



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
Εκτίμηση της Ποιότητας Βιοεξανθρακωμάτων  
ως Βελτιωτικά Εδάφους

**ΕΣΣΕΡ ΚΑΤΕΡΙΝΑ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ  
(ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ  
κ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσά μου κ. Βάμβουκα Δέσποινα, κυρίως για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της για την διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κ. Πεντάρη Δ., τον καθηγητή κ. Κομνίτσα Κ., για την προσφορά τους και τη διάθεση του εξοπλισμού των εργαστηρίων τους, καθώς και την κ. Κρητικάκη Α., τον κ. Σφακιωτάκη Σ., τον κ. Σπανουδάκη Ν. για τη στήριξη τους αλλά και την προθυμία τους να βρουν λύσεις στους επιστημονικούς μου προβληματισμούς.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	2
2.1    Αγροτικά Υπολείμματα.....	3
2.1.1    Αφθονία και διαθεσιμότητα .....	3
2.1.2    Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά .....	5
2.1.3    Κύριες εφαρμογές αξιοποίησης.....	7
2.2    Παραγωγή Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Υπολείμματα .....	10
2.2.1    Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.....	10
2.2.2    Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων .....	12
2.3    Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων ως Βελτιωτικά Εδάφους.....	13
2.3.1    Επίδραση στις φυσιολογικές ιδιότητες .....	14
2.3.2    Εκχύλιση θρεπτικών στοιχείων .....	15
2.3.3    Εκχύλιση τοξικών στοιχείων .....	15
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 -ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	19
3.1    Συλλογή και Επεξεργασία Δειγμάτων .....	20
3.2    Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης.....	21
3.2.1    Περιγραφή εξοπλισμού .....	21
3.2.2    Πειραματική διαδικασία .....	22
3.3    Φυσικοχημικές Αναλύσεις Αρχικών Υλικών και Βιοεξανθρακωμάτων .....	23
3.3.1    Προσεγγιστική ανάλυση .....	23
3.3.2    Στοιχειακή ανάλυση .....	24
3.3.3    Θερμογόνος δύναμη.....	25
3.3.4    Ορυκτολογική ανάλυση .....	26
3.3.5    Χημική ανάλυση σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία .....	27
3.3.6    Μέτρηση COD (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο), νιτρικών ιόντων, φωσφορικών	

ιόντων και φαινολών. ....	29
3.3.7 Μέτρηση pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC).....	32
3.4 Εκχύλιση Εδάφους Παρουσία Βιοεξανθρακωμάτων.....	34
3.4.1 Περιγραφή εξοπλισμού .....	34
3.4.2 Πειραματική διαδικασία .....	34
3.4.3 Αναλύσεις εκχυλισμάτων .....	36
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3 .....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	38
4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους και Κομπόστας.....	39
4.1.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση .....	39
4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση .....	39
4.1.3 Χημική ανάλυση.....	41
4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων.....	42
4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση .....	42
4.2.4 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) .....	47
4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκχυλισμάτων συναρτήσει του Χρόνου Εκχύλισης.....	48
4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) .....	48
4.3.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, φαινόλες	52
4.4 Συνολικό Ποσοστό Έκπλυσης Ανόργανων Στοιχείων.....	61
Βιβλιογραφία Τέταρτου Κεφαλαίου .....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	67
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	70



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων, τα οποία έχουν παραχθεί μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, κυρίως ως βελτιωτικά εδάφους. Η εκτίμηση αυτή έγινε μέσω μιας σειράς πειραμάτων έκπλυσης στηλών, που περιείχαν έδαφος από την περιοχή Αγίας Χανίων, κομπόστα από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων, λίπασμα, βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης χοιροστασίου, με διαφορετικούς συνδυασμούς και ποσότητες σε κάθε στήλη. Τα εκπλύματα συλλέγονταν για διάφορες αναλύσεις όπως μέτρηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των φαινολών, των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, καθώς και των ανόργανων στοιχείων και βαρέων μετάλλων.

Σε όλα τα υδατικά εκχυλίσματα από μείγματα εδάφους, κομπόστας και βιοεξανθρακωμάτων, το pH αυξήθηκε με τον χρόνο εκχύλισης, χαρακτηρίζοντάς τα αλκαλικά, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε. Το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της κομπόστας συγκέντρωσης 100g/kg. Η προσθήκη κομπόστας αύξησε τις συγκεντρώσεις των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, των θρεπτικών στοιχείων νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου και σιδήρου στα εκπλύματα, αλλά και γενικά όλων των βαρέων μετάλλων. Με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στο έδαφος, οι ποσότητες των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, των φαινολών και όλων των μετάλλων που εκχυλίστηκαν ήταν χαμηλές. Το βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους αντί της κομπόστας, ενώ το βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη σε συνδυασμό με αυτή. Παρουσία κομπόστας και τα δύο βιοεξανθρακώματα συγκρατούν τα θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά, καθώς και τα βαρέα και τοξικά μέταλλα, η συγκέντρωση των οποίων στα εκπλύματα που μελετήθηκαν ήταν μικρότερη του επιτρεπτού ορίου για εφαρμογές σε εδάφη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ως βιομάζα χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε προϊόν, υποπροϊόν, ή υπόλειμμα προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό και ζωικό κόσμο, από κατάλοιπα δασικής παραγωγής, αστικά απόβλητα, ενεργειακές καλλιέργειες κ.α., ότι προέρχεται δηλαδή από οργανική ύλη. Ορισμένα από τα οργανικά υπολείμματα βιομάζας, όπως το ξύλο, τα υπολείμματα καλλιεργειών ή ζωικών καταλοίπων, με χρήση κατάλληλων μεθόδων θερμικής μετατροπής, μπορούν να παράξουν το πολλά υποσχόμενο για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές βιοεξανθράκωμα, το οποίο χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της απόδοσης των καλλιεργειών, τη μείωση των αναγκών λίπανσης και τη μείωση εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων, τα οποία έχουν παραχθεί μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, κυρίως ως βελτιωτικά εδάφους. Η εκτίμηση αυτή έγινε μέσω μιας σειράς πειραμάτων έκπλυσης στηλών, που περιείχαν έδαφος από την περιοχή Αγίας Χανίων, κομπόστα από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων, λίπασμα, βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης χοιροστασίου, με διαφορετικούς συνδυασμούς και ποσότητες σε κάθε στήλη. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν τρεις εκπλύσεις των στηλών, διαβρέχοντας τις στήλες με τέτοια ποσότητα απιονισμένου νερού, ώστε να αντιστοιχεί στη μέση ετήσια βροχόπτωση της περιοχής της Κρήτης, με ένα μήνα διαφορά από κάθε δόση. Τα εκπλύματα συλλέγονταν για διάφορες αναλύσεις όπως μέτρηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των φαινολών, των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, καθώς και των ανόργανων στοιχείων και βαρέων μετάλλων. Μετά την διεκπεραίωση των αναλύσεων, έγινε προσπάθεια αποτύπωσης των αποτελεσμάτων, καταλήγοντας στο αν τα βιοεξανθρακώματα είναι κατάλληλα ως εδαφοβελτιωτικά.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 2.1 Αγροτικά Υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα είναι φυσικά παραπροϊόντα, που παράγονται σε αγροτικές εκτάσεις γης. Συνίστανται από υπολείμματα πολυετών φυτών (κλαδοδεμάτων και αμπελιών) είτε από υπολείμματα της ετήσιας συγκομιδής της σοδειάς, (υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών όπως φύλλα, υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων όπως, πυρηνόξυλο, κουκούτσια καρπών κ.λ.π.). Τα αγροτικά παραπροϊόντα αποτελούν μια από τις κυριότερες μορφές βιομάζας λόγω της οργανικής-βιολογικής τους προέλευσης [1].

### 2.1.1 Αφθονία και διαθεσιμότητα

Στον Ελλαδικό χώρο, καθώς υπάρχει μεγάλη παραγωγή δημητριακών, βαμβακιού, ελιών, εσπεριδοειδών και αμπέλων προκύπτουν και μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων αυτών των αγροτικών προϊόντων. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται δεδομένα σχετικά με το δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα το έτος 2014, από τη Eurostat και την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία [2].

**Πίνακας 2.1** Εκτίμηση Δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, [2]

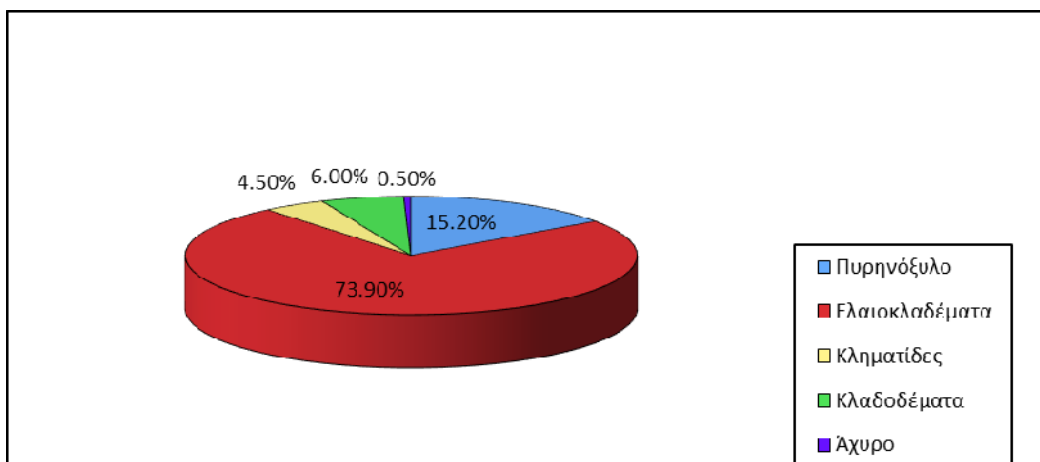
	Ποσότητα (t ha)	Υπόλειμμα (t)	Μέση Διαθεσιμότητα	Ενέργεια (Mtoe)
<b>Δημητριακά (σύνολο)</b>	$4.55 \cdot 10^6$	$5.05 \cdot 10^6$	0.53	
<b>Ηλίανθος</b>	$2.18 \cdot 10^5$	$1.36 \cdot 10^5$		
<b>Ελαιοκράμβη</b>	$1.38 \cdot 10^3$	$4.18 \cdot 10^2$		
<b>Αμπελώνες</b>	$1.26 \cdot 10^5$	$1.89 \cdot 10^5$		
<b>Ελιές</b>	$7.05 \cdot 10^5$	$1.37 \cdot 10^6$		
<b>Σπόροι Βαμβακιού</b>	$7.97 \cdot 10^5$	$1.59 \cdot 10^6$		
<b>Σύνολο</b>		$8.35 \cdot 10^6$	4.42	1.7

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 2.1 το εκτιμώμενο δυναμικό αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα ανέρχεται σε 1.7Mtoe. Το αντίστοιχο εκτιμώμενο δυναμικό για το σύνολο της

Ευρωπαϊκής Ένωσης ανέρχεται στα 32.7Mtoe [2].

Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί φαίνεται το ποσοστό συμμετοχής της διαθέσιμης βιομάζας των γεωργικών υπολειμμάτων στην Κρήτη, σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία του ΚΑΠΕ [3].

Παρόλη την επιστημονικά αποδεδειγμένη δυναμική που έχει η τεχνολογία αξιοποίησης της βιομάζας, μέχρι και σήμερα στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες, όπως και στην Ελλάδα τα γεωργικά παραπροϊόντα και υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών και δραστηριοτήτων απορρίπτονται σαν άχρηστα, με αποτέλεσμα αντί να επιτυγχάνεται ενεργειακή αξιοποίηση τους, να αποτελούν πολλές φορές επιβάρυνση για το φυσικό περιβάλλον. Η αξιοποίησή τους είναι συνήθως χαμηλού έως μηδενικού κόστους, ενώ παράλληλα μπορεί να μειώσει το κόστος παραγωγής ανά μονάδα και να δημιουργήσει νέες θέσεις εργασίας.



**Σχήμα 2.1** Ποσοστό συμμετοχής επι της παραγωγής διαθέσιμης βιομάζας των γεωργικών υπολειμμάτων στην Κρήτη [ΚΑΠΕ] [3]

Αξίζει να σημειωθεί πως τα αγροτικά υπολείμματα υπολογίζεται πως θα συμμετέχουν στο τεχνικό δυναμικό της βιομάζας κατά το έτος 2050 σε επίπεδα της τάξεως των 15 έως 70 EJ ανά έτος [4].

Τα διαθέσιμα είδη βιομάζας δε θα πρέπει να θεωρούνται λοιπόν ως «απόβλητα», καθώς η λέξη υποδηλώνει ότι είναι άχρηστα. Στην πράξη όμως αυτό δε συμβαίνει διότι:

- Η παραγωγή σιτηρών δίνει ως παραπροϊόν το άχυρο. Το άχυρο μπορεί να ενσωματωθεί στο χώμα ως φυσικό λίπασμα, να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως στρωμή ή να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

- Η παραγωγή βοδινού κρέατος δίνει ως παραπροϊόν την κοπριά. Η κοπριά μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως λίπασμα, καθώς το στερεό υπόλειμμα αυτής της διεργασίας περιέχει ακόμα τα θρεπτικά συστατικά, ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί πρώτα για την παραγωγή βιοαερίου.
- Η παραγωγή αραβόσιτου αφήνει στελέχη και φύλλα ως παραπροϊόν. Αυτά συνήθως αφήνονται στο χωράφι και οργώνονται, έτσι ώστε να ενσωματωθούν στο χώμα ως λίπασμα. Τα φύλλα μπορούν πάντως να απομακρυνθούν και να χρησιμοποιηθούν στην καλαθοπλεκτική ή σε παρόμοιες χρήσεις. Ή τα στελέχη και τα φύλλα μπορούν να ξηρανθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο.
- Η παραγωγή βαμβακιού δίνει ως κύριο παραπροϊόν τα στελέχη του φυτού. Αυτά μπορούν να αφεθούν στο χωράφι και να οργωθούν για να αποτελέσουν φυσικό λίπασμα, ή να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού. Στην περίπτωση του βαμβακιού, μετά την παραγωγή ακολουθεί η επεξεργασία σε εργοστάσια εκκοκκισμού, από τα οποία παράγονται επίσης υπολείμματα. Τα στελέχη του βαμβακιού μπορούν να ξηρανθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο, ενώ τα υπολείμματα του εκκοκκισμού είναι ήδη ξηρά και αποτελούν άριστο καύσιμο [3,4].

### 2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τα καύσιμα της βιομάζας, ανάλογα με την διεργασία προετοιμασία τους, διατίθενται χύδην (θρύμματα ξύλου, πριονίδι) ή σε τεμάχια (δεμάτια αχύρου, καυσόξυλα). Σε κάθε περίπτωση, οι διαστάσεις των σωματιδίων διαφέρουν, από μεγέθη λίγων χιλιοστών μέχρι και μεγέθη 50 εκατοστών και η κατανομή μπορεί να είναι ομοιόμορφη (συσσωματώματα) ή μη ομοιόμορφη (ανεπεξεργαστος φλοιός). Το μέγεθος και η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων προδιαγράφουν το βέλτιστο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου και την τεχνολογία καύσης.

Η πυκνότητα του υλικού χύδην κυμαίνεται μεταξύ 150-200 kg/m<sup>3</sup> για το άχυρο και τα σιτηρά, ενώ μέχρι και 600-900 kg/m<sup>3</sup> για το ξηρό ξύλο. Η ενεργειακή πυκνότητα, σαν αποτέλεσμα της πυκνότητας του χύδην υλικού και της καθαρής θερμαντικής αξίας, επηρεάζει τη μεταφορά και την αποθήκευση του καυσίμου, καθώς και τον έλεγχο ανάπτυξης του συστήματος τροφοδοσίας του κλιβάνου [1].

Στη στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζεται η κατά βάρος σύσταση της βιομάζας σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), άζωτο (N) και θείο (S). Βάσει της στοιχειακής ανάλυσης,

γίνεται λεπτομερής περιγραφή της διεργασίας της θερμοχημικής μετατροπής.

Στα καύσιμα βιομάζας οι τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης (% κ.β. ξηρής βάσης) παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2** Συμβατικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας [5]

Στοιχείο	Κατά βάρος σύσταση (χωρίς τέφρα, σε ξηρή βάση %)
Άνθρακας (C)	44-51
Υδρογόνο (H)	5,5 – 6,7
Οξυγόνο (O)	41 – 50
Άζωτο (N)	0,12 – 0,60
Θείο (S)	0 – 0,2

Στον Πίνακα 2.2. καταγράφεται υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, γεγονός που οφείλεται στη λιγνοκυτταρινική δομή των φυτικών ιστών και είναι η αιτία της χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης της βιομάζας, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα. Ως προς την περιβαλλοντική σημασία των καυσίμων βιομάζας, σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες, υπερτερούν σημαντικά, καθώς η βιομάζα περιέχει ελάχιστες ποσότητες θείου και ως εκ τούτου θα οδηγήσει σε μείωση των εκπομπών SO<sub>2</sub> [5].

**Προσεγγιστική ανάλυση.** Ως προσεγγιστική ανάλυση, ορίζεται η κατά βάρος σύσταση της βιομάζας σε πτητικά συστατικά, τέφρα και μόνιμο άνθρακα. Ως μόνιμος άνθρακας χαρακτηρίζεται το ποσοστό του άνθρακα που δεν αντιδρά για την παραγωγή πτητικών προϊόντων (πτητικός άνθρακας), αλλά παραμένει και δημιουργεί το εξανθράκωμα.

Η βιομάζα παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά (>70%), σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες (<40%). Στον αντίποδα, η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα είναι χαμηλότερη από αυτήν στους γαιάνθρακες – εν γένει η βιομάζα έχει το ένα τρίτο της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε τέφρα. Όμως, η τέφρα της βιομάζας περιέχει μεγάλες ποσότητες πυριτίου και καλίου και λιγότερες αργίλιου και σιδήρου από το γαιάνθρακα.

**Θερμογόνος Δύναμη.** Εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται, κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές τιμές για διάφορες μορφές βιομάζας και γαιανθράκων. Στους προσδιορισμούς των θερμοχημικών

διεργασιών, είναι

**Πίνακας 2.3** Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) για βιομάζα και γαιάνθρακα [1]

Καύσιμο	ΑΘΔ (MJ/KG)
Αγροτικά Υπολείμματα	14 -19
Βιτουμενιούχος Γαιάνθρακας	28 -30
Λιγνίτης	15 -23
Σκληρά Ξύλα	19 -21

απαραίτητο να διαχωρίζεται η ανώτερη από την κατώτερη θερμογόνο δύναμη [1].

Συγκρίνοντας τις τιμές της θερμογόνου δύναμης της βιομάζας και του γαιάνθρακα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα ενέργειας στη βιομάζα τείνει να είναι καθαρά μικρότερη από εκείνη των ασφαλούχων γαιανθράκων, είναι όμως παρόμοια ή μεγαλύτερη της θερμογόνου δύναμης των λιγνιτών.

Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση, καθώς και η φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες, εξαρτώνται από το είδος της αρχικής βιομάζας που πυρολύεται αλλά και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης, (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής στον φούρνο). Η χημική και φυσική συμπεριφορά των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζεται από τα ποσοστά συμμετοχής του άνθρακα, της πτητικής ύλης, των ανόργανων υλικών (τέφρα) και της υγρασίας. Αναλυτικότερα, η χημική σύσταση και δομή των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτάται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνη, ανόργανα συστατικά, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και από την εσωτερική της δομή. Το εύρος των τιμών των ανωτέρω ιδιοτήτων είναι μεγάλο και κυμαίνεται αναλόγως της πηγής προέλευσης της βιομάζας. Τα εν λόγω χαρακτηριστικά, δεν επηρεάζουν μόνο από τεχνικής πλευράς τα έργα αξιοποίησης της βιομάζας, αλλά τελικά την βιωσιμότητα ολόκληρης της επένδυσης. Κατά συνέπεια, η πλήρης κατανόηση της σημασίας του είναι βασική για την εξέταση της κάθε διεργασίας ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Οι ιδιότητες που θεωρούνται καθοριστικές είναι η υγρασία, η περιεκτικότητα σε πτητικά, η περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά, η πυκνότητα και η θερμογόνος δύναμη [1].

### 2.1.3 Κύριες εφαρμογές αξιοποίησης

Η διαρκώς αυξανόμενη απαίτηση για ενέργεια, έχει οδηγήσει σε περαιτέρω εξέλιξη των



εφαρμογών που σχετίζονται με την αξιοποίηση της βιομάζας. Η βιομάζα, αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα και το πετρέλαιο, των οποίων τα αποθέματα εξαντλούνται. Οι κυριότερες χρήσεις της βιομάζας είναι για :

**Θέρμανση θερμοκηπίων.** Η μέθοδος θέρμανσης θερμοκηπίων χρησιμοποιείται σε θερμοκήπια που βρίσκονται κοντά σε ελαιοπαραγωγικές περιοχές, και γενικότερα σε περιοχές που υπάρχουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας. Η βιομάζα χρησιμοποιείται σαν καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες, με χαρακτηριστικότερο πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών να είναι η πλήρης αυτοματοποίηση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας εντός του θερμοκηπίου.

**Τηλεθέρμανση.** Στην εν λόγω μέθοδο, ένας κεντρικός σταθμός παραγωγής θερμότητας (θερμοηλεκτρικό εργοστάσιο) τροφοδοτεί με θερμό νερό χρήσης έναν οικισμό.

Πρακτικά, η θέρμανση των κτιρίων ενός οικισμού γίνεται από ένα κεντρικό λέβητα, ο οποίος βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από τον οικισμό. Η καύση βιομάζας, για την παραγωγή ζεστού νερού που χρησιμοποιείται σε δίκτυα τηλεθέρμανσης, είναι διαδεδομένη πρακτική στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης. Στην Ελλάδα, έχει εφαρμοσθεί στην περίπτωση του δικτύου τηλεθέρμανσης της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαΐδας, όπου τρεις λέβητες ζεστού νερού που χρησιμοποιούν βιομάζα, συνολικής ισχύος 21 MWth, τίθενται σε λειτουργία σε ώρες αιχμής.

**Συμπαγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες.** Για τη κάλυψη των θερμικών αναγκών βιομηχανικών κτιρίων αλλά και μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια σε βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιούνται υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου και γεωργικών βιομηχανιών, (υποπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας).

Η βιομάζα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού και εν συνεχεία για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή αεριοποίηση και τα αέρια καύσεως παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με έναν αεριοστρόβιλο. Μέσω αυτής της διαδικασίας συμπαγωγής το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης θερμότητας ανακτάται και χρησιμοποιείται επωφελώς. Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς αυξάνεται ο βαθμός ενεργειακής μετατροπής του καυσίμου σε ωφέλιμη ενέργεια, ενώ μειώνονται αντίστοιχα και οι εκπομπές ρύπων. Επίσης, ελαττώνονται οι απώλειες κατά τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς τα συστήματα συμπαγωγής τοποθετούνται πιο κοντά στους καταναλωτές, απ' ό,τι οι κεντρικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής.

**Παραγωγή υγρού καυσίμου για την κίνηση των οχημάτων.** Το παραγόμενο αέριο καύσιμο από την διαδικασία της πυρόλυσης χρησιμοποιείται σε ατμοπαραγωγούς, ενώ εκτεταμένη είναι και η χρήση του παραγόμενου υγρού καυσίμου στην κίνηση οχημάτων. Το ενδιαφέρον σχετικά με την πυρόλυση της βιομάζας εστιάζεται στο γεγονός ότι, το παραγόμενο προϊόν μεταφέρεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα, από ότι η βιομάζα ως στερεό καύσιμο.

**Χρήση τέφρας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.** Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιοποίηση της παραγόμενης τέφρας από συστήματα καύσης ως βελτιωτικό εδαφών, ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε ανόργανα στοιχεία. Εφόσον η τέφρα υποστεί επεξεργασία, η οποία εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα της βιομάζας που υπόκειται σε καύση, είναι κατάλληλη για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η χρήση της ως επιπρόσθετο συστατικό στην παραγωγή αγροτικής κομπόστας, με όφελος τις χαμηλές εκπομπές σκόνης από μία τέτοια διεργασία. Η παραγόμενη τέφρα, παρουσιάζει συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των βιομηχανικών λιπασμάτων του εμπορίου, και η ποσότητά της για χρήση εξαρτάται από το είδος της καλλιέργειας, το έδαφος και τα επιπρόσθετα λιπάσματα. Για παράδειγμα χρησιμοποιώντας τέφρα από βιομάζα σε φυτά που παρουσιάζουν ευαισθησία στο χλώριο μπορεί να μειωθεί η περιεκτικότητα του χλωρίου που δεσμεύεται από τα φυτά αυτά μέσω των λιπασμάτων. Συν τοις άλλοις, χαρακτηριστικό της τέφρας από ξυλώδη βιομάζα, είναι η ικανότητά της να κρατά σταθερά τα επίπεδα φωσφόρου στο έδαφος. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, σε περίπτωση που απαιτείται αύξηση του pH του εδάφους αποτελεί περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση η χρήση της τέφρας σε λιπάσματα με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο [6-8]. Η δημιουργία αναμειγμένων κόκκων τέφρας με νερό μειώνει τα επίπεδα σκόνης που εκλύονται κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και διανομής, ενώ παράλληλα συνεισφέρει στην μείωση της δυνατότητας εκχύλισης των θρεπτικών συστατικών από την τέφρα εδάφους [6,7]. Να σημειωθεί πως η τέφρα βρίσκει εφαρμογή και ως συστατικό στην παραγωγή σκυροδέματος και ασφαλτοκονιάματος οδοποιίας. Σε αυτή την περίπτωση, η τέφρα λειτουργεί ως μέσο σταθεροποίησης και βελτίωσης της μηχανικής αντοχής του σκυροδέματος. Περαιτέρω υπολειμματικές μορφές βιομάζας, όπως η τέφρα δύναται να αποτελέσουν αδρανή συστατικά δομικών υλικών, όπως τούβλα και τσιμεντόλιθοι που θα είναι φιλικότερα στο περιβάλλον [9].

**Χρήση βιοεξανθρακωμάτων.** Τα βιοεξανθρακώματα, αποτελούν ένα είδος βιομάζας που χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, (θέρμανσης, ψύξης, ηλεκτρισμού κ.λπ.) και ακόμα για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη,

βιοντήζελ κ.λπ.) [2]. Πλέον είναι γνωστά και ως εδαφοβελτιωτικά, καθώς ενισχύουν την γονιμότητα του εδάφους συγκρατώντας τα θρεπτικά συστατικά του. Επιπλέον, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων που έχουν, χρησιμεύουν και ως προσροφητικά υλικά, καθώς είναι ικανά να προσροφούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους από το έδαφος. Το ίδιο ισχύει και για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, στους οργανικούς ρύπους περιλαμβάνονται φυτοφάρμακα, φαινόλες, χρωστικές και φαρμακευτικές ουσίες και στους ανόργανους ρύπους περιλαμβάνονται μέταλλα όπως Cu, Ni, Pb και Cd. Τα βιοεξανθρακώματα έχουν και την ικανότητα να ακινητοποιούν τους οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους ελαττώνοντας με αυτόν τον τρόπο την διαθεσιμότητα τους και γενικά την κινητικότητά τους.

## **2.2 Παραγωγή Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Υπολείμματα**

### **2.2.1 Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος**

Με τον όρο πυρόλυση περιγράφεται η διαδικασία της άμεσης θερμικής αποσύνθεσης της οργανικής μήτρας απουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 200 °C-900°C. Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι η έκλυση μίας σειράς από αέρια προϊόντα, υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας), και στερεά (εξανθράκωμα).

Η σύσταση της πρώτης ύλης της βιομάζας και οι συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση, ρυθμός θέρμανσης, χρόνος παραμονής), κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η πυρόλυση επηρεάζουν την απόδοση των παραγόμενων προϊόντων. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης,

- αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση,
- ενδιάμεση πυρόλυση,
- γρήγορη πυρόλυση.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4, η γρήγορη πυρόλυση αποδίδει περίπου 75% βιοέλαιο, ενώ η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής και ευνοούν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος. Η αργή πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής και είναι αυτή που συνήθως χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα [10].

**Πίνακας 2.4** Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων [10]

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό Βιοέλαιο	Στερεό (Εξανθράκωμα)	Αέριο
Γρήγορη πυρόλυση	~500°C	μικρός	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500°C	μέτριος	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	~400°C	Πολύ μεγάλος	30%	35%	35%

Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από ελαφριά πτητικά συστατικά, όπως μεθάνιο, αιθάνιο μονοξείδιο του άνθρακα, αιθυλένιο και υδρογόνο, με μικρό μοριακό βάρος, καθώς και από μικρές ποσότητες οργανικών αερίων υψηλότερης τάξης και από υδρατμούς [1]. Η χρήση των αερίων προϊόντων για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών έχει προβλεφθεί κατά τον σχεδιασμό των περισσότερων συστημάτων πυρόλυσης. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες με σκοπό την παραγωγή αερίου σύνθεσης από τα αέρια της πυρόλυσης, όμως λόγω της αναμόρφωσης και μετάπτωσης των αερίων που απαιτείται, το οικονομικό θέμα δεν καθιστά την διαδικασία εφικτή και βιώσιμη [11-13].

Τα υγρά προϊόντα αποτελούνται από το βαρύ κλάσμα των πτητικών συστατικών και μπορούν να συμπυκνωθούν σε διάλυμα ισοπροπανόλης, εξαιτίας του σημείου ζέσεως που έχουν. Για τροφοδοσίες που περιέχουν υψηλό ποσοστό κυτταρίνης, η υγρή φάση ή βιοέλαιο, αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα ύδατος (15-35% κατά βάρος) και οργανικών ενώσεων, που μπορεί να περιέχει εγγενείς ρητίνες, αρωματικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, φαινόλες, , αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπίκνωσής τους και άλλα παράγωγα. Επιπλέον, στο βιοέλαιο υπάρχει πιθανότητα να περιέχονται λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης, των οποίων η περιεκτικότητα σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητά τους σε εξανθράκωμα.

Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης ονομάζεται εξανθράκωμα ή βιοεξανθράκωμα (biochar), είναι πλούσιο σε άνθρακα και αποτελείται από δύο μέρη, το οργανικό και το ανόργανο. Το βιοεξανθράκωμα διαφέρει από το κάρβουνο και άλλα παραπλήσια υλικά εξαιτίας της χρήσης που προορίζεται, καθώς παράγεται με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος.

Μετά την καύση του βιοεξανθρακώματος τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα, ενώ

το οργανικό μέρος, που είναι πλουσιότερο σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα, περιλαμβάνει τα ανθρακούχα υπολείμματα, τα οποία παράγονται από την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών. Το οργανικό μέρος, ανάλογα με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μόνιμος άνθρακας. Τα σωματίδια του βιοεξανθρακώματος από πυρόλυση δεν έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα.

Το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από την κοκκομετρία της τροφοδοσίας. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο υψηλή απόδοση βιοαερίου επιτυγχάνεται με μικρότερη παραγωγή βιοελαίου και εξανθρακώματος [14,15].

## 2.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων

**Μέσο αποθήκευσης του Άνθρακα στο Έδαφος.** Η βασικότερη ωφέλιμη προοπτική εφαρμογής του πυρολυτικού βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, στηρίζεται στην ιδέα της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) της ατμόσφαιρας. Σε πρώτο στάδιο, το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας δεσμεύεται από τα φυτά με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η διεργασία αντιστρέφεται απελευθερώνοντας ένα μέρος του άνθρακα στα αερία, τα οποία δεσμεύονται προς παραγωγή βιοενέργειας, ενώ το υπόλοιπο μέρος παραμένει στο βιοεξανθράκωμα, το οποίο αποθηκεύεται στο έδαφος. Με αυτό τον τρόπο, ένα μεγάλο μέρος της ποσότητας του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα, μπορεί να δεσμευτεί ‘για πάντα’ στο έδαφος. Αυτό που είναι γνωστό, είναι ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους, που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες αποσυντίθενται εύκολα [16].

Τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων που παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες είναι αρκετά, με σημαντικότερα, την άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής, (καθώς η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) που επιτυγχάνεται από την ατμόσφαιρα είναι μεγάλη και η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι άμεση, μέσω της δέσμευσης του άνθρακα από τον κύκλο του στην ατμόσφαιρα ή έμμεση, με σταδιακή βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους που οδηγεί στην ανάπτυξη φυτών, τα οποία στην συνέχεια απορροφούν το  $\text{CO}_2$ ), την βελτίωση της γονιμότητας και των ιδιοτήτων των εδαφών και την μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης [1]. Πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι η τεχνολογία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε

μείωση των εκπομπών δύο σημαντικών θερμοκηπικών αερίων, των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) [17,18].

**Τροποποιητικό Εδάφους.** Το βιοεξανθράκωμα λόγω των ιδιοτήτων του συνεισφέρει στην αύξηση του pH για τα όξινα εδάφη, αλλά και στην ανάπτυξη των φυτών διότι ενεργοποιεί την μικροβιακή δραστηριότητα. Επιπλέον η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος αυξάνει την γονιμότητα και την απόδοση των καλλιεργειών, γιατί βοηθά το έδαφος και το χώμα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά αλλά τους παρέχει και άμεσα N, P, K [19].

**Προσροφητικά Υλικά.** Είναι κοινώς αποδεκτή η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό, καθώς συγκρατεί νερό και ρύπους από το έδαφος, αλλά και από αέρια πχ. CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Κάποια παραδείγματα τέτοιων ρύπων είναι τα αντιβιοτικά, τα απόνερα από βαφεία, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα φυτοφάρμακα. Συγκεκριμένα, για τα φυτοφάρμακα η προσρόφηση τους από το βιοεξανθράκωμα μπορεί να μειώσει σε αρκετά μεγάλο βαθμό τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης, με άμεσο αποτέλεσμα τη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας. Όσον αφορά την προσρόφηση των οργανικών ρύπων από το βιοεξανθράκωμα λαμβάνουν χώρα 2 ξεχωριστοί μηχανισμοί, η επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα και ο διαχωρισμός στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί, ενώ για την προσρόφηση των ανόργανων ρύπων και των βαρέων μετάλλων χρειάζεται μια πιο σύνθετη σειρά μηχανισμών μέχρι να επιτευχθεί η απομάκρυνση τους. Αξίζει να σημειωθεί πως πλήθος μελετών στη διεθνή βιβλιογραφία παρουσιάζουν το βιοεξανθράκωμα ως ιδιαίτερα οικονομική λύση για προσροφητικό υλικό.

**Ενεργειακή εκμετάλλευση.** Το στερεό εξανθράκωμα έχει στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τη βιομάζα προέλευσης, με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη να φτάνει και τα 30μJ/kg. Η ενέργεια του παραγόμενου εξανθρακώματος μπορεί να είναι άμεσα αξιοποιήσιμη για τις απαιτήσεις της διεργασίας της πυρόλυσης βιομάζας, ή το εξανθράκωμα μπορεί αναλόγως των ιδιοτήτων του να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας σε άλλες διεργασίες.

## 2.3 Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων ως Βελτιωτικά Εδάφους

Το βιοεξανθράκωμα ορίζεται ως το στερεό εκείνο που είναι πλούσιο σε άνθρακα και αποτελεί προϊόν της πυρόλυσης, μιας θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας που πραγματοποιείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (300°C – 900°C) με συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Τα τελευταία χρόνια, λόγω του ότι το βιοεξανθράκωμα παράγεται κυρίως από

χαμηλού κόστους υπολείμματα βιομάζας και των υποσχόμενων δυνατοτήτων του σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, έχει κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και για την χρήση του ως βελτιωτικό εδάφους, αποτελώντας μια καινοτόμο ιδέα, οικονομική, (διότι συμβάλλει στην κυκλική οικονομία μειώνοντας τον όγκο των μη αξιοποιήσιμων γεωργικών αποβλήτων) αλλά και περιβαλλοντικά φιλική. Η χρήση του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος συμβάλλει στην βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, καθιστώντας τον πιο γόνιμο, στην ακινητοποίηση πολλών ρύπων, στην δέσμευση του άνθρακα, στην συγκράτηση και αργή αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών, στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, στην βελτίωση παραγωγής αγροτικών προϊόντων και στην γενικότερη αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.

### **2.3.1 Επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες**

Παρατηρείται μεταβλητότητα στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, που αποδίδεται στην πρώτη ύλη και στις συνθήκες πυρόλυσης που επικρατούν κατά την παραγωγή του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυτοί οι δύο παράγοντες να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό κάποιες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος όπως την επιφάνεια, την πολικότητα, την ατομική αναλογία, το pH, τη στοιχειακή του σύσταση και συνεπώς το σύνολο των ιδιοτήτων της επιφάνειάς του. Τα χαρακτηριστικά αυτά των βιοεξανθρακωμάτων είναι αρκετά σημαντικά, καθώς κρίνουν την καταλληλότητα αλλά και αποτελεσματικότητα τους για την αποκατάσταση των στοχευμένων ρύπων. Όμως, και κατά την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, επηρεάζονται διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, όπως το πορώδες, που επηρεάζεται από το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος αλλά και από την αλληλεπίδραση των σωματιδίων του με τα σωματίδια του εδάφους, η οποία επιδρά στην διαπερατότητα του είτε αυξάνοντας την, είτε μειώνοντας την ανάλογα με το είδος του εδάφους και τις κλιματικές συνθήκες. Επίσης, επηρεάζεται και η ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος, καθώς συνδέεται άμεσα με το πορώδες του. Επιπλέον, άλλα χαρακτηριστικά που επηρεάζονται είναι τα επίπεδα θρεπτικών συστατικών του εδάφους, η μικροβιακή ζωή, καθώς και το pH. Επειδή το pH του βιοεξανθρακώματος είναι ουδέτερο προς βασικό, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH του εδάφους, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ικανότητα διατήρησης θρεπτικών συστατικών του εδάφους. Οι αλλαγές λοιπόν στις ιδιότητες του εδάφους μπορούν να μεταβάλλουν τη γονιμότητα του και την παραγωγικότητα των καλλιεργειών με διάφορους τρόπους, βελτιώνοντας τα επίπεδα θρεπτικών συστατικών και μειώνοντας την έκλυση αζώτου [20].

### 2.3.2 Εκχύλιση θρεπτικών στοιχείων

Ανάλογα με την ποσότητα οργανικής ύλης στο έδαφος καθορίζεται η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί κατιόντα για τα φυτά, σε μια ανταλλάξιμη και διαθέσιμη μορφή. Κάτι αντίστοιχο ισχύει και για το βιοεξανθράκωμα, μόνο που διαφέρει σε σχέση με την υπόλοιπη οργανική ύλη στο γεγονός ότι απορροφά κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, και στο ότι μπορεί να προσροφά και φωσφορικά ιόντα, ασχέτως το αρνητικό φορτίο τους. Επομένως οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος βελτιώνουν την απόδοση της σοδιάς μειώνοντας παράλληλα τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Η προέλευση της βιομάζας για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος καθώς και η θερμοκρασία πυρόλυσης, είναι δύο παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την πιθανότητα του βιοεξανθρακώματος να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά από τα οποία κάποια βασικά είναι τα Ca, Fe, K, Mg, P [21]. Επιπλέον, εξαιτίας του βιοεξανθρακώματος, αυξάνεται το pH του εδάφους με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών που λόγω της ιδιότητας του βιοεξανθρακώματος απομακρύνονται πιο σταδιακά από αυτό με αποτέλεσμα η εφαρμογή του σε αγροτικά εδάφη να μπορεί να βελτιώσει την παραγωγικότητα τους.

Υπάρχουν πολλές μελέτες που έχουν αναφέρει βελτιωμένη βιοδιαθεσιμότητα και πρόσληψη θρεπτικών συστατικών μετά από εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε διαφορετικά είδη εδαφών και αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα αμμώδη εδάφη που έχουν μεγάλη δυνατότητα έκπλυσης θρεπτικών στοιχείων [22].

### 2.3.3 Εκχύλιση τοξικών στοιχείων

Η αύξηση του pH λόγω της εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, επηρεάζει σημαντικά την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα 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. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα υψηλότερα pH ευνοούν τη μείωση της τοξικότητας, λειτουργώντας αποτρεπτικά στην εκχύλιση βαρέων μετάλλων.

Πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι πολύ αποτελεσματική για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων και παρασιτοκτόνων και ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα καλό προσροφητικό υλικό, καθώς μετριάξει την κινητικότητα και την τοξικότητα βαρέων μετάλλων και ανόργανων, οργανικών ρύπων.

Γενικά λοιπόν, όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος, έχει την ικανότητα να



δεσμεύει ιόντα μετάλλων μειώνοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητά τους. Το βιοεξανθράκωμα είναι αλκαλικό και η εφαρμογή του στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH του εδάφους ακινητοποιώντας τα μέταλλα. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι αν το βιοεξανθράκωμα έχει υψηλή περικετικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων του εδάφους όπως Cu, Ni, Pb και Cd. Επίσης, μπορεί να δημιουργηθούν σύμπλοκα με ιόντα μετάλλων όπως, Cd, Zn, και Pb στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την βιοδιαθεσιμότητά τους [23].

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

- 1) Βάμβουκα Δ, Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009.
- 2) Σφακιωτάκης Σ, Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
- 3) Παλαιολόγος Α, « Νέες ιδέες & Προτάσεις για την Αγροτική Οικονομία του Τόπου μας», Ημερίδα, Χαλκίδα, 2012.
- 4) Zethraeus Bjorn. Bioenarea, Linnaeus University, Οδηγός BISYPLAN.
- 5) Φούντη Μ, Γιαννόπουλος Δ, «Θεωρία καύσης & Συστήματα καύσης», ΕΜΠ (Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών). [http://courseware.mech.ntua.gr/ml22058/pdfs/M15a-Biomass\\_Introduction.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml22058/pdfs/M15a-Biomass_Introduction.pdf)
- 6) Van Loo S, Koppejan J, Handbook of biomass combustion and co-firing, IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede, p.215, 2002.
- 7) Jala S, Goyal D, Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review, Bioresource Technology 97, p. 1136, 2006.
- 8) Ruckenbauer P, Obernberger I, Holzner H, Erforschung der erwendungsmöglichkeiten von aschen aus hackgut und rindenfeuerungen, Final Report of Phase 2 of a research project of the same name, Boku, Wien, 1996.
- 9) Pels J.R, de Nie D.S, Kiel J.H.A, Utilization of ashes from biomass combustion and gasification, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris, p.1038, 2005.
- 10) International Energy Agency, 2007. Annual report 2006 – IEA Bioenergy.
- 11) Klass D.L, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, p. 225, 1998.
- 12) Diebold J.P, Bridgwater A.V, Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels, In: Bridgwater A.V. and Boocock G.B, Editors, Developments in thermochemical biomass conversion, Blackie Academic & Professional, UK, p. 5, 1997.
- 13) Diebold J.P, The cracking of polymerized biomass vapors in a continuous tubular reactor, Thesis T-3007, Colorado School of Mines, CO, 1985.

- 14) Lehmann, J, Joseph, S, Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds), Biochar for environmental management: science and technology, Earthscan, London, 2009.
- 15) Luo S, Xiao B, Hu Z, Liu S, Effect of particle size on pyrolysis of singlecomponent municipal solid waste in fixed bed reactor, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, p. 93-97, 2009.
- 16) Cheng, C.-H, Lehmann, J, Thies, J.E, Burton, C.D, Engelhard, M.H, Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes, Organic Geochemistry, 37, 1477- 1488, 2006.
- 17) Spokas K.A, Reicosky D.C, Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production, Annals of Environmental Science, 3, 179-193, 2009.
- 18) Augustenborg C.A, Hepp S, Kammann C, Hagan D, Schmidt O, Müller C, Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions, Journal of Environmental Quality, 41, 1203-1209, 2012.
- 19) Verheijen F, Jeffery S, Bastos A.C Van der Velde M, Diafas I, Biochar application to soils: A critical scientific review on effects on soil properties, processes and functions, JRC Science and Technical Reports, 01/2010, Number EUR 24099 EN – 2010.
- 20) Oliveira Fernanda R, Patel Anil K, Jaisi Deb P, Adhikari Sushil, Hui Lu, Khanal Samir Kumar, Enviromental Application of Biochar: Current Status and Perspectives, 2017.
- 21) Kinney T.J, Masiello C.A, Dugan B, Hockaday W.C, Dean M.R, Zygourakis K., Barnes R.T, Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. Biomass and Bioenergy, 41, 34-43, 2012.
- 22) Gwenzi Willis, Namo Chaukura, Fungai Mukome, Stephen Machado, Blessing Nyamasoka, Biochar Production And Applications in sub-Saharan Africa: Opportunities constraints, risks and uncertainties, 2015.
- 23) Muhammad Shaaban, A Cocncise Review of Biochar Application to Agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution, 2018.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 -ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### 3.1 Συλλογή και Επεξεργασία Δειγμάτων

Στα πλαίσια της ερευνητικής αυτής εργασίας εξετάστηκε η ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους. Τα δείγματα υπολειμματικής βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Στέμφυλα
- Λυματολάσπη χοιροστασίου

Τα στέμφυλα<sup>1</sup> προέρχονται από υπολείμματα επεξεργασίας σταφυλιών μετά την παρασκευή οινωδών. Αποτελούν περίπου το 15% (w/w) της συνολικής μάζας του σταφυλιού και συνίστανται κυρίως από τους βόστρυχους (τσάμπουρα – κοτσάνια), τα γίγαρτα (κουκούτσια) και τους φλοιούς της ράγας του σταφυλιού. Τα στέμφυλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη προήλθαν από οινοποιείο της περιοχής Αποκορώνου του νομού Χανίων. Για να απομακρυνθεί η υγρασία τους εφαρμόστηκαν οι διαδικασίες της στράγγισης και της αποξήρανσης. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα των στέμφυλων αεροξηράνθηκαν για τρεις μέρες περίπου και πέρασαν από το διαχωριστή Jones για τη λήψη αντιπροσωπευτικής ποσότητας. Στην συνέχεια τα δείγματα αλέσθηκαν σε μαχαιρόμυλο και το τελικό προϊόν κοσκινίστηκε σε δονούμενα κόσκινα. Το κοκκομετρικό κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν μικρότερο των 500μm.

Όσον αφορά τη λυματολάσπη που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, προήλθε από την αλλαντοβιομηχανία Creta Farms (Ρέθυμνο Κρήτης). Πρόκειται για πρωτοβάθμια λυματολάσπη χοιροστασίου. Περιλαμβάνει τα στερεά (που είναι τα περισσότερα οργανικά) τα οποία διαχωρίστηκαν από το υγρό των αποβλήτων του χοιροστασίου πριν από την φυσικοχημική επεξεργασία.

---

<sup>1</sup>φυτικά υπολείμματα από την παραγωγή κρασιού και τσικουδιάς, κυρίως στελέχη από σταφύλια και πυρήνες σταφυλιών

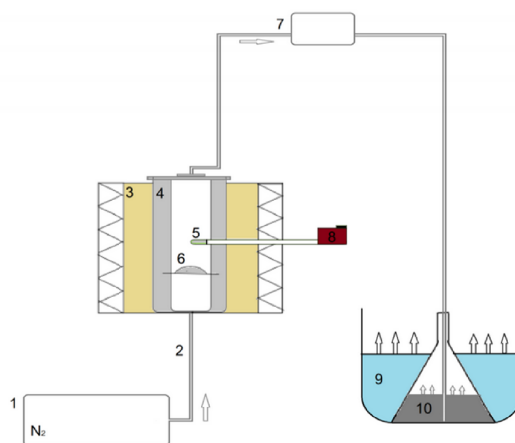
## 3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης

### 3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Πιο συγκεκριμένα, για την πυρόλυση της βιομάζας, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης (Σχήμα 3.1) η οποία αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα με εσωτερική διάμετρο 7cm και ύψους 13cm, ο οποίος εξασφαλίζει στεγανότητα καθώς σφραγίζει με καπάκι και πυράντοχη φλάντζα.

Η συσκευή πυρόλυσης διαθέτει 2 οπές. Στην πρώτη οπή συνδέεται ένας σωλήνας εισόδου του αερίου ( $N_2$ ), ενώ στην δεύτερη το στέλεχος του θερμοστοιχείου, για να ελέγχεται και η εσωτερική θερμοκρασία της κλίνης. Το καπάκι με το οποίο σφραγίζεται ο αντιδραστήρας διαθέτει μια οπή για την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών, η οποία επιτυγχάνεται μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου. Στο σχήμα παρουσιάζονται αριθμημένα τα τμήματα της συσκευής πυρόλυσης.



1. Βάνα φέροντος αερίου  $N_2$ .
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου  $N_2$ .
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

**Σχήμα 3.1** Διάταξη τύπου σταθερής κλίνης

### 3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την πειραματική διαδικασία ήταν τα εξής:

- Η βιομάζα τοποθετήθηκε σε μία διάτρητη επιφάνεια, επάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Η ποσότητα της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία ήταν περίπου 15 - 20g.
- Ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο. Για να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής κλίνης μέσα στον αντιδραστήρα, επιλέχτηκε ως αέριο πυρόλυσης το άζωτο και η εισαγωγή του έγινε με ρύθμιση σταθερής ροής μέσω της χρήσης ενός ηλεκτρονικού ροόμετρου, στα 200 mL/min.
- Δεδομένου ότι απαιτούνται συνθήκες απουσίας οξυγόνου, για διάστημα 30 λεπτών διοχετεύτηκε στον αντιδραστήρα άζωτο μέσω αγωγού συνεχούς ροής. Μετά τα 30 λεπτά, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης το οποίο βρισκόταν εντός παγόλουτρο όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1. Η ισοπροπανόλη χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών.
- Ξεκίνησε η διαδικασία πυρόλυσης εισάγοντας τον αντιδραστήρα στο θερμοπρογραμματιζόμενο κλίβανο, σε λειτουργία προκαθορισμένης θερμοκρασίας με ρυθμό αύξησης στους 10°C/min. Όταν η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου έφθασε τους 550 °C, διατηρήθηκε σταθερή για 30 λεπτά μέχρι το σβήσιμο του φούρνου.
- Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της πυρόλυσης, τα τελικά εξανθρακώματα απομακρύνονταν από τον αντιδραστήρα και αποθηκεύονταν στον ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση.



**Εικόνα 3.1** Το βιοέλαιο συλλέχτηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος σε ισοπροπανόλη.

### 3.3 Φυσικοχημικές Αναλύσεις Αρχικών Υλικών και Βιοεξανθρακωμάτων

#### 3.3.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας, της τέφρας και της πτητικής ύλης.

Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας των βιομαζών έγινε κατά τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Αρχικά ζυγίστηκε 1g αντιπροσωπευτικού δείγματος σε αναλυτικό ζυγο και έπειτα τοποθετήθηκε στο φούρνο ξήρανσης στους 110 °C, έως ότου το βάρος του να είναι σταθερό. Η διαδικασία που ακολούθησε ήταν παραμονή στο πυριαντήριο, απουσία υγρασίας για 30 λεπτά, μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζύγισμα για ακόμη μια φορά.

Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, όπου βάσει αυτών, κάθε δείγμα που προέκυπτε από τη διαδικασία της ξήρανσης, καιγόταν σε προγραμματιζόμενο κλίβανο στους 550°C και η τέφρα που παραγόταν έμενε για 30min στο πυριαντήριο απουσία υγρασίας μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα πτητικά συστατικά που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας διαχωρίζονται σε δύο ομάδες:

- τα βαρέα συμπυκνωμένα πτητικά (πίσσες, υδατικό κλάσμα),
- τα ελαφριά αέρια (βιοαέριο)

Τα βαρέα πτητικά συμπυκνώθηκαν σε δοχείο που περιείχε ισοπροπανόλη για διαλύτη σε παγόλουτρο. Το ποσοστό των βαρέων συμπυκνώσιμων πτητικών ή βιοελαίου προσδιορίστηκε από την αφαίρεση της μάζας που συλλέχθηκε στο διαλύτη ισοπροπανόλης, μετά το τέλος της πυρόλυσης, και του απόβαρου.

Η μάζα των βαρέων πτητικών υπολογίστηκε βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{Βιοέλαιο}\% = (M/W) \cdot 100$$

όπου

W είναι το βάρος (g) επί ξηρού του αρχικού δείγματος

M το βάρος (g) των βαρέων πτητικών



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

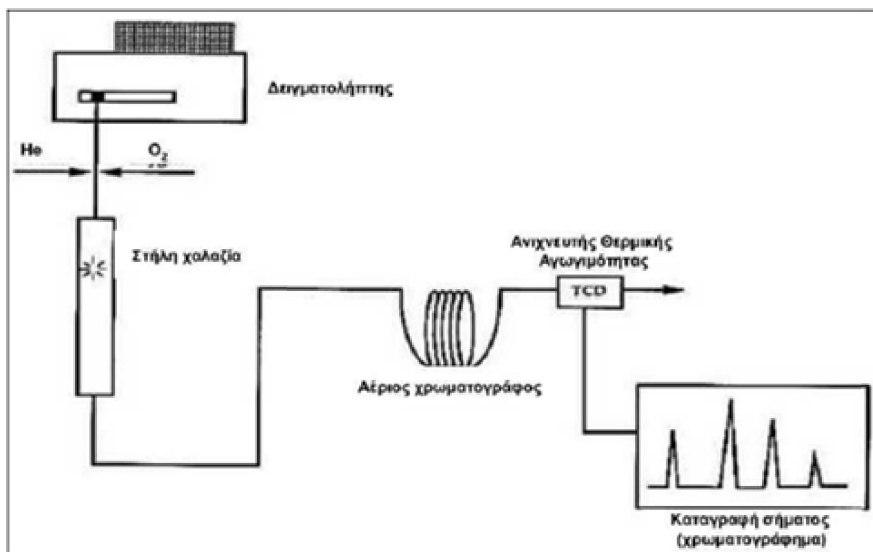
$$\text{Βιοαέριο (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Βιοεξανθράκωμα (\%)} + \text{Βιοέλαιο (\%)}]$$

Το ποσοστό του περιεχόμενου μόνιμου άνθρακα (επί ξηρού) υπολογίστηκε ως εξής:

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

### 3.3.2 Στοιχειακή ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S, O πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289 με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο εργαστήριο ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο αναλυτής, (Σχήμα 3.2) αποτελείται από μια στήλη χαλαζία, στην οποία είναι συνδεδεμένος αυτόματος δειγματολήπτης και από έναν αναλυτικό ζυγό. Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης – καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Τα συστατικά που είναι αποτέλεσμα της καύσης ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) σε πρώτη φάση διαχωρίζονται στο χρωματογράφο και έπειτα γίνεται ανίχνευση και ταυτοποίηση από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας διαθέτει ηλεκτρικά σήματα, που δέχονται επεξεργασία από κατάλληλο λογισμικό, με αποτέλεσμα να υπολογίζεται το ποσοστό επί τοις εκατό του άνθρακα, του αζώτου, του υδρογόνου και του θείου που περιείχαν τα υπό μελέτη δείγματα (ποσοστό επί ξηρού δείγματος).



**Σχήμα 3.2** Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή

Το επί τοις εκατό ποσοστό του οξυγόνου προσδιορίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού από το 100 με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$O(\% \text{ επι ξηρού}) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \text{Τέφρα}\%]$$

Η σχέση αυτή ισχύει αν το δείγμα δεν περιέχει ποσότητες άλλων στοιχείων ή αν θεωρούνται αμελητέες.

### 3.3.3 Θερμογόνος δύναμη

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης των δειγμάτων έγιναν μετρήσεις σε αυτόματο θερμιδόμετρο τύπου AC-350 της εταιρείας Leco στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Περιβάλλοντος. Το αυτόματο θερμιδόμετρο είναι τύπου οβίδας και περιέχει έναν υποδοχέα, όπου στο εσωτερικό του πραγματοποιείται σε μεταλλική κάψα η καύση. Για την έναυση χρησιμοποιείται αρκετά λεπτό σύρμα βολφραμίου που τα άκρα του συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος, ενώ το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Εξωτερικά της οβίδας προστίθεται απεσταγμένο νερό σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα, ο οποίος περικλείεται από ένα δεύτερο με όμοια χαρακτηριστικά κάδο, με σκοπό την εκμηδένιση της πιθανότητας της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον.

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία μέτρησης απαιτείται βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου για να είναι τα αποτελέσματα ακριβή και ορθά. Έπειτα, τοποθετείται στο θερμιδόμετρο (στην οβίδα) αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα της τάξης του 1g και ακολουθεί η καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε έξι λεπτά γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού που περικλείει την οβίδα με ηλεκτρικό θερμόμετρο, καθώς είχε προηγηθεί κα μέτρηση πριν ξεκινήσει η καύση.

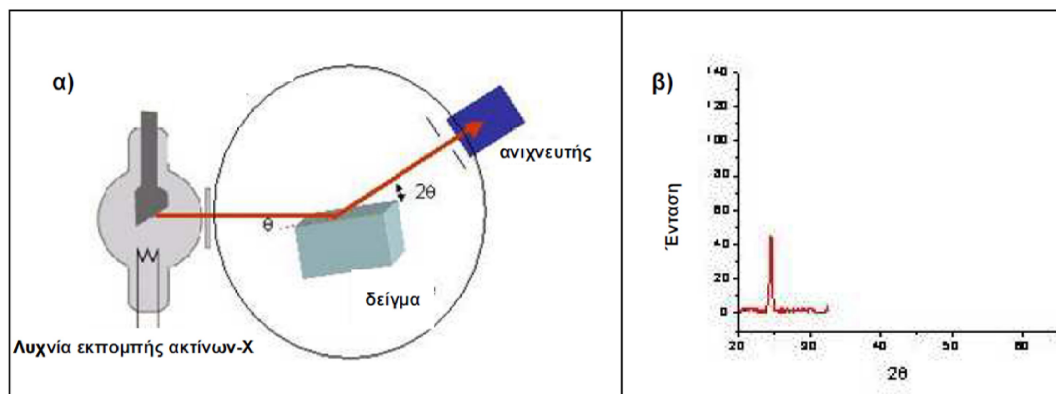
Η θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού και η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος.

### **3.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση**

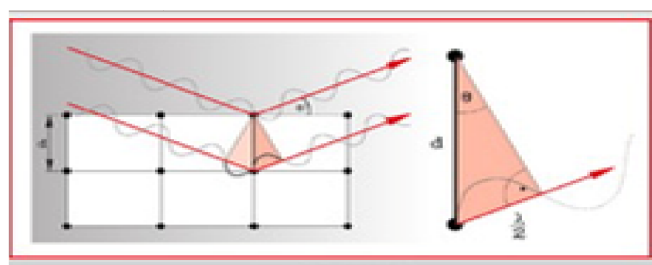
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών X (X-Ray Diffraction-XRD), (Σχήμα 3.3). Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD), τύπου D-8 Advance της εταιρείας Bruker με εφαρμογή ακτινοβολίας Cu-K $\alpha$  και καταμέτρηση Lynxeye με φίλτρο νικελίου.

Η προετοιμασία των δειγμάτων περιελάμβανε τη λειοτρίβηση κάθε δείγματος σε αχάτη και στην συνέχεια την τοποθέτηση της σκόνης που δημιουργήθηκε στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα με επιφάνεια μερικών cm, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια λεία και επίπεδη επιφάνεια. Ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου, ο οποίος βρισκόταν σε θέση τέτοια για να είναι πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής ακτινών X σε κάθε μέτρηση. Για να σχηματίσει ο απαριθμητής την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, η περιστροφή του γινόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2 /min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα  $\theta$ /min, (Σχήμα 3.3) Έπειτα εφαρμόστηκε η εξίσωση του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία  $\theta$ , και προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις, (Σχήμα 3γ ).

Τέλος, έγινε η αντιστοιχία των d με τα κατάλληλα ορυκτά και προσδιορίστηκαν τα ορυκτά των κρυσταλλικών φάσεων των τερφών.



**Εικόνα 3.3** α) Διάταξη λειτουργίας περιθλασίμετρου, β) Καταγραφή έντασης ακτίνας - X από τον ανιχνευτή [1]



**Σχήμα 3.3 (γ)** Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X [1]

### 3.3.5 Χημική ανάλυση σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Για την χημική ανάλυση των τεφρών που προέκυψαν από την καύση τόσο των αρχικών υλικών, όσο και των εξανθρακωμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι ανάλυσης :

A) η μέθοδος της φασματοσκοπίας των ακτίνων X- φθορισμού (X-Ray Fluorescence, XRF) για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων των στερεών δειγμάτων.

B) η μέθοδος φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – MS) για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων των στερεών, καθώς και των στοιχείων των υγρών δειγμάτων (εκχυλισμάτων).

#### Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray, Fluorescence, XRF)

Η συγκεκριμένη χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα αρχικά στερεά δείγματα με φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd).

Ο προσδιορισμός έγινε με το σύστημα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS). Η τεχνική αυτή συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης και χρησιμεύει στον

προσδιορισμό της χημικής σύστασης της δειγμάτων. Το μέγεθος που μετράται είναι η δευτερογενής ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων – X που εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα των στοιχείων ενώ αυτά επανέρχονται στην θεμελιώδη κατάσταση και αυτό συμβαίνει εξαιτίας των μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων.

### **Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – MS)**

Οι αναλύσεις για την μέθοδο αυτή έγιναν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Επειδή η μέτρηση σε αυτό το όργανο πραγματοποιείται σε υγρά δείγματα, έπρεπε να προηγηθεί διαλυτοποίηση των δειγμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a και μετά να ακολουθήσει η ανάλυση τους στο όργανο ICP-MS τύπου 7500cx της εταιρείας Agilent Technologies .

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αποτελεί απόρροια δύο τεχνικών και είναι η πιο ευαίσθητη τεχνική για πολυστοιχειακή ανάλυση, καθώς λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που παρέχει, προκαλεί πλήρη διάσπαση στις ενώσεις του δείγματος ιονίζοντας ικανοποιητικά τα στοιχεία [2]. Τελευταίο στάδιο της μεθόδου αυτής αποτέλεσε η καταγραφή των αποτελεσμάτων σε mg/L ή µg/L. Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1, 3.2 μαζί με τα όρια ανίχνευσης του οργάνου.

**Πίνακας 3.1** Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για κύρια στοιχεία

Κύρια Στοιχεία	Όριο Ανίχνευσης (mg/L)
Na	$9.9 \times 10^{-2}$
Ca	$2.03 \times 10^{-1}$
K	$1.46 \times 10^{-2}$
Mg	$5.33 \times 10^{-4}$
Al	$3.89 \times 10^{-3}$
Fe	1.4

**Πίνακας 3.2** Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για ιχνοστοιχεία

Ιχνοστοιχεία	Όριο Ανίχνευσης (µg/L)
Mn	$4.75 \times 10^{-2}$
Sr	$2.9 \times 10^{-3}$
Zn	$2.68 \times 10^{-1}$
Cu	$2.95 \times 10^{-1}$
As	$3.49 \times 10^{-1}$
Cd	$1.12 \times 10^{-1}$
Pb	$4.71 \times 10^{-3}$
Hg	$3.65 \times 10^{-3}$

### **3.3.6 Μέτρηση COD (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο), νιτρικών ιόντων, φωσφορικών ιόντων και φαινολών.**

#### **Μέτρηση COD**

Το COD, είναι η παράμετρος που προσδιορίζει έμμεσα το συνολικό οργανικό φορτίο που υπάρχει στα υγρά (βιοαποδομήσιμο και μη). Συγκεκριμένα, προσδιορίζει το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση-οξείδωση του συνολικού οργανικού φορτίου. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η οξείδωση πραγματοποιείται με ισχυρά οξειδωτικά μέσα, υπό όξινες συνθήκες, παρουσία καταλύτη, λόγω του γεγονότος ότι ορισμένες οργανικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στις διαδικασίες πλήρους οξείδωσής τους (π.χ. αρωματικές ενώσεις).

Συγκεκριμένα, όσον αφορά την μέθοδο προσδιορισμού COD, τοποθετήθηκαν 10mL από κάθε έκπλυμα που συλλέχθηκε στα έτοιμα αντιδραστήρια του COD που περιείχαν υδράργυρο, διχρωμικό κάλιο, έναν καταλύτη και θειικό οξύ. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο θερμοαντιδραστήρα της WEALTEC και θερμάνθηκαν για 2 ώρες στους 150°C. Στη συνέχεια, έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης COD των δειγμάτων στον

χρωματογράφο Smart 3 Colorimeter της εταιρείας LaMotte. Τα όρια για το COD-High Range κυμαίνονται από 0-15000 mg/L ενώ για το COD-Low Range από 0-150 mg/L [3]

### **Μέτρηση Νιτρικών Ιόντων**

Η μέτρηση έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Βάσει μεθοδολογίας, χρησιμοποιήθηκε μια ταμπλέτα η οποία περιείχε ψευδάργυρο, ώστε να ανάγει τα νιτρικά άλατα του δείγματος σε νιτρώδη. Αφού προστέθηκαν ποσότητες από τα εκπλύματα που συλλέχθηκαν σε συγκεκριμένα μπουκαλάκια (περίπου 20 mL), μπήκε σε κάθε ένα από αυτά η ταμπλέτα σε μορφή σκόνης και ανακινήθηκαν αρκετά καλά τα δείγματα για να διαλυθεί τελείως. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων με τον χρωματογράφο Smart 3 Colorimeter της εταιρείας LaMotte, τα όρια του οποίου κυμαίνονται από 0-60 mg/L [3].

### **Προσδιορισμός Φωσφόρου**

Η μέτρηση έγινε στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ο προσδιορισμός του φωσφόρου για τα δείγματα έγινε με τον σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου του μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος. Η απορροφούσα αυτή ουσία παρασκευάζεται με συμπλεκτοποίηση του φωσφόρου χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο, μολυβδικό αμμώνιο και ένα διάλυμα φωσφορικών (stock).

Για την παραγωγή βαναδικού αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: 2,5g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  διαλύθηκαν σε 800 mL αποσταγμένου νερού με σύγχρονη ανάδευση. Έπειτα προστέθηκαν 20 mL πυκνού  $\text{HNO}_3$  και αραιώθηκαν στα 1000 mL, (διάλυμα 0,25%) [4].

Για την παραγωγή μολυβδαινικού αμμωνίου χρειάστηκαν  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{23}, 4\text{H}_2\text{O}$ :50g  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{23}, 4\text{H}_2\text{O}$  τα οποία διαλύθηκαν σε 1000mL αποσταγμένου νερού με ανάδευση (διάλυμα 5%). Για την παραγωγή διαλύματος φωσφορικών “stock” χρησιμοποιήθηκαν 1,9175g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  τα οποία διαλύθηκαν σε 1000mL αποσταγμένου νερού (1000μg  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{mL}$ ).

Για τα άγνωστα διαλύματα μεταφέρθηκαν 10mL από το διάλυμα που προήλθε από την διαλυτοποίηση των δειγμάτων σε ογκομετρικές φιάλες των 50mL, ενώ για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες 1mL, 3mL, 5mL από το διάλυμα των

φωσφορικών, οι οποίες μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50mL.

Στο επόμενο στάδιο, προστέθηκαν 2,5mL πυκνού  $\text{HNO}_3$  σε κάθε φιάλη για τα πρότυπα και τα δείγματα και έπειτα 5mL βαναδικού αμμωνίου, καθώς και 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου προστέθηκαν επίσης σε κάθε φιάλη. Η εργασία έπρεπε σε αυτό το σημείο και πέρα να ολοκληρωθεί. Στην συνέχεια, αραιώθηκε κάθε φιάλη μέχρι τα 50mL και τα διαλύματα αφέθηκαν να ηρεμήσουν για 10 λεπτά.



**Εικόνα 3.2** Διαδικασία προσδιορισμού φωσφόρου

Έπειτα, ρυθμίστηκε το 0 και το 100 στην κλίμακα του φασματοφωτόμετρου και προσδιορίστηκε η απορρόφηση ή η διαπερατότητα για κάθε διάλυμα στα 460nm.

Οι μετρήσεις έγιναν στον φασματογράφο τύπου DR/4000U της εταιρίας Hach (Εικόνα 3.2) και έπρεπε να γίνονται με την ίδια κυψελίδα ή με κυψελίδες που είναι προσαρμοσμένες, ώστε να δείχνουν την ίδια απορρόφηση για το ίδιο διάλυμα.

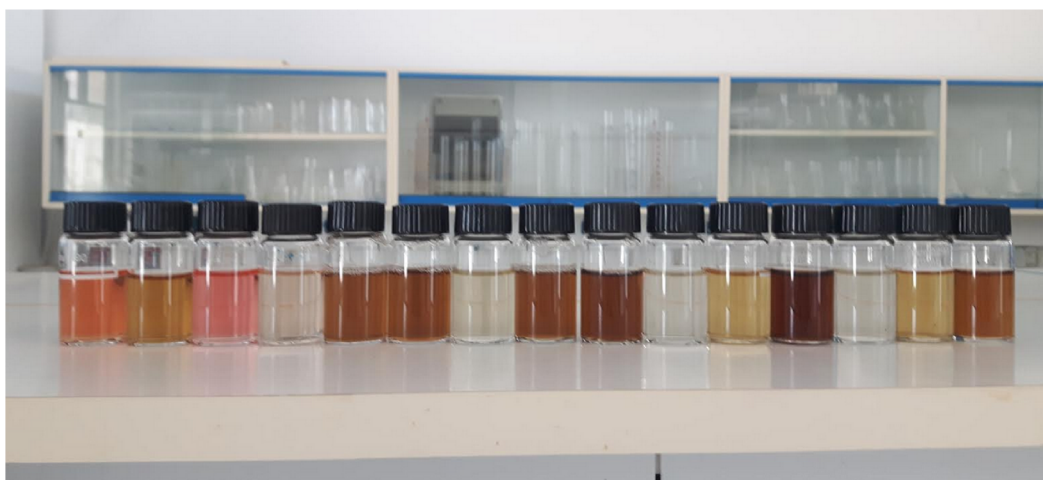
Τέλος, έγινε γραφική παράσταση (καμπύλη αναφοράς) της απορρόφησης ή της διαπερατότητας των προτύπων ως προς την αντίστοιχη συγκέντρωση και χρησιμοποιώντας την απορρόφηση ή την διαπερατότητα για κάθε δείγμα προσδιορίστηκε η αντίστοιχη συγκέντρωση φωσφόρου από την καμπύλη αναφοράς [4].

### **Μέτρηση Φαινολών**

Η μέτρηση έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Ο προσδιορισμός των φαινολών στα εκπλύματα που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκε με την χρήση χρωματογράφου Smart 3 Colorimeter της εταιρείας LaMotte, τα όρια του οποίου κυμαίνονται από 0,00-6,00 mg/L, προσθέτοντας κατάλληλα αντιδραστήρια, (αμινοαντιπυρίνη, διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου, διάλειμμα σιδηροκιανιούχου καλίου). Η αμινοαντιπυρίνη για να οξειδωθεί απαιτείται η παρουσία όλων των ορθό και μετά - υποκατεστημένων φαινολών. Με την παρουσία των φαινολών σχηματίζεται ένα χρωματισμένο σύμπλοκο, (Εικόνα 3.3) σε αναλογία με την ποσότητα της υπάρχουσας φαινόλης. Οι φαινόλες υπόκεινται σε βιολογική και χημική οξείδωση. Η οξείδωση και η μείωση των χημικών ουσιών, καθώς και τα βακτήρια αποσύνθεσης της φαινόλης, μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της δοκιμής [3].



**Εικόνα 3.3** Τα δείγματα φαινολών που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία

### **3.3.7 Μέτρηση pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)**

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η μέτρηση του pH έγινε με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του ψηφιακού pHμετρου (precisionpH/ort meter 920), της εταιρείας BENCHTOPMETER, σε κάθε έκπλυμα που συλλέχθηκε. Να τονιστεί πως το έκπλυμα πριν από κάθε μέτρηση είχε ανακινηθεί, ώστε να είναι ομοιογενές και το ηλεκτρόδιο μετά από κάθε μέτρηση διαβρεχόταν με απιονισμένο νερό για να καθαριστεί.

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου Benchconductivity EC215 της εταιρείας HANNA Instruments σε όλα τα εκχυλίσματα [3]. Μετά από κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο καθαριζόταν με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση λεπτομερών κόκκων, που πιθανόν να είχαν προσκολληθεί πάνω στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να προκληθούν προβλήματα στην ακρίβεια των επόμενων μετρήσεων.

Για τον προσδιορισμό της εναλλακτικής ικανότητας έγινε κορεσμός των δειγμάτων με οξικό αμμώνιο. Πιο συγκεκριμένα, 1g δείγματος αφού ξηράνθηκε για 2 ώρες στους 110°C τοποθετήθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο και προστέθηκαν 10mL οξικού αμμωνίου (pH = 7). Για να γίνει σωστή ανάμειξη το υλικό ανακαινήθηκε για 5 λεπτά και ακολούθησε φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υγρού. Έπειτα προστέθηκαν άλλα 10mL οξικού αμμωνίου, ανακινήθηκε ξανά για 5 λεπτά και το υλικό παρέμεινε σε ηρεμία για 8 ώρες. Στη συνέχεια, το αιώρημα μεταφέρθηκε με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλύθηκε 5 φορές με 10mL ισοπροπυλικής ή μεθυλικής ή αιθυλικής αλκοόλης για να μην υπάρχει περίσσεια σε οξικό αμμώνιο. Κάθε έκπλυση ακολούθηθηκε από φυγοκέντρηση και το ίζημα μεταφέρθηκε για να φυλαχτεί σε δοκιμαστικό σωλήνα ή μικρό ποτήρι ζέσεως.

Το υλικό μεταφέρθηκε στο σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl και έγινε θέρμανση του αιωρήματος καθώς και πρόσθεση περίσσειας NaOH 5N. Το προϊόν της απόσταξης μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη η οποία περιείχε διάλυμα 25mL βορικού οξέος, 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου και 5 σταγόνες δείκτη πρασίνου της βρωμοκρεζόλης. Παρατηρήθηκε βυσσινί το αρχικό χρώμα του διαλύματος ενώ η προσθήκη της αμμωνίας το μετατρέπει σε κυανούν -πράσινο.

Μετά και την αλλαγή χρώματος η αντίδραση συνεχίστηκε για 20 λεπτά για να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Ακολούθως, τιτλοδοτήθηκε το διάλυμα μεθειικό οξύ 0,05N και η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε ροζ ανοικτό σηματοδότησε το τέλος της τιτλοδότησης, (τελικό σημείο). Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον εξής τύπο [5]:

$$CEC = (A*V)/W*100$$

Όπου CEC : ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A: κανινικότητα τουθειικού οξέος σε N

V: όγκος τουθειικού οξέος σε mL που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση.

W: μάζα ξηρού δείγματος σε g

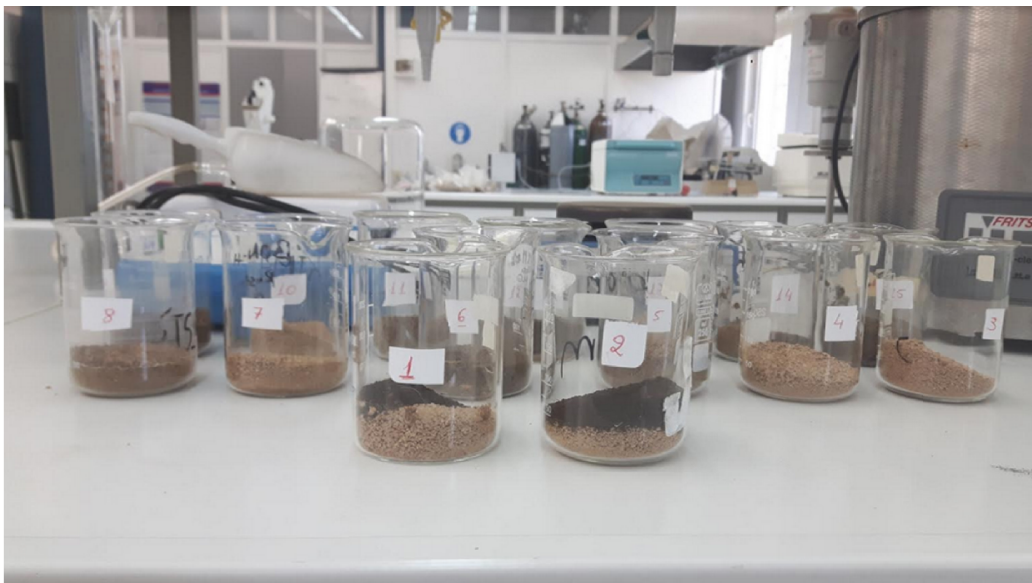
### 3.4 Εκχύλιση Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακωμάτων

#### 3.4.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί σωλήνες (plexiglass) διαμέτρου 2,5 cm και ύψους 20 cm., υαλοβάμβακας, βάση στήριξης, σιφόνια, χωνιά, ποτήρια ζέσεως των 100mL και πλαστικά δοχεία για την συλλογή των εκπλυμάτων.

#### 3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, αφού παράχθηκε βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα και λυματολάσπη μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, έπρεπε να γίνει ενσωμάτωση και ομογενοποίηση όλων των συστατικών που θα περιελάμβαναν οι στήλες ξεχωριστά. Κάθε στήλη είχε διαφορετικό συνδυασμό από τα εξής συστατικά: έδαφος Αγιάς, κομπόστα ΔΕ.ΔΙ.ΣΑΣ, λίπασμα, βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα, βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης. Η ομογενοποίηση έλαβε χώρα σε ποτήρια ζέσεως, (Εικόνα 3.4), και διήρκεσε για 1 μήνα διαβρέχοντας και ανακατεύοντας ελαφρώς, καθ' όλη τη διάρκεια αυτή τα συστατικά και έχοντας τα σε ένα σκιερό και δροσερό μέρος. Έπειτα από αυτό το χρονικό διάστημα ετοιμάστηκαν οι στήλες – πλαστικοί σωλήνες, για να τοποθετηθούν τα ομογενοποιημένα υλικά.



**Εικόνα 3.4** Ομογενοποιημένα μείγματα διαφορετικής σύστασης.

Στη βάση κάθε πλαστικού σωλήνα (plexiglass) τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, για την αποφυγή φραξίματος από λεπτόκοκκους σχηματισμούς και στην συνέχεια προστέθηκαν 100g από τα ομογενοποιημένα μείγματα σε κάθε στήλη. Ακολούθως ξεκίνησε η έκπλυση όλων των στηλών με απιονισμένο νερό διαμέσου των πλαστικών σωλήνων, τέτοιας ποσότητας, ώστε να αντιστοιχεί στη μέση ετήσια ποσότητα βροχόπτωσης της περιοχής της Κρήτης (~ 620mm). Μέχρι να συλλεχθεί από κάθε στήλη η επιθυμητή ποσότητα του εκπλύματος διατηρήθηκε σταθερή η στάθμη του απιονισμένου νερού σε κάθε στήλη, λαμβάνοντας υπόψη μας τη σωστή αναλογία στερεού – υγρού, ώστε να προσομοιώνεται η ικανότητα κορεσμού του νερού από το έδαφος, (Εικόνα 3.5).

Συνολικά πραγματοποιήθηκε το πείραμα της συλλογής των εκπλυμάτων 3 φορές με ένα μήνα διαφορά σε κάθε δόση. Κάθε φορά τα εκπλύματα συλλέγονταν σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως και αποθηκεύονταν σε πλαστικά αποστειρωμένα δοχεία στο ψυγείο μέχρι να υλοποιήσουμε όλες τις αναλύσεις. Για κάθε μια στήλη χωριστά καταγραφόταν ο χρόνος που έπεφτε η πρώτη σταγόνα (αρχικός χρόνος) και ο τελικός χρόνος τη στιγμή που έφτανε το έκπλυμα στα 100mL (για πρώτη και δεύτερη δόση) ή τα 80mL για (τρίτη δόση) ώστε να υπολογιστεί ο χρόνος έκπλυσης.



**Εικόνα 3.5** Διαδικασία συλλογής εκπλυμάτων σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως.

### **3.4.3 Αναλύσεις εκχυλισμάτων**

Μετά την συλλογή των εκπλυμάτων ακολούθησαν οι εξής αναλύσεις : Αρχικά μετρήθηκε το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα EC, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο COD, καθώς και οι συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα και φαινόλες.

Έπειτα έγινε χημική ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τη μέθοδο ανάλυσης φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου κλάσματος (ICP-MS) και τέλος πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των φωσφορικών ιόντων στα εκπλύματα με τη μέθοδο του σχηματισμού ενός κίτρινου συμπλόκου.

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3**

- 1) Κωστάκης Γ, Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 1999.
- 2) Στράτης Ι.Α, Θεμελής Δ.Γ, Ζαχαριάδης Γ.Α, Ανθεμίδης Α, Οικονόμου Α, Ενόργανες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης ΙΙ, ΑΠΘ, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, Κεφάλαιο 3, 2004.
- 3) Manual Smart 3 Colorimeter LaMotte, του Εργαστηρίου Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2018.
- 4) Πεντάρη Δ, Σημειώσεις του Εργαστηρίου Γεωχημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2018.
- 5) Αλεξιάδης Κ, Φυσική και Χημική Ανάλυσις Του Εδάφους, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 1967.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

## 4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους και Κομπόστας

### 4.1.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1.1, η κομπόστα εκτός από το έδαφος είχε υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα. Όσον αφορά τα πτητικά συστατικά, τα δείγματα είχαν γενικά χαμηλές περιεκτικότητες, με αυτή της κομπόστας να είναι υψηλότερη. Το αντίστοιχο ισχύει και για το μόνιμο άνθρακα.

Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, το ποσοστό του περιεχομένου αζώτου για το έδαφος κρίνεται χαμηλό, ενώ για την κομπόστα σχετικά υψηλό. Το ίδιο ισχύει και για την περιεκτικότητα σε ολικό άνθρακα, αλλά και σε ανόργανο άνθρακα. Τέλος, σε ότι αφορά την περιεκτικότητα σε θείο, το έδαφος και η κομπόστα παρουσίασαν πολύ χαμηλό ποσοστό.

**Πίνακας. 4.1.1** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) εδάφους περιοχής Αγιάς και κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ.

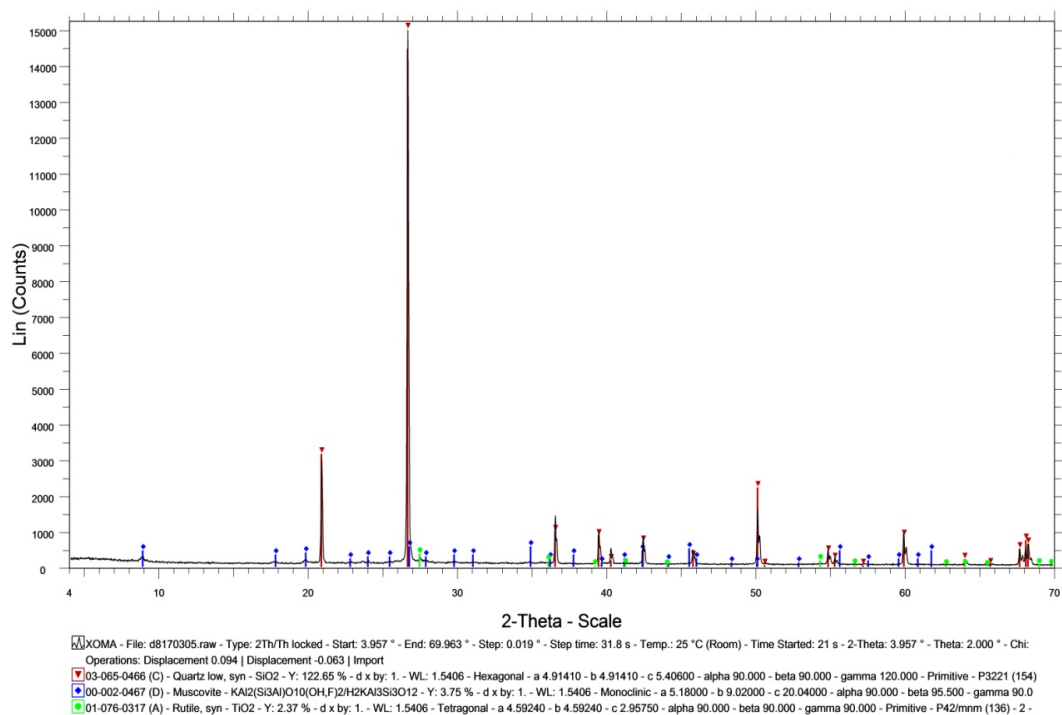
Προσεγγιστική ανάλυση							
Δείγμα	Πτητική Ύλη	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα				
ΕΔΑΦ	1.3	0.9	97.8				
ΚΟΜ	22.7	21.6	55.7				
Στοιχειακή ανάλυση							
Δείγμα	C	H	N	O	S	C <sub>οργ</sub>	C <sub>ανοργ</sub>
ΕΔΑΦ	0.25	0.16	0.04	1.75	-	0.01	0.24
ΚΟΜ	24.7	2.6	3	13.7	0.38	4.2	20.5

### 4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση

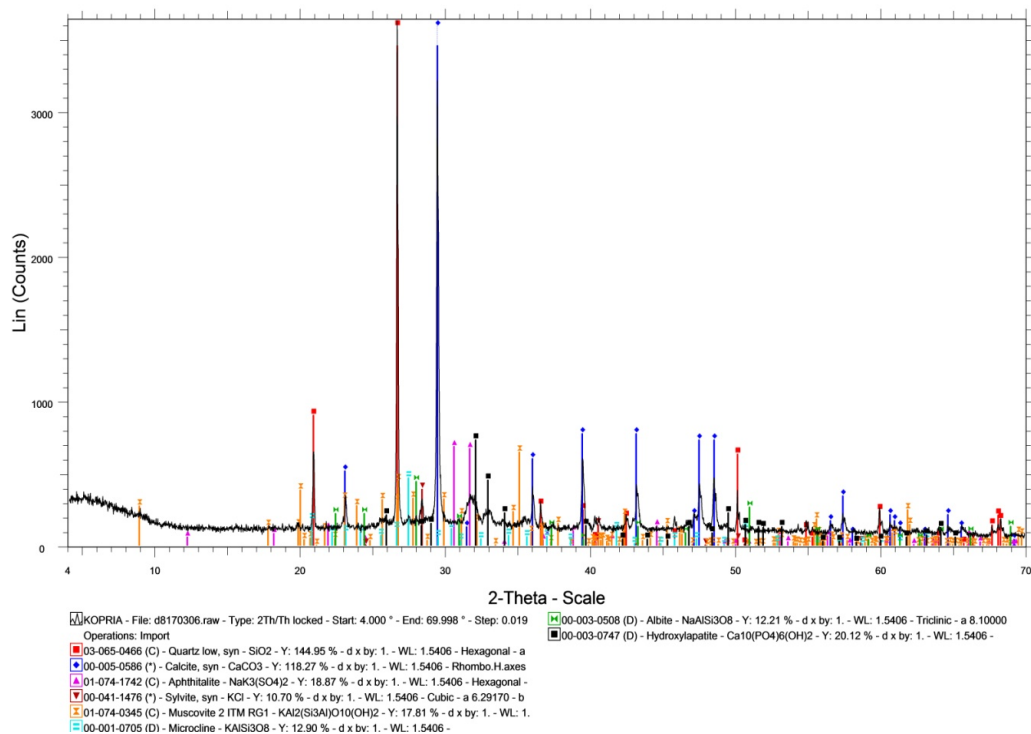
Με βάση την ορυκτολογική ανάλυση, Διάγραμμα 4.1.1, το προς μελέτη έδαφος ήταν πλούσιο σε χαλαζία, ενώ το κάλιο και το αργίλιο βρίσκονταν σε μικρότερη ποσότητα υπό μορφή μοσχοβίτη. Σε χαμηλότερες ποσότητες προσδιορίστηκε το τιτάνιο που εντοπίστηκε στο έδαφος ως ρουτίλιο.

Όσον αφορά την ορυκτολογική ανάλυση της κομπόστας, Διάγραμμα 4.1.2, παρατηρείται ότι ήταν πλούσια σε πυρίτιο και ασβέστιο που βρίσκονταν υπό μορφή χαλαζία και ασβεστίτη αντίστοιχα, ενώ σε χαμηλότερες ποσότητες εντοπίστηκαν το νάτριο και το κάλιο. Αυτά ευρέθηκαν κυρίως υπό μορφή αφθιταλίτη και συλβίτη. Επίσης, σημαντικές ποσότητες αργιλίου και πυριτίου εμφανίστηκαν υπό μορφή μοσχοβίτη, μικροκλινούς και αλβίτη. Τέλος, ο φώσφορος εντοπίστηκε στην ορυκτολογική φάση του υδροξυαπατίτη.





Διάγραμμα 4.1.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD εδάφους περιοχής Αγίας



Διάγραμμα 4.1.2. Ακτινοδιάγραμμα XRD κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ

### 4.1.3 Χημική ανάλυση

Από τον Πίνακα 4.1.2, παρατηρείται ότι και στο έδαφος και στη κομπόστα υπήρχε αυξημένη ποσότητα πυριτίου και λιγότερη αργιλίου. Το κύριο ανόργανο στοιχείο της κομπόστας ήταν το ασβέστιο, σε αντίθεση με το έδαφος που δεν περιείχε καθόλου αυτό το στοιχείο. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των υπολοίπων κύριων μετάλλων, όπως του νατρίου, του καλίου, του μαγνησίου, του σιδήρου και του φωσφόρου, που υπολογίστηκαν και για το έδαφος και για την κομπόστα, ήταν σχετικά χαμηλές. Η χημική σύσταση των δειγμάτων συμφωνεί με την ορυκτολογική ανάλυση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στην κομπόστα, παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1.3, ότι αυτή ήταν πλούσια σε ψευδάργυρο, στρόνδιο και μαγγάνιο και σε μικρότερο βαθμό σε χαλκό και σε τιτάνιο. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στο έδαφος ήταν χαμηλές.

**Πίνακας. 4.1.2** Χημική ανάλυση εδάφους περιοχής Αγιάς και κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ σε κύρια στοιχεία (g/kg).

Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P
ΕΔΑΦ	0.49	-	5.9	0.92	-	2.8	318	0.6
ΚΟΜ	6.3	9.1	14.4	8.4	149.5	6.4	56.1	8.7

**Πίνακας. 4.1.3** Χημική ανάλυση εδάφους περιοχής Αγιάς και κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ σε ιχνοστοιχεία (mg/kg)

Δείγμα	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ti	As
ΕΔΑΦ	35	5.7	3.1	-	-	9	5.2	36	6	-
ΚΟΜ	220	52	6	40	160	510	73	283	149	51

### 4.1.4 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και της κομπόστας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.4. Όπως παρατηρείται, το pH του εδάφους και της κομπόστας χαρακτηρίζεται ως ελαφρά βασικό. Επιπλέον, η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των συνολικών διαλυμένων αλάτων στα δείγματα, ήταν μεγαλύτερη στην κομπόστα από ότι στο έδαφος, ενώ το ίδιο ισχύει και για την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

**Πίνακας. 4.1.4** Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους περιοχής Αγίας και κομπόστας

Δείγμα	pH	EC (mS/cm)	CEC (mmol/kg)	CEC (meq/100g)
ΕΔΑΦ	8.2	0.05	219.1	21.9
ΚΟΜ	7.7	6.5	653.9	65.4

## 4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων

### 4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.2.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων βιομάζας και των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων τους. Όσον αφορά την πτητική ύλη, η περιεκτικότητά της στα βιοεξανθρακώματα μειώθηκε, λόγω της μεγάλης απώλειας πτητικών συστατικών της βιομάζας στους 550°C, τη θερμοκρασία παραγωγής των βιοεξανθρακωμάτων. Αντίθετα, για τον μόνιμο άνθρακα παρατηρείται αύξηση στα βιοεξανθρακώματα και των δύο δειγμάτων, λόγω της αποπτηκοποίησης των πρωτεϊνών, των λιπών και γενικά της ημικυτταρινικής ύλης. Τέλος, η περιεκτικότητα σε τέφρα των βιοεξανθρακωμάτων αυξήθηκε σε υψηλό βαθμό, σε σύγκριση με τα αρχικά βιομαζικά υλικά, λόγω απώλειας των πτητικών συστατικών.

Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα κατά την παραγωγή βιοεξανθρακώματος από τα στέμφυλα, ενώ μια μικρή μείωση για το βιοεξανθράκωμα της λυματολάσπης. Επιπλέον, παρατηρείται σημαντική ελάττωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και οξυγόνο και στα δύο δείγματα, που οφείλεται στη σχάση ασθενέστερων δεσμών του εξανθρακώματος ( $-CH_3$ ,  $-OH$ ), [1]. Η περιεκτικότητα σε θείο παρέμεινε σχεδόν σταθερή στα πυρολυμένα δείγματα, σε σχέση με τα αντίστοιχα αρχικά δείγματα βιομάζας. Η περιεκτικότητα σε άζωτο όσον αφορά τα στέμφυλα αυξήθηκε λίγο, ενώ όσον αφορά τη λυματολάσπη μειώθηκε, πιθανόν λόγω έκλυσης αζωτούχων ενώσεων κατά την πυρόλυση.

**Πίνακας. 4.2.1** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση βιομάζας και βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Προσεγγιστική ανάλυση						
Δείγμα	Πτητική Ύλη	Μόνιμος Άνθρακας			Τέφρα	
STEM BIOMAZA	72	13.3			14.7	
STEM BIO*	30.9	38.7			30.4	
LYM BIOMAZA	57.9	14.7			27.4	
LYM BIO*	13.1	37.8			49.1	
Στοιχειακή ανάλυση						
Δείγμα	C	H	N	O	S	TOC**
STEM BIOMAZA	49.4	6.5	2.6	26.3	0.45	49.4
STEM BIO*	56.2	1.8	3.1	8.1	0.4	56.2
LYM BIOMAZA	43.3	6.5	4.3	17.3	1.15	40.1
LYM BIO*	33.8	1.5	2.8	11.7	1.1	31.3

\* STEM BIO και LYM BIO : Βιοεξανθρακώματα από στέμφυλα και λυματολάσπη

\*\*TOC : Ολικός Οργανικός Άνθρακας

#### 4.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Από την ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών των δειγμάτων, (Πίνακας 4.2.2, Ακτινοδιαγράμματα Π1, Π2 στο Παράρτημα), φαίνεται πως και τα στέμφυλα και η λυματολάσπη παρουσίασαν υψηλά ποσοστά σε ασβέστιο, το οποίο απαντήθηκε κυρίως με τη μορφή ασβεστίτη, ανυδρίτη και φαιρχιλνίτη. Το ασβέστιο όμως εντοπίστηκε και σε μικρότερες ποσότητες υπό μορφή άλλων ενώσεων και δεσμεύτηκε σε φωσφορικά άλατα, όπως στο μαγνησιούχο γουιτλοκίτη, στην λυματολάσπη ή στον υδροξυαπατίτη στα στέμφυλα. Το κάλιο βρέθηκε με τη μορφή ανθρακικών και θειικών αλάτων, χλωριδίων και αστρίων, όπως φαιρχιλνίτη, αρκανίτη, συλβίτη, αλίτη και μικροκλινή, στην τέφρα των στέμφυλων. Ο φώσφορος εντοπίστηκε σε σχετικά μεγάλο ποσοστό στη λυματολάσπη υπο μορφή μαγνησιούχου γουιτλοκίτη και ροδολικοΐτη, ενώ σε μικρότερο ποσοστό στα στέμφυλα υπό μορφή υδροξυαπατίτη και στρουβίτη. Το πυρίτιο ανιχνεύθηκε και στα δύο δείγματα ως χαλαζίας, ενώ ο σίδηρος σε σημαντική ποσότητα υπό μορφή αιματίτη και ροδολικοΐτη στη λυματολάσπη. Το μαγνήσιο εντοπίστηκε σε αρκετή ποσότητα στην τέφρα της λυματολάσπης υπό μορφή μαγνησιούχου γουιτλοκίτη, ενώ σε χαμηλότερη ποσότητα στην τέφρα των στέμφυλων υπό μορφή δολομίτη, μαγνησίτη και στρουβίτη.

**Πίνακας 4.2.2** Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας βιοεξανθρακωμάτων στέμφυλων και λυματολάσσης

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΣΤΕΜ ΒΙΟ	ΛΥΜ ΒΙΟ
Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )	+	++
Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ )	+++	+++
Ανυδρίτης ( $\text{CaSO}_4$ )	+	++
Οξειδίο ασβεστίου ( $\text{CaO}$ )		+
Μικροκλινής ( $\text{KAlSiO}_3$ )	+	
Γουιτλοκίτης ( $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ )		++
Φαιρχλιντίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	++	+
Υδροξυαπατίτης ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )	+	
Δολομίτης ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	+	
Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	+	+
Αρκανίτης ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	+	
Ροδολικοϊτης ( $\text{FePO}_4$ )		++
Συλβίτης ( $\text{KCL}$ )	+	
Μαγνησίτης ( $\text{MgCO}_3$ )	+	
Αλίτης καλίου ( $\text{K}0.4\text{Na}0.6\text{Cl}$ )	+	
Στρουβίτης ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ )	+	

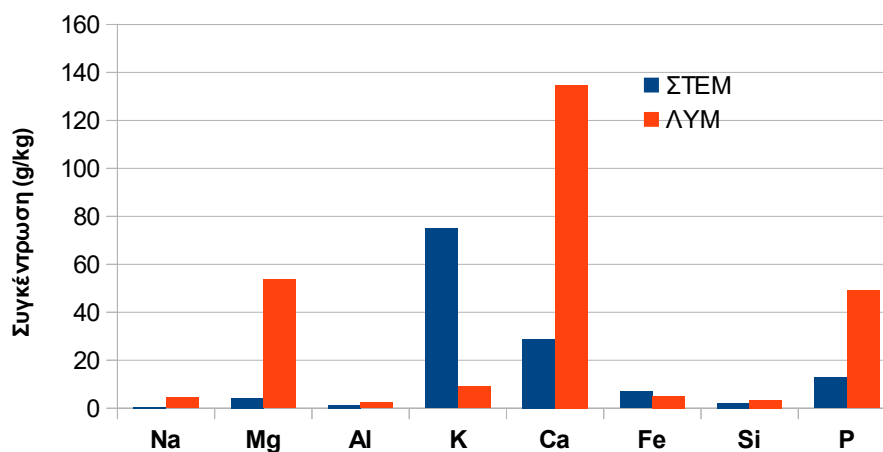
+++ :υψηλή ένταση, ++:μεσαία ένταση, +:χαμηλή ένταση

### 4.2.3 Χημική ανάλυση

Από τη χημική ανάλυση των δειγμάτων, (Πίνακας 4.2.3 και Διάγραμμα 4.2.1), παρατηρήθηκε αυξημένη ποσότητα ασβεστίου, με την τιμή βέβαια της λυματολάσπης να υπερβαίνει κατά πολύ την τιμή των στέμφυλων. Αντίστοιχα, και ο φώσφορος και το μαγνήσιο παρουσίασαν μεγάλες τιμές συγκεντρώσεων στη λυματολάσπη και πιο χαμηλές στα στέμφυλα. Η τιμή του καλίου στα στέμφυλα σε σύγκριση με αυτή τη λυματολάσπης ήταν αρκετά υψηλή. Οι τιμές των υπολοίπων κύριων στοιχείων όπως του νατρίου, του αργιλίου, του σιδήρου και του πυριτίου ήταν και στα δύο δείγματα χαμηλές. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των βιοεξανθρακωμάτων συμφωνούν με την ορυκτολογική ανάλυση που αναφέρθηκε παραπάνω.

**Πίνακας. 4.2.3** Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων σε κύρια στοιχεία (g/kg)

Δείγμα	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P
ΣΤΕΜ BIO	0.43	4.2	1.3	75	28.8	6.9	2.2	12.7
ΛΥΜ BIO	4.4	53.7	2.4	9	134.7	5	3.4	49

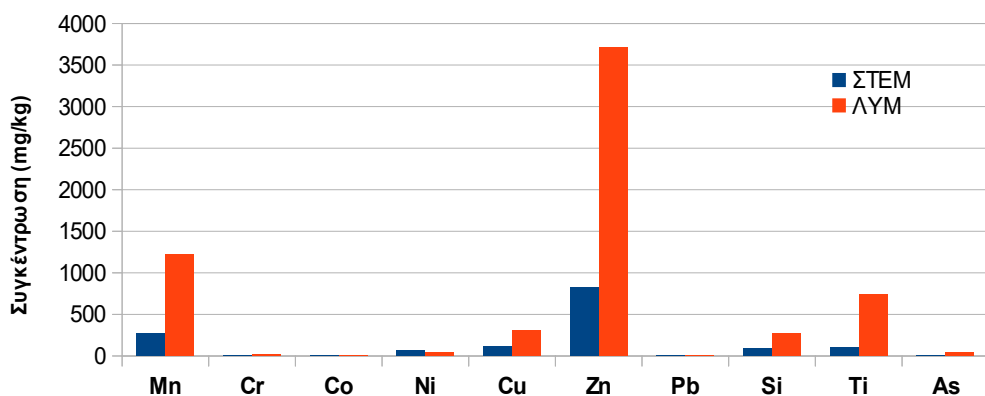


**Διάγραμμα 4.2.1** Συγκέντρωση κύριων στοιχείων βιοεξανθρακωμάτων (g/kg).

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.4 και στο Διάγραμμα 4.2.2, τα δείγματα εμφάνισαν αρκετά υψηλά ποσοστά στις τιμές του μαγγανίου και ψευδαργύρου και ιδιαίτερα στη λυματολάσπη. Επιπλέον το τιτάνιο, το στρόντιο και ο χαλκός εμφάνισαν σημαντικές συγκεντρώσεις στο βιοεξανθράκωμα της λυματολάσπης.

**Πίνακας. 4.2.4** Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων σε ιχνοστοιχεία (mg/kg)

Δείγμα	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Ti	As
ΣΤΕΜ ΒΙΟ	267	11	1,7	70	120	820	1,5	89	102	6,3
ΛΥΜ ΒΙΟ	1217	13	6	46	310	3710	2,8	270	736	39



**Διάγραμμα. 4.2.2** Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων βιοεξανθρακωμάτων (mg/kg).

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα βιοεξανθρακώματα που μελετήθηκαν είναι παραπλήσιες με αυτές άλλων βιοεξανθρακωμάτων, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [2-6]. Το Cr, το οποίο είναι πολύ τοξικό, ευρέθηκε σε πολύ μικρότερα ποσοστά στα δείγματα, αναφορικά με βιβλιογραφικά δεδομένα [2,6,7].

#### 4.2.4 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.2.5, το pH των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων, στέμφυλων και λυματολάσπης, ήταν βασικό, με αυτό των στέμφυλων να υπερβαίνει λίγο τη τιμή του pH της λυματολάσπης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη συγκέντρωση των αλκαλικών ενώσεων, κυρίως του ασβεστίου και καλίου, που εντοπίστηκαν στις τέφρες των παραγόμενων εξανθρακωμάτων, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση.

Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή στα στέμφυλα από ότι στην λυματολάσπη, που ήταν σε χαμηλά επίπεδα.

**Πίνακας. 4.2.5** Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοεξανθρακωμάτων

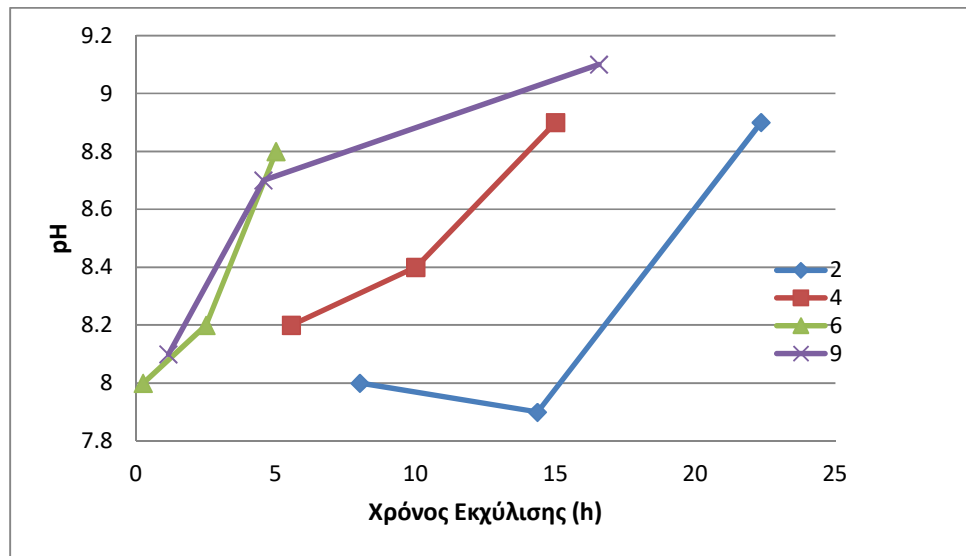
Δείγμα	pH	EC (mS/cm)
ΣΤΕΜ ΒΙΟ	9.7	15.3
ΛΥΜ ΒΙΟ	9	0.84



## 4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκχυλισμάτων συναρτήσει του Χρόνου Εκχύλισης

### 4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Στο Διάγραμμα 4.3.1, παρουσιάζεται η μεταβολή του pH τεσσάρων διαφορετικών εκχυλισμάτων, που προέκυψαν από την ανάμειξη του εδάφους, κομπόστας, βιοεξανθρακώματος στέμφυλων και λιπάσματος με διαφορετικό συνδυασμό κάθε φορά, συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης. Βάσει των αποτελεσμάτων, παρατηρείται ότι το pH για όλα τα εκχυλίσματα αυξήθηκε σταδιακά με το χρόνο εκχύλισης, με τις τιμές του να κυμαίνονται από 7.9 έως 9.1, χαρακτηρίζοντας τα εκχυλίσματα αλκαλικά. Το αλκαλικό pH δικαιολογείται από τις υψηλές συγκεντρώσεις κάποιων κύριων στοιχείων (Παράγραφος 4.3.3), όπως του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου και του μαγνησίου στα εκπλύματα.



Διάγραμμα 4.3.1 pH συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης από στήλες:

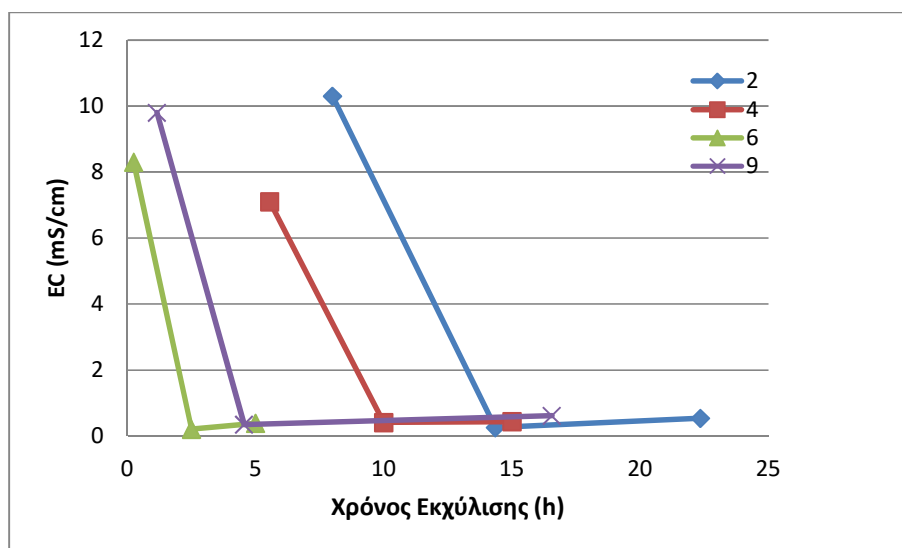
2: ΕΔΑΦ+ΚΟΜ 300g/kg

4: ΕΔΑΦ+ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

6: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ300g/kg+ ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

9: ΕΔΑΦ+ΚΟΜ300g/kg+ΒΙΟ ΣΤΕΜ50g/kg+ΛΠΙ 0.07g/kg.

Στο Διάγραμμα 4.3.2, παρουσιάζεται η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ίδιων εκχυλίσμάτων με το παραπάνω διάγραμμα, συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης. Σε αυτή την περίπτωση, σε αντίθεση με το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου, σε όλα τα υπό μελέτη εκχυλίσματα. Αυτό δικαιολογείται λόγω του ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων ιόντων στο υγρό και όπως θα αναφερθεί στις Παραγράφους 4.3.2 και 4.3.3, στα αρχικά εκχυλίσματα υπήρχε συσσώρευση ιόντων και θρεπτικών στοιχείων (άρα και υψηλές τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας), ενώ με την πάροδο του χρόνου, λόγω μείωσης της συγκέντρωσης αυτών των στοιχείων στα εκπλύματα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε σημαντικά.



**Διάγραμμα 4.3.2** Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης από στήλες:

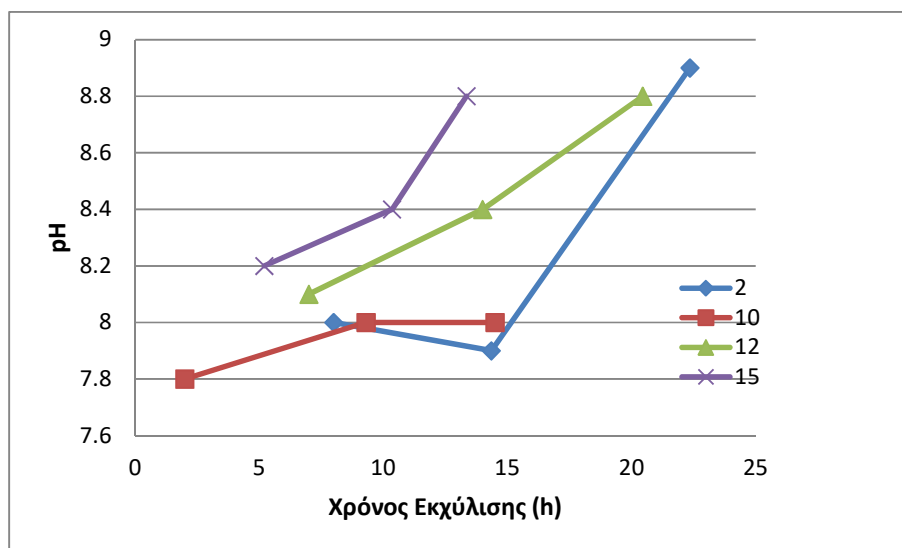
2: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg

4: ΕΔΑΦ+ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

6: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ300g/kg+ ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

9: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ300g/kg+ΒΙΟ ΣΤΕΜ50g/kg+ΛΙΠ 0.07g/kg.

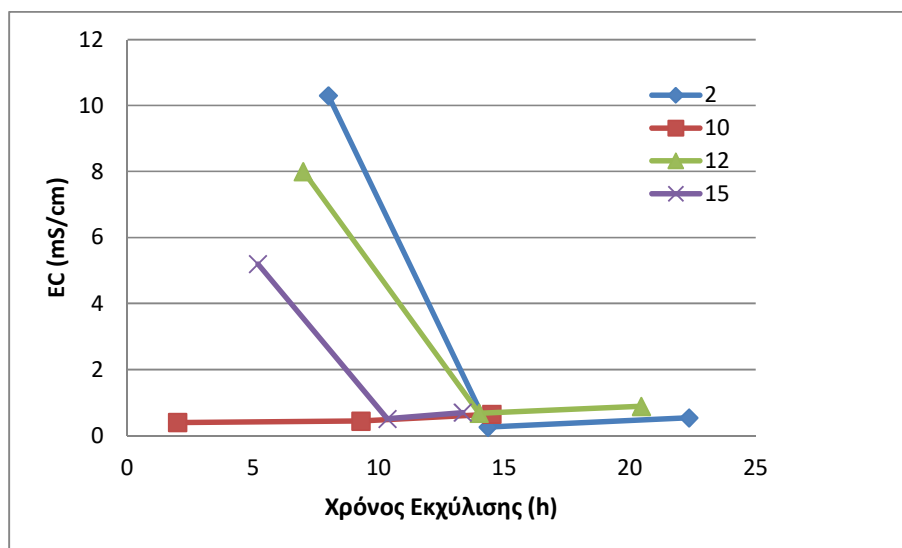
Στο Διάγραμμα 4.3.3, παρουσιάζεται η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης, διαφορετικών εκχυλισμάτων αυτή τη φορά σε σχέση με το Διάγραμμα 4.3.1, που προέκυψαν από την ανάμιξη εδάφους, κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ., λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης. Όπως φαίνεται και εδώ, το pH για όλα τα εκχυλίσματα αυξήθηκε σταδιακά συναρτήσει του χρόνου, με τιμές που κυμαίνονται από 7.8 με 8.9, χαρακτηρίζοντας τα εκχυλίσματα μέτρια ως αλκαλικά.



**Διάγραμμα 4.3.3** pH συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης από στήλες:

2: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg	12: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg+ ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg
10: ΕΔΑΦ+ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg	15: ΕΔΑΦ + ΚΟΜ 300g/kg+ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg+ΛΙΠ 0.07g/kg.

Στο Διάγραμμα 4.3.4, φαίνεται η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ιδίων εκχυλισμάτων με το παραπάνω διάγραμμα, συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης. Παρατηρείται και πάλι ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα εκχυλίσματα, εκτός από αυτό της στήλης 10 που δεν έχει μεγάλες μεταβολές, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



**Διάγραμμα 4.3.4** Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης από στήλες:

2: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg	12: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg+ ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg
10: ΕΔΑΦ+ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg	15: ΕΔΑΦ + ΚΟΜ 300g/kg+ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg+ΛΙΠ 0.07g/kg.

### 4.3.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, φαινόλες

Με βάση τους Πίνακες 4.3.1 και 4.3.2, όταν στο έδαφος προστέθηκε κομπόστα 100g/kg, παρατηρείται μεγάλη αύξηση του COD, καθώς και των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων. Το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσίασαν μικρή αύξηση. Όταν προστέθηκε μεγαλύτερη ποσότητα κομπόστας 300g/kg, οι τιμές του COD, των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων, καθώς και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξήθηκαν σημαντικά, ενώ το pH παρέμεινε σχετικά σταθερό. Η αύξηση των φωσφορικών ιόντων δικαιολογείται από την ύπαρξη υδροξυαπατίτη στην κομπόστα, ο οποίος εν μέρει διαλυτοποιήθηκε [7].

**Πίνακας 4.3.1** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς

ΕΛΑΦΟΣ			
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Χρόνος (h)</b>	0.5	0.4	0.3
<b>pH</b>	6.4	6.8	6.9
<b>EC(mS/cm)</b>	0.1	0.04	0.02
<b>COD(mg/L)</b>	27	26	24
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	17	11	0
<b>Φαινόλες(mg/L)</b>	0.2	0	0
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(mg/L)</b>	0	0	0

**Πίνακας 4.3.2** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς και κομπόστας

ΕΛΑΦΟΣ	KOM 100g/kg			KOM 300g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Χρόνος (h)</b>	5.2	7	9.1	8	6.4	8
<b>pH</b>	7.7	7.1	8.6	8	7.9	8.9
<b>EC(mS/cm)</b>	2.6	0.3	0.3	10.3	0.3	0.5
<b>COD(mg/L)</b>	836	101	117	1082	380	100
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	130	0	0	610	0	0
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(mg/L)</b>	292.4	98.1	12.5	704.8	554.1	27.2

Από τον Πίνακα 4.3.3 παρατηρείται ότι με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος στέμφυλων στο μίγμα εδάφους με 100g/kg κομπόστας, οι τιμές του COD, των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων αυξήθηκαν περαιτέρω, συγκριτικά με το μίγμα εδάφους και κομπόστας 100g/kg (οι υψηλές τιμές του COD, δηλ. >3000mg/L, θεωρούνται αμφίβολες, λόγω θολότητας των συγκεκριμένων εκπλυμάτων). Όπως και προηγουμένως, η αύξηση των φωσφορικών ιόντων οφείλεται στην ύπαρξη υδροξυαπατίτη στο βιοεξανθράκωμα των στέμφυλων. Μικρή αύξηση σημειώθηκε στις τιμές του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ το ποσοστό των φαινολών που εκπλύθηκαν ήταν μικρό. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας κομπόστας (300g/kg) επηρέασε ουσιαστικά μόνο τα νιτρικά ιόντα, τα οποία εκλύθηκαν σε υψηλότερα ποσοστά.

**Πίνακας 4.3.3** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων

ΕΛΑΦΟΣ	ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg			ΚΟΜ 100g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg			ΚΟΜ 300g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος (h)	5.55	4.45	5	8.5	12.55	10.2	0.25	2.25	2.5
pH	8.2	8.4	8.9	8.1	8.7	8.9	8	8.2	8.8
EC(mS/cm)	7.1	0.4	0.4	9.6	0.4	0.6	8.3	0.2	0.4
COD(mg/L)	677	104	26	3350	860	93	1360	1920	84
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	170	0	0	500	0	0	1200	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	258.9	168.9	14.2	1212.3	866.9	70.5	1214.5	67.4	56.7
Φαινόλες (mg/L)	3	0.4	0.5	3.9	5.9	2.9			

**Πίνακας 4.3.4** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων

ΕΛΑΦΟΣ	ΛΙΠ* 0.07g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg			ΛΙΠ 0.07g/kg ΚΟΜ 100g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg			ΛΙΠ 0.07g/kg ΚΟΜ 300g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος (h)	4.5	5.2	5	6	6.3	12.2	1.15	3.4	12
pH	8.2	8.9	9	8.3	9	9.2	8.1	8.7	9.1
EC(mS/cm)	4.9	0.5	0.4	5.8	0.8	0.8	9.8	0.4	0.6
COD(mg/L)	819	133	14	5020	2290	86	6590	3260	76
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	70	0	0	800	0	0	1200	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	295.7	190.6	16.1	1216	192.2	73.9	1215.1	122.9	71.3

\*Ολικό άζωτο:20%, Φόσφορος: 20%, Κάλιο: 20%

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3.4, η προσθήκη λιπάσματος στο μίγμα εδάφους, κομπόστας 100g/kg και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων αύξησε ουσιαστικά την ποσότητα των νιτρικών ιόντων που εκπλύθηκαν, ενώ συνολικά μείωσε την αντίστοιχη ποσότητα των φωσφορικών ιόντων. Επίσης, η προσθήκη λιπάσματος στο μίγμα εδάφους και

βιοεξανθρακώματος στέμφυλων με μεγαλύτερη ποσότητα κομπόστας (300g/kg) δεν επέφερε ουσιαστικές αλλαγές στις παραμέτρους που μετρήθηκαν.

Όσον αφορά την επίδραση του βιοεξανθρακώματος της λυματολάσπης στις παραμέτρους που μελετήθηκαν, από τον Πίνακα 4.3.5 παρατηρείται ότι με τη προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στο μίγμα εδάφους και κομπόστας 100g/kg οι τιμές του COD και των φωσφορικών ιόντων μειώθηκαν συγκριτικά με το μίγμα εδάφους και κομπόστας 100g/kg, ενώ η τιμή των νιτρικών ιόντων αυξήθηκε. Η μείωση των φωσφορικών ιόντων οφείλεται στην παρουσία του μη διαλυτού γουιτλοκίτη στο βιοεξανθράκωμα της λυματολάσπης. Μικρή αύξηση παρουσίασε και το pH. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας κομπόστας (300g/kg) είχε σαν αποτέλεσμα περαιτέρω αύξηση των τιμών του COD, των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων. Τέλος, από τον Πίνακα 4.3.6 φαίνεται ότι η προσθήκη λιπάσματος στο μίγμα εδάφους, κομπόστας 100g/kg και βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης μείωσε ουσιαστικά μόνο την έκπλυση των νιτρικών ιόντων. Αντίθετα, όταν η ποσότητα της κομπόστας ήταν μεγαλύτερη (300g/kg), οι τιμές του COD, καθώς και των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων αυξήθηκαν σημαντικά.

**Πίνακας 4.3.5** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης

ΕΛΑΦΟΣ	BIO ΛΥΜ 50g/kg			KOM 100g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg			KOM 300g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg		
	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος (h)	2	7.30	5.20	5.35	6.3	4	7	7	6.45
pH	7.8	8	8	8.3	8.4	8.4	8.1	8.4	8.8
EC(mS/cm)	0.4	0.4	0.7	2.5	0.6	0.7	8	0.7	0.9
COD(mg/L)	127	83	10	591	107	136	1213	603	0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	3	0	0	330	0	0	480	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	105.7	148.2	317.9	209.3	98.9	157.1	449.3	197.4	204.2
Φαινόλες (mg/L)	0.44	0.56	2.42	0.92	0.4	0.56			

**Πίνακας 4.3.6** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης

ΕΛΑΦΟΣ	ΛΙΠ 0.07g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg			ΛΙΠ 0.07g/kg KOM 100g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg			ΛΙΠ 0.07g/kg KOM 300g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg		
	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος (h)	3.3	3	3	7.45	3.5	3	5.20	5.15	3
pH	8.3	8.2	8.1	8.2	8.4	8.5	8.18	8.4	8.8
EC(mS/cm)	0.6	0.5	0.6	2.5	0.4	0.61	5.2	0.5	0.7
COD(mg/L)	80	71	34	563	455	140	1130	1125	123
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	19	0	0	110	0	0	570	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	108.8	169.8	282.3	288.4	96.5	153.2	460.6	180.8	149.8

### 4.3.3 Ανόργανα στοιχεία

Στον Πίνακα 4.3.7 αποτυπώνεται η ανάλυση των εκπλυμάτων του εδάφους της Αγιάς σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Από τον Πίνακα 4.3.8 παρατηρείται ότι στο συνδυασμό εδάφους και 100g/kg κομπόστας, οι τιμές των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων, όπως του νατρίου, του καλίου και του ασβεστίου στα εκπλύματα, ήταν σχετικά υψηλές, ενώ του μαγνησίου, του αργιλίου και του σιδήρου χαμηλές. Όταν προστέθηκε περισσότερη ποσότητα κομπόστας (300g/kg), παρατηρείται ότι αυξήθηκε κυρίως η συγκέντρωση του καλίου και του ασβεστίου, ενώ παρουσιάστηκαν αυξημένες τιμές κάποιων βαρέων μετάλλων, όπως του χαλκού, του στροντίου του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Οι συγκεντρώσεις του κάδμιου και υδραργύρου σε όλα τα εκχυλίσματα ήταν μικρότερες του ορίου ανίχνευσης του ICP-MS.

**Πίνακας 4.3.7** Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς

ΕΛΛΗΦΟΣ	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	133.9	17.9	9.2
Mg	5.1	1.2	1.2
Al	-	-	-
Fe	-	-	-
K	18.2	5.7	3.2
Ca	36.6	10.3	13.6
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>			
Ti	1.1	0.8	0.6
Cr	0.3	0.07	0.02
Mn	0.02	0.02	<DL
Co	<DL	<DL	<DL
Ni	0.1	<DL	<DL
Cu	0.4	0.2	0.1
Zn	0.3	0.25	0.8
As	<DL	<DL	<DL
Sr	4.2	2	2.7
Pb	<DL	<DL	<DL



**Πίνακας 4.3.8** Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς και κομπόστας.

ΕΔΑΦΟΣ	KOM 100g/kg			KOM 300g/kg		
	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>						
Na	418.7	27.9	25	<DL	33.7	52.3
Mg	37.3	2.8	6.8	67.9	2.4	4.4
Al	52.1	2.8	1	<DL	2.7	<DL
Fe	22.1	1.6	0.6	8.6	1.8	1.6
K	222.5	42.1	48.1	594.5	46.8	156.2
Ca	94.9	9.4	14.4	212.7	9.4	12.8
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>						
Ti	557.9	110	47.8	44.5	136.3	<DL
Cr	60.9	11.3	4.6	48.4	16.5	<DL
Mn	42.18	34.9	26	109.2	63.6	78.9
Co	22.3	5.4	5.6	30.9	5.6	20
Ni	36.8	6.8	8.3	174.6	19.6	<DL
Cu	<DL	60.7	384.1	341.9	520.2	653.1
Zn	202.4	62.1	108.8	1634.5	155.5	180.5
As	<DL	14.6	11.4	<DL	12.7	<DL
Sr	376.2	42.6	56.7	603.2	38.2	59.3
Pb	10.9	4.3	3.7	53.8	8.1	<DL

Στο συνδυασμό εδάφους με λίπασμα (Πίνακα Π1, Παράρτημα), το έκπλυμα που μελετήθηκε δεν παρουσίασε υψηλές τιμές συγκεντρώσεων στα κύρια στοιχεία ή στα ιχνοστοιχεία.

Με προσθήκη βιοεξανθρακώματος στέμφυλων σε έδαφος και 100g/kg κομπόστα, Πίνακας 4.3.9, αυξήθηκε η τιμή της συγκέντρωσης του καλίου και σε μικρότερο βαθμό του ασβεστίου στα εκπλύματα, ενώ από τα ιχνοστοιχεία αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις του χρωμίου, του μαγγανίου, του νικελίου, του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Όταν προστέθηκε περισσότερη ποσότητα κομπόστας 300g/kg, το έκπλυμα παρουσίασε πιο υψηλές τιμές συγκέντρωσης σε νάτριο και ασβέστιο, από τα κύρια στοιχεία, αλλά και γενικά σε όλα τα ιχνοστοιχεία.

**Πίνακας 4.3.9** Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων

ΕΛΑΦΟΣ	ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg			ΚΟΜ 100g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg			ΚΟΜ 300g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>									
Na	43.2	11.9	28.2	253.1	23.1	61.2	404.5	19	77.03
Mg	0.5	0.4	1.4	12.6	4.9	0.9	25	2.7	3.67
Al	<DL	1.3	1.5	12.1	2.6	3.2	6.6	1.3	1.49
Fe	2.7	0.6	0.6	42.2	1.7	3.4	58.5	1.4	3.15
K	1050	124.7	136.9	1345	79.5	249.4	888.3	37.9	188.8
Ca	14.9	2.9	6.5	111.6	38.8	27.2	180	20.7	33.2
<b>Ιχνοστοιχεία (µg/L)</b>									
Ti	95.4	59.5	54.9	331.1	54.9	58.7	253	43.8	34.2
Cr	16.8	14.3	<DL	136.2	14.2	<DL	152.7	7.4	<DL
Mn	82.9	5.4	3.2	600.9	65.5	51.2	704.4	48.1	97.5
Co	99.2	3.9	3.1	52.8	3.8	22.2	52.7	3.1	23.6
Ni	140.4	2.7	2.3	457.3	23.8	<DL	527.5	10.1	<DL
Cu	<DL	<DL	67.1	1747.7	1646.5	2056.6	2914.9	156.1	1569.9
Zn	602.2	14.4	15.4	6159.5	2548.9	509.7	8428.1	456.2	564.2
As	<DL	5.9	12.2	29.9	14.5	<DL	<DL	7.7	<DL
Sr	53.6	14.8	14.5	366.6	78.9	53.9	537.9	67.7	77.9
Pb	10.9	<DL	<DL	240.7	95.6	18.7	420.7	18.7	52.7

Όταν προστέθηκε λίπασμα στο έδαφος με το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων, (Πίνακας Π2, Παράρτημα), η τιμή της συγκέντρωσης του εκπλύματος σε κάλιο αυξήθηκε, ενώ παρατηρήθηκε μείωση των ιχνοστοιχείων, κυρίως του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Με προσθήκη 100g/kg κομπόστας στο παραπάνω μίγμα (Πίνακας Π3, Παράρτημα), αυξήθηκε η συγκέντρωση του καλίου στο έκπλυμα σε σχέση με το μίγμα χωρίς λίπασμα, καθώς και των βαρέων μετάλλων μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου. Με λίπασμα και περισσότερη ποσότητα κομπόστας 300g/kg (Πίνακας Π4, Παράρτημα), αυξήθηκαν οι τιμές των συγκεντρώσεων του νατρίου και ασβεστίου του εκπλύματος και γενικά όλων των ιχνοστοιχείων.

**Πίνακας 4.3.10** Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης

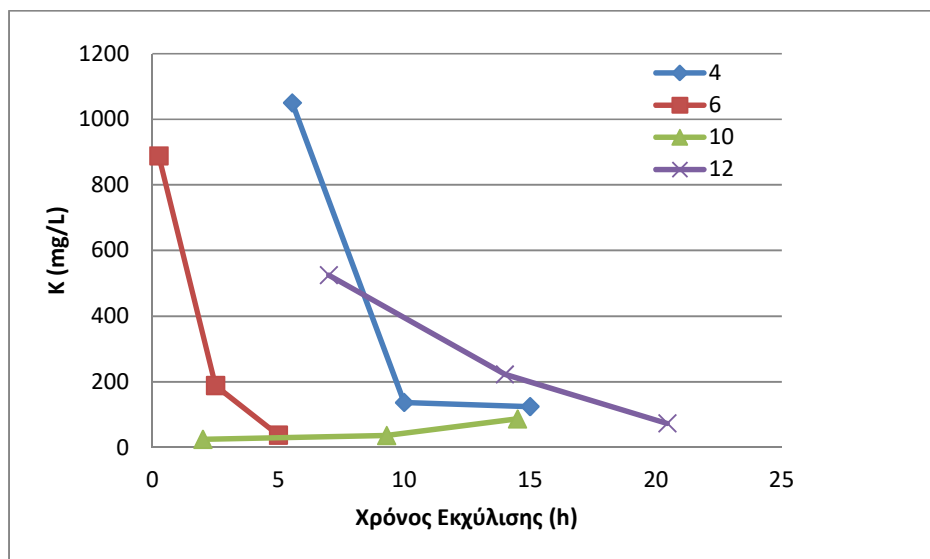
ΕΛΑΦΟΣ	BIO ΛΥΜ 50g/kg			KOM 100g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg			KOM 300g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg		
	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>									
Na	43.2	23.6	36.8	343.8	48.4	56.9	683.6	60.4	120.8
Mg	8.3	79.9	138.5	40	18.4	119.3	66.4	12.4	38.7
Al	0.8	<DL	<DL	40.5	0.2	<DL	25.9	<DL	2.5
Fe	0.6	0.04	0.01	16.7	0.4	0.5	14.1	1	4.6
K	24.9	36.6	86.9	246.9	84.2	129.7	525.4	73.5	222.5
Ca	3.5	6.1	6.3	44.6	9.3	11	100.9	23.8	22.8
<b>Ιχνοστοιχεία (µg/L)</b>									
Ti	49.6	585.8	1378	653.8	257.4	1000.6	391.4	217.4	627.7
Cr	0.3	2.9	<DL	23.7	6.7	<DL	38.6	10.6	16.6
Mn	1.2	14.4	34.5	36.1	43.4	44	68.6	96.3	243.8
Co	1.1	1.5	1.8	22.3	3.4	38.8	27.9	4.7	29
Ni	1.6	<DL	<DL	37.8	0.7	<DL	90.4	23.7	38.2
Cu	<DL	<DL	<DL	<DL	21	1249.5	0.5	206.6	698.7
Zn	20.4	7.8	<DL	185.3	36	146.4	511.3	290.9	393.3
As	<DL	2.9	6.8	<DL	12	74.7	<DL	17.2	36.5
Sr	16.6	14.4	9.9	200.2	26.1	17.7	363.7	43.1	38.1
Pb	<DL	<DL	<DL	5.5	0.04	13.8	13.9	13.4	12.2

Το έκπλυμα του συνδυασμού εδάφους με βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.10, δεν παρουσίασε υψηλές τιμές στις συγκεντρώσεις, ούτε των κύριων στοιχείων, ούτε των ιχνοστοιχείων. Όταν το βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης προστέθηκε σε έδαφος και κομπόστα 100g/kg, η συγκέντρωση του καλίου παρουσίασε αύξηση σε σχέση με το έκπλυμα του εδάφους και της κομπόστας 100g/kg, ενώ γενικά οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων μειώθηκαν. Με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης σε έδαφος και σε περισσότερη ποσότητα κομπόστας 300g/kg, Πίνακας 4.3.10, αυξήθηκαν οι τιμές των συγκεντρώσεων του εκπλύματος σε νάτριο, κάλιο και ασβέστιο από τα κύρια στοιχεία, ενώ από τα ιχνοστοιχεία σε ψευδάργυρο, στρόνδιο και μόλυβδο.

Με την προσθήκη λιπάσματος σε έδαφος και βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης (Πίνακας Π5, Παράρτημα), παρατηρήθηκε αύξηση στη τιμή των συγκεντρώσεων του εκπλύματος σχεδόν όλων των κύριων στοιχείων συγκριτικά με το μίγμα χωρίς λίπασμα, ενώ το ίδιο ισχύει και για όλα τα ιχνοστοιχεία, κυρίως του ψευδαργύρου και του στρόνδιου. Η προσθήκη κομπόστας στο παραπάνω μίγμα (Πίνακας Π6, Παράρτημα), ουσιαστικά αύξησε μόνο την τιμή του ψευδαργύρου που εκπλύθηκε. Με περισσότερη ποσότητα κομπόστας 300g/kg (Πίνακας Π7,

Παράρτημα), αυξήθηκαν οι τιμές των συγκεντρώσεων του εκπλύματος κυρίως σε νάτριο, κάλιο και ασβέστιο και γενικά όλων των ιχνοστοιχείων, ιδιαίτερα του ψευδαργύρου και του στροντίου.

Στο Διάγραμμα 4.3.5 φαίνεται η συγκέντρωση του καλίου σε κάποια εκπλύματα σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης. Όπως φαίνεται, με την πάροδο των εκπλύσεων, μειώθηκε η συγκέντρωση του καλίου σε όλα σχεδόν τα εκπλύματα, με την μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στα πρώτα εκχυλίσματα.



**Διάγραμμα 4.3.5** Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης από στήλες:

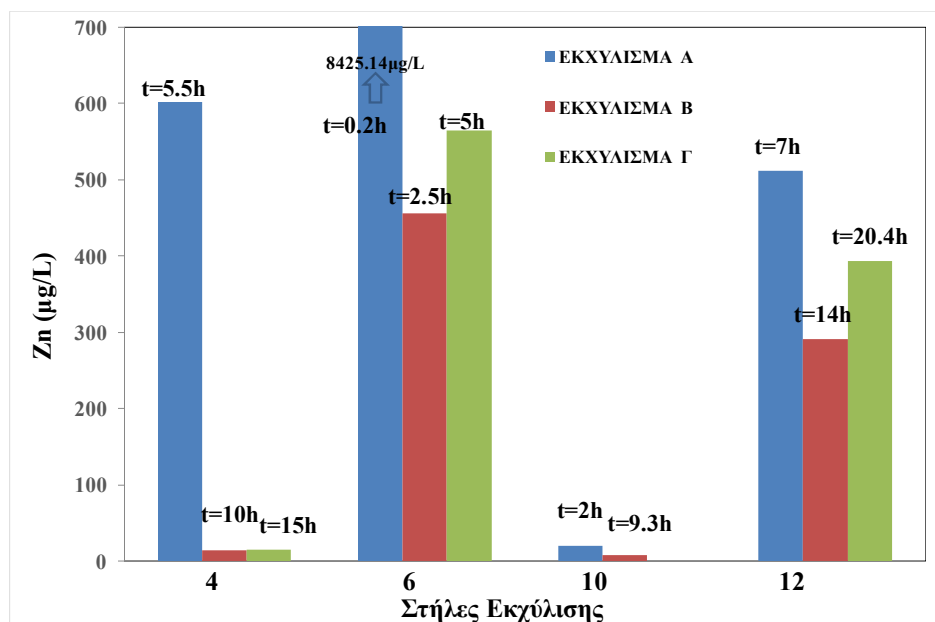
4: ΕΔΑΦ +ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

10: ΕΔΑΦ +ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg

6: ΕΔΑΦ+ΚΟΜ 300g/kg+ ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

12: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg+ ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg

Στο Διάγραμμα 4.3.6 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ψευδαργύρου κάποιων στηλών, συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης. Αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί, είναι ότι τη μεγαλύτερη τιμή είχε η στήλη 6, η οποία περιείχε το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων με 300g/kg κομπόστα.



**Διάγραμμα 4.3.6** Συγκέντρωση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης από στήλες:

4: ΕΔΑΦ +ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

10: ΕΔΑΦ +ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg

6: ΕΔΑΦ+ΚΟΜ 300g/kg+ ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg

12: ΕΔΑΦ +ΚΟΜ 300g/kg+ ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg

Σε κανένα έκπλυμα που προήλθε από βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης δεν παρουσιάστηκε υψηλή τιμή σε συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, ακόμα και όταν συνδυάστηκε το βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης με κομπόστα, σε αντίθεση με τα εκπλύματα που προήλθαν από βιοεξανθράκωμα στέμφυλων, που ειδικά σε συνδυασμό με κομπόστα 300g/kg, έδωσαν υψηλές τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Μετά τις αναλύσεις των εκπλυμάτων και τα αποτελέσματα, μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι το βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα, κατά την έκπλυση, ήταν υπεύθυνο για την αυξημένη τιμή της συγκέντρωσης του καλίου όσον αφορά τα κύρια στοιχεία, ενώ από τα ιχνοστοιχεία σχεδόν για όλα και κυρίως του μαγγανίου, του νικελίου, του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου.

Η κομπόστα από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ, οφείλεται κυρίως για τις αυξημένες τιμές του νατρίου, του ασβεστίου και του καλίου από τα κύρια στοιχεία, ενώ από τα ιχνοστοιχεία, κυρίως του χαλκού, του ψευδαργύρου, του στροντίου και του μολύβδου. Το υψηλότερο pH των εκπλυμάτων, λόγω της προσθήκης των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, επιβεβαιώνει την μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα των αλκαλίων και την μικρότερη εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων, η συγκέντρωση των οποίων στα εκπλύματα ήταν χαμηλή και μικρότερη του επιτρεπτού ορίου για εφαρμογές βιοεξανθρακώματος στο έδαφος [8,9].

#### 4.4 Συνολικό Ποσοστό Έκπλυσης Ανόργανων Στοιχείων

Στους παρακάτω Πίνακες, έχουν ομαδοποιηθεί οι στήλες με βάση το τι περιέχουν, για να σχολιαστούν πιο εύκολα, και καταγράφεται το συνολικό ποσοστό έκπλυσης των στοιχείων.

Στον Πίνακα 4.4.1, παρατηρείται ότι όταν προστέθηκε κομπόστα στις στήλες με το έδαφος,

**Πίνακας 4.4.1** Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανοργάνων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους Αγιάς, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων ( ποσοστό έκπλυσης)

	ΕΔΑΦΟΣ	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΜ 100g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΜ 300g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΜ 100g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΜ 300g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg
<b>ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (mg/kg)</b>						
Na	40.26 (22.4%)	583.4 (37.1%)	1615.7 (43.2%)	97.1 (18.1%)	406.5 (25.1%)	1212.8 (32.0%)
Mg	1.87 (0.2%)	56.9 (3.5%)	115.3 (2.4%)	2.4 (0.4%)	22.8 (1.0%)	76.7 (1.4%)
Al		69.6 (0.9%)	4.2 (0.0%)	3.2 (0.1%)	21.5 (0.3%)	22.8 (0.2%)
K	6.77 (7.5%)	378.8 (16.2%)	1197.3 (23.1%)	1605.3 (12.2%)	2030.0 (13.9%)	2693.2 (15.4%)
Ca	15.12 (1.7%)	144.8 (0.5%)	363.0 (0.5%)	28.7 (0.6%)	214.6 (0.7%)	568.1 (0.7%)
Fe		30.1 (0.8%)	18.2 (0.3%)	4.7 (0.1%)	58.2 (1.3%)	155.9 (2.4%)
<b>ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (µg/kg)</b>						
Ti		882.7 (2.7%)	282.4 (0.3%)	248.6 (1.1%)	541.3 (1.1%)	810.6 (0.8%)
Cr		94.9 (0.7%)	101.5 (0.3%)	26.4 (0.4%)	188.1 (1.2%)	400.3 (1.2%)
Mn	0.45 (0.01%)	122.4 (0.2%)	368.7 (0.3%)	113.6 (0.1%)	884.2 (0.8%)	2076.2 (1.1%)
Co		40.2 (1.0%)	82.0 (1.5%)	132.0 (4.1%)	93.0 (2.3%)	186.7 (3.3%)
Ni		62.7 (0.9%)	303.4 (1.4%)	181.2 (1.7%)	601.3 (3.3%)	1343.9 (4.1%)
Cu		459.9 (1.6%)	2163.4 (2.4%)	67.0 (0.3%)	6299.5 (12.9%)	11522.0 (10.7%)
Zn		439.4 (0.4%)	3022.5 (1.1%)	786.2 (0.5%)	11395.2 (4.9%)	23339.3 (5.6%)
As		29.6 (0.3%)	19.9 (0.1%)	19.6 (1.9%)	55.5 (0.5%)	19.2 (0.1%)
Sr	111.3 (1.3%)	580.2 (0.7%)	1076.3 (0.6%)	100.0 (0.2%)	610.9 (0.6%)	1670.0 (0.9%)
Pb		22.6 (0.1%)	96.7 (0.2%)	13.6 (0.3%)	439.2 (2.5%)	1203.9 (2.8%)

αυξήθηκε το ποσοστό του νατρίου σε σχέση με αυτό που εκπλύθηκε μόνο από το έδαφος ή το βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα. Όταν δε προστέθηκε βιοεξανθράκωμα στέμφυλων στο έδαφος με κομπόστα, το υψηλότερο ποσοστό του νατρίου που εκλύθηκε ήταν 32%. Ένα ακόμα

κύριο στοιχείο, εκτός από το νάτριο, που είχε υψηλό ποσοστό έκπλυσης βάσει των δειγμάτων του Πίνακα 4.4.1, ήταν το κάλιο. Τόσο το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων, όσο και η κομπόστα, αύξησαν το ποσοστό έκπλυσης του καλίου. Το υψηλότερο ποσοστό (23%) επιτεύχθηκε όταν το μείγμα περιείχε μεγαλύτερη ποσότητα κομπόστας.

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, υψηλότερα ποσοστά έκπλυσης παρουσίασαν με φθίνουσα σειρά, ο χαλκός (έως 13%), ο ψευδάργυρος (έως 6%) και το νικέλιο (έως 4%), όταν το μείγμα περιείχε έδαφος, βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και 100g/kg κομπόστα. Επίσης, η παρουσία της κομπόστας φάνηκε να αυξάνει την έκπλυση του μόλυβδου σε κάποιο βαθμό. Αντίθετα, φάνηκε να μειώνει την έκπλυση του αρσενικού που προερχόταν από το βιοεξανθράκωμα.

Όσον αφορά στον Πίνακα 4.4.2, όταν στο έδαφος προστέθηκε λίπασμα, δεν υπήρξαν σημαντικές αλλαγές στην έκπλυση των μετάλλων. Ουσιαστικά, παρατηρείται κάποια αύξηση του ποσοστού έκπλυσης του καλίου, ενώ μείωση στα ποσοστά έκπλυσης του χαλκού.

Στον Πίνακα 4.4.3, φαίνονται τα ποσοστά έκπλυσης που προέρχονται από συνδυασμούς με βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης. Παρατηρείται λοιπόν αυξημένο ποσοστό έκπλυσης νατρίου και καλίου, όταν στο έδαφος ή στο μείγμα εδάφους και βιοεξανθρακώματος προστέθηκε η κομπόστα. Γενικά, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στα μείγματα με την κομπόστα, μείωσε κάπως τα ποσοστά έκπλυσης του μαγνησίου. Επίσης, συντέλεσε στη μείωση του χρωμίου και μόλυβδου και γενικά όλων των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα.

Τέλος, ο Πίνακας 4.4.4 δείχνει ότι η προσθήκη λιπάσματος σε όλα τα μείγματα δεν επέδρασε ουσιαστικά στο ποσοστό έκπλυσης των μετάλλων. Μικρή αύξηση παρατηρήθηκε στο μαγνήσιο, ενώ μικρή μείωση στο χαλκό.

**Πίνακας 4.4.2** Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανοργάνων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους Αγιάς, λιπάσματος, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων ( ποσοστό έκπλυσης)

	ΕΔΑΦΟΣ	ΕΔΑΦΟΣ ΛΠΙ 0.07g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΛΠΙ 0.07g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΜ 100g/kg ΛΠΙ 0.07g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΜ 300g/kg ΛΠΙ 0.07g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg
<b>ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (mg/kg)</b>					
Na	40.26 (22.4%)	82.9 (16.9%)	86.0 (16.0%)	452.3 (27.9%)	1405.2 (37.1%)
Mg	1.87 (0.2%)	8.0 (0.0%)	2.5 (0.4%)	23.1 (1.0%)	83.8 (1.5%)
Al		2.7 (0.0%)	44.3 (0.8%)	20.3 (0.3%)	31.9 (0.3%)
K	6.77 (7.5%)	15.5 (1.7%)	2047.5 (15.5%)	1954.2 (13.4%)	3422.7 (19.6%)
Ca	15.12 (1.7%)	22.3 (0.0%)	24.1 (0.5%)	197.9 (0.6%)	2325.6 (2.7%)
Fe		1.7 (0.1%)	23.7 (0.6%)	60.5 (1.3%)	172.4 (2.7%)
<b>ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (µg/kg)</b>					
Ti		100.4 (1.7%)	738.9 (3.3%)	576.2 (1.2%)	1074.7 (1.1%)
Cr		7.2 (0.1%)	63.3 (0.9%)	202.1 (1.3%)	430.0 (1.3%)
Mn	0.45 (0.01%)	26.7 (0.1%)	102.6 (0.1%)	727.9 (0.6%)	2426.0 (1.3%)
Co		5.3 (0.2%)	98.3 (3.1%)	85.5 (2.1%)	205.6 (3.6%)
Ni		0.9 (0%)	192.6 (1.8%)	601.9 (3.3%)	1544.9 (4.7%)
Cu		61.1 (0%)	0.0 (0%)	3085.5 (6.3%)	10076.8 (9.4%)
Zn		67.7 (0.7%)	113.4 (0.1%)	7702.4 (3.3%)	25165.5 (6.0%)
As		0.0 (0%)	17.3 (1.7%)	37.9 (0.4%)	209.8 (0.7%)
Sr	111.3 (1.3%)	114.2 (0.3%)	103.0 (0.2%)	614.8 (0.6%)	2276.0 (1.2%)
Pb		0.3 (0%)	2.2 (0%)	368.2 (2.1%)	1364.7 (3.2%)



**Πίνακας 4.4.3** Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανοργάνων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους Αγιάς, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης (ποσοστό έκπλυσης)

	ΕΛΛΑΦΟΣ	ΕΛΛΑΦΟΣ KOM 100g/kg	ΕΛΛΑΦΟΣ KOM 300g/kg	ΕΛΛΑΦΟΣ BIO ΛΥΜ 50g/kg	ΕΛΛΑΦΟΣ KOM 100g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg	ΕΛΛΑΦΟΣ KOM 300g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg
<b>ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (mg/kg)</b>						
Na	40.26 (22.4%)	583.4 (37.1%)	1615.7 (43.2%)	120.3 (13.2%)	547.1 (27.4%)	1313.5 (31.5%)
Mg	1.87 (0.2%)	56.9 (3.5%)	115.3 (2.4%)	248.8 (4.6%)	192.3 (2.7%)	171.5 (1.7%)
Al		69.6 (0.9%)	4.2 (0%)	1.0 (0%)	50.8 (0.6%)	43.6 (0.4%)
K	6.77 (7.5%)	378.8 (16.2%)	1197.3 (23.1%)	163.7 (9.1%)	543.6 (16.9%)	1213.9 (20.0%)
Ca	15.12 (1.7%)	144.8 (0.5%)	363.0 (0.5%)	18.2 (0.1%)	78.4 (0.2%)	223.4 (0.2%)
Fe		30.1 (0.8%)	18.2 (0.3%)	0.8 (0%)	21.2 (0.5%)	29.4 (0.5%)
<b>ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (µg/kg)</b>						
Ti		882.7 (2.7%)	282.4 (0.3%)	2172.5 (2.7%)	2139.5 (2.0%)	1735.9 (1.1%)
Cr		94.9 (0.7%)	101.5 (0.3%)	3.9 (0.1%)	37.9 (0.2%)	97.6 (0.3%)
Mn	0.45 (0.01%)	122.4 (0.2%)	368.7 (0.3%)	53.8 (0%)	143.3 (0.1%)	562.3 (0.2%)
Co		40.2 (1.0%)	82.0 (1.5%)	5.1 (0.1%)	70.8 (1.6%)	87.3 (1.5%)
Ni		62.7 (0.9%)	303.4 (1.4%)	2.0 (0%)	48.1 (0.4%)	226.1 (0.9%)
Cu		459.9 (1.6%)	2163.4 (2.4%)	0.0 (0%)	1275.8 (2.1%)	1196.9 (1.0%)
Zn		439.4 (0.4%)	3022.5 (1.1%)	35.3 (0%)	423.0 (0.1%)	1745.1 (0.3%)
As		29.6 (0.3%)	19.9 (0.1%)	10.5 (0.3%)	89.7 (0.7%)	72.4 (0.2%)
Sr	111.3 (1.3%)	580.2 (0.7%)	1076.3 (0.6%)	48.6 (0.1%)	300.6 (0.3%)	683.2 (0.3%)
Pb		22.6 (0.1%)	96.7 (0.2%)	0.0 (0%)	20.7 (0.1%)	57.8 (0.1%)

**Πίνακας 4.4.4** Αθροιστικές συγκεντρώσεις ανοργάνων στοιχείων στα εκπλύματα εδάφους Αγιάς, λιπάσματος, κομπόστας και βιοεξανθρακώματος λυματολάσσης ( ποσοστό έκπλυσης)

	ΕΛΑΦΟΣ	ΕΛΑΦΟΣ ΛΠΠ 0.07g/kg	ΕΛΑΦΟΣ ΛΠΠ 0.07g/kg ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg	ΕΛΑΦΟΣ ΚΟΜ 100g/kg ΛΠΠ 0.07g/kg ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg	ΕΛΑΦΟΣ ΚΟΜ 300g/kg ΛΠΠ 0.07g/kg ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg
<b>ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (mg/kg)</b>					
Na	40.26 (22.4%)	82.9 (16.9%)	131.7 (14.4%)	488.1 (24.4%)	1355.1 (32.5%)
Mg	1.87 (0.2%)	8.0 (0%)	413.3 (7.6%)	198.8 (2.8%)	192.5 (1.9%)
Al		2.7 (0%)	0 (0%)	44.3 (0.6%)	85.4 (1.1%)
K	6.77 (7.5%)	15.5 (1.7%)	479.0 (26.8%)	512.4 (15.9%)	1210.7 (22.0%)
Ca	15.12 (1.7%)	22.3 (0%)	94.1 (0.7%)	62.4 (0.2%)	236.3 (0.3%)
Fe		1.7 (0.1%)	0.9 (0%)	18.9 (0.5%)	39.6 (1.0%)
<b>ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (µg/kg)</b>					
Ti		100.4 (1.7%)	3012.0 (3.7%)	1863.8 (1.7%)	2330.0 (1.5%)
Cr		7.2 (0.1%)	2.6 (0%)	38.0 (0.2%)	91.1 (0.3%)
Mn	0.45 (0.01%)	26.7 (0.1%)	70.9 (0%)	98.6 (0.1%)	389.8 (0.2%)
Co		5.3 (0.2%)	24.3 (0.7%)	49.7 (1.1%)	79.2 (2.0%)
Ni		0.9 (0%)	0.4 (0%)	44.1 (0.4%)	170.6 (0.6%)
Cu		61.1 (0%)	11.2 (0%)	1130.9 (1.8%)	2099.8 (1.7%)
Zn		67.7 (0.7%)	279.1 (0.1%)	503.6 (0.1%)	1510.1 (0.2%)
As		0.0 (0%)	8.2 (0.2%)	16.5 (0.1%)	40.0 (0.1%)
Sr	111.3 (1.3%)	114.2 (0.3%)	259.6 (0.4%)	182.5 (0.2%)	725.1 (0.4%)
Pb		0.3 (0%)	0.0 (0%)	7.7 (0%)	59.9 (0.2%)

## Βιβλιογραφία Τέταρτου Κεφαλαίου

- 1) Σφακιωτάκης Σ., Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
- 2) Yuan H, Lu T, Huang H, Zhao D, Kobayashi N, Chen Y, Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 284-289, 2015.
- 3) Zhang H, Chen C, Gray Em, Boy SE, Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing and use efficacy, *Biomass Bioenergy*, vol.105, p. 136-146, 2017.
- 4) Manolikaki I, Mangolis A, Diamantopoulos E, The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils, *J Environ Manage*, vol. 181, p. 536-543, 2016.
- 5) Cely P, Gasco G, Paz-Ferreiro J, Mendez A, Agronomic properties of biochars from different manure wastes, *J Anal Appl Pyrol*, vol. 111, p. 173-182, 2015.
- 6) Kaudal BB, Chen D, Madhavan DB, Downie A, Weatherley A, Pyrolysis of urban waste streams. Their potential use as horticultural media, *J Anal Appl Pyrol*, vol. 112, p. 105-112, 2015.
- 7) Vamvuka D, Sfakiotakis S, Pantelaki O, Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications, *Fuel*, vol. 236, p. 574-582, 2019.
- 8) <http://www.european-biochar.org/>.
- 9) EC Decision 2003/33/EC on WAC-EUR-Lex.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

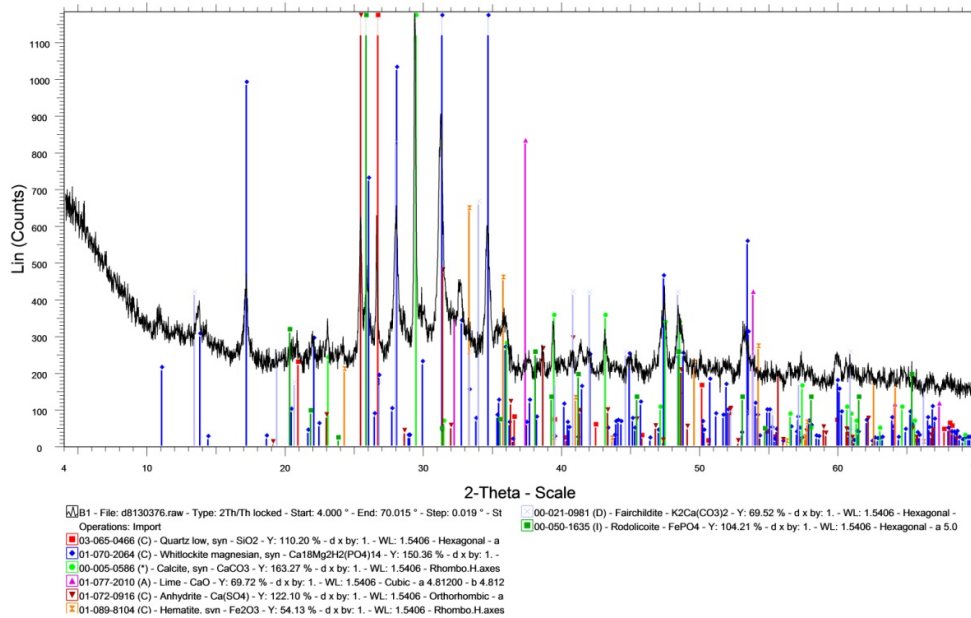
- Το έδαφος Αγιάς ήταν πλούσιο σε χαλαζία. Η κομπόστα ήταν πλούσια σε ασβέστιο και στο ιχνοστοιχείο ψευδάργυρο. Το pH και των δύο δειγμάτων ήταν ελαφρά βασικό, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μικρή, ενώ η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων αρκετά υψηλή, ειδικά στην κομπόστα.
- Το βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα ήταν πλούσιο σε άνθρακα, άζωτο, κάλιο, ασβέστιο και φώσφορο, ενώ αυτό από την λυματολάσπη σε άζωτο, ασβέστιο, μαγνήσιο και φώσφορο. Και τα δύο δείγματα είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε μαγγάνιο και ψευδάργυρο, ιδιαίτερα η λυματολάσπη. Το pH ήταν βασικό.
- Σε όλα τα υδατικά εκχυλίσματα από μείγματα εδάφους, κομπόστας και βιοεξανθρακωμάτων, το pH αυξήθηκε με τον χρόνο εκχύλισης, χαρακτηρίζοντάς τα αλκαλικά, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε.
- Το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της κομπόστας (100g/kg), όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες και κυρίως τις συγκεντρώσεις των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων στα εκχυλίσματα. Η προσθήκη κομπόστας αύξησε την ποσότητα εκχύλισης των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων. Τα επίπεδα των φαινολών ήταν πολύ χαμηλά. Όταν προστέθηκε βιοεξανθράκωμα στέμφυλων (50g/kg) σε 300g/kg κομπόστας, μειώθηκε η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στα εκπλύματα, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την διαθεσιμότητα του φωσφόρου σε φυτά, σε πιθανή εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος.
- Με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης στο έδαφος, οι ποσότητες των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων και των φαινολών που εκχυλίστηκαν ήταν μικρές. Επίσης, όταν προστέθηκε κομπόστα σε μεγάλη σχετικά ποσότητα (300g/kg), οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων στα εκπλύματα μειώθηκαν. Φαίνεται ότι, το βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης συγκρατώντας τα νιτρικά και φωσφορικά ιόντα στο έδαφος μειώνει την εκχυλισιμότητα του αζώτου και φωσφόρου και επομένως μπορεί να αυξήσει την απόδοση των καλλιεργειών.
- Στα εκχυλίσματα του βιοεξανθρακώματος των στέμφυλων, η συγκέντρωση του καλίου ήταν υψηλότερη από εκείνη της κομπόστας, ενώ των τοξικών μετάλλων χρωμίου, αρσενικού και μολύβδου χαμηλότερη. Οι συγκεντρώσεις όλων των

στοιχείων μειώθηκαν με τον χρόνο εκχύλισης. Η προσθήκη κομπόστας αύξησε τις συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου και σιδήρου στα εκπλύματα, αλλά και γενικά όλων των βαρέων μετάλλων. Υψηλότερα ποσοστά έκπλυσης παρουσίασαν ο χαλκός και ο ψευδάργυρος.

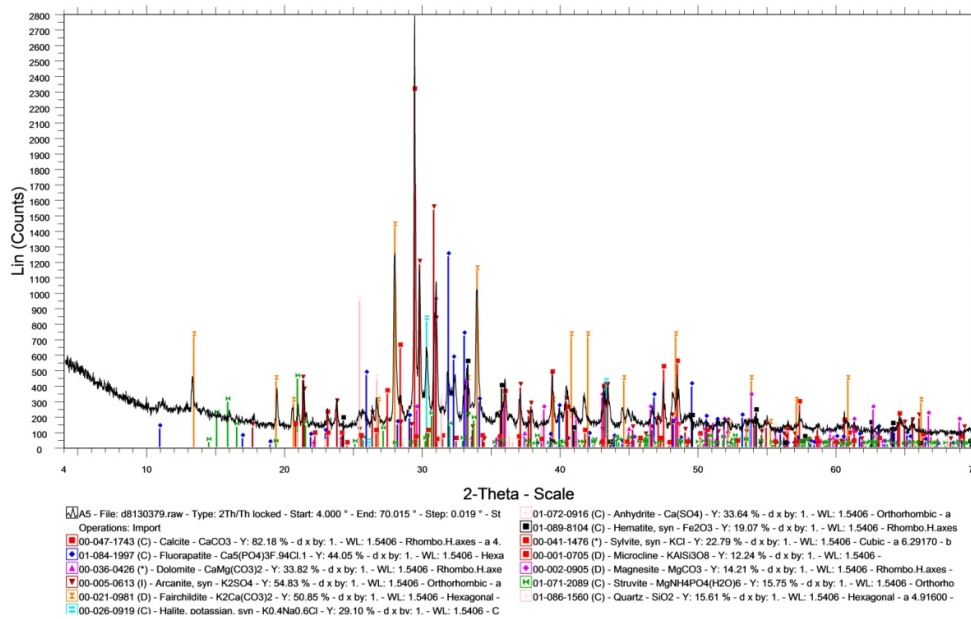
- Στα εκχυλίσματα του βιοεξανθρακώματος της λυματολάσπης, οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων ήταν χαμηλές. Όπως και πριν, η προσθήκη κομπόστας αύξησε τις συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου και σιδήρου στα εκπλύματα και γενικά όλων των βαρέων μετάλλων.
- Όσον αφορά την προσθήκη λιπάσματος, σε όλα τα μείγματα που μελετήθηκαν η επίδραση ήταν μικρή, τόσο στην εκχύλιση των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων και φαινολών, όσο και των κύριων ανόργανων στοιχείων και ιχνοστοιχείων.

Εν κατακλείδι, το βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους αντί της κομπόστας, ενώ το βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη σε συνδυασμό με αυτή. Παρουσία κομπόστας και τα δύο βιοεξανθρακώματα συγκρατούν τα θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά, καθώς και τα βαρέα και τοξικά μέταλλα, η συγκέντρωση των οποίων στα εκπλύματα που μελετήθηκαν ήταν μικρότερη του επιτρεπτού ορίου για εφαρμογές σε εδάφη.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**



**ΔιάγραμμαΠ1.** Ακτινοδιάγραμμα XRD βιοεξανθρακώματος λυματολάσπης χοιροστασίου



**ΔιάγραμμαΠ2.** Ακτινοδιάγραμμα XRD βιοεξανθρακώματος στέμφυλων



**Πίνακας Π1** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς και λιπάσματος

ΕΛΑΦΟΣ	ΛΠΙ 0.07g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος εκχύλισης (h)	5	5.1	5.2
pH	9.2	7.3	8.5
EC(mS)	0.4	0.07	0.1
COD(mg/L)	149	77	30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	11	0	1
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	14.7	66.8	4.2
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	38.9	10.7	20.9
Mg	3.2	1.4	2.3
Al	1.5	<DL	0.9
Fe	0.90	0.8	0.4
K	7.2	2.5	3.4
Ca	6	7.2	5.7
<b>Ιχνοστοιχεία (µg/L)</b>			
Ti	37.6	22.7	25
Cr	0.9	4	0.9
Mn	2.7	7.6	13.7
Co	1.1	1.6	1.9
Ni	0.7	<DL	<DL
Cu	<DL	<DL	61.1
Zn	22.8	15.3	20
As	<DL	<DL	<DL
Sr	47.5	29.4	17.9
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	0.2	<DL	<DL

**Πίνακας Π2** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος στέμψων

ΕΔΑΦΟΣ	ΛΙΠ 0.07g/kg ΒΙΟ ΣΤΕΜ 50g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος εκχύλισης (h)	4.5min	5.2	5
pH	10.6	8.9	9
EC(mS)	4.9	0.5	0.4
COD(mg/L)	819	133	14
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	70	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	295.7	190.6	16.1
<b>Κόρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	35.6	11.6	27.1
Mg	0.5	0.3	1.5
Al	31.8	2.3	1.6
Fe	17.9	0.6	0.6
K	1359	145.3	167.1
Ca	9.9	2.9	8.1
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>			
Ti	485.9	60.7	55.7
Cr	44.2	5.3	1.6
Mn	73.8	6.4	2.3
Co	73.2	2.9	3
Ni	149.3	4.3	0.6
Cu	<DL	<DL	<DL
Zn	65.7	15.5	12.6
As	<DL	5.2	10.9
Sr	57.3	13.1	15.1
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	1.8	<DL	<DL

**Πίνακας Π3** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας 100 g/kg, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων

ΕΔΑΦΟΣ	KOM 100g/kg BIO ΣΤΕΜ 50g/kg ΛΠΠ 0.07g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος εκχύλισης (h)	6	6.3	12.2
pH	10.8	9	9.2
EC(mS)	5.8	0.8	0.8
COD(mg/L)	5020	2290	86
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	800	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	1216	192.2	73.9
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	245.7	48.4	84.6
Mg	10.2	5.3	3.9
Al	12.3	3.6	0.4
Fe	42.9	3	3.1
K	1271		365.4
Ca	93.8	38	33.2
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>			
Ti	326.6	103.7	38.4
Cr	144.7	19.5	<DL
Mn	402.2	108.6	89.4
Co	46.8	3.9	21.9
Ni	445.4	36.1	<DL
Cu	1917	433.4	147.4
Zn	5148.4	721.6	364.8
As	13.4	16.9	<DL
Sr	311	115.1	82.2
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	204.8	79.6	12.7

**Πίνακας Π4** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας 300 g/kg, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος στέμφυλων

ΕΛΑΦΟΣ	KOM 300g/kg BIO ΣΤΕΜ 50g/kg ΛΠΠ 0.07g/kg		
	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος εκχύλισης (h)	1.15	3.4	12
pH	10	8.7	9.1
EC(mS)	9.8	0.4	0.6
COD(mg/L)	6590	3260	76
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1200	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	1215.1	122.9	71.3
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	463.6	30.3	85.3
Mg	26.8	4.1	3.3
Al	10	2.4	0.4
Fe	63.1	2.6	4
K	1066	63.2	299.8
Ca	858.8	41.6	37.4
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>			
Ti	320.1	66.5	54
Cr	159.6	11.6	0.8
Mn	810.8	85.3	92.8
Co	58.1	4.1	25
Ni	589.2	21.8	8.6
Cu	2620.8	170.8	1548.9
Zn	9113.4	540.3	515.6
As	68.4	15.6	<DL
Sr	725.7	103.2	101.9
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	473.5	46.8	31.9

**Πίνακας Π5 Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς και βιοεξανθρακώματος  
λυματολάσσης**

ΕΔΑΦΟΣ	ΛΠΙ 0.07g/kg		
	ΒΙΟ ΛΥΜ 50g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
<b>Χρόνος εκχύλισης (h)</b>	3.3	3	3
<b>pH</b>	8.4	8.2	8.1
<b>EC(mS)</b>	0.6	0.46	0.6
<b>COD(mg/L)</b>	80	71	34
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	19	0	0
<b>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> (mg/L)</b>	108.8	169.8	282.3
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	422.7	21.8	33.1
Mg	161.2	78.2	114.1
Al	<DL	<DL	<DL
Fe	0.7	0.02	0.01
K	297.9	33.7	64.5
Ca	68.3	2.6	5.5
<b>Ιχνοστοιχεία (µg/L)</b>			
Ti	871.6	495.5	1303.2
Cr	<DL	2.05	<DL
Mn	23.9	11.8	26.3
Co	16.5	1.4	1.9
Ni	0.3	<DL	<DL
Cu	<DL	<DL	11.2
Zn	222.8	0.5	<DL
As	<DL	0.2	7.9
Sr	190.8	9.8	8.8
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	<DL	<DL	<DL

**Πίνακας Π6** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας 100 g/kg, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος λυματολάσσης

ΕΔΑΦΟΣ	KOM 100g/kg BIO ΛΥΜ 50g/kg ΛΠΠ 0.07g/kg		
	Α εκχύλισμα	Β εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος εκχύλισης (h)	7.45	3.5	3
pH	8.2	8.4	8.5
EC(mS)	2.5	0.43	0.61
COD(mg/L)	563	455	140
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	110	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	288.4	96.5	153.2
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	294.6	48.9	58.8
Mg	37.6	17.5	130
Al	35.5	<DL	<DL
Fe	14.6	0.2	0.37
K	234	72.8	128.9
Ca	34.9	6.6	10.5
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>			
Ti	557.4	210.5	903.9
Cr	24.2	6.2	<DL
Mn	51.9	14.6	15.5
Co	21.2	2.8	19.8
Ni	35.3	<DL	<DL
Cu	<DL	9.1	1119.5
Zn	272.9	31.2	123.6
As	<DL	7.7	6.9
Sr	126.5	17.5	2.5
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	6.1	0.08	<DL

**Πίνακας Π7** Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους Αγιάς, κομπόστας 300 g/kg, λιπάσματος και βιοεξανθρακώματος λυματολάσσης

ΕΛΑΦΟΣ	KOM 300g/kg BIO ΣΤΕΜ 50g/kg ΔΠΠ 0.07g/kg		
	A εκχύλισμα	B εκχύλισμα	Γ εκχύλισμα
Χρόνος εκχύλισης (h)	5.2	5.15	3
pH	8.2	8.4	8.8
EC(mS)	5.2	0.5	0.7
COD(mg/L)	1130	1125	123
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	570	0	0
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	460.6	180.8	149.8
<b>Κύρια Στοιχεία (mg/L)</b>			
Na	741.6	60.3	81.7
Mg	75.8	11.6	44.7
Al	53.2	<DL	1.9
Fe	22.1	0.9	2.9
K	559	69.9	183.3
Ca	111.8	23.1	20.5
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</b>			
Ti	883.6	211	495.8
Cr	49.22	9.09	<DL
Mn	111.88	68.91	85.8
Co	29.1	3.8	22.4
Ni	94	15.2	<DL
Cu	<DL	167.4	1470.6
Zn	564.9	229.9	214.5
As	<DL	15.4	12.8
Sr	380.3	54.2	37
Hg	<DL	<DL	<DL
Pb	29.8	8.6	<DL

