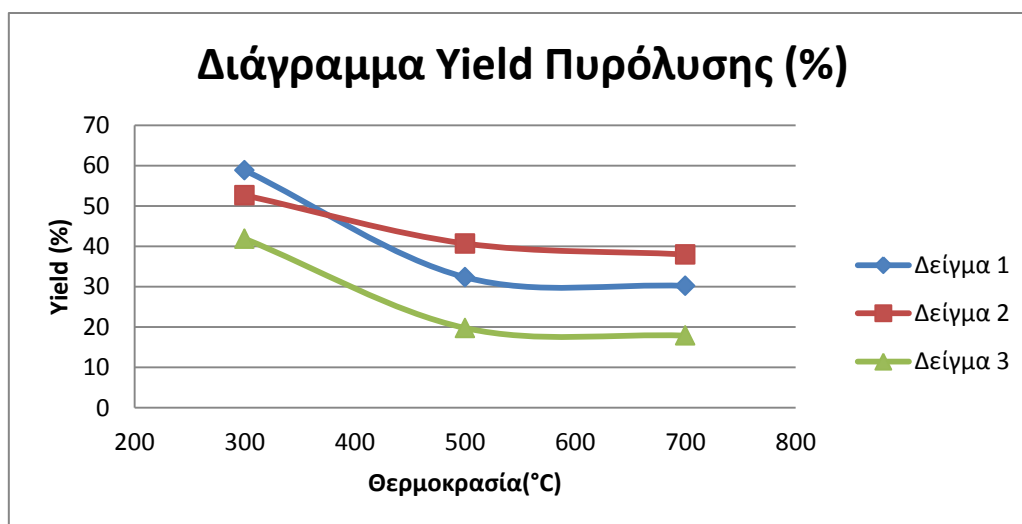
Ο επί τοις εκατό σταθερός άνθρακας που παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.3, υπολογίστηκε με τον τύπο 3.5:

Πίνακας 4.3: % Σταθερός Άνθρακας Δειγμάτων

Δείγμα	% Σταθερός άνθρακας
1	69,99
2	62,44
3	81,42

#### 4.2 Απόδοση πυρόλυσης (Yield)

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η % απόδοση της πυρόλυσης των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Παρατηρούμε πως η βέλτιστη απόδοση πυρόλυσης επιτυγχάνεται στην ίδια θερμοκρασία και για τα τρία δείγματα. Η βέλτιστη απόδοση επετεύχθη στους 300°C, και ήταν 58,83% στο 1<sup>ο</sup> δείγμα, 52,63% στο 2<sup>ο</sup> δείγμα και 41,88% στο 3<sup>ο</sup> δείγμα



Σχήμα 4.2: % Απόδοση της πυρόλυσης των δειγμάτων

Από το Σχήμα 4.2 μπορούμε να συμπεράνουμε πως και για τα τρία δείγματά μας η μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή Biochar επετεύχθη στους 300°C. Παρατηρώντας το σχήμα είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης της λυματολάσπης μειώνει την απόδοση (yield).

Συγκεκριμένα η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 300°C στους 500°C μειώνει την απόδοση (yield) κατά 22 - 52 %. Ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 500°C στους 700°C προκαλεί εμφανώς μικρότερη μείωση στην απόδοση (6,5 - 10 %).

### 4.3 Προσδιορισμός φωσφορικών ιόντων ( $PO_4^{3-}$ )

Ο Πίνακας 4.4, παρουσιάζει τις τιμές συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων στα διηθήματα των αρχικών δειγμάτων λυματολάσπης 1, 2 και 3, αλλά και των Biochars των δειγμάτων αυτών.

Πίνακας 4.4 Συγκεντρώσεις Φωσφορικών Ιόντων  $PO_4^{3-}$  διηθημάτων. (mg/l)

Αριθμός Έκπλύσεων	Δείγμα 1	Biochar Δείγματος 1 (300°)	Biochar Δείγματος 1 (500°)	Biochar Δείγματος 1 (700°)
1	24,333	5,841	0,471	<0,025
2	48,436	7,243	0,425	<0,025
3	43,308	5,414	0,641	<0,025
4	0,402	4,217	0,871	0,081
5	0,573	6,952	2,066	0,074
6	4,931			
7	3,058			
8	2,448			
9	2,437			
10	2,127			
Αριθμός Έκπλύσεων	Δείγμα 2	Biochar Δείγματος 2 (300°)	Biochar Δείγματος 2 (500°)	Biochar Δείγματος 2 (700°)
1	0,587	1,585	1,000	<0,025
2	2,311	2,884	0,012	<0,025
3	1,909	2,901	0,627	0,058
4	2,598	2,508	1,140	0,317
5	2,254	2,100	1,123	0,150
6	1,679			
7	1,231			
Αριθμός Έκπλύσεων	Δείγμα 3	Biochar Δείγματος 3 (300°)	Biochar Δείγματος 3 (500°)	Biochar Δείγματος 3 (700°)
1	170,235	3,379	2,764	0,486
2	153,141	4,491	5,909	0,639
3	59,124	2,850	6,952	1,000
4	26,214	0,576	5,243	0,627
5	19,718	0,132	5,909	2,337
6	3,137			
7	4,322			

Από τις τιμές του Πίνακα 4.4 συμπεραίνουμε πως οι τιμές των φωσφορικών ιόντων των αρχικών δειγμάτων λυματολάσπης μειώνονται σημαντικά κυρίως στις 2-3 πρώτες μέρες των εκπλύσεων, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες τιμές των Biochars, όπου αυξάνονται σταθερά, και μάλιστα ξεκινώντας σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από

αυτές των αρχικών δειγμάτων, πράγμα που πιθανώς σημαίνει πως τα διηθήματα των Biochars θα συνεχίσουν να έχουν υψηλές τιμές φωσφορικών για αρκετά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα απ'ό,τι η ξηρή λυματολάσπη των δειγμάτων αυτών.

#### 4.4 Προσδιορισμός pH Διαλυμάτων

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων, την πρώτη, τέταρτη, πέμπτη και έβδομη ημέρα των εκπλύσεων, για να διαπιστωθεί κατά πόσο μεταβαλλόταν η τιμή του με την πάροδο των ημερών.

Στον Πίνακα 4.5, παρουσιάζεται ο μέσος όρος των τιμών, των τεσσάρων ημερών όπου έγινε μέτρηση, του pH κάθε διαλύματος:

Πίνακας 4.5: Μέσος Όρος pH των Δειγμάτων

Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα	
300°C	6,9 ± 0,27	7,25 ± 0,32	7,1 ± 0,36	Δείγμα 1	6,7 ± 0,29
500°C	8 ± 0,19	7,55 ± 0,22	7,5 ± 0,27	Δείγμα 2	6,3 ± 0,23
700°C	8,7 ± 0,11	8,3 ± 0,24	8,3 ± 0,36	Δείγμα 3	6,5 ± 0,23

Αναλυτικά οι τιμές των pH τις ημέρες των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

#### 4.5 Ειδική Επιφάνεια

Για τα βιοεξανθρακώματα των τριών δειγμάτων έγινε ανάλυση της ειδικής επιφάνειάς τους, προκειμένου να μπορέσουν να εξηγηθούν καλύτερα κάποιοι μηχανισμοί έκπλυσης, αλλά και για να διερευνηθεί η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Στον Πίνακα 4.6 έχουμε τις ειδικές επιφάνειες των Biochars που έχουν παραχθεί με την πυρόλυση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για τα τρία διαφορετικά δείγματα:

Πίνακας 4.6: Ειδικές Επιφάνειες Βιοεξανθρακωμάτων (m<sup>2</sup>/g)

Ειδική Επιφάνεια Βιοεξανθρακωμάτων (BET) (m <sup>2</sup> /g)			
Θερμοκρασία Πυρόλυσης	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
300°C	7,1	17,66	12,94
500°C	17,84	20,25	12,88
700°C	12,12	15,28	3,58

Από τις ειδικές επιφάνειες των δειγμάτων παρατηρούμε πως για τα Δείγματα 1 και 2, όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνεται από τους 300°C στους 500°C, αυξάνεται και η ειδική επιφάνειά τους. Στο 3<sup>ο</sup> όμως δείγμα αυτή η αλλαγή θερμοκρασίας δεν φαίνεται να επηρεάζει την ειδική επιφάνεια, αφού μειώνεται ελαφρά κατά 0,06 m<sup>2</sup>/g. Όταν όμως η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 500°C στους 700°C, η ειδική επιφάνεια μειώνεται αισθητά, και στα τρία δείγματά μας.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως ενώ στην αύξηση από τους 300°C στους 500°C η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε, δεν συνέβη το ίδιο, όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 700°C.

Αύξηση της ειδικής επιφάνειας με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Song & Guo, 2012) και θα μπορούσε να σχετίζεται με τις αλλαγές που υφίσταται η χημική δομή της αρχικής βιομάζας κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης συμβάλει θετικά στην αρωματικότητα του βιοεξανθρακώματος και στη δημιουργία μικρο- και μεσοπόρων που σχετίζονται με υψηλές ειδικές επιφάνειες. (Αγραφιώτη, 2014)

Οι (Song & Guo, 2012) επίσης αναφέρουν ότι το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη από απορρίμματα πουλερικών με πυρόλυση στους 600°C είχε χαμηλή τιμή ειδικής επιφάνειας (5,8 m<sup>2</sup>/g) εξ αιτίας της πλήρωσης των πόρων με τέφρα, συνεπώς το ίδιο μπορεί να συμβαίνει και στους 700°C. Γενικά, εκτός από τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτάται και από τη διεργασία της παραγωγής, τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και το χρονικό διάστημα για το οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση. Συνεπώς, είναι πιθανό μια μεταβολή αυτών των παραγόντων να είχε οδηγήσει σε υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας. (Αγραφιώτη, 2014)

#### 4.6 Αξιολόγηση φασμάτων FTIR

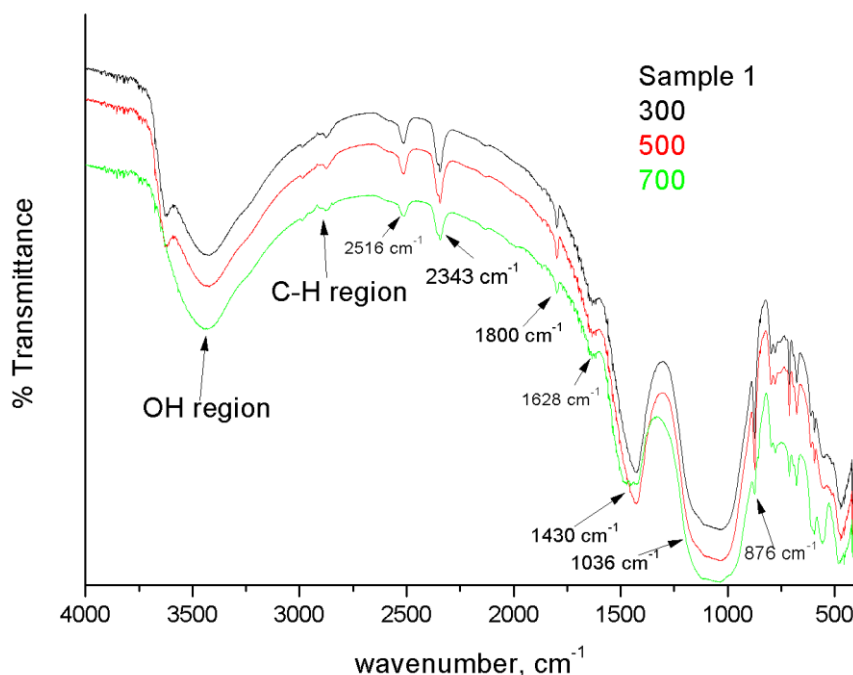
Ακολούθησε αξιολόγηση φασμάτων των Biochars ώστε να πάρουμε μια πιο καθαρή εικόνα για τη δομή των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy) είναι μια από τις πλέον συνηθισμένες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους ενόργανης ανάλυσης. Χρησιμοποιείται τόσο για τη διερεύνηση της δομής μιας χημικής ένωσης, όσο και για τον έλεγχο της καθαρότητάς της. Η υπέρυθρη ακτινοβολία καλύπτει την περιοχή μηκών κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από 0,78 έως 1000μm. Όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία αλληλεπιδράσει με το δείγμα που μελετάται, τα μόρια διεγείρονται, αυξάνοντας έτσι την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους.

Για να μπορούν τα μόρια του δείγματος να απορροφήσουν στο υπέρυθρο φάσμα, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες, με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο, εξαρτώνται από τις μάζες των ατόμων (τα πιο βαριά μόρια δονούνται σε χαμηλότερες συχνότητες), τον τύπο του δεσμού (πολλοί και ισχυροί δεσμοί δονούνται σε υψηλότερες συχνότητες) και το σχήμα του μορίου.

##### 4.6.1 Biochars 1<sup>ου</sup> Δείγματος

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις των Biochars του Δείγματος 1 στους 300°C, 500°C και 700°C:



Σχήμα 4.3: Φάσματα FTIR των Biochars 1-300°, 1-500° και 1-700°.

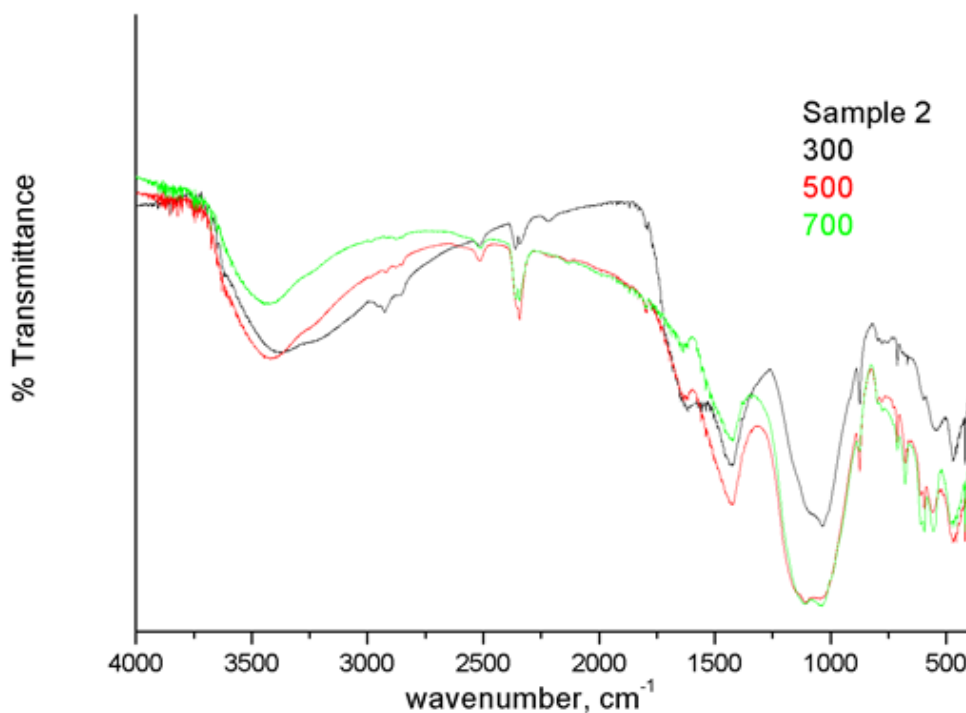


Από τα φάσματα του Biochar 1, στο Σχήμα 4.3, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Το φάσμα των Biochars 1-300° και 1-500° είναι πανομοιότυπο, συνεπώς εξάγουμε τα ίδια συμπεράσματα και για τα δύο.
- Επειδή στο δείγμα των 700°C δεν υπάρχει έντονη μείωση των απορροφήσεων (των εμβადών των κορυφών), εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα δείγματα έχουν πολύ μικρό ως αμελητέο ποσοστό οργανικών ουσιών και αποτελούνται από ανόργανα υλικά.
- Η διπλή κορυφή γύρω στα 2343  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στο  $\text{CO}_2$  του ατμοσφαιρικού αέρα, οπότε δεν λαμβάνεται υπ'όψιν.
- Γύρω στα 3500  $\text{cm}^{-1}$  είναι η περιοχή των OH. Η μικρή κορυφή στα 3622  $\text{cm}^{-1}$  που δεν παρατηρείται στο φάσμα του δείγματος 700°C, υποδηλώνει τη διάσπαση κάποιας ουσίας με OH.
- Η περιοχή γύρω στα 2900  $\text{cm}^{-1}$  γενικά είναι χαρακτηριστική της υδρογονανθρακικής αλυσίδας (C-H,  $\text{CH}_2$  κτλ). Δεδομένου της απουσίας οργανικών ενώσεων, οι πολύ μικρές κορυφές που εμφανίζονται σε αυτήν την περιοχή οφείλονται σε ανόργανες ενώσεις. Η κορυφή που υπάρχει στο δείγμα των 300°C, δείχνει πως το δείγμα έχει ένα μικρό υπόλειμμα οργανικής ουσίας, πράγμα που παραπέμπει σε ατελή πυρόλυση.
- Οι κορυφές γύρω στο 2900  $\text{cm}^{-1}$  και στα 2516, 1800, 1628, 1430, 876  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στο *ανθρακικό ασβέστιο*. Η περιοχή κάτω από 1000  $\text{cm}^{-1}$  συνήθως ονομάζεται περιοχή αποτυπώματος (fingerprint region), γιατί εκεί υπάρχουν μοναδικές απορροφήσεις.
- Επίσης, η κορυφή στα 876  $\text{cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική του καλσίτη (μιας από τις μορφές ανθρακικού ασβεστίου, π.χ. υπάρχει και ο αραγονίτης, ο οποίος έχει τις άλλες κορυφές στα 1800  $\text{cm}^{-1}$  κτλ. αλλά στην περιοχή αποτυπώματος δεν απορροφάει στα 876  $\text{cm}^{-1}$ ). Στο Biochar των 700°C παρατηρείται μείωση της κορυφής του καλσίτη, πράγμα λογικό, αφού ο καλσίτης σε τέτοιες θερμοκρασίες αρχίζει και διασπάται σε CaO και  $\text{CO}_2$ .
- Στα 1036  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούμε έντονη ευρεία απορρόφηση, πράγμα που πιθανότητα οφείλεται σε φωσφορικά άλατα του ασβεστίου και άλλων μετάλλων.

#### 4.6.2 Biochars 2<sup>ου</sup> Δείγματος

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις των Biochars του Δείγματος 2 στους 300°C, 500°C και 700°C:



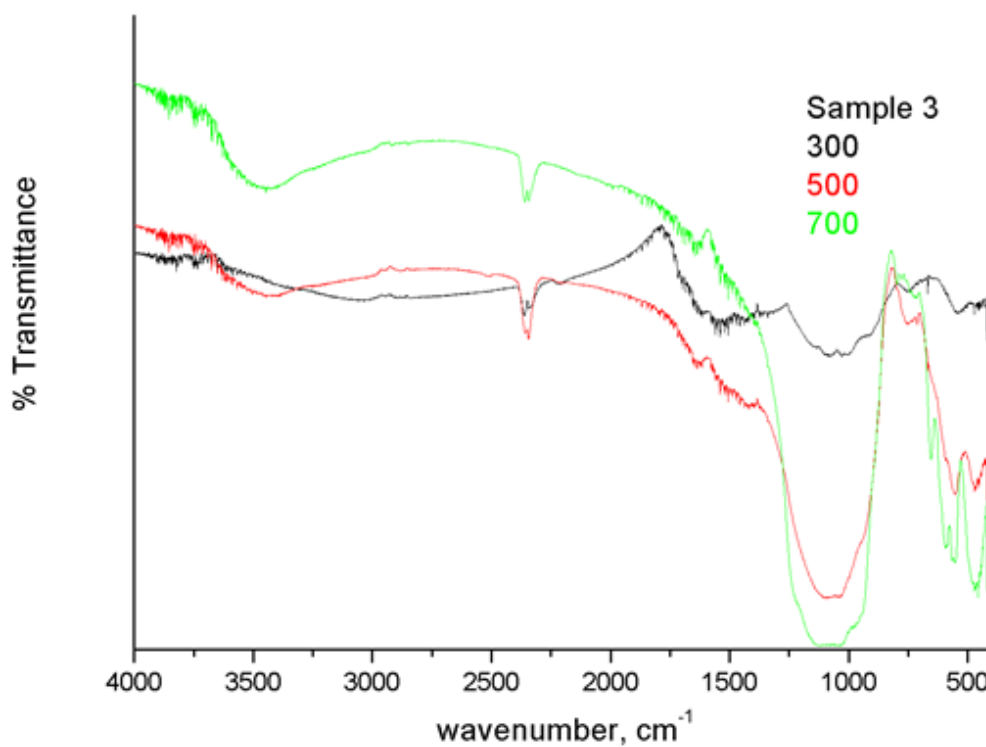
Σχήμα 4.4: Φάσματα FTIR των Biochars 2-300°C, 2-500°C και 2-700°C.

Στα Biochars του Δείγματος 2, παρατηρούνται ανάλογες απορροφήσεις με το δείγμα 1. Από τα φάσματα μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Έχουμε παρουσία Καλσίτη, ο οποίος στους 700°C και πάλι διασπάται μερικώς.
- Η κορυφή γύρω στα 2900 cm<sup>-1</sup> που υπάρχει στο δείγμα των 300°C εξαφανίζεται στους 500°C και στους 700°C. Άρα το δείγμα των 300°C έχει ένα μικρό υπόλειμμα οργανικής ουσίας με αποτέλεσμα η πυρόλυση στους 300 να μην είναι πλήρης.
- Και πάλι παρατηρείται ευρεία κορυφή από 1036 cm<sup>-1</sup> ως 1100 cm<sup>-1</sup>. Οφείλεται στην παρουσία φωσφορικών αλάτων.

#### 4.6.3 Biochars 3<sup>ου</sup> Δείγματος

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις των Biochars του Δείγματος 2 στους 300°C, 500°C και 700°C:



Σχήμα 4.5: Φάσματα FTIR των Biochars 3-300, 3-500 και 3-700

Σε αυτό το δείγμα δεν ανιχνεύεται σχεδόν καθόλου ανθρακικό ασβέστιο, αλλά κυριαρχούν τα φωσφορικά άλατα.

Η ποιότητα του φάσματος του 3-300 δεν είναι καλή (λόγω μεγάλης απορρόφησης της ακτινοβολίας, εξ αιτίας του πολύ σκούρου χρώματος του Δείγματος.)

## 4.7 Μετρήσεις Βαρέων Μετάλλων

Στη συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων των διηθημάτων, μετά από κάθε έκπλυση, ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα μετάλλων που εκπλύεται, και να συγκριθεί με τα όρια της νομοθεσίας, για νερό που προορίζεται για γεωργική χρήση. Τα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν είναι το Χρώμιο (Cr), ο Σίδηρος (Fe), το Νικέλιο (Ni), ο Χαλκός (Cu), ο Ψευδάργυρος (Zn) και ο Μόλυβδος (Pb).

Αρχικά προσδιορίστηκε η μάζα τους (mg Μετάλλου/g δείγματος) στα τρία δείγματα της αρχικής λυματολάσπης (στα οποία είχαμε εφαρμόσει χώνευση με μικροκύματα). Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στα διαλύματα έκπλυσης των αρχικών δειγμάτων λυματολάσπης και των 9 βιοεξανθρακωμάτων (τρεις θερμοκρασίες πυρόλυσης για κάθε δείγμα) με τη μέθοδο ICP-MS.

Στα πειράματα έκπλυσης χρησιμοποιήθηκαν **6 g** από κάθε δείγμα και **150 ml** διαλύματος έκπλυσης.

### 4.7.1 Χρώμιο (Cr)

Με την μέθοδο ICP μετρήθηκε η ολική συγκέντρωση χρωμίου (Cr) στα αρχικά δείγματα, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.7, σε διαλύματα γνωστού όγκου περίπου 0,45 l, και με ποσότητα δείγματος περίπου 0,1 mg, αφού πρώτα είχαν χωνευτεί σε μικροκύματα:

Πίνακας 4.7 Συγκέντρωση Χρωμίου (Cr)

Δείγμα	Συγκέντρωση Χρωμίου (mg/l)	Όγκος διαλύτη (L)	Μάζα αρχ. δείγματος (mg)
<b>1</b>	0,33	0,045	0,10355
<b>2</b>	0,31	0,046	0,10195
<b>3</b>	0,18	0,045	0,1002

Από τα στοιχεία που δίνονται στον Πίνακα 4.7 υπολογίζεται η μάζα του Χρωμίου (Cr) που περιέχεται σε περίπου 0,1g του κάθε δείγματος, ( $m = C * V$ ), συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί και η μάζα Χρωμίου ανά γραμμάριο δείγματος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8 Μάζα Cr ανά γραμμάριο δείγματος

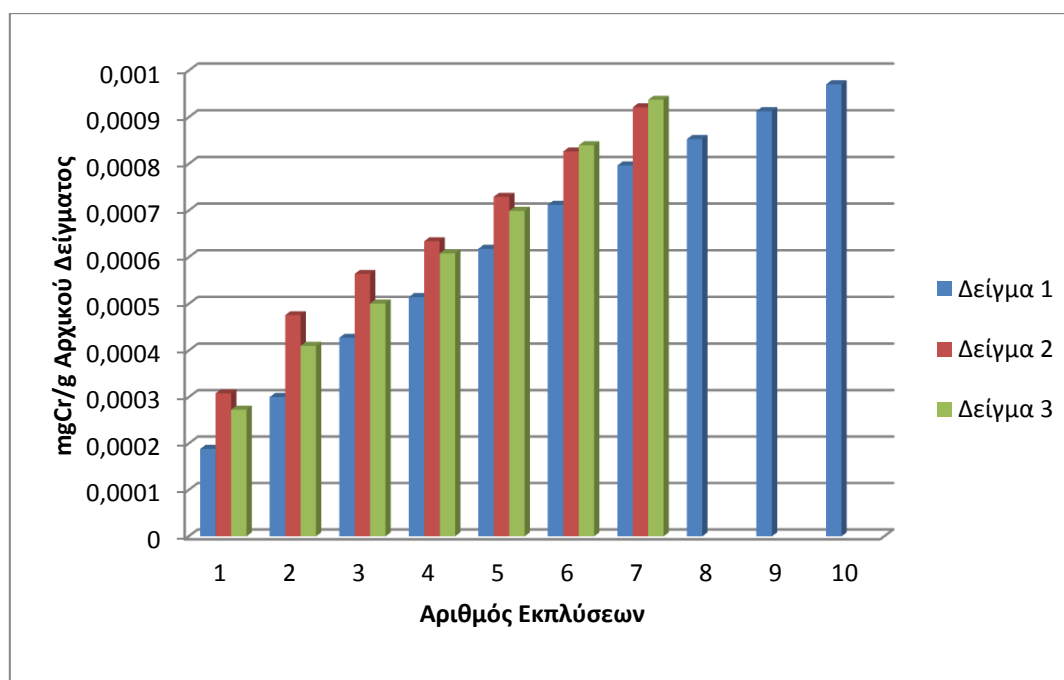
Δείγμα	mgCr/g δείγματος
<b>1</b>	0,1452
<b>2</b>	0,1403
<b>3</b>	0,0815

Στη συνέχεια, από τις μετρήσεις συγκεντρώσεων των εκπλυμάτων (γνωστός όγκος, γνωστή μάζα δείγματος), με τη μέθοδο ICP-MS, όπου λόγω μεγάλου όγκου δεδομένων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παράρτημα, μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνολική μάζα Χρωμίου (Cr) που εκπλύθηκε από το δείγμα μας μετά το πέρας των εκπλύσεων, ανά γραμμάριο δείγματος (mgCr/g δείγματος). (Πίνακας 4.9).

Πίνακας 4.9 mgCr / g Δείγματος

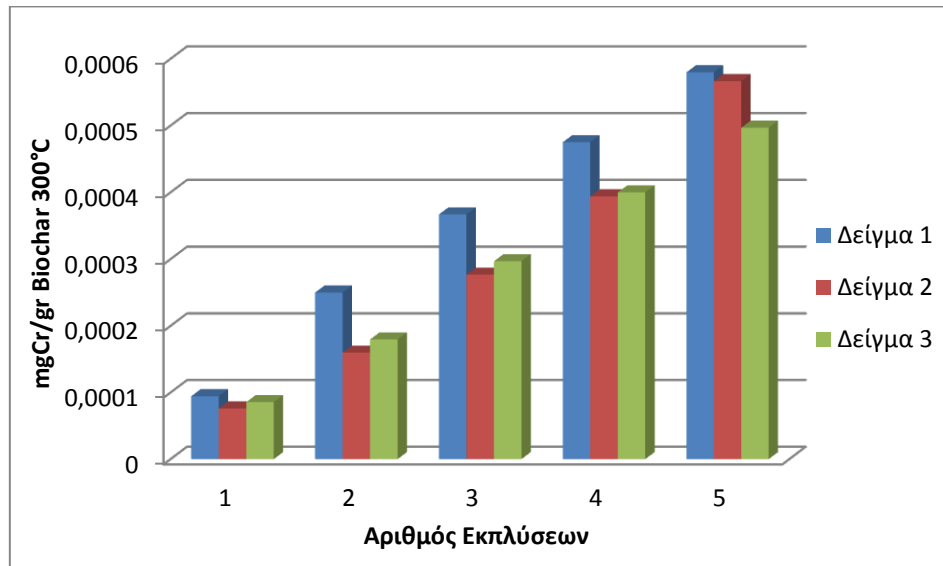
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
<b>Αρχικά Δείγματα</b>	0,000971	0,0009	0,00094
<b>Biochar 300°C</b>	0,00058	0,00057	0,0005
<b>Biochar 500°C</b>	0,0051	0,00062	0,00063
<b>Biochar 700°C</b>	0,0023	0,000507	0,00142

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χρωμίου (Cr) ανά g αρχικού δείγματος που εκπλύθηκε στο σύνολο των ημερών του πειράματος.



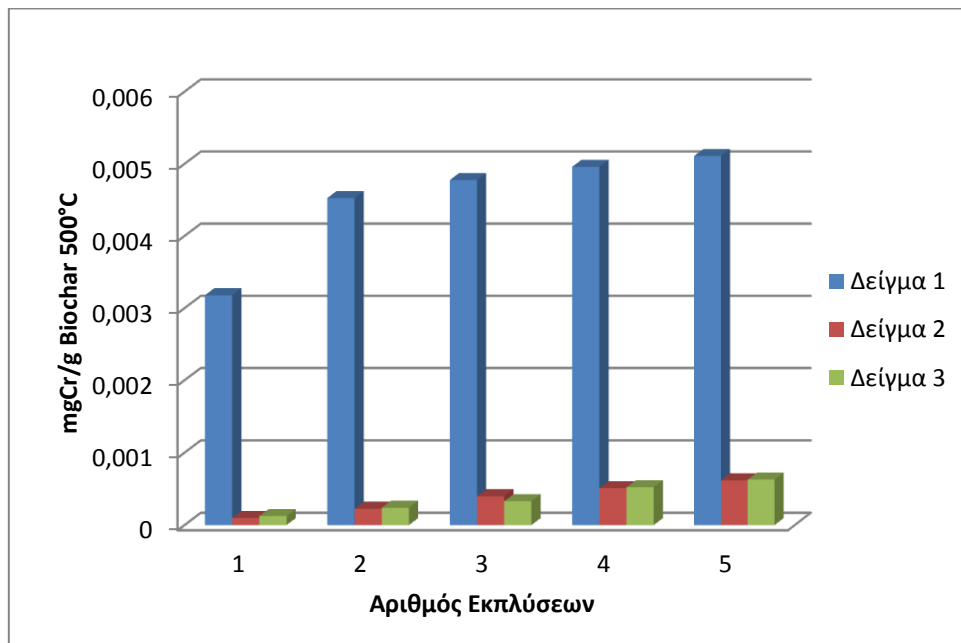
Σχήμα 4.3 Μάζα Cr (mg) ανά g Αρχικού δείγματος

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χρωμίου (Cr) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C ανά ημέρα έκπλυσης:



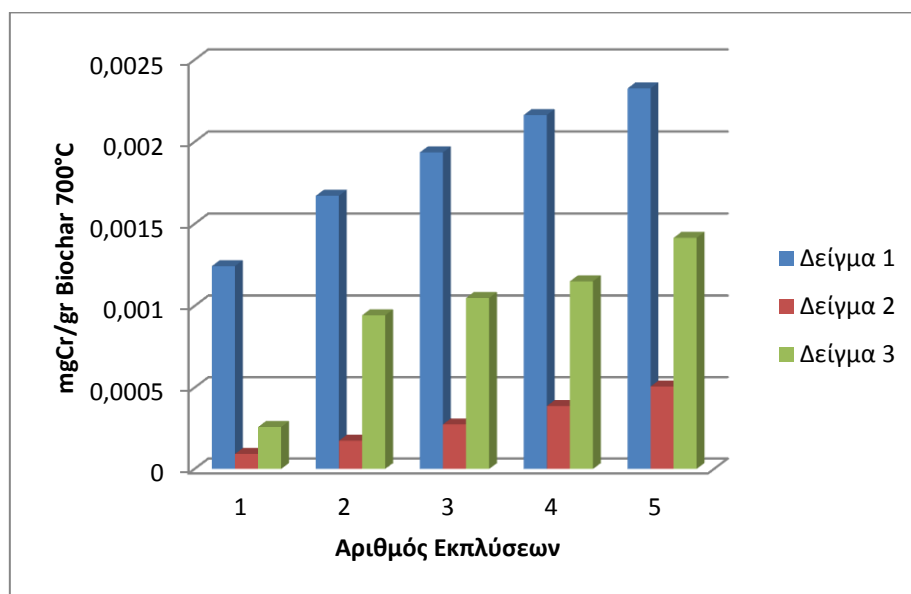
Σχήμα 4.4: Μάζα Cr (mg) ανά g Biochar 300°C

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χρωμίου (Cr) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.5 : Μάζα Cr (mg) ανά g Biochar 500°C

Στο Σχήμα 4.6 ακολουθεί το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χρωμίου (Cr) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.6: Μάζα Cr (mg) ανά g Biochar 700°C

Τέλος, στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά έκπλυσης Χρωμίου (Cr) των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις, σε σχέση με τη συνολική μάζα του Χρωμίου (Cr), που υπήρχε στα δείγματα.

Τα ποσοστά αυτά υπολογίστηκαν με τον εξής τύπο:

$$\text{Ποσοστό έκπλυσης} = \frac{\text{Μάζα μετάλλου που εκπλύθηκε ανά gr δείγματος}}{\text{Ολική μάζα μετάλλου δειγμάτων ανά gr δείγματος}} * 100 \%$$

Πίνακας 4.10 : Ποσοστά έκπλυσης Χρωμίου (Cr)

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,67 %	0,66 %	1,15 %
Biochar 300° C	0,39 %	0,40 %	0,61 %
Biochar 500°C	3,52 %	0,44 %	0,77 %
Biochar 700°C	1,60 %	0,36 %	1,74 %

#### 4.7.2 Σίδηρος (Fe)

Ομοίως, στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζεται η ολική συγκέντρωση Σιδήρου (Fe) στα αρχικά δείγματα.

Πίνακας 4.11 Συγκέντρωση Σιδήρου (Fe)

Δείγμα	Συγκέντρωση Σιδήρου (mg/l)	Όγκος διαλύτη (L)	Μάζα αρχ. δείγματος (mg)
1	33,12	0,045	0,10355
2	52,61	0,046	0,10195
3	41,80	0,045	0,1002

Από τα στοιχεία που δίνονται στον Πίνακα 4.11, υπολογίζεται η μάζα του Σιδήρου (Fe) που περιέχεται σε περίπου 0,1g του κάθε δείγματος, συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί και η μάζα Σιδήρου ανά γραμμάριο δείγματος.

Πίνακας 4.12 Μάζα Fe ανά γραμμάριο δείγματος

Δείγμα	mgFe/g δείγματος
1	14,394
2	23,738
3	18,773

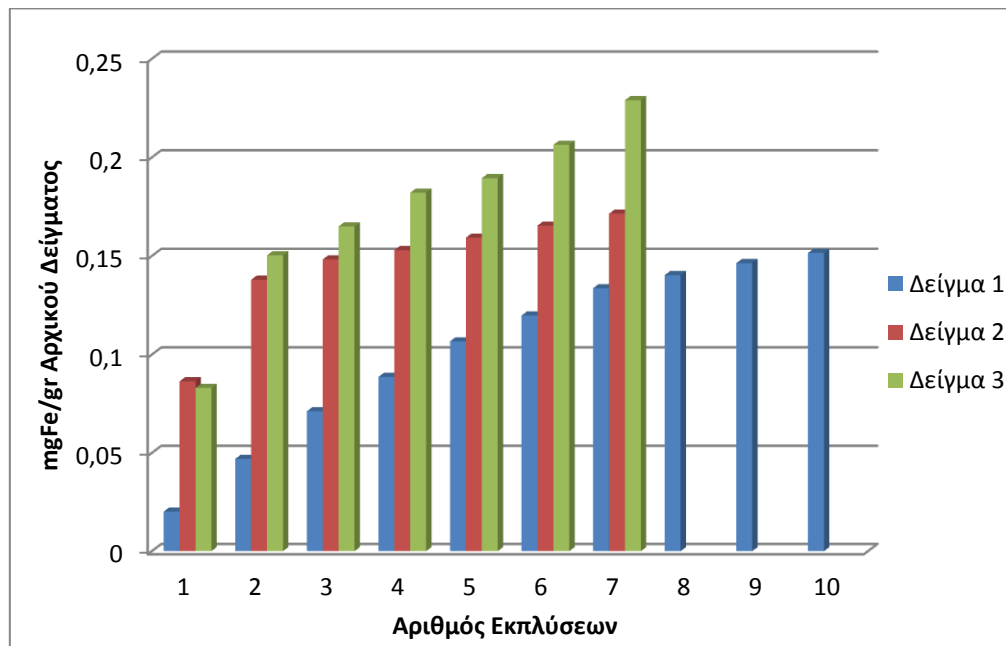
Στον Πίνακα 4.13 υπολογίζουμε τη συνολική μάζα Σιδήρου (Fe) που εκπλύθηκε από το δείγμα μας μετά το πέρας των εκπλύσεων, ανά γραμμάριο δείγματος (mgFe/g δείγματος).

Πίνακας 4.13 mgFe / g Δείγματος

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,1516	0,17145	0,2290
Biochar 300°C	0,0168	0,0103	0,0276
Biochar 500°C	0,0087	0,0109	0,01688
Biochar 700°C	0,0080	0,0126	0,0090

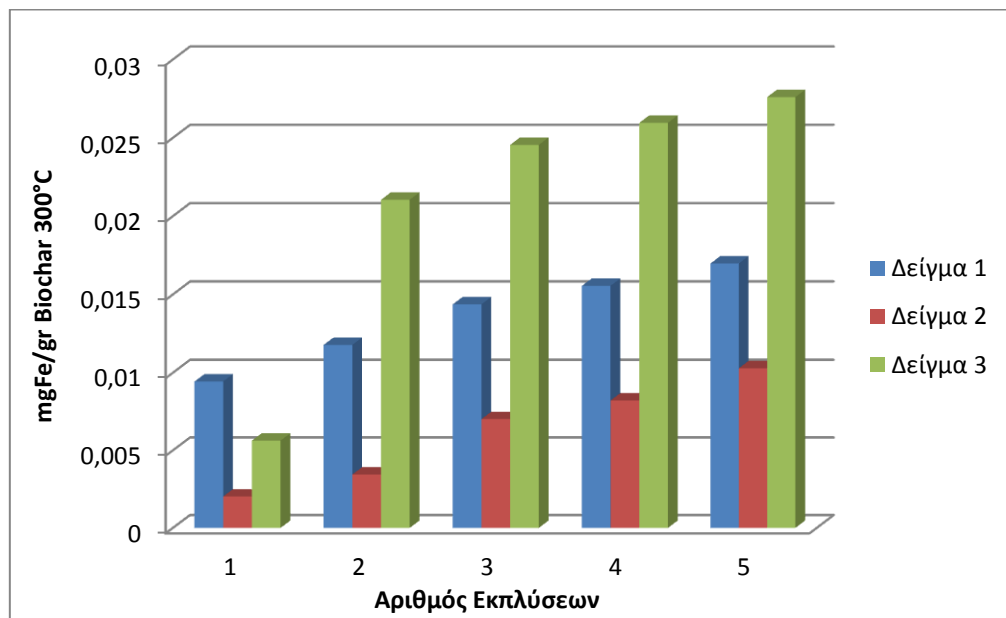


Στο Σχήμα 4.7 βλέπουμε το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Σιδήρου (Fe) ανά g αρχικού δείγματος που εκπλύθηκε στο σύνολο των ημερών του πειράματος.



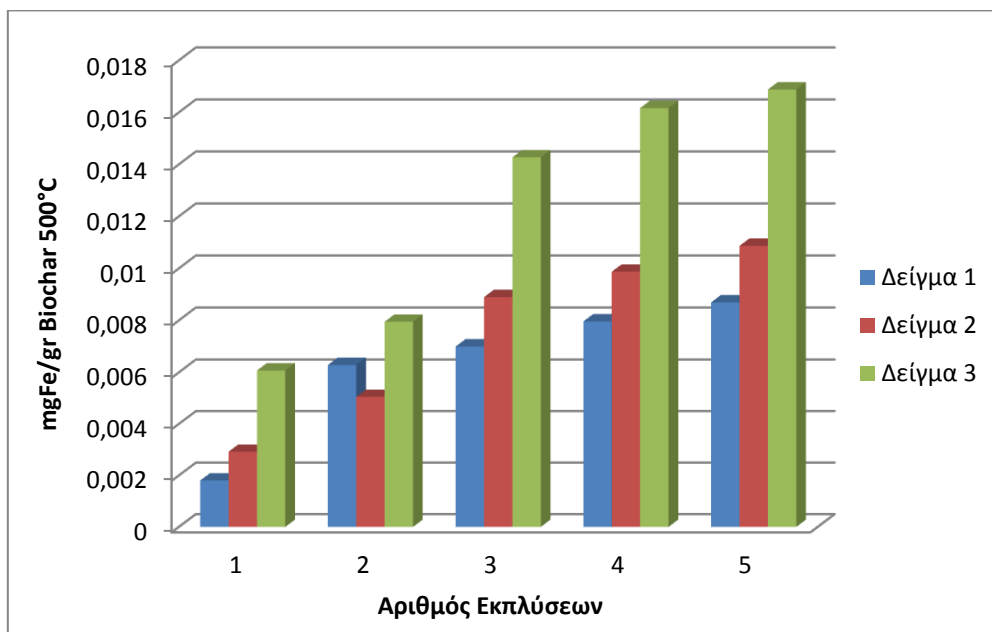
Σχήμα 4.7 Μάζα Fe (mg) ανά g αρχικού δείγματος

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Σιδήρου (Fe) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C ανά ημέρα έκπλυσης:



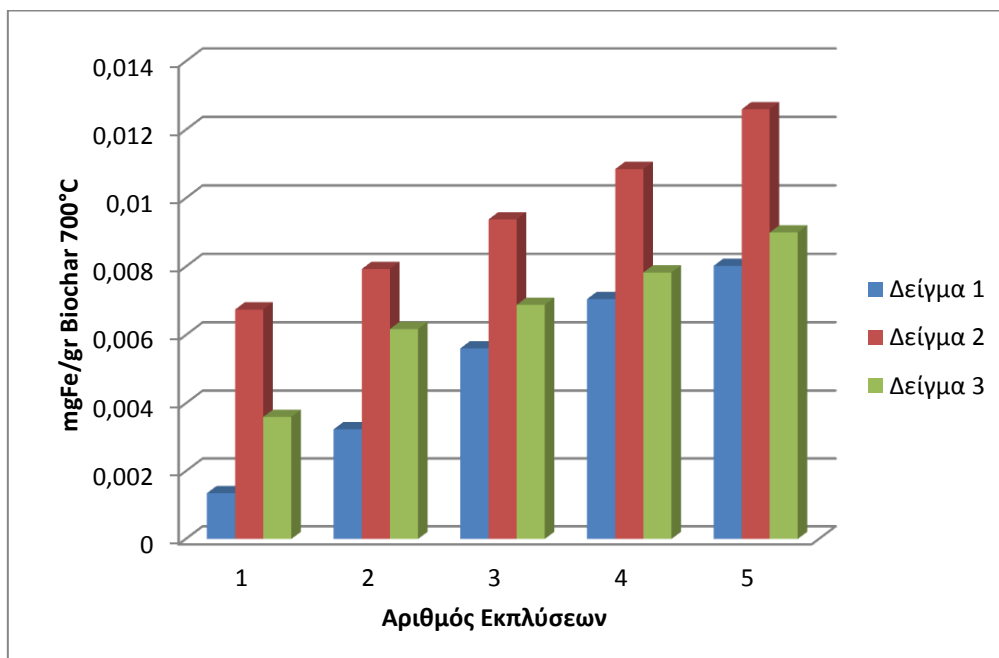
Σχήμα 4.8: Μάζα Fe (mg) ανά g Biochar 300°C

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Σιδήρου (Fe) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.9 : Μάζα Fe (mg) ανά g Biochar 500°C

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.10 ακολουθεί το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Σιδήρου (Fe) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.10: Μάζα Fe (mg) ανά g Biochar 700°C

Στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά έκπλυσης Σιδήρου (Fe) των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις, σε σχέση με τη συνολική μάζα του Σιδήρου, που υπήρχε στα δείγματα.

Πίνακας 4.14 : Ποσοστά έκπλυσης Σιδήρου (Fe)

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	1,05 %	0,72 %	1,22 %
Biochar 300°C	0,12 %	0,04 %	0,15 %
Biochar 500°C	0,06 %	0,05 %	0,09 %
Biochar 700°C	0,06 %	0,05 %	0,05 %

#### 4.7.3 Νικέλιο (Ni)

Ομοίως, στον Πίνακα 4.15 ακολουθεί η ολική συγκέντρωση Νικελίου (Ni) στα αρχικά δείγματα. :

Πίνακας 4.15 Συγκέντρωση Νικελίου (Ni)

Δείγμα	Συγκέντρωση Νικελίου (mg/l)	Όγκος διαλύτη (L)	Μάζα αρχ. δείγματος (mg)
1	0,23	0,045	0,10355
2	0,21	0,046	0,10195
3	0,19	0,045	0,1002

Υπολογίζεται επίσης η μάζα Νικελίου ανά γραμμάριο δείγματος (πίνακας 4.16).

Πίνακας 4.16 Μάζα Ni ανά γραμμάριο δείγματος

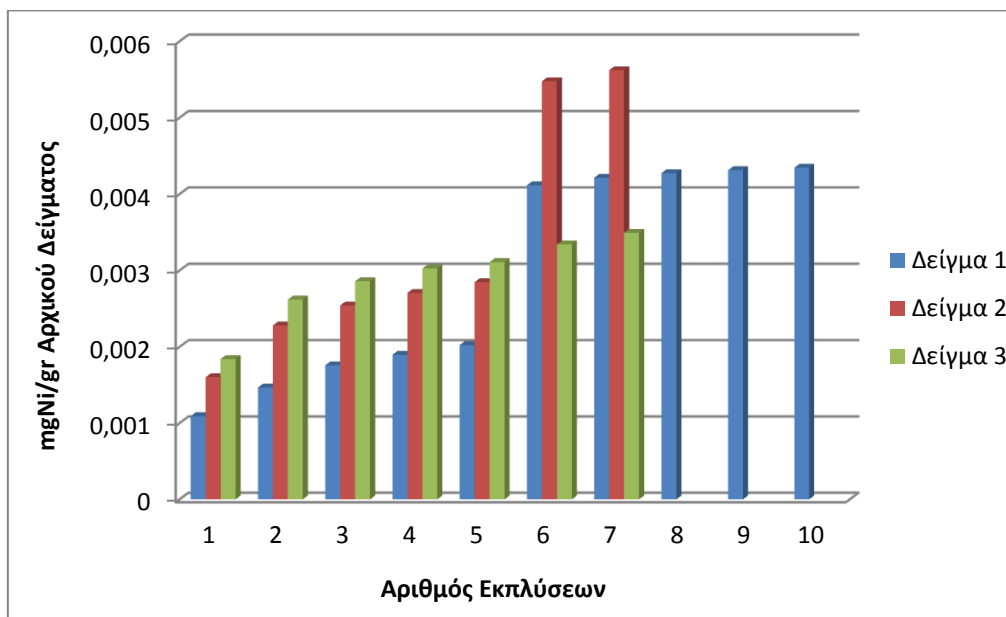
Δείγμα	mgNi/g δείγματος
1	0,0993
2	0,0935
3	0,0863

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.17 υπολογίζουμε τη συνολική μάζα Νικελίου (Ni) που εκπλύθηκε από το δείγμα μας μετά το πέρας των εκπλύσεων, ανά γραμμάριο δείγματος (mgNi/g δείγματος).

Πίνακας 4.17 mgNi / g Δείγματος

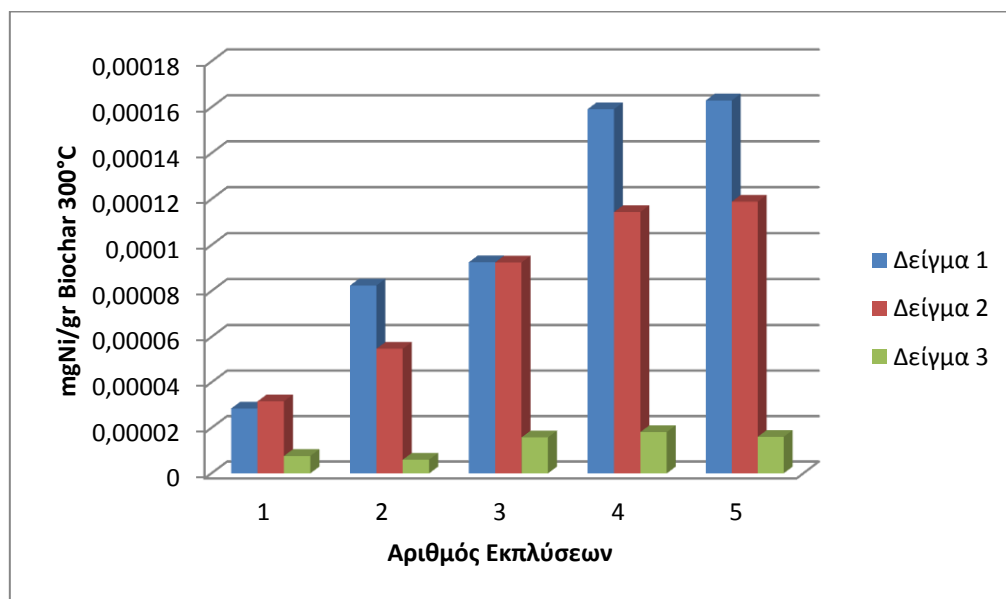
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,00435	0,00562	0,00349
Biochar 300°C	0,00016	0,00012	0,00002
Biochar 500°C	0,00013	0,00016	0,00014
Biochar 700°C	0,00004	0,00006	0,00012

Στο Σχήμα 4.11 ακολουθεί το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Νικελίου (Ni) ανά g αρχικού δείγματος που εκπλύθηκε στο σύνολο των ημερών του πειράματος.



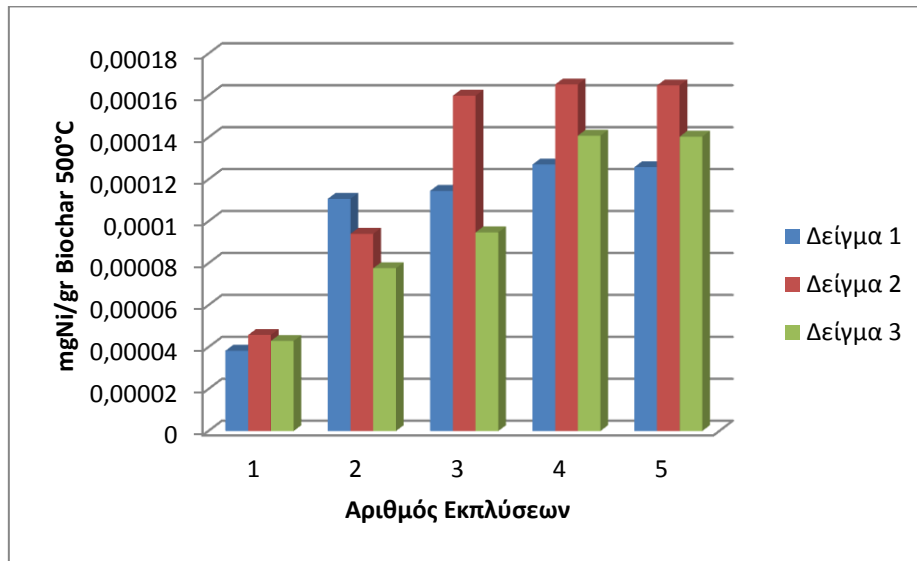
Σχήμα 4.11 Μάζα Ni (mg) ανά g Αρχικού δείγματος

Στο Σχήμα 4.12 ακολουθεί το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Νικελίου (Ni) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C ανά ημέρα έκπλυσης:



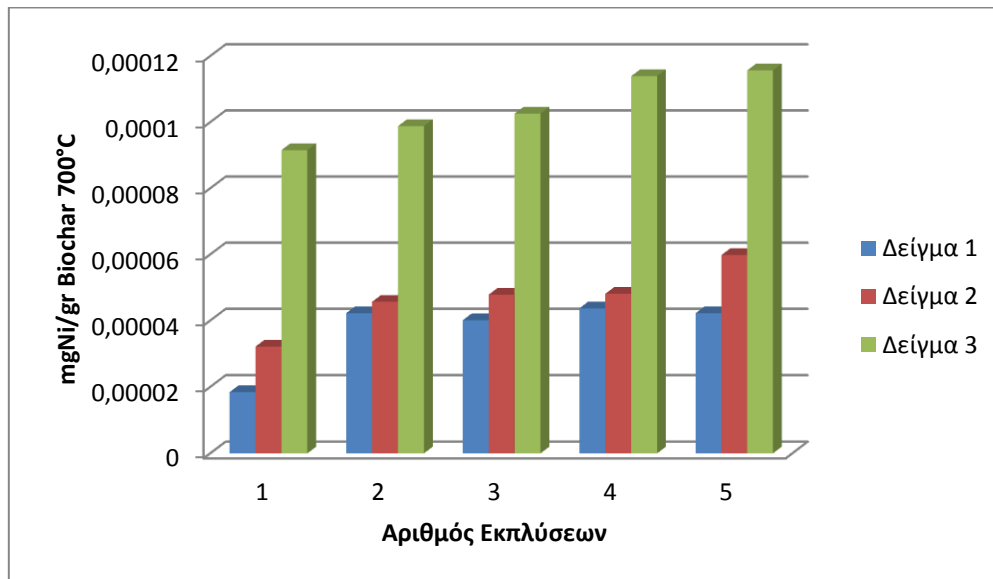
Σχήμα 4.12: Μάζα Ni (mg) ανά g Biochar 300°C

Έπειτα, στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Νικελίου (Ni) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.13 : Μάζα Ni (mg) ανά g Biochar 500°C

Στο Σχήμα 4.14 ακολουθεί το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Νικελίου (Ni) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.14: Μάζα Ni (mg) ανά g Biochar 700°C

Τέλος, στον Πίνακα 4.18 παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά έκπλυσης Νικελίου (Ni) των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις, σε σχέση με τη συνολική μάζα του Νικελίου που υπήρχε στα δείγματα.

Πίνακας 4.18 : Ποσοστά έκπλυσης Νικελίου (Ni)

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	4,38 %	6,01 %	4,05 %
Biochar 300° C	0,16 %	0,13 %	0,02 %
Biochar 500°C	0,13 %	0,18 %	0,16 %
Biochar 700°C	0,04 %	0,06 %	0,13 %

#### 4.7.4 Χαλκός (Cu)

Ομοίως, στον Πίνακα 4.19 ακολουθεί η ολική συγκέντρωση Χαλκού (Cu) στα αρχικά δείγματα:

Πίνακας 4.19 Συγκέντρωση Χαλκού (Cu)

Δείγμα	Συγκέντρωση Χαλκού (mg/l)	Όγκος διαλύτη (L)	Μάζα αρχ. δείγματος (mg)
1	0,84	0,045	0,10355
2	0,84	0,046	0,10195
3	0,49	0,045	0,1002

Από τα στοιχεία που δίνονται στον Πίνακα 4.19 υπολογίζεται η μάζα του Χαλκού (Cu) που περιέχεται σε περίπου 0,1g του κάθε δείγματος, ( $m = C * V$ ), συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί και η μάζα Χαλκού ανά γραμμάριο δείγματος.

Πίνακας 4.20 Μάζα Cu ανά γραμμάριο δείγματος

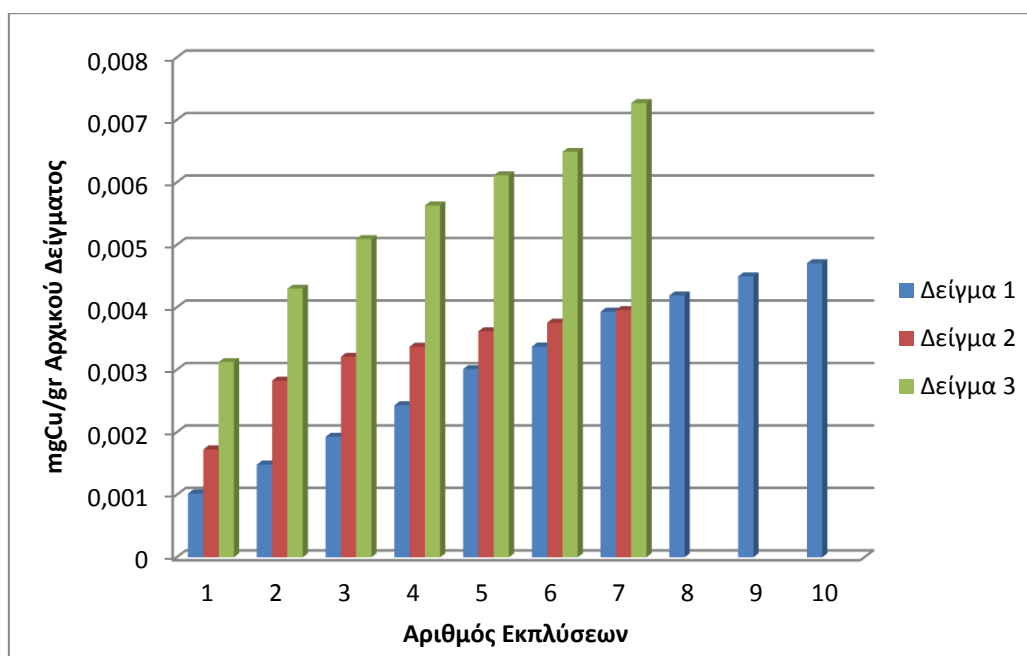
Δείγμα	mgCu/g δείγματος
1	0,3637
2	0,3804
3	0,2195

Στον Πίνακα 4.21 υπολογίζουμε τη συνολική μάζα Χαλκού (Cu) που εκπλύθηκε από το δείγμα μας μετά το πέρας των εκπλύσεων, ανά γραμμάριο δείγματος (mgCu/g δείγματος).

Πίνακας 4.21 mgCu / g Δείγματος

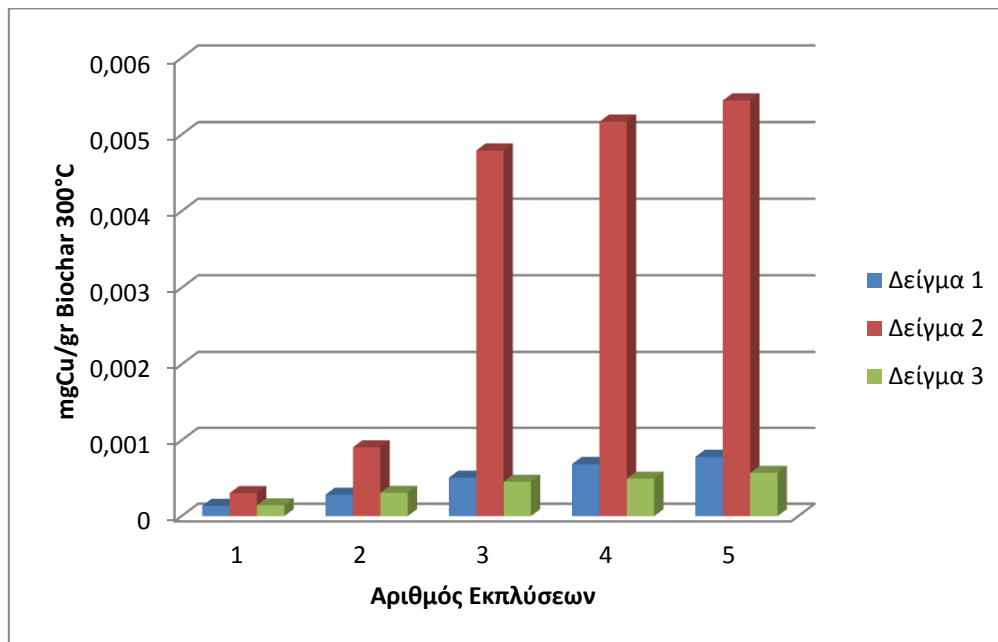
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,00471	0,00396	0,00727
Biochar 300°C	0,00078	0,00544	0,00057
Biochar 500°C	0,00043	0,00116	0,00119
Biochar 700°C	0,00032	0,00107	0,00044

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χαλκού (Cu) ανά g αρχικού δείγματος που εκπλύθηκε στο σύνολο των ημερών του πειράματος.



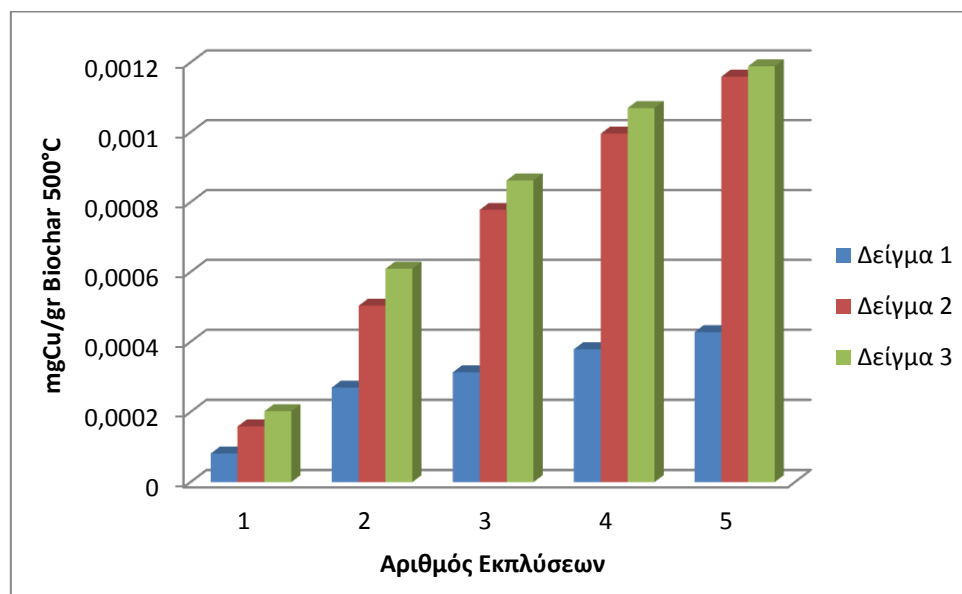
Σχήμα 4.15 Μάζα Cu (mg) ανά g Αρχικού δείγματος

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χαλκού (Cu) στα Biochar, με θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.16: Μάζα Cu (mg) ανά g Biochar 300°C

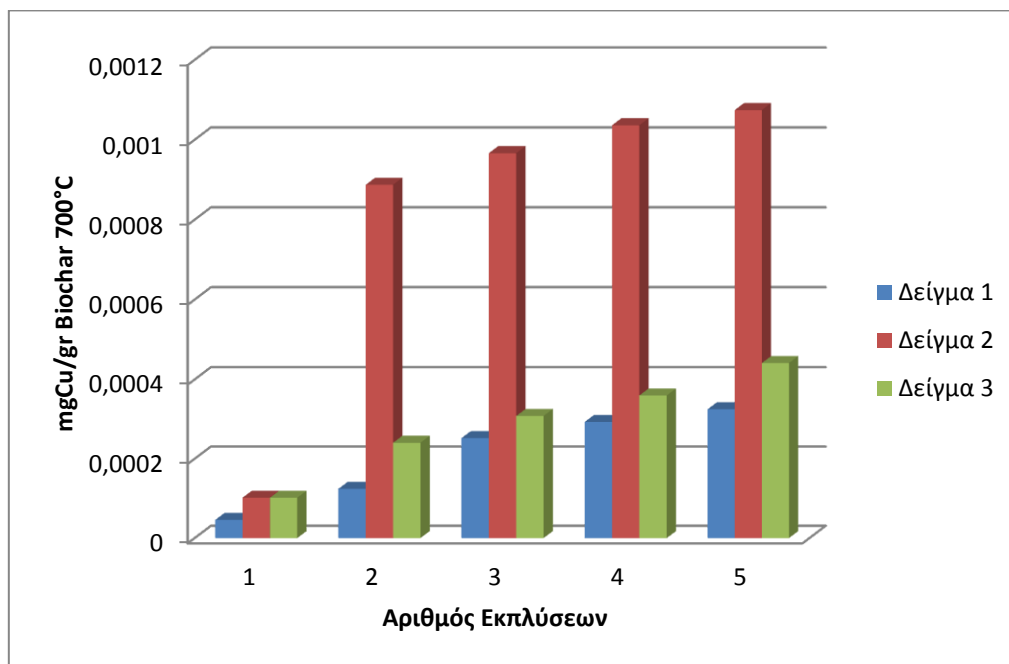
Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χαλκού (Cu) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.17 : Μάζα Cu (mg) ανά g Biochar 500°C



Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Χαλκού (Cu) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.18: Μάζα Cu (mg) ανά g Biochar 700°C

Τέλος, στον Πίνακα 4.22 παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά έκπλυσης Χαλκού (Cu) των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις, σε σχέση με τη συνολική μάζα του Χαλκού που υπήρχε στα δείγματα.

Πίνακας 4.22 : Ποσοστά έκπλυσης Χαλκού (Cu)

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	1,29 %	1,04 %	3,31 %
Biochar 300° C	0,21 %	1,43 %	0,26 %
Biochar 500°C	0,12 %	0,30 %	0,54 %
Biochar 700°C	0,09 %	0,28 %	0,20 %

#### 4.7.5 Ψευδάργυρος (Zn)

Ομοίως, στον Πίνακα 4.23, παρουσιάζεται η ολική συγκέντρωση Ψευδαργύρου (Zn) στα αρχικά δείγματα:

Πίνακας 4.23 Συγκέντρωση Ψευδαργύρου (Zn)

Δείγμα	Συγκέντρωση Ψευδαργύρου (mg/l)	Όγκος διαλύτη (L)	Μάζα αρχ. δείγματος (mg)
1	1,92	0,045	0,10355
2	4,08	0,046	0,10195
3	1,48	0,045	0,1002

Από τα στοιχεία που δίνονται στον Πίνακα 4.23, υπολογίζεται η μάζα του Ψευδαργύρου (Zn) που περιέχεται σε περίπου 0,1g του κάθε δείγματος, ( $m = C * V$ ), συνεπώς στον Πίνακα 4.24 υπολογίζουμε τη μάζα Ψευδαργύρου ανά γραμμάριο δείγματος.

Πίνακας 4.24 Μάζα Zn ανά γραμμάριο δείγματος

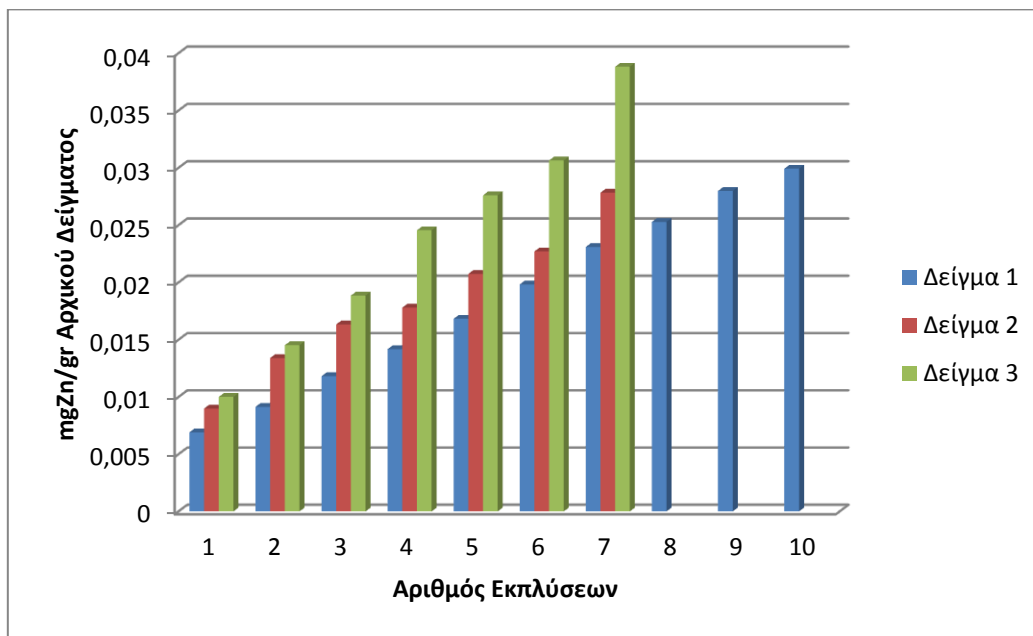
Δείγμα	mgZn/g δείγματος
1	0,8364
2	1,8425
3	0,6640

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.25 παρουσιάζεται η συνολική μάζα Ψευδαργύρου (Zn) που εκπλύθηκε από το δείγμα μας μετά το πέρας των εκπλύσεων, ανά γραμμάριο δείγματος (mgZn/g δείγματος).

Πίνακας 4.25 mgZn / g Δείγματος

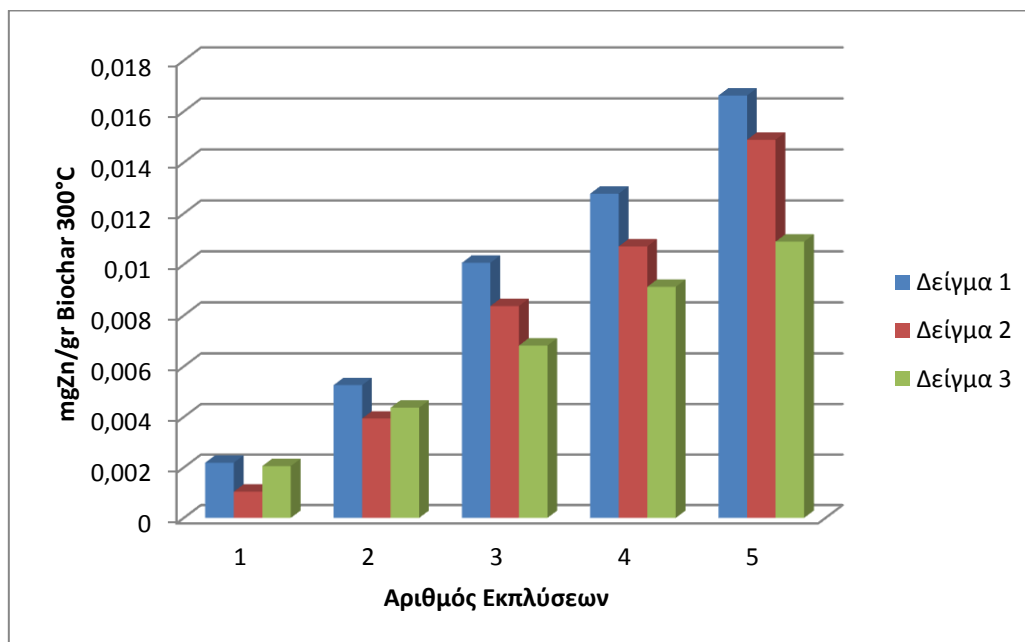
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,0299	0,0278	0,0388
Biochar 300°C	0,0166	0,0149	0,0109
Biochar 500°C	0,0134	0,0149	0,0110
Biochar 700°C	0,0130	0,0085	0,0109

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Ψευδαργύρου (Zn) ανά g αρχικού δείγματος που εκπλύθηκε στο σύνολο των ημερών του πειράματος.



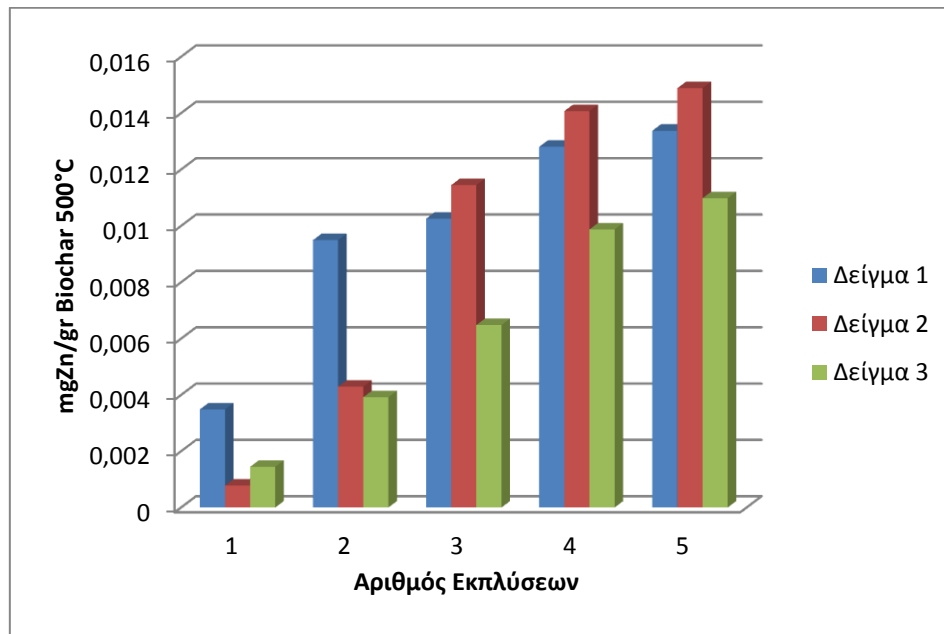
Σχήμα 4.19 Μάζα Zn (mg) ανά g Αρχικού δείγματος

Στο Σχήμα 4.20, ακολουθεί το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Ψευδαργύρου (Zn) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C ανά ημέρα έκπλυσης:



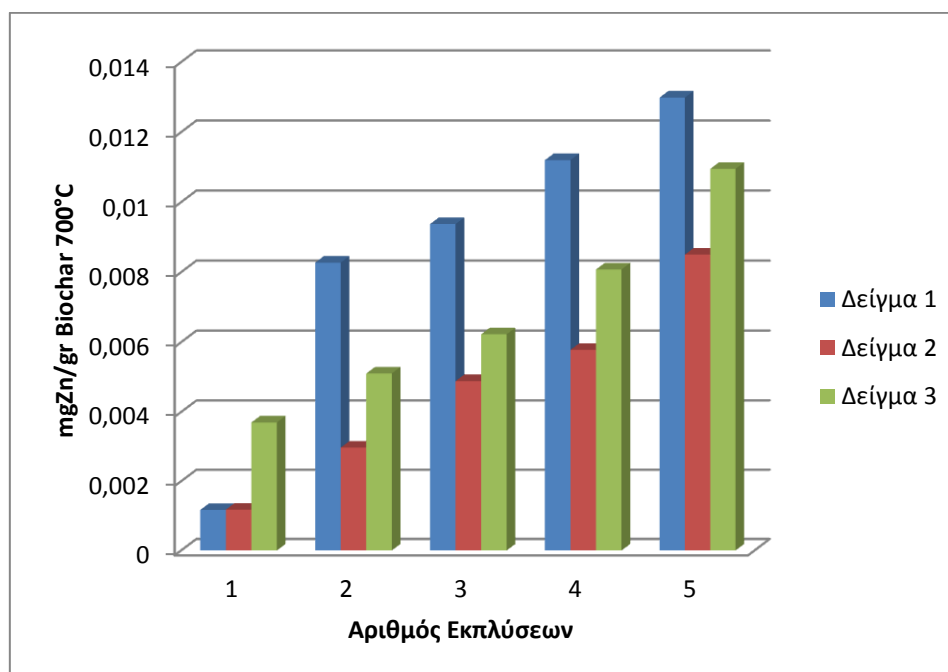
Σχήμα 4.20: Μάζα Zn (mg) ανά g Biochar 300°C

Έπειτα, στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Ψευδαργύρου (Zn) στα Biochar, με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.21 : Μάζα Zn (mg) ανά g Biochar 500°C

Στο Σχήμα 4.22, ακολουθεί, το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Ψευδαργύρου (Zn) στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C ανά ημέρα έκπλυσης:



Σχήμα 4.22: Μάζα Zn (mg) ανά g Biochar 700°C

Τέλος, στον Πίνακα 4.26, παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά έκπλυσης Ψευδαργύρου (Zn), των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις, σε σχέση με τη συνολική μάζα του Ψευδαργύρου που υπήρχε στα δείγματα.

Πίνακας 4.26 : Ποσοστά έκπλυσης Ψευδαργύρου (Zn)

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	3,58 %	1,51 %	5,85 %
Biochar 300° C	1,99 %	0,81 %	1,64 %
Biochar 500°C	1,60 %	0,81 %	1,65 %
Biochar 700°C	1,55 %	0,46 %	1,65 %

#### 4.7.6 Μόλυβδος (Pb)

Ομοίως, στον Πίνακα 4.27 ακολουθεί η ολική συγκέντρωση Μολύβδου (Pb) στα αρχικά δείγματα. :

Πίνακας 4.27 Συγκέντρωση Μολύβδου (Pb)

Δείγμα	Συγκέντρωση Μολύβδου (mg/l)	Όγκος διαλύτη (L)	Μάζα αρχ. δείγματος (mg)
1	0,186	0,045	0,10355
2	0,414	0,046	0,10195
3	0,134	0,045	0,1002

Από τα στοιχεία που δίνονται στον Πίνακα 4.27 υπολογίζεται η μάζα του Μολύβδου (Pb) που περιέχεται σε περίπου 0,1g του κάθε δείγματος, ( $m = C * V$ ), συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί και η μάζα Μολύβδου ανά γραμμάριο δείγματος, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.28.

Πίνακας 4.28 Μάζα Pb ανά γραμμάριο δείγματος

Δείγμα	mgPb/g δείγματος
1	0,0807
2	0,1866
3	0,0600

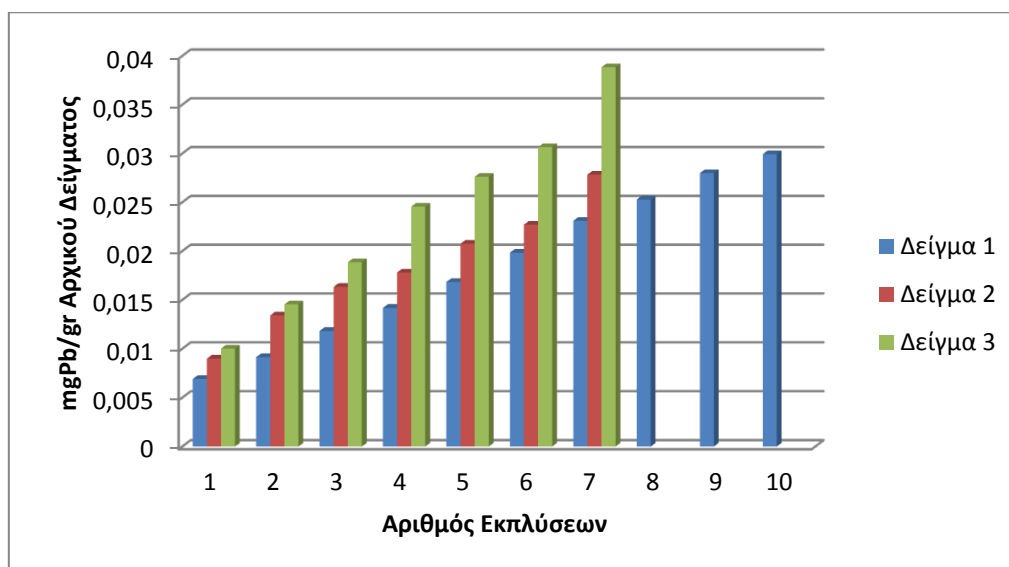
Στον Πίνακα 4.29 υπολογίζουμε τη συνολική μάζα Μολύβδου (Pb) που εκπλύθηκε από το δείγμα μας μετά το πέρας των εκπλύσεων, ανά γραμμάριο δείγματος (mgPb/g δείγματος).

Πίνακας 4.29 mgPb / g Δείγματος

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,00072	0,00126	0,00056
Biochar 300°C	<DL	<DL	<DL
Biochar 500°C	0,00002	<DL	<DL
Biochar 700°C	<DL	0,00014	0,00016

<DL: Below Detection Limit, (Κάτω απο το όριο ανίχνευσης.)

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται το αθροιστικό διάγραμμα της μάζας του Μολύβδου (Pb) ανά g αρχικού δείγματος που εκπλύθηκε στο σύνολο των ημερών του πειράματος.



Σχήμα 4.23 Μάζα Pb (mg) ανά g Αρχικού δείγματος

Στον Πίνακα 4.30 παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά έκπλυσης Μολύβδου (Pb), των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι εκπλύσεις, σε σχέση με τη συνολική μάζα του Μολύβδου που υπήρχε στα δείγματα.

Πίνακας 4.30 : Ποσοστά έκπλυσης Μολύβδου (Pb)

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,89 %	0,67 %	0,93 %
Biochar 300° C	0,00 %	0,00 %	0,00 %
Biochar 500°C	0,03 %	0,00 %	0,00 %
Biochar 700°C	0,00 %	0,07 %	0,27 %

## 4.8 Σύγκριση με τη Νομοθεσία

Όπως προαναφέρθηκε, η διάθεση της λυματολάσπης στο έδαφος αποτελεί μια μέθοδο ανακύκλωσης των θρεπτικών συστατικών της ιλύος με γεωργική αξία, αλλά και έναν τρόπο διάθεσής της, με ωφέλη για τον άνθρωπο, δίνοντας παράλληλα λύση σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα .

Όμως, η παρουσία βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζει τη χρήση της σε αγροτικές περιοχές ως εδαφοβελτιωτικό.

Η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (86/278/ΕΟΚ) καθορίζει τα όρια Βαρέων Μετάλλων στην ιλύ που προορίζεται για γεωργική χρήση, οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.31 :

Πίνακας 4.31: Ευρωπαϊκή Οδηγία 86/278 για όρια βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη που προορίζεται για γεωργική χρήση

Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων στην ιλύ που χρησιμοποιείται στη Γεωργία (mg/kg ξηρής ουσίας)	
Κάδμιο	20-40
Χαλκός	1000-1750
Νικέλιο	300-400
Μόλυβδος	750-1200
Ψευδάργυρος	2500-4000
Υδράργυρος	16-25
Χρώμιο	-

Στη φάση αυτή δεν είναι δυνατό να καθοριστούν οριακές τιμές για το χρώμιο. Το Συμβούλιο θα καθορίσει τις οριακές αυτές τιμές αργότερα με βάση προτάσεις που θα υποβάλει η επιτροπή .

### 4.8.1 Χρώμιο (Cr)

Στον Πίνακα 4.32 ακολουθεί ο πίνακας της συνολικής μάζας Χρωμίου που εκπλύθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων (mg/kg Δείγματος):

Πίνακας 4.32: Μάζα Χρωμίου (mg) ανά kg Δείγματος

Χρώμιο (Cr)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,97	0,92	0,94
Biochar 300°C	0,58	0,57	0,50
Biochar 500°C	5,11	0,62	0,63
Biochar 700°C	2,33	0,51	1,42

Στα αρχικά δείγματα, παρατηρούμε πως δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη μάζα Χρωμίου που εκπλύεται ανάμεσα στα τρία δείγματά μας.

- Ομοίως συμβαίνει και στα Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 300°C, με εμφανώς χαμηλότερη όμως μάζα/kg ξηρής ουσίας, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα.
- Στα Biochar των 500°C και 700°C όμως, παρατηρούμε σημαντική αύξηση της μάζας του Χρωμίου, ειδικά στο Δείγμα 1, όπου η συνολική μάζα που εκπλύθηκε, ήταν υψηλότερη, ακόμη και από τα αρχικά δείγματα, πριν υποστούν δηλαδή τη διαδικασία της πυρόλυσης.

#### 4.8.2 Σίδηρος (Fe)

Στον Πίνακα 4.33 παρουσιάζεται η συνολική μάζα Σιδήρου που εκπλύθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων (mg/kg Δείγματος):.

Πίνακας 4.33: Μάζα Σιδήρου (mg) ανά kg Δείγματος

Σίδηρος (Fe)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	151,60	171,45	229,04
Biochar 300°C	16,97	10,28	27,59
Biochar 500°C	8,69	10,87	16,88
Biochar 700°C	8,02	12,60	9,00

Από τις τιμές του πίνακα 4.33, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η ποσότητα σιδήρου που εκπλύεται από το δείγμα μειώνεται δραστικά, εάν το δείγμα μας πυρολυθεί. Οι υψηλές τιμές Σιδήρου στο 3<sup>ο</sup> Δείγμα, είναι αποτέλεσμα της προσθήκης του κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας στο Βιολογικό Καθαρισμό, και πιο συγκεκριμένα στη Δεξαμενή Αερισμού.

- Στο 1<sup>ο</sup> Δείγμα η μάζα Σιδήρου που εκπλύεται από τα Biochar υποδιπλασιάζεται με την αύξηση θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 300°C στους 500°C. Μειώνεται όμως ελάχιστα, όταν αυτή είναι 700°C.
- Αντιθέτως στο 2<sup>ο</sup> δείγμα, η ποσότητα του Σιδήρου που εκπλύεται στο Biochar των 500°C μεταβάλλεται ελάχιστα σε σχέση με το Biochar των 300, και αυξάνεται όταν το δείγμα πυρολυθεί στους 700°C.
- Στο 3<sup>ο</sup> δείγμα, παρατηρούμε πως όσο η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνει, η μάζα που εκπλύεται από τα Biochar μειώνεται.



#### 4.8.3 Νικέλιο (Ni)

Στον Πίνακα 4.34, παρουσιάζεται, η συνολική μάζα του Νικελίου που εκπλύθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων (mg/kg Δείγματος):.

Πίνακας 4.34 Μάζα Νικελίου (mg) ανά kg Δείγματος

Νικέλιο (Ni)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	4,35	5,62	3,49
Biochar 300°C	0,16	0,12	0,02
Biochar 500°C	0,13	0,16	0,14
Biochar 700°C	0,04	0,06	0,12

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.31, έχουμε, ότι το όριο της συγκέντρωσης του Νικελίου στην ιλύ είναι: **300-400 mg/kg** ξηρής ουσίας. Συνεπώς, βλέπουμε πως η τιμή αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που έχει εκπλυθεί από τα δείγματά μας κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων.

Σημαντικό όμως, είναι να αναφέρουμε πως οι μάζες που εκπλύθηκαν από τα Biochars είναι πολύ μικρότερες από τις μάζες που εκπλύθηκαν από τα αρχικά δείγματα.

- Στο 1<sup>ο</sup> δείγμα παρατηρούμε τη μεγαλύτερη έκπλυση Νικελίου στο Biochar των 300°C, και τη μικρότερη στο Biochar των 700°C.
- Στο 2<sup>ο</sup> δείγμα, έχουμε τη μεγαλύτερη έκπλυση στο Biochar των 500°C, και τη μικρότερη στο Biochar των 700°.
- Ενώ στο 3<sup>ο</sup> δείγμα η μεγαλύτερη έκπλυση ήταν αυτή του Biochar των 500°C και η μικρότερη αυτή των 300°C.

#### 4.8.4 Χαλκός (Cu)

Η συνολική μάζα του Χαλκού που εκπλύθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (mg/kg Δείγματος), παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.35:

Πίνακας 4.35: Μάζα Χαλκού (mg) ανά kg Δείγματος

Χαλκός (Cu)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	4,71	3,96	7,27
Biochar 300°C	0,78	5,44	0,57
Biochar 500°C	0,43	1,16	1,19
Biochar 700°C	0,32	1,07	0,44

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.31, ότι το όριο της συγκέντρωσης του Χαλκού στην ιλύ είναι: **1000-1750 mg/kg** ξηρής ουσίας. Πολύ μεγαλύτερη δηλαδή από αυτή που έχει εκπλυθεί από τα δείγματά μας κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων.

Όπως και στα προηγούμενα μέταλλα, η πυρόλυση των δειγμάτων μείωσε τη μάζα του Χαλκού που εκπλύθηκε, με εξαίρεση το Biochar 300°C του 2<sup>ου</sup> δείγματος, όπου η μάζα που εκπλύθηκε, ήταν μεγαλύτερη από αυτήν που εκπλύθηκε από το αρχικό δείγμα.

Όσον αφορά στα Biochars παρατηρούμε τα εξής:

- Στο 1<sup>ο</sup> δείγμα, η μικρότερη έκπλυση παρατηρήθηκε στο Biochar των 700°C, και η υψηλότερη στους 300°C.
- Στο 2<sup>ο</sup> δείγμα, δεν υπήρξε μεγάλη διαφορά στα Biochars των 500°C και 700°C, όμως παρατηρήθηκε αύξηση σε αυτό των 300°C, μεγαλύτερη ακόμα και από αυτή των αρχικών δειγμάτων.
- Στο 3<sup>ο</sup> δείγμα, η μεγαλύτερη έκπλυση παρατηρήθηκε στο Biochar των 500°C, και η μικρότερη σε αυτό των 700°C.

#### 4.8.5 Ψευδάργυρος (Zn)

Ακολουθεί ο Πίνακας 4.36, που παρουσιάζει τη συνολική μάζας του Ψευδαργύρου που εκπλύθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων (mg/kg Δείγματος):

Πίνακας 4.36: Μάζα Ψευδαργύρου (mg) ανά kg Δείγματος

Ψευδάργυρος (Zn)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	29,93	27,83	38,82
Biochar 300°C	16,63	14,89	10,89
Biochar 500°C	13,38	14,89	10,98
Biochar 700°C	12,98	8,50	10,95

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.31, το όριο της συγκέντρωσης του Ψευδαργύρου στην ιλύ είναι: **2500-4000 mg/kg** ξηρής ουσίας, τιμή πολύ μεγαλύτερη από αυτή που έχει εκπλυθεί από τα δείγματά μας.

Παρατηρούμε πως η πυρόλυση των δειγμάτων μείωσε σημαντικά τη μάζα του Ψευδαργύρου που εκπλύθηκε απ'αυτά με τη θερμοκρασία πυρόλυσης να έχει διαφορετική επίδραση σε κάθε δείγμα.

- Στο 1<sup>ο</sup> δείγμα, έχουμε τη μικρότερη έκπλυση Ψευδαργύρου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C, με μικρή διαφορά σε σχέση με το Biochar των 500°C, και τη μεγαλύτερη έκπλυση στους 300°C.
- Στο 2<sup>ο</sup> δείγμα βλέπουμε πως στους 300°C, αλλά και στους 500°C, η μάζα του Ψευδαργύρου που εκπλύθηκε ανά kg δείγματος ήταν ακριβώς η ίδια, ενώ στο Biochar των 700°C, η μάζα που εκπλύθηκε μειώθηκε κατά 6,4 mg/kg δείγματος.
- Αντίθετα, η θερμοκρασία πυρόλυσης φάνηκε να μην επηρεάζει τα αποτελέσματα στο 3<sup>ο</sup> δείγμα.

#### 4.8.6 Μόλυβδος (Pb)

Στον Πίνακα 4.37 παρουσιάζεται η συνολική μάζα του Μολύβδου που εκπλύθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων (mg/kg Δείγματος). :

Πίνακας 4.37: Μάζα Μολύβδου (mg) ανά kg Δείγματος)

Μόλυβδος (Pb)	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3
Αρχικά Δείγματα	0,72	1,26	0,56
Biochar 300°C	<DL	<DL	<DL
Biochar 500°C	0,02	<DL	<DL
Biochar 700°C	<DL	0,14	0,16

<DL: Below Detection Limit, (Κάτω απο το όριο ανίχνευσης.)

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.31, το όριο της συγκέντρωσης του Μολύβδου στην ιλύ που προορίζεται για γεωργική χρήση είναι **750-1200 mg/kg** ξηρής ουσίας, τιμή πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που έχει εκπλυθεί από τα δείγματά μας κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων.

Παρατηρούμε πως και στα τρία αρχικά δείγματα εκπλύθηκε πολύ μικρή μάζα Μολύβδου. Στα Biochars, η μάζα του Μολύβδου ανά kg ξηρής μάζας δείγματος που εκπλύθηκε ήταν τόσο χαμηλή, ώστε στα περισσότερα δείγματα δεν μπόρεσε να ανιχνευθεί απο το όργανο μέτρησης με εξαίρεση του Biochar των 500°C του 1<sup>ου</sup> δείγματος και των 700°C του 2<sup>ου</sup> και του 3<sup>ου</sup>.

## 4.9 Συμπεράσματα

### 4.9.1 Πειράματα Πυρόλυσης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων πυρόλυσης μπορούμε να συμπεράνουμε, πως η υψηλότερη απόδοση πυρόλυσης επιτυγχάνεται στην ίδια θερμοκρασία και για τα τρία δείγματα και αυτή ήταν οι 300°C. Οι αποδόσεις αυτές ήταν:

- 58,83% για το 1<sup>ο</sup> δείγμα
- 52,63% για το 2<sup>ο</sup> δείγμα και
- 41,88% για το 3<sup>ο</sup> δείγμα

### 4.9.2 Πειράματα εκπλύσεων

Όσον αφορά στην έκπλυση των φωσφορικών ιόντων των αρχικών δειγμάτων, παρατηρούμε ότι μειώνονται σημαντικά, κυρίως στις 2-3 πρώτες μέρες των εκπλύσεων, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες τιμές των Biochars όπου αυξάνονται σταθερά, και μάλιστα ξεκινώντας από πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από αυτές των αρχικών δειγμάτων. Αυτό πιθανώς σημαίνει ότι τα δηθήματα των Biochars θα συνεχίσουν να έχουν υψηλές τιμές φωσφορικών για αρκετά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τα αντίστοιχα των αρχικών δειγμάτων.

Όσον αφορά στις εκπλύσεις των βαρέων μετάλλων, μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

- Από τα αρχικά μας δείγματα της ξηρής λυματολάσπης, τη μεγαλύτερη κατακράτηση μετάλλων είχε το 2<sup>ο</sup> δείγμα (Αφυδατωμένη πρωτοβάθμια ιλύς που έχει υποστεί αναερόβια χώνευση, χωρίς την προσθήκη κροκιδωτικού), αφού είχε τα μικρότερα ποσοστά έκπλυσης για όλα τα βαρέα μέταλλα, εκτός του Νικελίου, και από τα τρία δείγματα.
- Όσον αφορά στα Biochars των δειγμάτων, τη μεγαλύτερη κατακράτηση στα περισσότερα μέταλλα, και στις τρεις θερμοκρασίες πυρόλυσης, είχε και πάλι το 2<sup>ο</sup> δείγμα, με τη μέγιστη στο Biochar με θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C.
- Παρατηρήθηκε επίσης πως στα Biochars τη μεγαλύτερη κατακράτηση Χαλκού -σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέταλλα- είχε το 1<sup>ο</sup> δείγμα (Αφυδατωμένη δευτεροβάθμια ιλύς με προσθήκη Σιδήρου), αφού είχε το μικρότερο ποσοστό έκπλυσης και στις τρεις θερμοκρασίες πυρόλυσης.

## 5 Βιβλιογραφία

### Διεθνής Βιβλιογραφία

- APHA, AWWA, & WPCF. (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed.* Washington, DC.: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation.
- Atkinson, C., Fitzgerald, J., & Higgs, N. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *Plant Soil* 337, σσ. 1–18.
- Beeckmans, J. M., & Park, C. (1971). Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility Faculty of Engineering Science. *Environmental Science & Technology*, σσ. 69–71.
- Beesley, L., & Marmiroli, M. (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution Volume 159, Issue 2*, σσ. 474-80.
- Bruun, E. (2011). *Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil - Effects on Carbon and nitrogen dynamics and Potential for Carbon sequestration.* Roskilde: Technical University of Denmark .
- Hossain, M., Strezov, V., Nelson, P., Chan, K., & Ziolkowski, A. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management Volume 92, Issue 1*, σσ. 442–446.
- Ji, A., Zhang, S., Lu, X., & Liu, Y. (2010). A new method for evaluating the sewage sludge pyrolysis kinetics. *Waste Management* 30, σσ. 1225–1229.
- László, K., Bóta, A., & Nagy, L. (1997). Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. *Carbon Volume 35, Issue 5*, σσ. 593-598.
- Lua, A., Yang, T., & Guo, J. (2004, November ). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 72, Issue 2*, σσ. 279-287.
- Masek, O., Brownsort, P., Cross, A., & Sohi, S. (2013). Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel, Volume 103*, σσ. 151-155.
- Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, H. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse* ( 4th edition, revised by George Tchobanoglous εκδ.). McGraw-Hill Education.

- Pathak, A., Dastidar, M., & Sreekrishnan, T. (2009). Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management* Volume 90, Issue 8, σσ. 2343-2353.
- Song, W., & Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 94, σσ. 138-145.
- Uchimiya, M., Lima, I., Klasson, K., & Wartelle, L. (2010). Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: roles of natural organic matter. *Chemosphere*, Volume 80, Issue 8, σσ. 935-940.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A., & Diafas, I. (2010). *Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. Luxembourg, Sustainable Resources, EUR - Scientific and Technical Research Reports: Office for the Official Publications of the European Communities.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management. *Energy Conversion and Management* 45, σσ. 651–671.

### Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αγραφιώτη, Ε. (2014). *Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές*. Χανιά.
- Αθουσάκη, Α. (2009). *Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Αναστασιάδου, Κ. (2011). *Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα*. Αθήνα .
- Βάμβουκα, Δ. (2009). *Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον*. Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα.
- Γιδαράκος, Ε. (2006). *Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση* . Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Ζυγός.
- Ενωση Ελλήνων Χημικών. (2007). *Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά*. Επιστημονικό τμήμα περιβάλλοντος, υγείας και ασφάλειας της εργασίας.
- Κοκκινάκη, Α. (2005). *«Κατανομή και κινητικότητα του χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίων»*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης.

- Μάστακα, Β. (2007). *Μικροβιακή διαδοχή κατά την κομποστοποίηση ιλύος από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου, με τη μέθοδο των αναστρεφόμενων σωρών*. Αθήνα : Διπλωματική Εργασία.
- Ματζαβίνος, Δ. (2013). *Βιολογικές διεργασίες στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων*. Χανιά: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης,.
- Μπούρας, Γ. (2012). *Πυρόλυση Λυματολάσπης και παραγωγή Βιο-εξανθρακώματος*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Νταρακάς, Ε. (n.d.). «*Διαχείριση και επεξεργασία ιλύος*»,. Θεσσαλονίκη: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, Α.Π.Θ.
- Οικονομόπουλος, Α. (2005). *Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Πελλέρα, Φ. (2010). Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα(biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων. Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Περουλάκη, Ε. (2007). «*Μοντελοποίηση της κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη*», *Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Φίλιππας, Α. (2009). *Διαχείριση ιλύων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ευρώπη με έμφαση στην Ελλάδα*», *Μεταπτυχιακή Εργασία*. Αθήνα: Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

#### Διαδίκτυο

- Standard Test Method for Determination of ASH Content of Particulate Wood*. (2013). Ανάκτηση 2017, από [http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E1534-93\(2013\)](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E1534-93(2013)).
- books.google.gr*. (n.d.). Ανάκτηση Ιούνιος 2017, από <http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=subiaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bgRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJ5R0sEtKyNwcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true>
- chemeng.ntua.gr*. (n.d.). Ανάκτηση 2017, από <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/pyrolysis.pdf>
- geo.auth.gr*. (n.d.). Ανάκτηση Ιούνιος 21, 2017, από <http://www.geo.auth.gr>

*press.ntua.gr*. (n.d.). Ανάκτηση 2017, από Οδηγός για τα συνηθέστερα Συναντούμενα Τοξικά: <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>

Κάρτσωνας. (2005). *library.tee.gr*. Ανάκτηση 2017, από Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας: [http://library.tee.gr/digital/m2093/m2093\\_kartsonas.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2093/m2093_kartsonas.pdf)

W.H.O. (2000). *Air Quality Guidelines*. WHO Regional Publications Second Edition.

*wikipedia.org*. (n.d.). Ανάκτηση 2017, από [https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29\\_nitrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_nitrate)

*www.cpeo.org*. (n.d.). Ανάκτηση Ιούνιος 2017, από <http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrols.htm>.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Π 1: Υγρασία Δειγμάτων %

Δείγμα	kg (Πρίν την ξήρανση)	kg (Μετά την ξήρανση)	Υγρασία %
1	0,6413	0,1017	84,1 %
2	1,1671	0,3377	71,1 %
3	1,0646	0,2019	81 %

### Π 2: Μετρήσεις pH

Μέτρηση pH Day 2						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	6,5	6,8	6,6		Δείγμα 1	6,4
500°C	7,9	7,3	7,6		Δείγμα 2	6,2
700°C	8,7	8,4	8,7		Δείγμα 3	6,4
Μέτρηση pH Day 4						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	6,7	7,1	7,1		Δείγμα 1	6,6
500°C	7,9	7,5	7,3		Δείγμα 2	6,1
700°C	8,6	8,1	8,2		Δείγμα 3	6,3
Μέτρηση pH Day 5						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	7,122	7,6	7,6		Δείγμα 1	7,2
500°C	8,3	7,9	7,9		Δείγμα 2	6,7
700°C	8,9	8,6	8,6		Δείγμα 3	6,5
Μέτρηση pH Day 7						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	7,1	7,5	7,2		Δείγμα 1	6,7
500°C	7,8	7,5	7,2		Δείγμα 2	6,3
700°C	8,7	8	7,8		Δείγμα 3	6,9

### Π 3: Μάζα δείγματος (g) που ανακτήθηκε μετά τις εκπλύσεις

Μάζα (g) που ανακτήθηκε μετά τις εκπλύσεις					
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα	
300°C	5,8492	5,69	5,96	Δείγμα 1	5
500°C	5,66	5,54	5,86	Δείγμα 2	5,14
700°C	5,72	5,51	5,87	Δείγμα 3	1,79

Π 4 : Όγκοι διηθημάτων διαλυμάτων, ανά ημέρα

Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 1						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	135	135	135		Δείγμα 1	60
500°C	135	135	135		Δείγμα 2	70
700°C	135	135	135		Δείγμα 3	50
Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 2						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	140	140	140		Δείγμα 1	60
500°C	140	140	140		Δείγμα 2	100
700°C	140	140	140		Δείγμα 3	50
Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 3						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	140	140	140		Δείγμα 1	70
500°C	140	140	140		Δείγμα 2	110
700°C	140	140	140		Δείγμα 3	45
Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 4						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	140	140	140		Δείγμα 1	65
500°C	140	140	140		Δείγμα 2	106
700°C	140	140	140		Δείγμα 3	51
Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 5						
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3		Αρχικό δείγμα	
300°C	140	140	140		Δείγμα 1	64
500°C	140	140	140		Δείγμα 2	134
700°C	140	140	140		Δείγμα 3	50,5
Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 6			Όγκοι εκπλύσεων (ml) Day 7			
Αρχικό δείγμα			Αρχικό δείγμα			
Δείγμα 1	70		Δείγμα 1	50		
Δείγμα 2	132		Δείγμα 2	132		
Δείγμα 3	50		Δείγμα 3	46		

Π 5: Συγκεντρώσεις Φωσφορικών Ιόντων Εκπλυμάτων

Συγκ. Φωσφορικών Day 1							
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα			
300°C	5,841	1,585	3,379	Δείγμα 1	24,333		
500°C	0,471	1,000	2,764	Δείγμα 2	0,587		
700°C	<0,025	<0,025	0,486	Δείγμα 3	170,235		
Συγκ. Φωσφορικών Day 2							
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα			
300°C	7,243	2,884	4,491	Δείγμα 1	48,436		
500°C	0,425	0,012	5,909	Δείγμα 2	2,311		
700°C	<0,025	<0,025	0,639	Δείγμα 3	153,141		
Συγκ. Φωσφορικών Day 3							
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα			
300°C	5,414	2,901	2,850	Δείγμα 1	43,308		
500°C	0,641	0,627	6,952	Δείγμα 2	1,909		
700°C	<0,025	0,058	1,000	Δείγμα 3	59,124		
Συγκ. Φωσφορικών Day 4							
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα			
300°C	4,217	2,508	0,576	Δείγμα 1	0,402		
500°C	0,871	1,140	5,243	Δείγμα 2	2,598		
700°C	0,081	0,317	0,627	Δείγμα 3	26,214		
Συγκ. Φωσφορικών Day 5							
Biochar	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Αρχικό δείγμα			
300°C	6,952	2,100	0,132	Δείγμα 1	0,573		
500°C	2,066	1,123	5,909	Δείγμα 2	2,254		
700°C	0,074	0,150	2,337	Δείγμα 3	19,718		
Συγκ. Φωσφορικών Day 6			Συγκ. Φωσφορικών Day 7		Συγκ. Φωσφορικών Δ/τος 1		
Αρχικό δείγμα			Αρχικό δείγμα		Αρχικό δείγμα		
Δείγμα 1	4,931		Δείγμα 1	3,058	Day 8		2,448
Δείγμα 2	1,679		Δείγμα 2	1,231	Day 9		2,437
Δείγμα 3	3,137		Δείγμα 3	4,322	Day 10		2,127

Π 6: Συγκεντρώσεις Μετάλλων Εκπλυμάτων

		Day1 D1	Day1 D2	Day1 D3
Element Name	Concentration Units	Concentration Mean	Concentration Mean	Concentration Mean
Cr	ppb	18,88	26,44	17,48
Fe	ppm	2,02	7,42	5,32
Ni	ppb	109,40	137,50	117,90
Cu	ppb	102,40	148,30	200,20
Zn	ppb	692,30	771,70	641,20
Pb	ppb	11,53	68,21	14,21
		Day2 D1	Day2 D2	Day2 D3
Element Name	Concentration Units	Concentration Mean	Concentration Mean	Concentration Mean
Cr	ppb	11,00	9,87	8,24
Fe	ppm	2,64	3,03	4,04
Ni	ppb	37,03	39,96	46,72
Cu	ppb	45,50	64,74	70,45
Zn	ppb	219,30	259,90	271,30
Pb	ppb	10,09	22,93	11,17
		Day3 D1	Day3 D2	Day3 D3
Element Name	Concentration Units	Concentration Mean	Concentration Mean	Concentration Mean
Cr	ppb	10,55	4,63	5,64
Fe	ppm	2,01	0,54	0,91
Ni	ppb	24,06	13,68	14,94
Cu	ppb	36,92	20,00	49,38
Zn	ppb	222,40	153,50	269,10
Pb	ppb	7,65	3,87	2,94
		Day4 D1	Day4 D2	Day4 D3
Element Name	Concentration Units	Concentration Mean	Concentration Mean	Concentration Mean
Cr	ppb	8,88	3,72	5,46
Fe	ppm	1,78	0,25	0,87
Ni	ppb	14,15	8,75	8,48
Cu	ppb	51,33	8,61	27,46
Zn	ppb	240,70	77,87	290,10
Pb	ppb	8,90	<DL	2,46
		Day5 D1	Day5 D2	Day5 D3
Element Name	Concentration Units	Concentration Mean	Concentration Mean	Concentration Mean
Cr	ppb	9,07	3,92	4,33
Fe	ppm	1,58	0,26	0,35

Ni	ppb	11,10	5,77	4,00
Cu	ppb	50,84	10,13	22,81
Zn	ppb	232,30	121,10	144,60
Pb	ppb	9,22	<DL	<DL
		<b>Day6 D1</b>	<b>Day6 D2</b>	<b>Day6 D3</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
Cr	ppb	7,42	3,96	6,73
Fe	ppm	1,03	0,25	0,81
Ni	ppb	164,60	107,30	11,05
Cu	ppb	28,35	5,61	18,01
Zn	ppb	235,60	79,90	145,60
Pb	ppb	4,85	<DL	<DL
		<b>Day7 D1</b>	<b>Day7 D2</b>	<b>Day7 D3</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
Cr	ppb	9,10	3,78	4,65
Fe	ppm	1,50	0,24	1,08
Ni	ppb	10,49	5,81	7,30
Cu	ppb	60,40	8,02	37,24
Zn	ppb	352,90	204,40	390,10
Pb	ppb	9,84	<DL	2,65
		<b>D1 Day 8</b>	<b>D1 Day9</b>	<b>D1 Day10</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
Cr	ppb	6,00	5,19	5,86
Fe	ppm	0,70	0,53	0,53
Ni	ppb	6,37	3,38	3,41
Cu	ppb	27,39	26,47	21,53
Zn	ppb	231,90	234,20	198,00
Pb	ppb	2,52	1,97	1,51
		<b>D1 300 Day1</b>	<b>D2 300 Day1</b>	<b>D3 300 Day1</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
Cr	ppb	4,20	3,38	3,80
Fe	ppm	0,42	0,09	0,25
Ni	ppb	1,27	1,41	0,34
Cu	ppb	6,04	13,42	6,32
Zn	ppb	97,28	46,26	91,20
Pb	ppb	<DL	<DL	<DL

		<b>D1 500 Day1</b>	<b>D2 500 Day1</b>	<b>D3 500 Day1</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	141,20	4,40	5,49
<b>Fe</b>	ppm	0,08	0,13	0,27
<b>Ni</b>	ppb	1,70	2,04	1,91
<b>Cu</b>	ppb	3,62	7,08	8,99
<b>Zn</b>	ppb	154,90	34,83	64,29
<b>Pb</b>	ppb	1,06	<DL	<DL
		<b>D1 700 Day1</b>	<b>D2 700 Day1</b>	<b>D3 700 Day1</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	55,25	4,10	11,46
<b>Fe</b>	ppm	0,06	0,30	0,16
<b>Ni</b>	ppb	0,82	1,43	4,07
<b>Cu</b>	ppb	2,03	4,53	4,52
<b>Zn</b>	ppb	52,05	52,39	164,30
<b>Pb</b>	ppb	<DL	6,03	7,11
		<b>D1 300 Day2</b>	<b>D2 300 Day2</b>	<b>D3 300 Day2</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	6,64	3,55	4,03
<b>Fe</b>	ppm	0,10	0,06	0,66
<b>Ni</b>	ppb	2,30	0,98	-0,07
<b>Cu</b>	ppb	6,25	25,64	7,03
<b>Zn</b>	ppb	131,20	122,80	99,09
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 500 Day2</b>	<b>D2 500 Day2</b>	<b>D3 500 Day2</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	57,06	5,36	4,93
<b>Fe</b>	ppm	0,19	0,09	0,08
<b>Ni</b>	ppb	3,07	2,04	1,48
<b>Cu</b>	ppb	7,96	14,56	17,38
<b>Zn</b>	ppb	254,50	148,40	105,60
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 700 Day2</b>	<b>D2 700 Day2</b>	<b>D3 700 Day2</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	18,21	3,43	29,25
<b>Fe</b>	ppm	0,08	0,05	0,11
<b>Ni</b>	ppb	1,01	0,57	0,31

<b>Cu</b>	ppb	3,33	33,13	5,92
<b>Zn</b>	ppb	301,50	75,60	60,14
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 300 Day3</b>	<b>D2 300 Day3</b>	<b>D3 300 Day3</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	4,97	4,91	5,01
<b>Fe</b>	ppm	0,11	0,15	0,15
<b>Ni</b>	ppb	0,43	1,58	0,42
<b>Cu</b>	ppb	9,49	163,10	6,26
<b>Zn</b>	ppb	204,00	186,10	104,80
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 500 Day3</b>	<b>D2 500 Day3</b>	<b>D3 500 Day3</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	10,55	7,15	3,85
<b>Fe</b>	ppm	0,03	0,16	0,27
<b>Ni</b>	ppb	0,16	2,74	0,73
<b>Cu</b>	ppb	1,85	11,42	10,80
<b>Zn</b>	ppb	32,23	297,60	109,40
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 700 Day3</b>	<b>D2 700 Day3</b>	<b>D3 700 Day3</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	11,12	4,15	4,51
<b>Fe</b>	ppm	0,10	0,06	0,03
<b>Ni</b>	ppb	-0,09	0,09	0,16
<b>Cu</b>	ppb	5,39	3,28	2,87
<b>Zn</b>	ppb	46,34	79,54	47,60
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 300 Day4</b>	<b>D2 500 Day4</b>	<b>D3 500 Day4</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	4,59	4,87	4,40
<b>Fe</b>	ppm	0,05	0,05	0,06
<b>Ni</b>	ppb	2,83	0,91	0,10
<b>Cu</b>	ppb	7,66	15,66	3,18
<b>Zn</b>	ppb	115,20	97,12	98,33
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL

		<b>D1 500 Day4</b>	<b>D2 300 Day4</b>	<b>D3 300 Day4</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	7,60	4,54	8,12
<b>Fe</b>	ppm	0,04	0,04	0,08
<b>Ni</b>	ppb	0,52	0,22	1,95
<b>Cu</b>	ppb	2,72	8,94	8,76
<b>Zn</b>	ppb	105,60	107,50	143,40
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 700 Day4</b>	<b>D2 700 Day4</b>	<b>D3 700 Day4</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	9,50	4,63	4,29
<b>Fe</b>	ppm	0,06	0,06	0,04
<b>Ni</b>	ppb	0,15	0,01	0,48
<b>Cu</b>	ppb	1,69	2,85	2,19
<b>Zn</b>	ppb	76,06	36,33	78,31
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 300 Day5</b>	<b>D2 300 Day5</b>	<b>D3 300 Day5</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	4,40	7,09	4,13
<b>Fe</b>	ppm	0,06	0,09	0,07
<b>Ni</b>	ppb	0,16	0,19	-0,09
<b>Cu</b>	ppb	4,00	11,34	1,79
<b>Zn</b>	ppb	161,80	171,87	75,53
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 500 Day5</b>	<b>D2 500 Day5</b>	<b>D3 500 Day5</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	6,13	4,37	4,47
<b>Fe</b>	ppm	0,03	0,04	0,03
<b>Ni</b>	ppb	-0,05	-0,02	-0,02
<b>Cu</b>	ppb	2,02	6,56	5,02
<b>Zn</b>	ppb	23,29	32,72	46,54
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL
		<b>D1 700 Day5</b>	<b>D2 700 Day5</b>	<b>D3 700 Day5</b>
<b>Element Name</b>	<b>Concentration Units</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>	<b>Concentration Mean</b>
<b>Cr</b>	ppb	6,69	4,79	4,53
<b>Fe</b>	ppm	0,04	0,07	0,02
<b>Ni</b>	ppb	-0,06	0,47	0,03



<b>Cu</b>	ppb	1,32	1,52	1,39
<b>Zn</b>	ppb	73,70	109,00	49,13
<b>Pb</b>	ppb	<DL	<DL	<DL