



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ: ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕ ΘΕΜΑ « Παραγωγή βελτιωμένων βιοεξανθρακωμάτων για
περιβαλλοντικές χρήσεις »

Μαχαίρας Ι. Ευάγγελος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ(ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Δρ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

ΧΑΝΙΑ, ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 2019

Περιεχόμενα

.....	0
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
2.1. Υπολειμματική Βιομάζα.....	5
2.1.1. Είδη, Αφθονία και Διαθεσιμότητα	7
2.1.2. Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	10
2.1.3. Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	14
2.2. Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων από Αγροτική Βιομάζα.....	15
2.2.1. Πυρόλυση και Ιδιότητες Προϊόντων.....	15
2.2.2. Φυσική Ενεργοποίηση και Ιδιότητες Προϊόντων	17
2.3. Περιβαλλοντικές Εφαρμογές Βιοεξανθρακωμάτων	18
2.3.1. Βελτίωση Εδαφών.....	18
2.3.2. Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων	19
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
3.1. Προέλευση Δειγμάτων, Προεπεξεργασία και Χαρακτηρισμός	21
3.1.1. Συλλογή, Θραύση και Άλεση	21
3.1.2. Προσεγγιστική και Στοιχειακή ανάλυση	21
3.1.3. Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας	24
3.2. Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων	25
3.2.1. Περιγραφή Εξοπλισμού	25
3.2.2. Πειραματική Διαδικασία Πυρόλυσης και Φυσικής Ενεργοποίησης	28
3.2.3. Μεθοδολογία Πειραμάτων και Μετρήσεις Απόδοσης Προϊόντων	30
3.3. Ποιοτικές Αναλύσεις Βιοεξανθρακωμάτων	31
3.3.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση	31
3.3.2. Χημική Ανάλυση Βιοεξανθρακωμάτων	31
3.3.3. Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους	31
3.3.4. Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier(FTIR).....	32
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	34
4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Βιομάζας	34
4.1.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση	34
4.1.2. Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας.....	36
4.2. Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης/Φυσικής Ενεργοποίησης συναρτήσει των Συνθηκών Λειτουργίας	39

4.3. Σύγκριση Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Πυρολυμένων και Ενεργοποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων	44
4.3.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση	44
4.3.2. Χημική Ανάλυση Εξανθρακωμάτων	49
4.3.3. Ειδική Επιφάνεια και Πορώδες.....	50
4.3.4. Χαρακτηριστικές Οργανικές Ομάδες.....	55
4. Συμπεράσματα.....	67
Έργα που αναφέρονται.....	76

Εικόνα 1 Υπολειμματική βιομάζα από αγροτικά απορρίμματα στην Ελλάδα (15).....	8
Εικόνα 2 Ετήσια παραγωγή αγροτο-βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα (3).....	9
Εικόνα 3 Α Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series Thermo Fisher Scientific (58).....	23
Εικόνα 4 Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (58).....	23
Εικόνα 5 Περιθλασίμετρο D-8 Advance, Bruker (59).....	24
Εικόνα 6 Αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα.	27
Εικόνα 7 Φούρνος Nabertherm.	27
Εικόνα 8 α) Συσκευή παροχής ατμού, β) σωληνάκια σύνδεσης, γ) σύριγγα που περιέχει απιονισμένο νερό σε υγρή μορφή.	28
Εικόνα 9 Ρυθμιστής θερμοκρασίας φούρνου.	28
Εικόνα 10 Διάγραμμα ροής πυρολυτικής διαδικασίας (60)	29
Εικόνα 11 Συσκευή Nona 2200 της εταιρίας Quantachrome (61)	32

Πίνακας 1 Ποσοστιαία σύσταση οικιακών απορριμμάτων(7).....	9
Πίνακας 2 Ποσοστά υγρασίας από διάφορες πηγές βιομάζας (1)	10
Πίνακας 3 Περιεκτικότητα σε τέφρα από διάφορες πηγές βιομάζας (2).....	11
Πίνακας 4 Τεχνικές προδιαγραφές παραγόμενων pellets από βιομάζα (10).....	12
Πίνακας 5 Μέθοδοι πυρόλυσης (1)	15
Πίνακας 6 Συγκεντρωτικός πίνακας συνθηκών πυρόλυσης για θερμοκρασίες 700-800°C	17
Πίνακας 7 Συγκεντρωτικός πίνακας συνθηκών αεριοποίησης για θερμοκρασίες 700 και 800 °C.....	18
Πίνακας 8 Συγκεντρωτικός πίνακας συνθηκών αεριοποίησης για θερμοκρασίες 700-800°C	34
Πίνακας 9 Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνο δύναμη δειγμάτων (%επί ξηρού)	35
Πίνακας 10 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών των δειγμάτων (550°C)	36
Πίνακας 11 Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (%επί ξηρού)	40
Πίνακας 12 Απόδοση προϊόντων φυσικής ενεργοποίησης με ατμό/διοξείδιο του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας (%επί ξηρού)	42

Πίνακας 13 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένων εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας (%επί ξηρού)	45
Πίνακας 14 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση ενεργοποιημένων εξανθρακωμάτων με ατμό/διοξείδιο του άνθρακα (%επί ξηρού) σε θερμοκρασία 800°C	47
Πίνακας 15 Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε θερμοκρασία 800°C.	49
Πίνακας 16 Ειδική επιφάνεια και πορώδες πυρολυμένων/ενεργοποιημένων εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας	50
Πίνακας 17 Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR εξανθρακωμάτων ενεργοποιημένων με ατμό σε θερμοκρασία 800°C	55
Πίνακας 18 Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR εξανθρακωμάτων ενεργοποιημένων με διοξείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασία 800°C.....	56
Διάγραμμα 1 Συγκέντρωση κυρίων στοιχείων στις τέφρες για όλα τα δείγματα.....	37
Διάγραμμα 2 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων για όλα τα δείγματα	38
Διάγραμμα 3 Απόδοση σε εξανθράκωμα % συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση.....	41
Διάγραμμα 4 Απόδοση σε εξανθράκωμα % για φυσική ενεργοποίηση με H ₂ O και CO ₂ στους 800°C.	43
Διάγραμμα 5 C% επί ξηρού άνευ τέφρας για τα εξανθρακώματα στους 700 και 800°C αντίστοιχα.	46
Διάγραμμα 6 C% επί ξηρού άνευ τέφρας για τα εξανθρακώματα από φυσική ενεργοποίηση με H ₂ O και CO ₂ αντίστοιχα, στους 800°C.	48
Διάγραμμα 7 Ειδική επιφάνεια (m ² /g) εξανθρακωμάτων μετά από πυρόλυση παρουσία N ₂ στους 700 και 800 °C, αντίστοιχα.....	53
Διάγραμμα 8 Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων μετά από φυσική ενεργοποίηση με αέριο N ₂ , H ₂ O και CO ₂ αντίστοιχα, στους 800°C	54
Διάγραμμα 9 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα πυρήνων ροδάκινου	57
Διάγραμμα 10 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών αμυγδάλου	58
Διάγραμμα 11 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών καρυδιού	58
Διάγραμμα 12 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κομπόστας.....	59
Διάγραμμα 13 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κληματίδων	60
Διάγραμμα 14 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα πυρήνων ροδάκινου	61
Διάγραμμα 15 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών αμυγδάλου	62
Διάγραμμα 16 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών καρυδιού	63
Διάγραμμα 17 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κομπόστας.....	64
Διάγραμμα 18 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κληματίδων	65
Διάγραμμα 19 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας πυρήνων ροδάκινου.....	71
Διάγραμμα 20 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κελυφών αμυγδάλου	72
Διάγραμμα 21 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κελυφών καρυδιού	73
Διάγραμμα 22 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κομπόστας	74
Διάγραμμα 23 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κληματίδων	75

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εποχή μας η εκμετάλλευση και ανακύκλωση των βιομαζικών υλικών κατέχει σημαντική θέση στην παγκόσμια οικονομική αξιοποίηση των αποβλήτων. Τα απόβλητα υλικά, αποτελούν πόρο παραγωγής-ενέργειας και ωφέλιμης πρώτης ύλης.

Εκτός της παραγωγής ενέργειας από τα βιομαζικά απόβλητα, στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται και το κατά πόσο τα αγροτικά απόβλητα μπορούν να συντελέσουν θετικά στην παρασκευή φίλτρων ενεργού άνθρακα. Μέσω της πυρολυτικής πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε τα βιομαζικά υλικά υπέστησαν θέρμανση στους 700 °C ή 800 °C, απουσία οξυγόνου.

Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης καλείται βιοεξανθράκωμα ή αλλιώς «biochar» και είναι πλουσιότερο σε άνθρακα εν συγκρίσει με την αρχική πρώτη ύλη. Αυτή η ιδιότητα καθιστά το βιοεξανθράκωμα, ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία, προτεινόμενη πρώτη ύλη παρασκευής φίλτρων δέσμευσης ρυπογόνων στοιχείων και βαρέων μετάλλων που δύναται να υπάρχουν εντός διαφόρων αποβλήτων ρευστής κατάστασης.

Στην παρούσα πειραματική μεθοδολογία το βιοεξανθράκωμα υπόκειται στη διαδικασία της λεγόμενης φυσικής ενεργοποίησης, στους 700°C ή 800°C. Κατά τη διαδικασία αυτή το «biochar» θερμαίνεται παρουσία, εγχυόμενου με σταθερό ρυθμό, υδρατμού ή αερίου διοξειδίου του άνθρακα. Έτσι αυξάνεται το πορώδες και η ειδική τους επιφάνεια.

Η όλη πειραματική διαδικασία συνεπώς περιλαμβάνει συλλογή της πρώτης ύλης αγροτικών αποβλήτων, ακολουθεί η πυρόλυση και η φυσική ενεργοποίηση αυτών σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης όπως αναφέρεται εκτενώς στο **κεφάλαιο 3**.

Προκειμένου να γίνει αξιολόγηση των τελικών προϊόντων της πειραματικής διαδικασίας τα δείγματα υπόκεινται σε προσεγγιστική, στοιχειακή και ορυκτολογική ανάλυση, μελέτη ειδικής επιφάνειας-πορώδους, μελέτη χημικών δεσμών που εμφανίζονται στη δομή του τελικού προϊόντος (FTIR) κλπ. Τέλος στο **κεφάλαιο 4** ακολουθεί η αναφορά των αποτελεσμάτων και η αξιολόγηση των τελικών προϊόντων.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υπολειμματική Βιομάζα

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά περιλαμβάνεται σε αυτήν οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, με τον όρο βιομάζα εννοούμε τα φυτικά και δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, κλαδοδέματα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια), τα ζωικά απόβλητα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα), τα φυτά που καλλιεργούνται στις ενεργειακές φυτείες για να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας, καθώς επίσης και τα αστικά απορρίμματα και τα υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, της αγροτικής βιομηχανίας και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών απορριμμάτων. Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.α.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλαδιά, φλοιοί κ.α.). Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο (1). Μία από τις βασικότερες μεθόδους αξιοποίησης της βιομάζας είναι η τηλεθέρμανση (2). Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως στις σκανδιναβικές χώρες, όπου η ανάγκη για θερμική ενέργεια είναι μεγάλη. Πιο συγκεκριμένα, για τη Σουηδία και τη Φινλανδία η καύση των βιομαζικών υλικών για παραγωγή θερμού νερού είναι πολύ διαδεδομένη τακτική. Στην Ελλάδα, έχει εφαρμοσθεί κάτι αντίστοιχο στη Μεγαλόπολη, μέσω καύσης λιγνίτη, για την κάλυψη των ίδιων αναγκών.

Σε γενικές γραμμές, το βασικότερο πλεονέκτημα της βιομάζας έναντι των ορυκτών καυσίμων είναι ότι η πρώτη αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και έχει μηδενικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις από άποψης εκπομπών CO₂ που απελευθερώνονται κατά την καύση της, καθώς το CO₂ δεσμεύεται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.

Η απαιτούμενη κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας είναι υποοκταπλάσια της συνολικής ηλιακής ενέργειας η οποία δεσμεύεται από το σύνολο της οργανικής ύλης, παγκοσμίως (3). Η δεσμευόμενη βιοενέργεια, τόσο από τη χλωρίδα όσο και από την πανίδα, τείνει να ανακυκλωθεί μέσω φυσικο-χημικών διεργασιών. Η χημική εξίσωση που περιγράφει τη διεργασία αυτή είναι η ακόλουθη:



Επιπλέον η βιομάζα, βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον, αποτελεί εγχώρια πηγή ενέργειας και μειώνει την εξάρτηση από εισαγόμενα καύσιμα, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, συμβάλλοντας στην βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, καθώς και στην κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη της εκάστοτε περιοχής δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας.

Το βασικό μειονέκτημα είναι οι δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά τη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση της. Σημειώνεται όμως ότι, τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογική ανάπτυξη σε συνδυασμό με την έρευνα έχει συνεισφέρει θετικά στην ανάδειξη της βιομάζας ως μια από τις πιο ελκυστικές μορφές ενέργειας (4).

2.1.1. Είδη, Αφθονία και Διαθεσιμότητα

Η Υπολειμματική Βιομάζα παράγεται τόσο από τη φυσική όσο και από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η Υπολειμματική βιομάζα περιλαμβάνει τις ακόλουθες ροές απορριπτόμενων υλικών:

- Αγροτικά Υπολείμματα, δηλαδή απορρίμματα από αγροτικές δραστηριότητες.
- Δασικά Υπολείμματα, δηλαδή απορριπτόμενη ύλη εξ' αιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας ή της ίδιας της φύσης σε δασικές περιοχές.
- Αστικά Απορρίμματα, δηλαδή απορρίμματα από ανθρώπινη δραστηριότητα.
- Βιομηχανικά Απόβλητα, δηλαδή απορρίμματα βιομηχανιών.

Υπολειμματική βιομάζα από αγροτικά απορρίμματα.

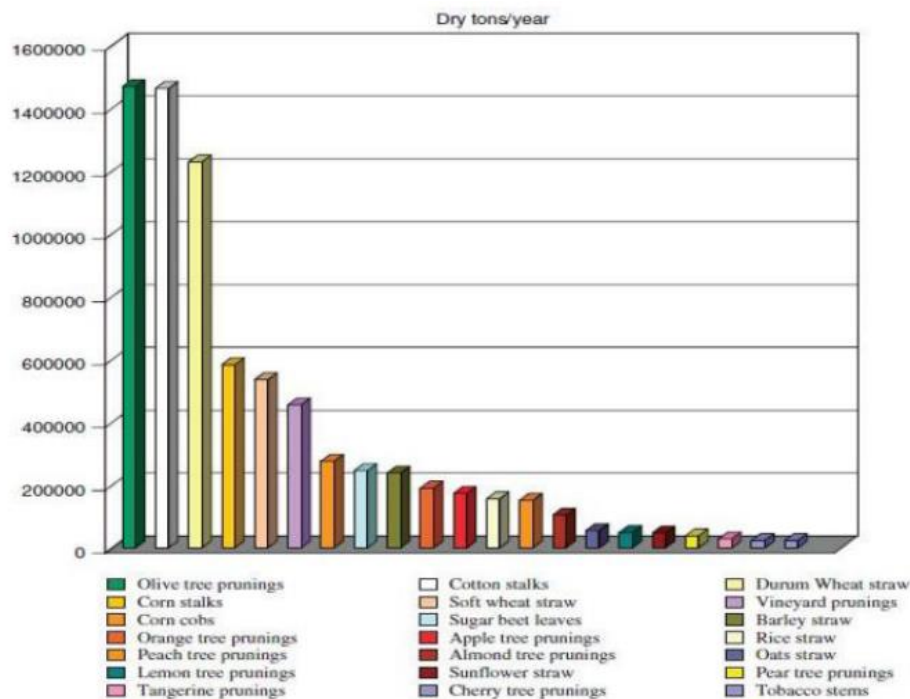
Η κατηγορία αυτή αποτελείται από όλα τα μη βρώσιμα τμήματα φυτών τα οποία παράγονται και παραμένουν στις καλλιεργήσιμες περιοχές. Αυτού του είδους τα απορριπτόμενα υλικά διαχωρίζονται μεταξύ των εναπομεινάντων υπολειμμάτων στην καλλιεργήσιμη περιοχή, α) μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς και β) μετά το κλάδεμα των φυτών (3).

Στην **Εικόνα 1** που ακολουθεί παρίσταται το γράφημα παραγωγής ξηρής βιομάζας ανά έτος στην Ελλάδα. Εύκολα παρατηρείται ότι από τα απορριπτόμενα κλαδέματα της ελιάς, παράγεται το μεγαλύτερο μέρος της εγχώριας αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας (5) (6).

Στην κατηγορία των αγροτικών απορριμμάτων εντάσσονται και τα ζωικά απόβλητα όπως κοπριά χοιροτροφιών, βουστασίων μονάδων εκτροφής πουλερικών και νεκρά τμήματα ζωικών οργανισμών των μονάδων αυτών. Από όλες τις κτηνοτροφικές δραστηριότητες το σημαντικότερο ως προς τη χημική του σύσταση απόβλητο είναι η κοπριά. Ο πιο οικονομικός τρόπος διαχείρισής της είναι η χρήση της για παραγωγή βιοενέργειας (7) (8) (9). Μέσω κατάλληλων διεργασιών, τα ζωικά οργανικά απόβλητα υπόκεινται στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και μετατρέπονται σε βιοαέριο. Μετά το πέρας της διαδικασίας αυτής, το παραγόμενο βιοαέριο εισέρχεται σε σύστημα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας (3). Από την παροχή και διάθεση της ηλεκτρικής και θερμικής παραγόμενης ενέργειας στην αγορά, προκύπτουν πολύ υψηλά έσοδα. Το ίδιο ισχύει και για την εμπορική χρήση του χωνεμένου υπολείμματος κοπριάς, το οποίο έχει μεγάλη ζήτηση γιατί χαρακτηρίζεται και ως βιολογικό λίπασμα. Συνεπώς η βιομάζα από τις κτηνοτροφικές μονάδες αποτελεί σημαντική πηγή εσόδων για τον εκάστοτε παραγωγό, ενώ παράλληλα η παραγόμενη ενέργεια από αυτήν έχει οικολογικό χαρακτήρα, το οποίο μειώνει σημαντικά το κόστος περιβαλλοντικής αποκατάστασης (10).

Σε γενικές γραμμές, τα αγροτικά απόβλητα, πλην των ζωικών, είναι τα υπολείμματα των γεωργικών δραστηριοτήτων δηλαδή κλαδέματα, καρποί δέντρων, άχυρο, κοτσάνια και ο,τιδήποτε παραμένει ανεκμετάλλευτο στις αγροτικές εκτάσεις (11) (12). Όλα αυτά τα συστατικά μπορούν να

χρησιμοποιηθούν, μέσω της καύσης τους, προς παραγωγή ενέργειας με φιλικό χαρακτήρα προς το περιβάλλον (13) (14).



Εικόνα 1 Υπολειμματική βιομάζα από αγροτικά απορρίμματα στην Ελλάδα (15)

➤ Υπολειμματική βιομάζα από δασικά απορρίμματα.

Η κατηγορία αυτή αποτελείται από καυσόξυλα, απορρίμματα υλοτομίας (κλαδιά, φλοιοί δένδρων), φύλλα, πευκοβελόνες, κουκουνάρια κλπ (5).

➤ Υπολειμματική βιομάζα από αστικά απορρίμματα.

Η κατηγορία αυτή αποτελείται από δύο ροές αστικών απορριμμάτων. 1) Τα δημοτικά στερεά απόβλητα (όπως αστικά απορρίμματα και σκουπίδια) και 2) τα βιοστερεά, δηλαδή στερεά απορρίμματα που καθιζάνουν ή αιωρούνται εντός λυμάτων ή ιλύος. Από την πρώτη υποκατηγορία ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα χάρτινα, τα πλαστικά, τα ξύλινα απορρίμματα και τα υπολείμματα τροφών, γιατί είναι πλούσια σε οργανικές ενώσεις. Από τη δεύτερη υποκατηγορία ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα βιοστερεά που περιέχονται σε υδάτινα βιομηχανικά και οικιακά απορρίμματα, καθώς και στην απορροή των υδάτων από βροχοπτώσεις (3). Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα αστικών αποβλήτων προσδιορίζεται στο 13%, ενώ του παραγόμενου βιοαερίου στο 4%. Σε εθνικό επίπεδο, αξίζει να σημειωθεί ότι η ολική ποσότητα ετήσιας παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο προσδιορίζεται στα 200.000 MWh (3).

Ακολουθεί ο **Πίνακας 1** στον οποίο αναφέρεται το ποσοστό σύνθεσης των αστικών οικιακών αποβλήτων.

Πίνακας 1 Ποσοστιαία σύσταση οικιακών απορριμμάτων(7)

Απόβλητα	Ποσοστό %
Ζυμώσιμα	50
Χάρτινα	20
Υφασμάτινα, ξύλινα, δερμάτινα	6
Γυάλινα	4
Πλαστικά	8
Μεταλλικά	6
Αδρανή κ.α.	6

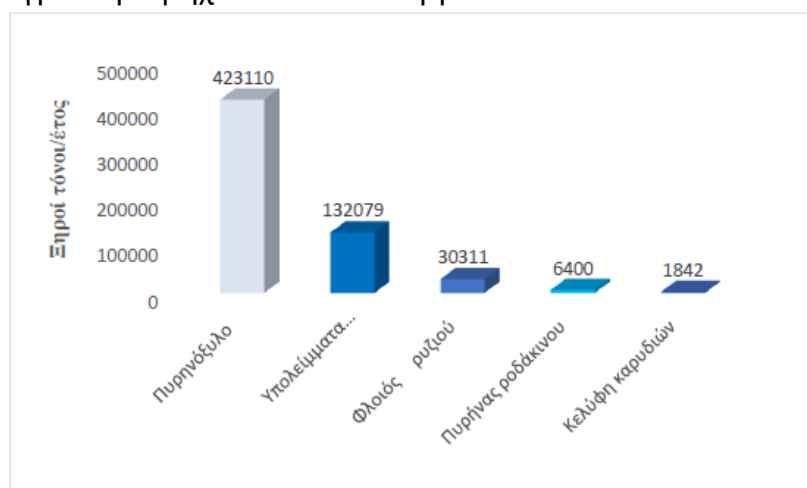
➤ **Υπολειμματική βιομάζα από βιομηχανικά απόβλητα.**

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος, τα απόβλητα από βιομηχανικές δραστηριότητες, τα οποία έχουν σαν τελικό αποδέκτη τις περισσότερες φορές τη θάλασσα, επιφανειακά νερά και απαρτίζονται από ρυπογόνες στερεές, υγρές και αέριες χημικές ενώσεις. Η ετήσια παραγωγή βιομηχανικών – αγροτικών υπολειμμάτων προσδιορίζεται στα 3,5 δισεκατομμύρια τόνους παγκοσμίως (16). Τα κύρια εξ' αυτών προέρχονται από αγροτικές βιομηχανίες παραγωγής ελαιολάδου, οινοποιείων, αλευροβιομηχανίες κλπ.

Όσον αφορά τα υπολείμματα ξύλου, ένα μεγάλο μέρος παράγεται από βιομηχανίες ξυλείας (μονάδες παραγωγής χαρτιού, επιτλοβιομηχανίες κλπ), ενώ ένα μικρότερο μέρος παράγεται από οικοδομικές εργασίες και κατεδαφίσεις κτιρίων (5).

Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων ξύλου στην Ελλάδα προσδιορίζεται περίπου σε 290.000 τόνους ξηρής ύλης (3).

Στην **Εικόνα 2** παρίσταται το γράφημα εκτιμώμενης ετήσιας παραγωγής αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων σε εθνικό επίπεδο.



Εικόνα 2 Ετήσια παραγωγή αγροτο-βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα (3)

2.1.2. Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

Η βιομάζα αποτελεί εναλλακτική καύσιμη ύλη, εξ' αιτίας της πλούσιας περιεκτικότητας της σε άνθρακα. Εκτιμάται ότι η βιομάζα συμβάλλει κατά 10 – 15 % της παγκοσμίου πρωτογενούς ενέργειας. Εκτιμάται επίσης ότι 220 δισεκατομμύρια τόνοι ξηρού βιομαζικού υλικού παράγονται ανά έτος (17). Η θερμογόνος δύναμή τους αντιστοιχεί σε 4,500 EJ (3).

Η ποιότητα της βιομάζας, καθώς και του βιοκαυσίμου, καθορίζονται από την προέλευση του βιομαζικού υλικού και την προεπεξεργασία που έχει υποστεί.

Οι ιδιότητες που θεωρούνται περισσότερο καθοριστικές είναι:

- Η περιεκτικότητα της σε υγρασία.
- Η περιεκτικότητα της σε τέφρα.
- Η περιεκτικότητα της σε πτητικά στερεά.
- Η περιεκτικότητα της σε αλκαλικά μέταλλα.
- Η θερμογόνος δύναμή της.
- Η πυκνότητα της.

Οι βασικότερες εξ' αυτών είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία και η περιεκτικότητα σε τέφρα.

Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε **υγρασία** ορίζεται ως η ποσότητα φυσικώς προσροφημένου νερού που βρίσκεται στη βιομάζα και μετράται ως ποσοστό επί του μάζας του υλικού. Η περιεκτικότητα σε υγρασία έχει πολύ βασική επίδραση στην ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας.

Ενδεικτικά αναφέρονται στον Πίνακα 2 , περιεκτικότητες σε υγρασία από διάφορες πηγές βιομάζας. Έως τα ποσοστά 10-15% το ποσοστό υγρασίας είναι διαχειρίσιμο.

Πίνακας 2 Ποσοστά υγρασίας από διάφορες πηγές βιομάζας (1)

Πηγή βιομάζας	Περιεκτικότητα σε υγρασία(%)
Θρύμματα ξύλου	10-60
Pellets ξύλου	8-12
Άχυρο	20-30
Πριονίδι	15-60
Υπολείμματα βαμβακιού	10-20
Βαγάσση	40-60
Κοπριά αγελάδας	88-94
Κοπριά χοίρου	90-97
Κοπριά πουλερικού	75-80
Τυρόγαλα	93-97
Ενσίρωμα καλαμποκιού	65-75
Γλυκό σόργο	20-70

Η ποσότητα και η σύσταση της **τέφρας** στη βιομάζα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μεταξύ των οποίων είναι η προέλευση της βιομάζας, οι συνθήκες καλλιέργειας και συλλογής της, το είδος της λίπανσης της καλλιέργειας, η αποθήκευσή της και οι συνθήκες μεταφοράς της.

Σημαντικός είναι και ο ρόλος της προεπεξεργασίας της βιομάζας πριν την εισαγωγή της στη διεργασία μετατροπής της σε καύσιμα ή ενέργεια. Η περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να είναι χαρακτηριστική είτε της ίδιας της βιομάζας, είτε να μεταβάλλεται κατά την συλλογή, μεταφορά αποθήκευση και επεξεργασία της. Η τιμή της περιεκτικότητας σε τέφρα μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά από την μια πηγή βιομάζας στην άλλη. Σε κάθε περίπτωση, υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα έχει αρνητική επίπτωση στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας (3).

Στον Πίνακα 3 φαίνονται ενδεικτικές τιμές περιεκτικότητας σε τέφρα από διάφορες πηγές βιομάζας

Πίνακας 3 Περιεκτικότητα σε τέφρα από διάφορες πηγές βιομάζας (2)

Πηγή βιομάζας	Περιεκτικότητα σε τέφρα(%)
Υπολείμματα βαμβακιού	7
Άχυρο σιταριού	4
Ξύλο	1
Άχυρο κριθαριού	6
Υπολείμματα ρυζιού	13
Υπολείμματα σακχαροκάλαμου	11

Μεταξύ βιομαζικών υλικών παρουσιάζονται διαφορές, οι οποίες δημιουργούνται από το κλίμα της περιοχής και τη διαχείριση των καλλιεργειών (όπως τη λίπανση και το χρόνο συγκομιδής). Ενδεικτικά, αναφέρονται οι τεχνικές προδιαγραφές των παραγόμενων pellets βιομάζας που έχουν θεσπιστεί σύμφωνα με τα εθνικά πρότυπα της Αυστρίας, Γερμανίας και τέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης (18).

Πίνακας 4 Τεχνικές προδιαγραφές παραγόμενων pellets από βιομάζα (10)

Χώρα		Αυστρία	Γερμανία		Ευρωπαϊκή Ένωση
Πρότυπο		ÖNORM M1735	DIN 51731	DIN Plus	EN 14961-2
Διάμετρος	(mm)	4-10	4-10	4-10	6-8
Μήκος	(mm)	≤5*Δ	≤50	≤5*Δ	3,15-40
Πυκνότητα	(kg/m ³)	-	-	-	≥600
Θρύμματα	(% κ.β)	≤1	-	-	≤1
Περιεκτικότητα σε υγρασία	(% κ.β)	≤10	≤12	≤10	≤10
Περιεκτικότητα σε τέφρα	(% κ.β)	≤0,5	≤1,5	≤0,5	≤0,7
Θερμογόνος Δύναμη	(MJ/kg)	≥18	17,5-19,5	≥18	16,5-19
Θείο	(% κ.β)	≤0,04	≤0,08	≤0,04	≤0,03
Άζωτο	(% κ.β)	≤0,3	≤0,3	≤0,3	≤0,3
Χλώριο	(% κ.β)	≤0,02	≤0,03	≤0,02	≤0,02
Αρσενικό	(mg/kg)	-	≤0,8	-	≤1
Κάδμιο	(mg/kg)	-	≤0,5	-	≤0,5
Χρώμιο	(mg/kg)	-	≤8	-	≤10
Χαλκός	(mg/kg)	-	≤5	-	≤10
Υδράργυρος	(mg/kg)	-	≤0,05	-	≤0,1
Μόλυβδος	(mg/kg)	-	≤10	-	≤10
Ψευδάργυρος	(mg/kg)	-	≤100	-	≤100
Νικέλιο	(mg/kg)	-	-	-	≤10
Πρόσθετα	(%)	≤2	-	≤2	≤2

Οι φυσικές ιδιότητες της βιομάζας πιο αναλυτικά χαρακτηρίζονται από:

- **την υγρασία**, η οποία έχει άμεση επίδραση στην αντοχή κατά την αποθήκευση, τις απώλειες ξηρού υλικού, την κατώτερη θερμογόνο δύναμη και κατ' επέκταση το σχεδιασμό της μονάδας αξιοποίησης του βιομαζικού υλικού.

- **τα πτητικά συστατικά της**, τα οποία έχουν άμεση επίδραση στη συμπεριφορά της θερμικής αποσύνθεσής της.
- **τη συμπεριφορά τήξης τέφρας**, η οποία σχετίζεται άμεσα με το σύστημα ελέγχου διεργασίας καύσης και την τεχνολογία καύσης.
- **την περιεκτικότητα σε μύκητες**, η οποία σχετίζεται με τους κανόνες υγιεινής.
- **την πυκνότητα της**, η οποία σχετίζεται με τον τρόπο μεταφοράς και αποθήκευσης της.
- **την πυκνότητα των σωματιδίων που την απαρτίζουν**, η οποία σχετίζεται άμεσα με την θερμική αγωγιμότητα και κατ' επέκταση τις διεργασίες θερμικής αποσύνθεσης της.
- **τις φυσικές διαστάσεις, σχήμα και μέγεθος των κόκκων**, που έχουν άμεση επίδραση με την ταχύτητα αντίδρασης και την ασφάλεια λειτουργίας κατά την καύση του υλικού. Έμμεσα επιδρούν στις διεργασίες σχηματισμού σκόνης και ξήρανσης του υλικού.
- **την αντοχή σε τριβή**, η οποία συμβάλλει έμμεσα στην αλλαγή ποιότητας του υλικού και στο στάδιο διαχωρισμού του σε λεπτόκοκκα ή χονδρόκοκκα υλικά.

Οι χημικές ιδιότητες της βιομάζας πιο αναλυτικά χαρακτηρίζονται από:

- **την περιεκτικότητά της σε άνθρακα (C)**, η οποία επιδρά στην θερμογόνο δύναμη του υλικού.
- **την περιεκτικότητά της σε υδρογόνο (H)**, η οποία επιδρά επίσης στη θερμογόνο δύναμη του υλικού.
- **την περιεκτικότητά της σε οξυγόνο (O)**, η οποία επιδρά στη θερμογόνο δύναμη του υλικού.
- **την περιεκτικότητά της σε χλώριο (Cl)**, η οποία είναι καθοριστική για τις εκπομπές HCl.
- **την περιεκτικότητά της σε άζωτο (N)**, οποία είναι καθοριστικοί για τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου NO_x, NO₂.
- **την περιεκτικότητά της σε θείο (S)**, η οποία είναι καθοριστική για τις εκπομπές οξειδίων του θείου SO_x.
- **την περιεκτικότητά της σε φθόριο (F)**, η οποία είναι καθοριστική για τις εκπομπές υδροφθορίου HF.
- **την περιεκτικότητά της σε κάλιο (K)**, η οποία συμβάλλει στη μείωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
- **την περιεκτικότητά της σε νάτριο (Na)**, η οποία συμβάλλει στη μείωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
- **την περιεκτικότητά της σε μαγνήσιο (Mg)**, η οποία συμβάλλει στην αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
- **την περιεκτικότητά της σε ασβέστιο (Ca)**, η οποία συμβάλλει στην αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.

- **την περιεκτικότητά της σε φώσφορο (P)**, η οποία είναι καθοριστική για το ποσοστό χρησιμότητάς της.
- **την περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα**, η οποία έχει άμεση επίδραση στην ποιότητα των εκπομπών αερίων ρύπων (3) (13) (19).

2.1.3. Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Η αξιοποίηση της παραγόμενης τέφρας από συστήματα καύσης παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον. Χαρακτηρίζεται ως προς την ποιότητά της σύμφωνα με την περιεκτικότητά της σε ανόργανα στοιχεία. Η τέφρα εφόσον υποστεί μια επεξεργασία, που εξαρτάται από το μέγεθος της μονάδας καύσης και την ποιότητα του βιομαζικού υλικού που υπόκειται σε καύση, είναι κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί ποικιλοτρόπως. Η τέφρα από βιομαζικά υλικά δύναται να χρησιμοποιηθεί ως βιο-κόμποστ για αγροτικές δραστηριότητες (20). Η παραγόμενη τέφρα από βιομάζα συμπεριφέρεται όπως και τα βιομηχανικά λιπάσματα. Η απαιτούμενη ποσότητά της για χρήση καθορίζεται από το είδος του εδάφους, και το είδος της επιθυμητής καλλιέργειας.

Για παράδειγμα, η τέφρα από ξυλώδη βιομάζα, όπως τα δασικά υπολείμματα, κρατά σε σταθερά επίπεδα την περιεκτικότητα φωσφόρου στο έδαφος και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου το pH του εδάφους είναι απαραίτητο να αυξηθεί (21) (22) (23).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η δημιουργία κόκκων τέφρας από την ανάμιξή της με το νερό συντελεί στη μείωση επιπέδων σκόνης και την ελάττωση της εκχύλισης των θρεπτικών συστατικών από αυτή (22) (21).

Ακόμα η τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό στη βιομηχανία τσιμέντου και στην οδοποιία (24).

Τέλος, εδώ και αρκετά χρόνια γίνονται έρευνες για το κατά πόσο τα υπολειμματικά βιομαζικά υλικά, όπως η λυματολάσπη, δύναται να χρησιμοποιηθούν στη δημιουργία γεωυλικών. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την οικονομική αξιοποίηση των αποβλήτων για παρασκευή εναλλακτικών οικοδομικών υλικών από αυτά με εφάμιλλες ιδιότητες (24) (25) (26).

Τα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή το πετρέλαιο και τα παράγωγά του, εξαντλούνται με την πάροδο του χρόνου και η εξόρυξη, καθώς και η επεξεργασία τους, συνεπάγεται με τεράστιες ποσότητες εκπομπών ρύπων κυρίως CO₂.

Η βιομάζα, έν' αντιθέσει, αποτελεί εναλλακτική πρώτη ύλη για την οικονομική αξιοποίηση των απορριμμάτων, ενώ παράλληλα είναι περιβαλλοντικά

φιλικότερη ως προς τις επιπτώσεις από τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον.

2.2. Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων από Αγροτική Βιομάζα

2.2.1. Πυρόλυση και Ιδιότητες Προϊόντων

Για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από αγροτική βιομάζα απαιτείται η τεχνική της πυρόλυσης. Η πυρόλυση είναι στην ουσία μια διαδικασία θέρμανσης της υπολειμματικής βιομάζας, απουσία οξυγόνου, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 400 έως 800 °C (27). Τα παραγόμενα προϊόντα είναι στερεά, υγρά και αέρια. Τα στερεά προϊόντα της πυρόλυσης ονομάζονται εξανθρακώματα (1). Η απόδοση των παραγόμενων προϊόντων εξαρτάται από την ποιότητα του βιομαζικού υλικού και τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση (28).

Τα βασικά χαρακτηριστικά των συνθηκών πυρόλυσης είναι τα εξής (29):

- Θερμοκρασία πυρόλυσης.
- Πίεση στην οποία πραγματοποιείται η πυρόλυση.
- Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται σταδιακά η θέρμανση.
- Ο συνολικός χρόνος θέρμανσης.
- Ο χρόνος παραμονής του υλικού στην εκάστοτε θερμοκρασία πυρόλυσης.

Τα είδη της πυρόλυσης διαχωρίζονται με κριτήριο τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής των παραγόμενων αερίων προϊόντων εντός του αντιδραστήρα. Η αργή/συμβατική πυρόλυση αναφέρεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου ο ρυθμός θέρμανσης είναι χαμηλός και ο χρόνος παραμονής είναι μεγάλος, ενώ η γρήγορη πυρόλυση πραγματοποιείται με ταχείς ρυθμούς σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400-600°C με σχετικά πολύ μικρό χρόνο παραμονής.

Ενδεικτικά προς αξιολόγηση της πυρολυτικής διαδικασίας παρατίθεται και ο κατωτέρω **Πίνακας 5**.

Πίνακας 5 Μέθοδοι πυρόλυσης (1)

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Στερεό προϊόν	Υγρό προϊόν	Αέριο προϊόν
Αργή πυρόλυση	<400°C	Μεγάλος(>20 sec)	35%	30%	35%
Ενδιάμεση πυρόλυση	500°C	Μέτριος(10-20sec)	20%	50%	30%

Γρήγορη πυρόλυση	>500°C	Ελάχιστος(1-2sec)	12%	75%	13%
---------------------	--------	-------------------	-----	-----	-----

Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης διακρίνονται σε σταθερής κλίνης ή ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες ή ανακυκλοφορία. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντιδραστήρες στους οποίους πραγματοποιείται πυρόλυση σε κενό κ.α. (30).

Από πειραματικές μελέτες προέκυψε ότι το είδος της πρώτης ύλης, ο ρυθμός θέρμανσης και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η πυρολυτική διαδικασία επηρεάζουν την ειδική επιφάνεια και το πορώδες του τελικού προϊόντος.

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με Koltowski et al. [26] και Pallares et al. [90] οι βέλτιστες τιμές ειδικής επιφάνειας και πορώδους προέκυψαν σε τιμή θερμοκρασίας πυρόλυσης 800°C με βαθμό θέρμανσης 10 °C/min. Αντίθετα οι Zhang et al. [21], Mandal et al. [89] και Sepideh et al. [24] υποστηρίζουν ότι οι βέλτιστες τιμές ειδικής επιφάνειας και πορώδους προκύπτουν από πυρόλυση στους 700 °C για μικρότερο ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής από των πρώτων. Παρίσταται συγκεντρωτικός πίνακας των ανωτέρω αναφορών (**Πίνακας 6**). Όσον αφορά το βιοέλαιο και το βιοαέριο, στους 800°C έναντι των 700 °C, τα ποσοστά αυτών είναι αυξημένα με ελάχιστη διαφορά.

Πίνακας 6 Συγκεντρωτικός πίνακας συνθηκών πυρόλυσης για θερμοκρασίες 700-800°C

Όνομα ερευνητών	Πρώτη ύλη	Θερμο- κρασί- α(°C)	Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Βέλτιστη ειδική επιφάνει- α(m ² /gr)	Εύρος τιμών ποσοστό βιοελαίου%	Εύρος τιμών ποσοστό βιοαερίου%
Koltowski et al.[26]	άχυρο σίτου/κ αρύδα/ι- τιά	800	10	246	20-42	18-45
Pallares et al.[90]	κριθάρι	800	10	519-778	25-45	22-43
Zhang et al.[21]	απόβλη- τα τσαγιού	700	3	342	18-35	20-40
Mandal et al.[89]	απόβλη- τα τσαγιού	700	3	128	23-40	17-38
Sepideh et al.[24]	πριονίδι ξύλου	700	3	560-810	15-40	15-40

2.2.2. Φυσική Ενεργοποίηση και Ιδιότητες Προϊόντων

Το στάδιο της φυσικής ενεργοποίησης επέρχεται της διαδικασίας πυρόλυσης. Κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης διακόπτεται η παροχή αζώτου στον αντιδραστήρα. Κατόπιν αυτού ξεκινά η παροχή είτε νερού, υπό μορφή ατμού, είτε διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) αντίστοιχα (31).

Η θερμοκρασία, η κοκκομετρία και διαβάθμιση του υλικού, ο χρόνος παραμονής, και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας όπως αναλύθηκαν και στην προηγούμενη ενότητα, έτσι και εδώ επηρεάζουν σημαντικά τη διαδικασία της ενεργοποίησης (32).

Η θερμοκρασία ενεργοποίησης παραμένει σταθερή.

Το προς ενεργοποίηση υλικό μετά το πέρας της διαδικασίας δύναται να έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και να εμφανίζει μεγαλύτερο πορώδες. Αυτό καθιστά το υλικό κατάλληλο για προσρόφηση βαρέων μετάλλων, τοξικών ουσιών, και άλλων περιβαλλοντικών ρύπων (33) (34).

Στον **Πίνακα 7** αναφέρονται αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας από βιβλιογραφικές αναφορές.

Πίνακας 7 Συγκεντρωτικός πίνακας συνθηκών αεριοποίησης για θερμοκρασίες 700 και 800 °C

Όνομα ερευνητών	Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία(°C)	Ρυθμός θέρμανσης(°C/min)	Ειδική επιφάνεια(m ² /gr)
Rambamabu et al. [27]	κραμβέλαιο	800	10	246-320
Chakraborty et al.[88]	ξύλο μηλιάς	800	10	308
Koltowski et al. [26]	άχυρο σίτου/καρύδα/ιτιά	800	10	512-840,6
Pallares et al. [90]	κριθάρι	800	10	662-789
Zhang et al. [21]	απόβλητα τσαγιού	700	3	342,22-576,09
Mandal et al.[89]	απόβλητα τσαγιού	700	3	421,3-576,1
Sepideh et al. [24]	πριονίδι ξύλου	700	3	820-840

Σύμφωνα με Rambamabu et al.[27], Koltowski et al.[26], Chakraborty et al.[88] επετεύχθησαν μέσω αεριοποίησης με ατμό στους 800°C, τιμές ειδικής επιφάνειας 246-320 m²/gr , 512-840,6 m²/gr, 308 m²/gr αντίστοιχα.

Αντίθετα μέσω αεριοποίησης με ατμό στους 700 °C, σύμφωνα με Zhang et al. [21], Mandal et al. [89], Pallares et al., [90] και Sepideh et al. [24] επετεύχθησαν τιμές ειδικής επιφάνειας 342,22 m²/gr , 421- 576 m²/gr, 662-789 m²/gr και 820-840 m²/gr αντίστοιχα.

Μέσω της αεριοποίησης με CO₂ στους 800 °C σύμφωνα με Pallares et al. [90], επετεύχθησαν τιμές ειδικής επιφάνειας 789 m²/gr. Σύμφωνα με Sepideh et al. [24], μέσω αεριοποίησης με CO₂ στους 700 °C, επετεύχθησαν τιμές ειδικής επιφάνειας 820 m²/gr.

Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί προκύπτει ότι μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας και πορώδους έχουν αποδοθεί με τη χρήση H₂O(g) ή διοξειδίου του άνθρακα εν συγκρίσει με τη χημική ενεργοποίηση (35) (36) .

Αυτό συμβαίνει γιατί ο περιεχόμενος άνθρακας στο διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά κατά την αεριοποίηση με το βιοεξανθράκωμα, συνεπώς μειώνεται η αποδοτικότητα της διεργασίας (37) (38).

2.3. Περιβαλλοντικές Εφαρμογές Βιοεξανθρακωμάτων

2.3.1. Βελτίωση Εδαφών

Υπάρχουν σχετικές επιστημονικές μελέτες στις οποίες αναφέρεται βελτιωμένη βιοδιαθεσιμότητα και πρόσληψη θρεπτικών συστατικών μετά από εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε διαφορετικά είδη εδαφών (39) (40).

Η πηγή προέλευσης βιομάζας για την παραγωγή του 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 (41).

Ακόμα, εξ' αιτίας του βιοεξανθρακώματος, το pH του εδάφους αυξάνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών που λόγω της ιδιότητας του βιοεξανθρακώματος απομακρύνονται σταδιακά από αυτό. Αυτό με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της παραγωγικότητας του εδάφους (42) (43).

Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη σε επιστημονικές μελέτες, έδειξαν ότι έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg και Pb) (33) (34), με αποτέλεσμα να προτείνεται η χρήση τους για εφαρμογές στο έδαφος, αντικαθιστώντας τα λιπάσματα του εμπορίου, σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. Ακόμη, η έκπλυση των Pb, Zn, Ni, Cd, As, Cu και Cr από τα βιοεξανθρακώματα ήταν χαμηλότερη απ' ό,τι του δείγματος λυματολάσπης, παρόλο που η διεργασία της πυρόλυσης εμπλούτισε σε βαρέα μέταλλα τα βιοεξανθρακώματα. Έτσι, το βιοεξανθράκωμα αποτέλεσε ασφαλέστερη επιλογή απ' ό,τι η λυματολάσπη ως τροποποιητικό εδαφών (44) (45).

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων για την περίπτωση της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά εδαφών σε καλλιέργειες, παρόλο που βοηθά στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου του περιβάλλοντος και προστατεύει την ανθρώπινη υγεία, χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, διότι υπάρχει η δυνατότητα δέσμευσης των φυτοφαρμάκων από τα βιοεξανθρακώματα σε τέτοιο βαθμό που να τα καθιστά αναποτελεσματικά, με άμεση συνέπεια την ολοένα αυξανόμενη απαίτηση για χρήση χημικών στις καλλιέργειες (46).

Κατά τη χρήση του βιοεξανθρακώματος, ως βελτιωτικό εδάφους επηρεάζονται πολλές από τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Οι κυριότερες εξ' αυτών είναι το πορώδες, η μικροβιακή ζωή και το pH (35).

Η συγκράτηση κατιόντων για τα φυτά είναι ανάλογη της ποσότητας οργανικής ύλης που το έδαφος δύναται να συγκρατήσει. Ο περιεχόμενος άνθρακας στο βιοεξανθράκωμα, λόγω της ιδιότητάς του να κάνει ενώσεις, συμβάλλει στη δημιουργία νέων δεσμών κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ισχυροποιείται η δομή του βιοεξανθρακώματος (46). Έτσι επιτυγχάνεται η ακινητοποίηση των εισερχόμενων ρύπων, η αργή αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών και η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (3) (16).

Το βιοεξανθράκωμα απορροφά κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, και επιπλέον μπορεί να προσροφά και φωσφορικά ιόντα, ασχέτως το αρνητικό φορτίο τους (34). Επομένως οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος βελτιώνουν την απόδοση της σοδιάς μειώνοντας παράλληλα τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

2.3.2. Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων

Εκτεταμένες είναι και οι μελέτες περί βιομηχανικής παραγωγής απορροφητικών μέσων από πρώτη ύλη βιοεξανθρακωμάτων, που να

εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με εκείνες του ενεργού άνθρακα, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα και τα επίπεδα που κυμαίνεται η ειδική επιφάνειά τους.

Η χρήση υλικών τα οποία περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα, όπως η βιομάζα, αποτελεί μια διαδεδομένη τεχνική με τελικό σκοπό την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών που παρουσιάζονται στο έδαφος και στο νερό (3) (33) (47).

Για παράδειγμα, η χρήση του ενεργού άνθρακα ως μέσο προσρόφησης των ρυπαντών από το έδαφος ή το νερό οφείλεται στο γεγονός της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του πορώδους που έχει αποκτήσει μέσω της πυρόλυσης και της φυσικής ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα την προσρόφηση μεγάλης ποσότητας ρυπαντών (48). Βάσει αυτών, το τελικό προϊόν αποκτά την ικανότητα προσρόφησης αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων (35).

Πολλά βιοεξανθρακώματα που παράγονται, όπως και ο ενεργός άνθρακας, μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης της βιομάζας, φέρουν ειδικές επιφάνειες συγκρίσιμες με αυτή του ενεργού άνθρακα, που κυμαίνεται στο εύρος 900 έως 1100 m²/g (2).

Υπάρχουν ποικίλες μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία που συνηγορούν στη χρήση του βιοεξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό για να απομακρύνει τους οργανικούς ρυπαντές στα υδάτινα περιβάλλοντα, με το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας να επικεντρώνεται σε οργανικούς ρύπους όπως, τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) (49), τα αντιβιοτικά (50) (51), τα απόνερα από βαφεία (52) και τα φυτοφάρμακα (53) (54) (55).

Με την αύξηση του pH, λόγω της χρήσης του βιοεξανθρακώματος, επηρεάζεται σημαντικά η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Για τιμές pH μεγαλύτερες του 7 η βιο-διαθεσιμότητα και η διαλυτοποίηση των μετάλλων από τα φυτά είναι πάρα πολύ μικρή. Σημειώνεται επίσης, ότι οι υψηλές τιμές pH ευνοούν τη μείωση της τοξικότητας, αποτρέποντας την εκχύλιση των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων.

Γενικά, το βιοεξανθράκωμα κατά την παρουσία του στο έδαφος παρουσιάζει την ικανότητα να δεσμεύει ιόντα μετάλλων, μειώνοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητά τους. Το βιοεξανθράκωμα συνήθως έχει αλκαλικό pH και η εφαρμογή του στα εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH τους, μειώνοντας την κινητικότητα των περιεχόμενων μετάλλων σε αυτά (56).

Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι σε περίπτωση που το βιοεξανθράκωμα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως Cu, Ni, Pb και Cd. Επίσης, μπορεί να δημιουργηθούν σύμπλοκα ιόντα μετάλλων όπως, Cd, Zn, και Pb στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την βιοδιαθεσιμότητά τους (57).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Προέλευση Δειγμάτων, Προεπεξεργασία και Χαρακτηρισμός

Τα υλικά που επεξεργάστηκαν κατά το πειραματικό στάδιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν αγροτικά απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα ήταν τα ακόλουθα:

- Πυρήνες ροδάκινου από την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Γιαννιτών.
- Φλοιός αμυγδάλου από ιδιώτη αγροτικό παραγωγό στο Αγρίνιο.
- Φλοιός καρυδιού από ιδιώτη αγροτικό παραγωγό του νομού Ξάνθης.
- Κληματίδες από οινοποιείο στην περιοχή Καλαμίτσι του Αποκόρωνα Χανίων.
- Βιοκόμποστ από απόβλητα χοιροτροφικής μονάδας της εταιρίας Creta Farm του νομού Ρεθύμνου.

3.1.1. Συλλογή, Θραύση και Άλεση

Για το δείγμα το οποίο προέρχεται από κληματίδα, απαιτήθηκε μια προεργασία για την περαιτέρω διαχείριση του. Αρχικά έλαβε χώρα η θραύση του σε κλαδοτεμαχιστή της εταιρίας DAYE στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, έτσι ώστε να μπορεί να ακολουθήσει η τροφοδοσία στον διαχωριστή Jones της εταιρίας FRITSCH για την λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος.

Ακολούθως, τα ξυλώδους τύπου δείγματα (φλοιός καρυδιού, φλοιός αμυγδάλου και πυρήνες ροδάκινου) αλέστηκαν στο μαχαιρόμυλο «Pulverisette 15» της εταιρίας FRITSCH, ενώ στα ζωικά απόβλητα, βιο κόμποστ, της εταιρίας Creta Farm πραγματοποιήθηκε μόνο κοσκίνηση.

Όλα τα δείγματα κοσκινίστηκαν σε συσκευή δονούμενων κοσκίνων «Analysette 3 Pro» της εταιρείας FRITSCH, προκειμένου να ανακτηθεί κλάσμα με κοκκομετρία -1+0,5 mm.

3.1.2. Προσεγγιστική και Στοιχειακή ανάλυση

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμεύει στον υπολογισμό της υγρασίας των πτητικών συστατικών, του μόνιμου άνθρακα και της τέφρας

➤ Προσδιορισμός υγρασίας μέσω του προτύπου EN 14774

Το πρότυπο CENT/TC 335 αφορά τα βιομαζικά υλικά. Σύμφωνα με αυτό, 2 g του κάθε δείγματος ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg. Το δείγμα κατόπιν υπόκειται σε θέρμανση στους 110°C για δύο ώρες. Στην πορεία παραμένει για μισή ώρα σε περιβάλλον έλλειψης υγρασίας μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Αμέσως μετά το δείγμα ζυγίζεται για δεύτερη φορά. Το ποσοστό υγρασίας w% προσδιορίζεται σύμφωνα με τη σχέση :

$$w\% = [(w_{\text{αρχ}} - w_{110}) / w_{\text{αρχ}}] * 100\%$$

Όπου :

$w_{\text{αρχ}}$ = αρχικό βάρος δείγματος σε (g)

W_{110} = το βάρος του δείγματος στους 110°C από το οποίο έχει απομακρυνθεί όλο η περιεχόμενη υγρασία (g)

➤ **Προσδιορισμός τέφρας μέσω του προτύπου EN 14775**

Το πρότυπο EN 14775 αφορά τα βιομαζικά υλικά. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο, ξηρό δείγμα βιομάζας υπόκειται σε καύση σε θερμοκρασία 550°C. Η παραγόμενη τέφρα τοποθετείται σε περιβάλλον έλλειψης υγρασίας εντός ξηραντήρα, μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Αμέσως μετά το δείγμα ζυγίζεται για δεύτερη φορά.

Το ποσοστό τέφρα επί ξηρού t% προσδιορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$t\% = [t_{\text{τελ}}/t_{\text{ξηρό}}] * 100\%$$

➤ **Προσδιορισμός πτητικών**

Τα πτητικά συστατικά είναι τα αέρια προϊόντα που προκύπτουν κατά την θερμική διάσπαση των δειγμάτων. Για τον προσδιορισμό τους, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρίας Perkin Elmer. Η ποσότητα από κάθε δείγμα, που τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού ήταν περίπου 25 mg. Η θερμοκρασία αυξανόταν σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου παρέμεινε για 15 λεπτά μέχρι που το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Κατόπιν αυτού, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά.

Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε ως ακολούθως:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% \xi.\beta.)} = 100 - \text{Τέφρα (\% \xi.\beta.)} - \text{Πτητικά (\% \xi.\beta.)}$$

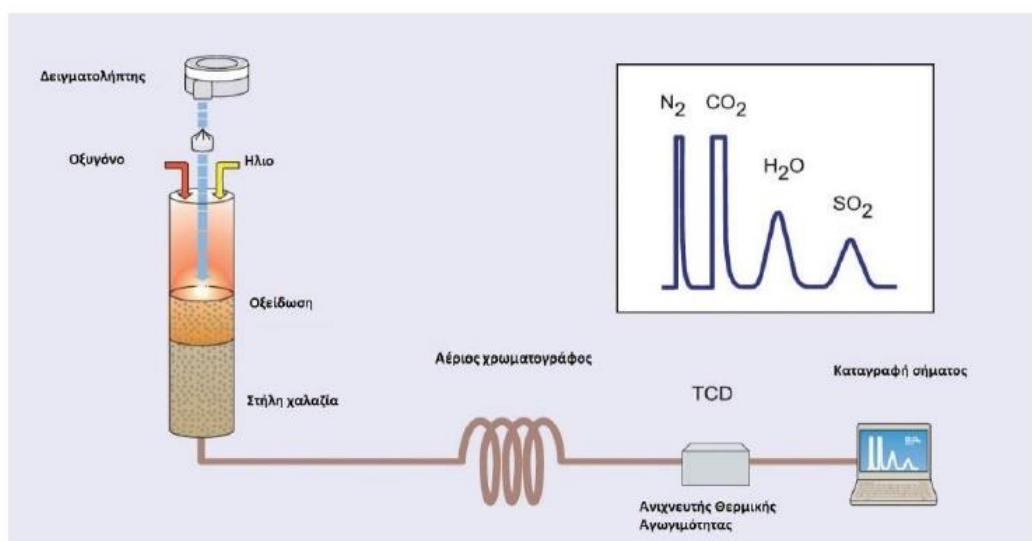
➤ **Στοιχειακή ανάλυση**

Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση απαιτείται προσδιορισμός της επί τοις εκατό σύστασης σε άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο και θείο των δειγμάτων, αλλά και των εξανθρακωμάτων τους πραγματοποιήθηκε μέσω του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3**, σύμφωνα με τη διάταξη της **Εικόνας 4**, στο χώρο του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Εικόνα 3 Α Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series Thermo Fisher Scientific (58)

Ο αναλυτής Flash 2000 αποτελείται από τον αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και τον αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τη στήλη χαλαζία (5). Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C ηλίου (He), ενώ παράλληλα είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο.



Εικόνα 4 Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή (58)

Εντός του στοιχειακού αναλυτή υπάρχει ο φούρνος καύσης, ο οποίος κατά την ανάλυση βρίσκεται σε θερμοκρασία 900°C. Εντός του φούρνου καύσης υπάρχει η στήλη από χαλαζία. Η στήλη αυτή διαθέτει δύο καταλύτες, οι οποίοι επιταχύνουν την οξείδωση και την αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα του φούρνου αποτελείται από CuO ενώ το αναγωγικό από Cu.

Κατά τη φάση της οξείδωσης, στο οξειδωτικό τμήμα η θερμοκρασία αγγίζει οριακά κάποιες φορές τους 1800°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία παράγονται αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου NOx και του θείου SO₃. Δια μέσω του αναγωγικού τμήματος (Cu) που προαναφέρθηκε, τα οξείδια του αζώτου ανάγονται σε άζωτο, ενώ το αέριο SO₃ ανάγεται σε SO₂.

Για τον ακριβή υπολογισμό του οξυγόνου εντός των δειγμάτων που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη μαθηματική σχέση :

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

3.1.3. Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας

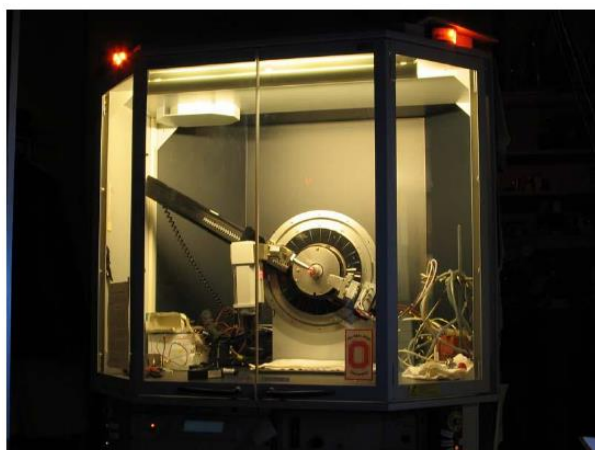
Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας

Κατά την ορυκτολογική ανάλυση τέφρας, οι ακτίνες X κατευθύνονται υπό μορφή πάχους μερικών χιλιοστών. Οι ακτίνες υπόκεινται σε περίθλαση, δηλαδή σε πληθώρα ανακλάσεων μεταξύ των ατόμων του δείγματος. Κατά την περιστροφή, του προς μελέτη κρυσταλλικού πλέγματος, ως προς τη δέσμη των ακτινών X παρατηρείται η ανάκλαση αυτών από την επιφάνεια του πρώτου. Το φαινόμενο αυτό καλείται συμφασική ανάκλαση. Για τις ακτίνες X που συμβαίνει αυτό, ισχύει η μαθηματική σχέση του Bragg η οποία είναι η εξής:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta).$$

Όπου n: ακέραιος αριθμός, λ: μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτινών X, θ: η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, d: οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του προς μελέτη κρυσταλλικού πλέγματος.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτινών X και μελέτης αυτών. Η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στην **Εικόνα 5**, ήταν περιθλασίμετρο D-8 Advance της εταιρίας Bruker.



Εικόνα 5 Περιθλασίμετρο D-8 Advance, Bruker (59)

Η όλη διαδικασία βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτινών X κατά την πρόσπτωσή τους πάνω στους κρυστάλλους. Η τέφρα των δειγμάτων λειοτριβήθηκε σε αχάτη και απέκτησε τη μορφή πούδρας. Το τελικό προϊόν

τοποθετήθηκε σε επικαμπύλια κοιλότητα εμβαδού λίγων τετραγωνικών εκατοστών. Το επάνω στρώμα του τελικού προϊόντος είχε επίπεδη επιφάνεια. Μία δέσμη ακτινών Χ προσέπεσε στο δείγμα. Από την πρόσπτωση οι ακτίνες Χ υπέστησαν περίθλαση. Το δείγμα περιστράφηκε ως προς τη δέσμη των ακτινών, από όπου προέκυψε συμφασική ανάκλαση των ακτινών από την επιφάνεια του πρώτου, μόνο σε ορισμένες γωνίες ($\phi=2\theta$). Για κάθε μία από αυτές τις γωνίες ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (5).

Χημική ανάλυση τέφρας

Η χημική ανάλυση της τέφρας των εξεταζόμενων δειγμάτων και των εξανθρακωμάτων τους σε κύρια οξείδια, μέταλλα και ιχνοστοιχεία, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Agilent Technologies (ICP – MS τύπου 7500 cx). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υγρά δείγματα, εφόσον είχε προηγηθεί η διαλυτοποίηση των αντίστοιχων τεφρών και εξανθρακωμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a. Τα αποτελέσματα ανήχθησαν σε mg ανά κιλό αρχικού δείγματος (η $\mu\text{g/kg}$ για τα ιχνοστοιχεία), ενώ στις τέφρες υπολογίστηκαν και εκφράστηκαν υπό την τυπική μορφή των οξειδίων.

Τα ανόργανα συστατικά και ιχνοστοιχεία που υπολογίστηκαν με την προαναφερθείσα μέθοδο ήταν τα ακόλουθα: Fe, Ca, Al, Mg, Na, K, και Cr, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb. Ο φώσφορος (P) προσδιορίστηκε έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων και την εφαρμογή χρωματομετρικής μεθόδου με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους DR/4000 U, της εταιρείας Hach. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

3.2. Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων

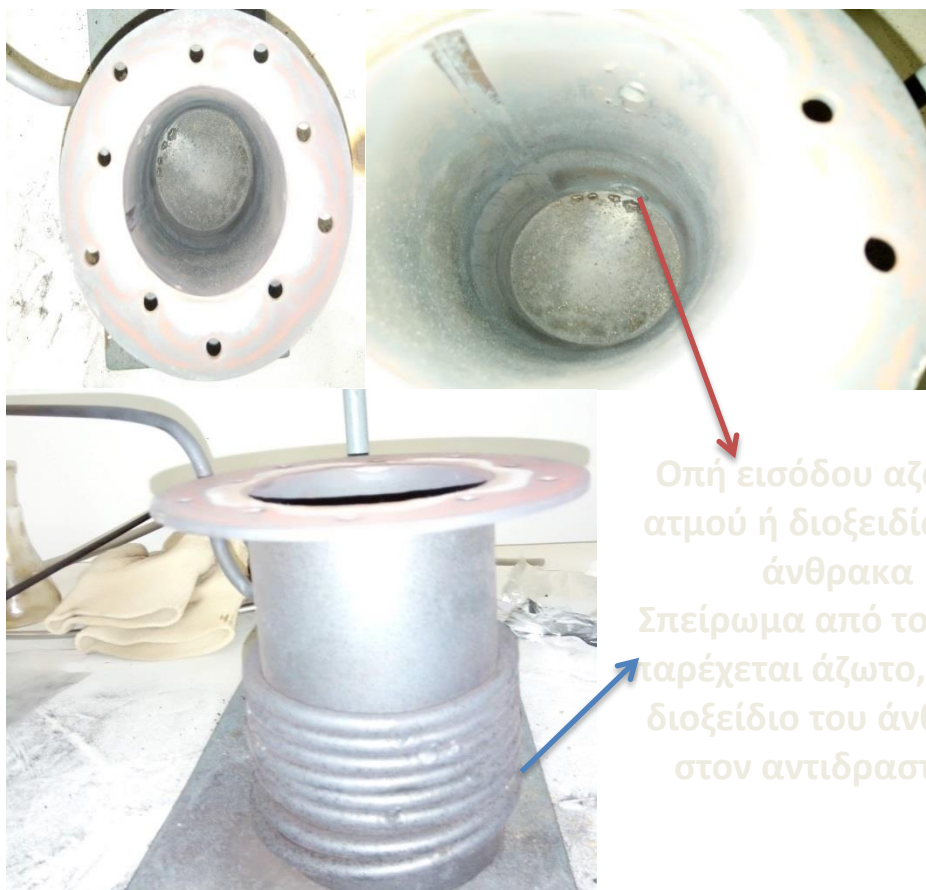
3.2.1. Περιγραφή Εξοπλισμού

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για τη πυρόλυση του βιομαζικού υλικού, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα:

- κυλινδρικός αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος λειτουργούσε ως περιέκτης της πρώτης ύλης ή του εξανθρακώματος. Η διάταξη αυτή περιλάμβανε μεταξύ άλλων έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 7cm και ύψους 13cm κατασκευασμένο από

ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος σφραγιζόταν με καπάκι και κεραμική φλάντζα, προκειμένου να αποφεύγεται η όποια διαρροή αερίων. Φαίνεται στην **Εικόνα 6**.

- φιάλη αζώτου.
- σωλήνας, μέσω του οποίου συνδεόταν είτε η φιάλη αζώτου είτε η παροχή ατμού ή CO₂ με τον αντιδραστήρα, μία βαλβίδα δύο δρόμων για την επιλογή μίας εκ των δύο ροών.
- φούρνος Nabertherm, υψηλών θερμοκρασιών. Φαίνεται στην **Εικόνα 7**.
- ρυθμιστής θερμοκρασίας φούρνου. Φαίνεται στην **Εικόνα 9**.
- εμβολοφόρος αντλία (piston pump) για την παροχή νερού που εισέρχεται σε μορφή ατμού εντός του αντιδραστήρα. Φαίνεται στην **Εικόνα 8**.



Εικόνα 6 Αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα.



Εικόνα 7 Φούρνος Nabertherm.



Εικόνα 8 α) Συσκευή παροχής ατμού, β) σωληνάκια σύνδεσης, γ) σύριγγα που περιέχει απιονισμένο νερό σε υγρή μορφή.



Εικόνα 9 Ρυθμιστής θερμοκρασίας φούρνου.

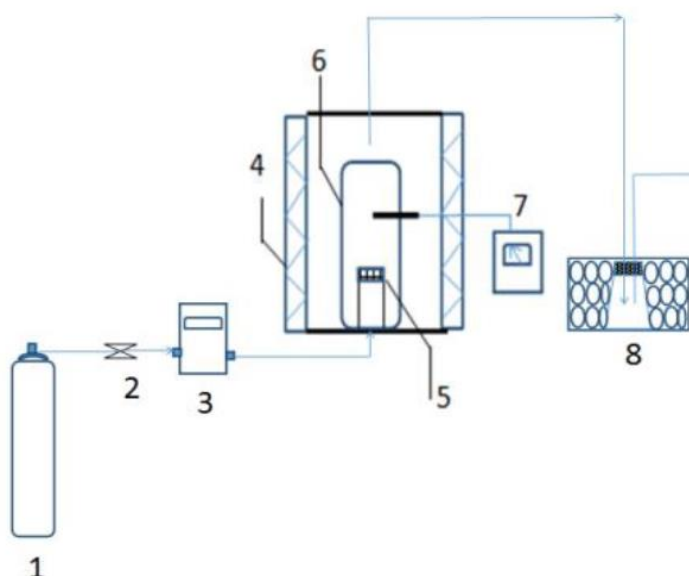
3.2.2. Πειραματική Διαδικασία Πυρόλυσης και Φυσικής Ενεργοποίησης

Περίπου 15 g από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικά διαμορφωμένη σίτα εντός του χαλύβδινου αντιδραστήρα, προκειμένου να πυρολυθεί. Έπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε εσωτερικά του φούρνου «nabertherm». Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας, έως την τελική θερμοκρασία. Παράλληλα με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, παρεχόταν σταθερή ροή αζώτου ίση με 200ml/min. Η

πυρόλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 600°C, 700 °C, 800 °C, για τις οποίες ο μέσος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10 °C/min.

Ο χρόνος παραμονής για όλα τα δείγματα, στην τελική θερμοκρασία της πυρόλυσης, ήταν 30 λεπτά.

Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης τα αέρια τα οποία εκλύοντο συλλέγονταν σε κωνική φιάλη, η οποία περιείχε ισοπροπανόλη. Μετά το πέρας της πυρόλυσης μετρήθηκαν η εναπομένουσα μάζα του βιοεξανθρακώματος και η μάζα του βιοελαίου.



Εικόνα 10 Διάγραμμα ροής πυρολυτικής διαδικασίας (60)

Υπόμνημα

- 1)φιάλη αζώτου
- 2)στρόφιγγα ροής
- 3)ροόμετρο
- 4)φούρνος
- 5)δείγμα
- 6)αντιδραστήρας
- 7)θερμοστοιχείο
- 8)παγόλουτρο

Μετά την ολοκλήρωση της πυρολυτικής διαδικασίας, το βιοεξανθράκωμα υπέστη φυσική ενεργοποίηση, μέσω ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα. Κατά τη διαδικασία αυτή το υλικό παρευρισκόταν εντός του αντιδραστήρα στην επιθυμητή θερμοκρασία ενεργοποίησης. Σε ό,τι αφορά την ενεργοποίηση με ατμό, η παροχή αζώτου διακόπηκε και ξεκίνησε με χρήση της εμβολοφόρου αντλίας η σταθερή παροχή απιονισμένου νερού $H_2O_{(g)}$, το οποίο κατά την είσοδο εντός του φούρνου ατμοποιούνταν και εισερχόταν μέσω του διαμορφωμένου σωληνοειδούς πηνίου εντός του αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Ο χρόνος παραμονής προσδιορίστηκε στη μία ώρα. Η ογκομετρική παροχή στην αεριοποίηση ήταν σταθερή και ίση με 2500 ml/min. Αυτό επετεύχθη μέσω της συσκευής που απεικονίζεται στην **Εικόνα 8**.

Σε όλα τα πειράματα, οι εργασίες που εκτελούνταν ήταν οι ακόλουθες:

- καθαρισμός όλων των σωλήνων καθώς και του αντιδραστήρα με αέρα υπό πίεση, και ξέπλυμα με ακετόνη.
- ζύγιση με ακρίβεια για τον προσδιορισμό της αρχικής μάζας της πρώτης ύλης.
- τοποθέτηση της πρώτης ύλης εντός του αντιδραστήρα, σε ειδικά διαμορφωμένα σήτα κατακράτησης.
- τοποθέτηση κεραμικής φλάντζας και βίδωμα του καλύμματος του αντιδραστήρα.
- τοποθέτηση του αντιδραστήρα εντός του φούρνου.
- σύνδεση της χαλύβδινης οπής του αντιδραστήρα, με τη διακλαδιζόμενη απόληξη, του σωλήνα σύνδεσης με τη φιάλη αζώτου και τη συσκευή παροχής ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα
- σύνδεση κωνικής φιάλης που περιέχει ισοπροπανόλη με την οπή εξόδου των καυσαερίων από τον αντιδραστήρα.
- ρύθμιση του βαθμού ανόδου θερμοκρασίας καθώς και της συνολικής διάρκειας πυρόλυσης, στο φούρνο.
- έναρξη παροχής αζώτου.
- έναρξη πυρόλυσης.
- λήξη πυρόλυσης, και παύση αύξησης θερμοκρασίας.
- ψύξη του αντιδραστήρα.
- αποσύνδεση συνδεσμολογίας πειράματος.
- καθαρισμός όλων των σωλήνων και οπών σύνδεσης.
- προσδιορισμός μάζας βιοελαίου που εκλύθηκε σε αέρια μορφή και συμπυκνώθηκε εντός της ισοπροπανόλης.
- προσδιορισμός μάζας βιοεξανθρακώματος.
- επανατοποθέτηση του βιοεξανθρακώματος εντός του αντιδραστήρα, και επανασύνδεση της προαναφερθείσας συνδεσμολογίας.
- ρύθμιση χρονικής διάρκειας θέρμανσης του φούρνου στην επιθυμητή θερμοκρασία, παρουσία αζώτου.
- διακοπή παροχής αζώτου και έναρξη παροχής ατμού στον αντιδραστήρα για 60 λεπτά.
- διακοπή παροχής ατμού και έναρξη παροχής αζώτου.
- ψύξη του αντιδραστήρα.
- αποσύνδεση συνδεσμολογίας πειράματος και προσδιορισμός τελικής μάζας εναπομένουσας ουσίας.
- καθαρισμός όλων των σκευών και σωλήνων που έλαβαν χώρα.

3.2.3. Μεθοδολογία Πειραμάτων και Μετρήσεις Απόδοσης Προϊόντων

Τα εξανθρακώματα από την προαναφερθείσα διαδικασία, της πυρόλυσης και μετέπειτα της φυσικής ενεργοποίησης, λειοτριβήθηκαν στον αχάτη,

προκειμένου να αποκτήσουν πολύ χαμηλό μέγεθος κόκκων υπό μορφή πούδρας.

Επίσης, μετά το πέρας της πυρόλυσης, η μάζα του βιοεξανθρακώματος προσδιορίστηκε από τη ζύγιση του εναπομείναντος συστατικού εντός του αντιδραστήρα, ενώ η μάζα του βιοελαίου προσδιορίστηκε από τη ζύγιση της μάζας βαρέων συμπυκνώσιμων πτητικών που συλλέχθηκε στο διαλύτη ισοπροπανόλης. Από το ισοζύγιο μάζας, δηλαδή από την αφαίρεση του αθροίσματος των μαζών βιοελαίου και βιοεξανθρακώματος, από τη μάζα της πρώτης ύλης προσδιορίστηκε η μάζα του βιοαερίου.

Στα βιοεξανθρακώματα έγιναν οι ακόλουθες αναλύσεις: 1) η στοιχειακή ανάλυση 2) μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους τους, με τη μέθοδο B.E.T. 3) ο προσδιορισμός των χημικών δεσμών της δομής των εξανθρακωμάτων, με τη μέθοδο F.T.I.R. και 4) χημική ανάλυση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία.

Αυτοί οι παράγοντες είναι καθοριστικοί για την τελική αξιολόγηση του υλικού ως προς την προσροφητική του ικανότητα.

3.3. Ποιοτικές Αναλύσεις Βιοεξανθρακωμάτων

3.3.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αναλυτική μεθοδολογία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.1.2.

3.3.2. Χημική Ανάλυση Βιοεξανθρακωμάτων

Η χημική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αναλυτική μεθοδολογία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.1.3.

3.3.3. Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους

Η ειδική επιφάνεια ενός κόκκου αποτελεί τη σχέση της εξωτερικής του επιφάνειας προς τη μάζα του. Η σχέση αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Για το λόγο αυτό, όταν ένα υλικό απαρτίζεται από πληθώρα κόκκων ανισομεγέθων μεταξύ τους, η ειδική του επιφάνεια ορίζεται ως το κλάσμα της συνολικής του εξωτερικής επιφάνειας προς τη μάζα του. Ως μικρόποροι ορίζονται οι κόκκοι με διάμετρο μικρότερη των 20 Å. Η ειδική επιφάνεια ενός λειοτριβημένου δείγματος προσδιορίζεται μέσω της απορρόφησης που υφίσταται ένα αδρανές αέριο από την επιφάνεια των κόκκων του. Ο όγκος των απορροφημένων αερίων είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας.

Ο ισοδύναμος όγκος του απορροφημένου αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μόνο στρώματος μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού συμβολίζεται με V_m .

Ακολουθεί η εξίσωση των Brunauer, Emmett και Teller (B.E.T.): που συνδέει την πίεση και τον όγκο του απορροφημένου αερίου :

$$P/V(P-P_o)=(1/ V_m \cdot C)+\{(C-1)/(V_m \cdot C)\} \cdot \{P/ P_o\}, C= \text{σταθερά}$$

όπου V ο όγκος του απορροφημένου αερίου σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0 .

Κατά τη μέθοδο B.E.T. εφαρμόζονται τα δεδομένα προσρόφησης N_2 για διάφορες σχετικές πιέσεις, που κυμαίνονται εντός εύρους τιμών από 0.03-0.3, όπου η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος καλύπτεται από ένα μονομοριακό στρώμα N_2 .

Πριν από κάθε μέτρηση προσρόφησης, τα δείγματα απαερώνονται για μεγάλο χρονικό διάστημα 8-10 ωρών στους 150°C , υπό συνθήκες κενού και πίεσης 10^{-6} torr. Οι όγκοι των μικροπόρων υπολογίζονται μέσω της χρήσης της t -μεθόδου για δεδομένα προσρόφησης N_2 .

Από κάθε δείγμα παραγόμενου εξανθρακώματος ξηρή ποσότητα της τάξεως των 0.5 g τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φιαλίδιο.

Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε από την προσρόφηση N_2 στους 77K, χρησιμοποιώντας μία αυτόματη ογκομετρική συσκευή, τύπου Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome, η οποία φαίνεται στην **Εικόνα 11**.



Εικόνα 11 Συσκευή Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome (61)

3.3.4. Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου φωτός αποτελεί βασική ιδιότητα κάθε μορίου και είναι χρήσιμο κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για την απόδοση της εσωτερικής δομής μιας ένωσης ή ενός στοιχείου, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και για τη στερεοδιάταξή τους. Η όλη λογική βασίζεται στην ένταση απορρόφησης ακτινοβολίας υπέρυθρου φωτός από τα άτομα των μορίων που απαρτίζουν μια χημική ένωση. Όσο πιο μεγάλος ο αριθμός των ατόμων, τόσο πιο αυξημένος είναι και ο βαθμός απορρόφησης (62).

Κάτι τέτοιο συμβαίνει σε διάφορες οργανικές ενώσεις, όπου υπάρχει πληθώρα ατόμων των στοιχείων που μετέχουν στην ανθρακική αλυσίδα. Προκειμένου να απλουστευθεί η ερμηνεία των φασμάτων IR γίνεται χρήση κάποιων συγκεκριμένων φασμάτων απορρόφησης που αντιστοιχούν σε

χαρακτηριστικές ομάδες. Το υπέρυθρο φάσμα, λοιπόν, ανάλογα με το μήκος κύματος που απορροφάται από κάθε τέτοια χαρακτηριστική ομάδα υποδιαιρείται σε επιμέρους περιοχές.

Προκειμένου να διεξαχθεί η όλη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο (Fourier Transform IR Spectrometers). Στην περίπτωση αυτή η υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή και κατευθύνεται στον διαχωριστή δέσμης. Εκεί διαχωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία δέσμη είναι προσπίπτουσα στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη στο κινητό. Στη συνέχεια, εφόσον οι δύο δέσμες αντανakλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, όπου και εμφανίζεται το φαινόμενο της συμβολής (63).

Μετά τη συμβολή ένα μέρος της ακτινοβολίας κατευθύνεται στο θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο επανέρχεται στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρά το γεγονός ότι οι δύο δέσμες είχαν διαφορετικές διαδρομές.

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR παρουσιάζουν υψηλό πλεονέκτημα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας IR, κυρίως ως προς την υψηλή ευαισθησία και ταχύτητα που παρουσιάζουν. Επίσης, διαθέτουν βελτιωμένο λόγο σήματος σε σχέση με το θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου (Fellgett advantage) (64).

Η ταχεία δυνατότητα σάρωσης που εμφανίζουν επιτρέπει την καταγραφή πολλαπλών φασμάτων σε πολύ μικρό χρόνο (1 min ή και λιγότερο), και ως εκ τούτου η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά, αυξάνοντας το λόγο σήματος προς θόρυβο με επαναλαμβανόμενες σαρώσεις.

Τέλος, η ενσωμάτωση ηλεκτρονικού υπολογιστή στην FTIR φασματοσκοπία προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων αλλά και επεξεργασίας των δεδομένων με μία μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων λογισμικών προγραμμάτων επεξεργασίας, με αποτέλεσμα την καταγραφή φασμάτων αρκετά υψηλής ποιότητας.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Βιομάζας

4.1.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων, σε υγρασία, πτητικά συστατικά, μόνιμο άνθρακα και τέφρα παρουσιάζεται στον **Πίνακα 7**.

Πίνακας 8 Συγκεντρωτικός πίνακας συνθηκών αεριοποίησης για θερμοκρασίες 700-800°C

Δείγμα	Υγρασία*	Πτητικά	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
Πυρήνας ροδάκινου (ΡΟ)	11.1	76.3	23.1	0.6
Κέλυφος αμυγδάλου (ΑΜ)	9.7	73.0	26.6	0.4
Κέλυφος καρυδιού (ΚΑ)	9.7	76.8	20.4	2.8
Κομπόστα (ΚΟΜ)	16.2	51.9	16.5	31.6
Κληματίδες (ΚΛΗ)	5.8	77.9	19.8	2.3

* αεροξηρανθέν

Όπως παρατηρείται, τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία έχουν οι κληματίδες ακολουθούν κατά αύξουσα σειρά τα κελύφη αμυγδάλου και καρυδιού, οι πυρήνες ροδάκινου και τέλος η κομπόστα.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, τη χαμηλότερη επιδεικνύει η κομπόστα. Ακολουθούν κατά αύξουσα σειρά, με παραπλήσιες περιεκτικότητες πτητικών συστατικών, τα κελύφη αμυγδάλου, οι πυρήνες ροδάκινου, τα κελύφη καρυδιού και τέλος οι κληματίδες.

Τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα επέδειξε η κομπόστα, ομοίως κατά αύξουσα σειρά ακολουθούν οι κληματίδες, τα κελύφη καρυδιού, οι πυρήνες ροδάκινου και τέλος τα κελύφη αμυγδάλου.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε τέφρα, το υψηλότερο ποσοστό αυτής παρουσιάζεται στο δείγμα της κομπόστας, με εμφανή διαφορά από τα υπόλοιπα. Τα χαμηλότερα ποσοστά τέφρας παρατηρούνται στα κελύφη αμυγδάλου και πυρήνες ροδάκινου. Η υψηλή περιεκτικότητα της κομπόστας σε τέφρα καθιστά το υλικό υποδεέστερο εν συγκρίσει με τα υπόλοιπα εξ' αιτίας της δημιουργίας λειτουργικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων κατά τη θερμική μετατροπή του.

Πίνακας 9 Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη δειγμάτων (%επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	ΑΘΔ* (MJ/kg)
ΡΟ	49.3	6.0	1.2	-	42.9	0.6	19.8
ΑΜ	53.6	6.2	0.4	-	39.4	0.4	21.4
ΚΑ	47.1	6.0	1.0	-	43.1	2.8	19.1
ΚΟΜ	35.8	5.3	3.6	1.50	22.2	31.6	15.1
ΚΛΗ	46.4	6.2	0.9	0.06	44.1	2.3	18.6

*Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων που μελετήθηκαν η οποία παρουσιάζεται στον **Πίνακα 9**, παρατηρούνται τα κάτωθι.

Οι υψηλότερες τιμές θερμογόνου δύναμης παρουσιάζονται στα κελύφη αμυγδάλου και πυρήνες ροδάκινου. Αυτό οφείλεται κυρίως στα υψηλότερα ποσοστά άνθρακα.

Η κομπόστα εμφάνισε τη μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε άζωτο (3,6%). Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο για τέτοιου είδους βιομαζικά υλικά. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες εκπομπές οξειδίων του αζώτου, σε θερμικές διεργασίες κατά τις οποίες αυτού του είδους τα απόβλητα θα χρησιμοποιηθούν ως καύσιμες ύλες.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα, η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι γενικά χαμηλή. Έτσι, αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καύση, μέσω της συν-καύσης και με την χρήση συστημάτων σταδιακής παροχής αέρα, παρουσία άλλων υλικών, τα οποία έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άζωτο (65).

Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω, κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας αυτών των δειγμάτων δεν αναμένονται εκπομπές βλαβερών ενώσεων.

Οι πυρήνες ροδάκινου κελύφη αμυγδάλου και καρυδιού και οι κληματίδες εμφανίζουν αμελητέο ποσοστό περιεκτικότητας σε θείο, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ελάχιστη εκπομπή ή SO₂ κατά τη θερμική επεξεργασία. Αντίθετα η κομπόστα εμφανίζει περιεκτικότητα σε θείο ίση με 1,5 %, πράγμα που επιβεβαιώνει ότι από την καύση της ο όγκος εκπομπών SO₂ είναι σημαντικός.

4.1.2. Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας

Κατά την ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας προκύπτουν τα κάτωθι.

Η τέφρα των πυρήνων ροδάκινου εμφάνισε πολύ υψηλή ένταση σε χαλαζία. Κατ' αντιστοιχία η τέφρα των πυρήνων αμυγδάλου εμφάνισε υψηλή ένταση σε ασβεσίτη και αρκανίτη, των κελυφών καρυδιών σε ασβεσίτη και φαιρχιλνίτη, της κομπόστας σε γουιτλοκίτη, δολομίτη και ασβεσίτη, ενώ της κληματίδας σε ασβεσίτη και δολομίτη.

Οι χημικοί τύποι των ορυκτολογικών αυτών συστατικών εμφανίζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 10** που ακολουθεί. Τα ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

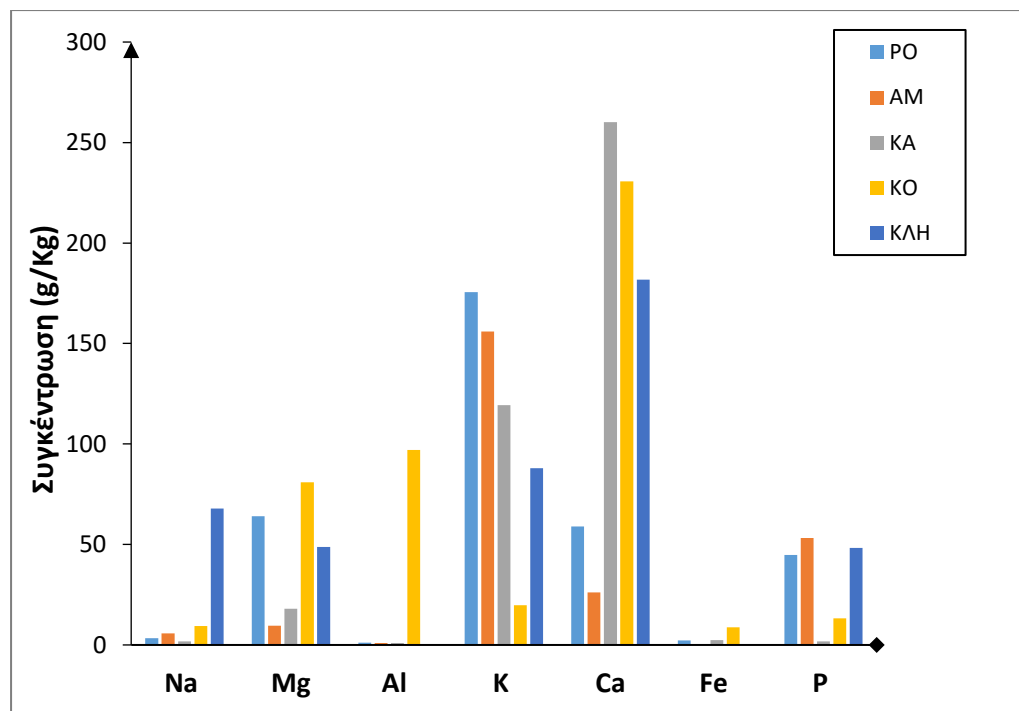
Πίνακας 10 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών των δειγμάτων (550°C)

Ορυκτολογικές φάσεις	Δείγματα				
	ΡΟ	ΑΜ	ΚΑ	ΚΟΜ	ΚΛΗ
Χαλαζίας SiO_2	+++	+	+	+	
Ασβεσίτης CaCO_3	+	++	++	++	++
Ανυδρίτης CaSO_4				+	
Αλβίτης (Na,Ca)Al(Al,Si) $_3\text{O}_8$	+	+			+
Γουιτλοκίτης $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$				+++	
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		+	++	+	+
Συλβίτης KCl		+	+		
Καλλιούχος αλίτης $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$			+		+
Μικροκλινής $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	+				
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	+				
Λεπιδοκροκίτης $\text{FeO}(\text{O}(\text{H}_{.036}\text{D}_{.964}))$			+		
Κλινοχρυσοτίλης $\text{Mg}_3[\text{Si}_{2-x}\text{O}_5](\text{OH})_{4-4x}$		+			

Νιτρικό κάλιο $K(NO_3)$		+			
Κοβντορσκίτης $Mg_2(PO_4)(OH)(H_2O)_3$		+			
Μπιτολίτης $K_2Ca(CO_3)_2$		+			
Υδροξυαπατίτης $Ca_5(PO_4)_3(OH)$		+		+	
Φθοραπατίτης $Ca_5(PO_4)_3F$					+
Δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$		+		++	++
Αιματίτης Fe_2O_3		+	+	+	
Αρκανίτης K_2SO_4		++	+		+
Ροδολικοίτης $FePO_4$				+	

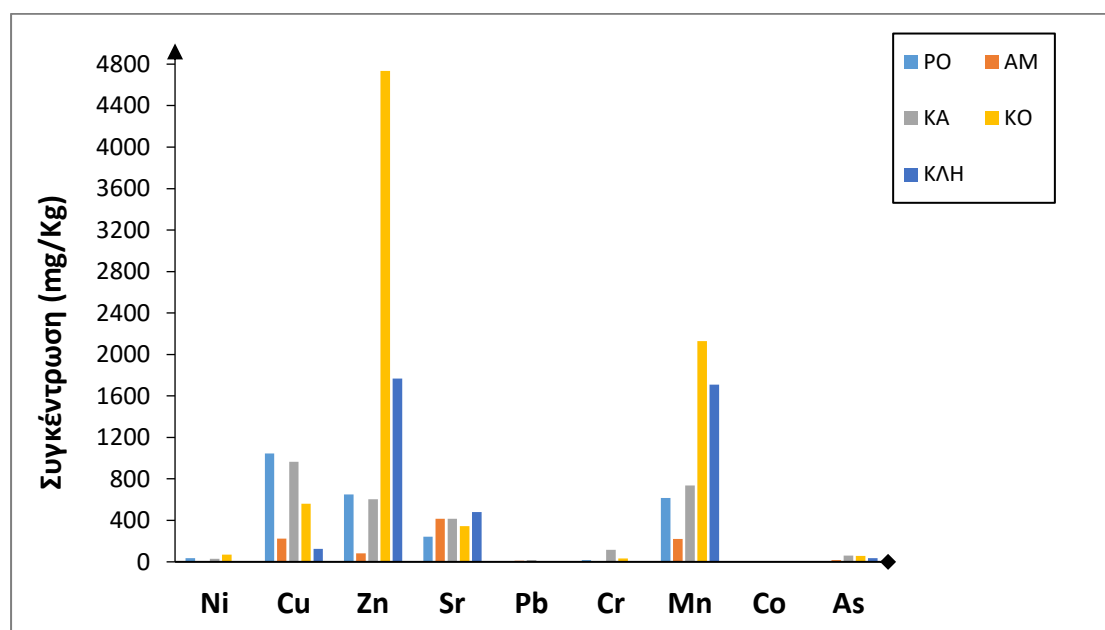
++: υψηλή ένταση ++: μέτρια ένταση +: χαμηλή ένταση

Ακολουθεί το **Διάγραμμα 1** στο οποίο παρίστανται οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στις τέφρες, μέσω χημικής ανάλυσης, για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν σε θερμοκρασία 550°C.



Διάγραμμα 1 Συγκέντρωση κύριων στοιχείων στις τέφρες για όλα τα δείγματα

Εν συνεχεία, ακολουθεί το **Διάγραμμα 2** στο οποίο παρίστανται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στις τέφρες, επίσης μέσω χημικής ανάλυσης, για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν σε θερμοκρασία 550°C.



Διάγραμμα 2 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων για όλα τα δείγματα

Παρατηρείται ότι τα κύρια στοιχεία που βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση είναι πρώτο το ασβέστιο και δεύτερο το κάλιο. Μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ασβέστιο επιδεικνύει το δείγμα καρυδιού, ακολουθεί η κομπόστα, το κλήμα, οι πυρήνες ροδάκινου και τέλος το αμύγδαλο.

Κατ' αντιστοιχία όσον αφορά τη συγκέντρωση καλίου, μεγαλύτερη συγκέντρωση επιδεικνύουν οι πυρήνες ροδάκινου, ακολουθούν τα κελύφη αμυγδάλου, καρυδιού, το κλήμα και τέλος η κομπόστα.

Στο **Διάγραμμα 2** παρίσταται η ποσοτική συγκέντρωση σε ιχνοστοιχεία για όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι για κάθε δείγμα η σειρά περιεκτικότητας σε συγκέντρωση ιχνοστοιχείων κατά φθίνουσα σειρά είναι η ακόλουθη:

- η κομπόστα επιδεικνύει υψηλή συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, μαγγάνιο και χαλκό
- το κλήμα επιδεικνύει υψηλή συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, μαγγάνιο και στρόντιο.
- Οι πυρήνες ροδάκινου επιδεικνύουν σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε χαλκό, μαγγάνιο και ψευδάργυρο
- Τα κελύφη αμυγδάλου επιδεικνύουν σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε στρόντιο, μαγγάνιο και χαλκό

- Τα κελύφη καρυδιού επιδεικνύουν σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε χαλκό, μαγγάνιο, ψευδάργυρο και στρόντιο.

Όσον αφορά τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, αυτά που βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις για όλο τα δείγματα είναι ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο. Ακολουθεί ο χαλκός και τέλος το στρόντιο. Τα ιχνοστοιχεία υψηλής τοξικότητας όπως τα χρώμιο, μόλυβδος και αρσενικό βρίσκονται σε απειροελάχιστες τιμές συγκέντρωσης για όλα τα δείγματα.

4.2. Απόδοση Προϊόντων Πυρόλυσης/Φυσικής Ενεργοποίησης συναρτήσει των Συνθηκών Λειτουργίας

Όσον αφορά το χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης, επισημαίνεται ότι η επίδρασή του στην απόδοση βιοεξανθρακωμάτων που προέρχονται από διάφορα δείγματα ήταν σημαντική για τιμές 30 έως 60 min (7).

Αυτό σημαίνει ότι είναι πιθανό οι αντιδράσεις της πυρόλυσης να ολοκληρώνονται μέσα στα πρώτα 30 min και κατ' επέκταση δεν απαιτείται επιπλέον παράταση χρόνου σε πυρόλυση των δειγμάτων για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Η ελάχιστη επίδραση, που έχει ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων, στην απόδοση σε βιοεξανθράκωμα αναφέρεται και στη σχετική βιβλιογραφία (66) (67) (68).

Εν αντιθέσει με το χρόνο παραμονής, η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει κατά πολύ μεγάλο βαθμό την απόδοση του βιοεξανθρακώματος για τρεις λόγους:

1. είτε λόγω της αύξησης της ταχύτητας αντίδρασης.
2. είτε λόγω μεγαλύτερης πρωτογενούς αποσύνθεσης του πρωτεύοντος υλικού.
3. είτε λόγω δευτερογενών αντιδράσεων του στερεού υπολείμματος της πυρόλυσης.

Η θερμοκρασία πυρόλυσης από ό,τι αποδεικνύεται πειραματικά πρέπει να είναι η βέλτιστη, προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη απόδοση βιοεξανθρακώματος. Αυτό εξαρτάται και από τη φύση του δείγματος που μελετάται. Θεωρητικά επισημαίνεται ότι οι παράγοντες, θερμοκρασία και χρόνος παραμονής είναι καθοριστικοί για την απόδοση του εξανθρακώματος (32) (69). Στον **Πίνακα 11** παρουσιάζεται η απόδοση των προϊόντων πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στις μετρήσεις που ελήφθησαν παρατηρήθηκε, για όλα τα δείγματα ότι, η μεγαλύτερη μείωση στην απόδοση του εξανθρακώματος εντοπίστηκε στις υψηλές θερμοκρασίες. Από αυτό συμπεραίνεται ότι, η ανθρακοποίηση επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό, σε εύρος θερμοκρασίας 600-800 °C.

Πιο συγκεκριμένα κατά την άνοδο της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης εξανθρακώματος για τα δείγματα ως εξής:

- για τους πυρήνες ροδάκινου μείωση ίση με 5,4%
- για τα κελύφη αμυγδάλου μείωση ίση με 54,6%
- για τα κελύφη καρυδιού μείωση ίση με 1,6 %
- για την κομπόστα μείωση ίση με 9,6%
- για τις κληματίδες μείωση ίση με 5,6%

Αξίζει να σημειωθεί ότι παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, άλλα δείγματα επέδειξαν αύξηση και άλλα μείωση στην απόδοση του βιοελαίου. Πιο συγκεκριμένα:

- οι πυρήνες ροδάκινου επέδειξαν μείωση κατά 24,3%
- τα κελύφη αμυγδάλου επέδειξαν αύξηση κατά 15,4%
- τα κελύφη καρυδιού επέδειξαν μείωση κατά 4,6%
- η κομπόστα επέδειξε μείωση κατά 34,4%
- οι κληματίδες επέδειξαν αύξηση κατά 3,1 %

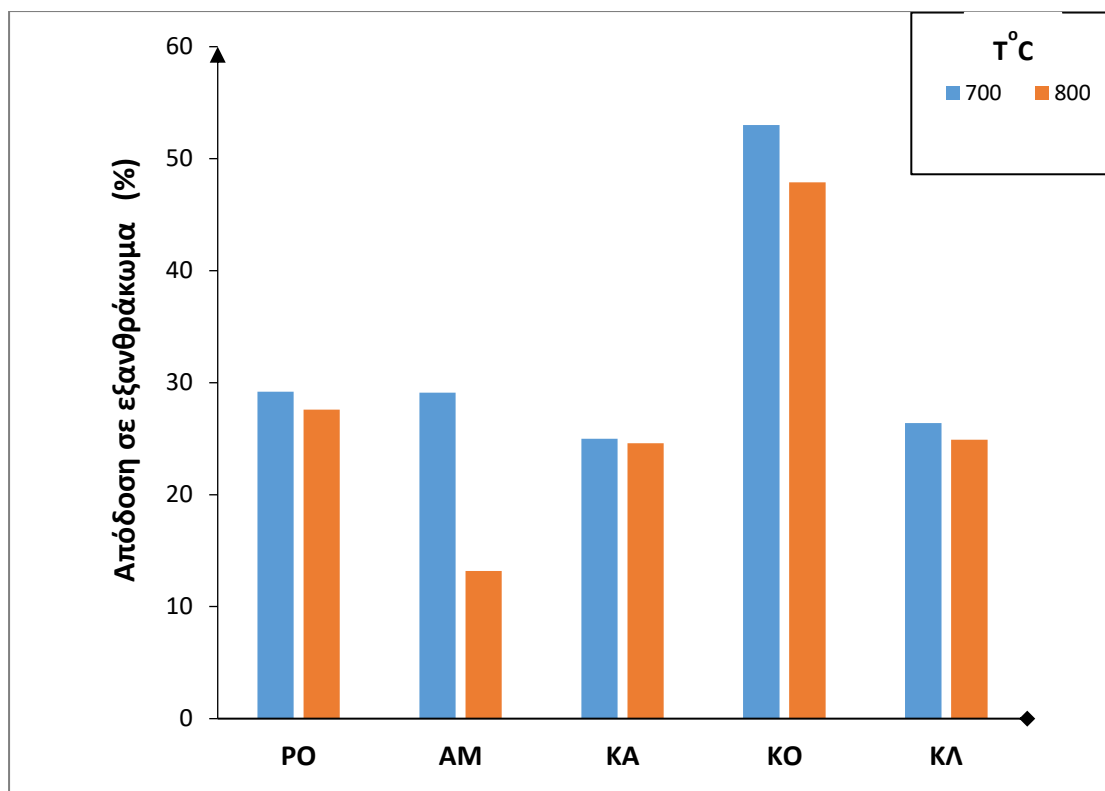
Παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, όλα τα δείγματα επέδειξαν αύξηση στην απόδοση βιοαερίου ως ακολούθως:

- οι πυρήνες ροδάκινου επέδειξαν αύξηση κατά 45,7%
- τα κελύφη αμυγδάλου επέδειξαν αύξηση κατά 29,7%
- τα κελύφη καρυδιού επέδειξαν αύξηση κατά 8,2 %
- η κομπόστα επέδειξε αύξηση κατά πάρα πολύ μεγάλο ποσοστό ίσο με 189%
- οι κληματίδες επέδειξαν αύξηση κατά 1,4 %

Πίνακας 11 Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (%επί ξηρού)

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)	Εξανθράκωμα	Βιοέλαιο	Αέριο
ΡΟ	600	29.2	43.9	26.9
	800	27.6	33.2	39.2
ΑΜ	700	29.1	36.2	34.7
	800	13.2	41.8	45.0
ΚΑ	700	25.0	44.7	30.3
	800	24.6	42.6	32.8
ΚΟΜ	700	53.0	37.5	9.5
	800	47.9	24.6	27.5
ΚΛΗ	700	26.4	25.4	48.2
	800	24.9	26.2	48.9

Στο **Διάγραμμα 3** παρίστανται η απόδοση σε εξανθράκωμα % στους 700 και 800 °C αντίστοιχα για όλα τα προϊόντα πυρόλυσης των δειγμάτων.



Διάγραμμα 3 Απόδοση σε εξανθράκωμα % συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση.

(*Οι πυρήνες ροδάκινου μελετήθηκαν σε θερμοκρασίες 600 και 800°C αντίστοιχα.)

Επαληθεύεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η απόδοση σε εξανθράκωμα για όλα τα δείγματα (70) (71) (72) (73) (74) (75).

Επίσης σημειώνεται ότι, στους 700°C η κομπόστα επιδεικνύει τη μέγιστη απόδοση σε εξανθράκωμα εν συγκρίσει με όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά οι πυρήνες ροδάκινου, τα κελύφη αμυγδάλου, το κλήμα και τέλος τα κελύφη καρυδιού.

Κατ' αντιστοιχία, στους 800°C η κομπόστα επιδεικνύει τη μέγιστη απόδοση σε εξανθράκωμα εν συγκρίσει με όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά οι πυρήνες ροδάκινου, το κλήμα, τα κελύφη καρυδιού και τέλος τα κελύφη αμυγδάλου.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε βιοέλαιο, παρατηρείται ότι είναι υψηλή στα δείγματα των πυρήνων ροδάκινου και κελυφών καρυδιού, συνεπώς τα δείγματα αυτά να δύναται να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή βιοελαίου με τη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης.

Στον **Πίνακα 12** παρίστανται η απόδοση των προϊόντων φυσικής ενεργοποίησης με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Πίνακας 12 Απόδοση προϊόντων φυσικής ενεργοποίησης με ατμό/διοξείδιο του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας (%επί ξηρού)

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)	Εξανθράκωμα H ₂ O(g)/CO ₂	Βιοέλαιο H ₂ O(g)/CO ₂	Αέριο H ₂ O(g)/CO ₂
ΡΟ	600	21.5	43.9	34.6
	800	16.4/24.2	33.2/33.2	50.4/42.6
ΑΜ	700	20.8	36.2	43.0
	800	1.7/19.9	41.7/45.0	56.6/35.1
ΚΑ	700	15.9	44.7	39.4
	800	3.3/18.7	42.5/42.6	54.2/38.7
ΚΟΜ	700	52.0	37.5	10.5
	800	33.8/42.2	24.6/24.6	41.6/33.2
ΚΛΗ	700	16.4	25.4	58.2
	800	3.1/19.4	26.2/26.2	70.7/54.4

Όπως ήδη έχει προαναφερθεί παρατηρείται ότι η απόδοση εξανθρακώματος ύστερα από φυσική ενεργοποίηση με ατμό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα.

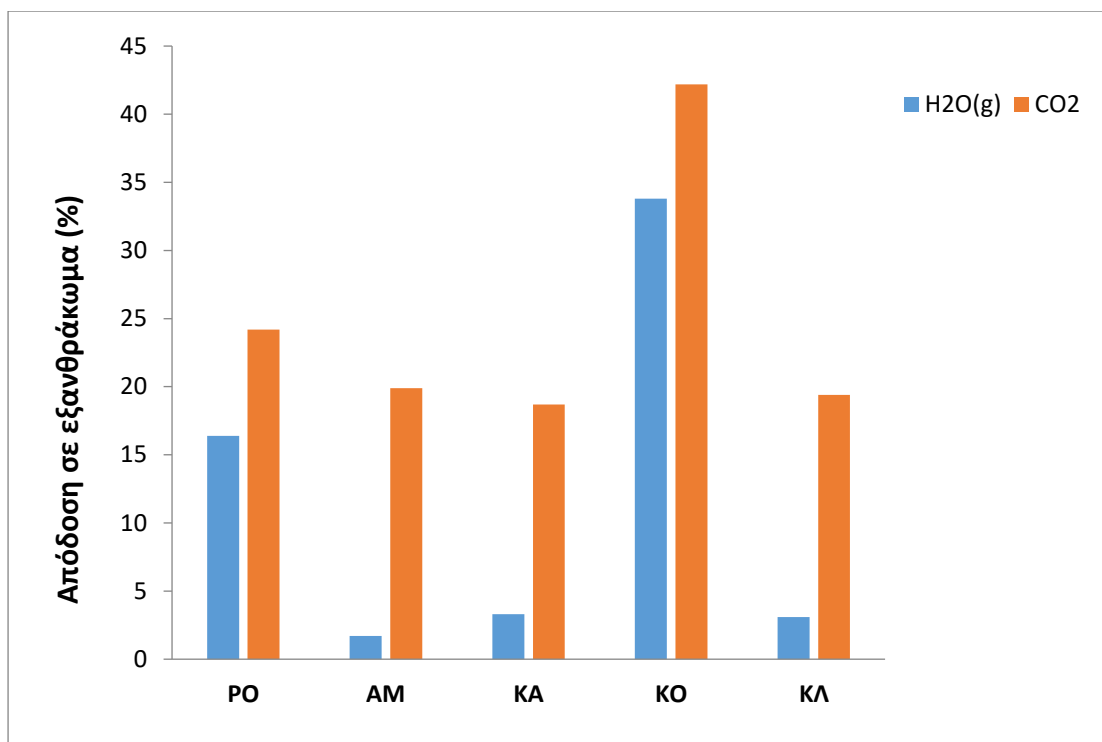
Κατ' αντιστοιχία η απόδοση εξανθρακώματος ύστερα από φυσική ενεργοποίηση με CO₂ στους 800°C είναι αυξημένη έναντι της απόδοσης του εξανθρακώματος στην ίδια θερμοκρασία, παρουσία ατμού για όλα τα δείγματα ως ακολούθως.

- Οι πυρήνες ροδάκινου επέδειξαν αύξηση κατά 32,2%
- Τα κελύφη αμυγδάλου επέδειξαν αύξηση κατά 91,4%
- Τα κελύφη καρυδιού επέδειξαν αύξηση κατά 82,3%
- Η κομπόστα επέδειξε αύξηση κατά 19,9%
- Οι κληματίδες επέδειξαν αύξηση κατά 84%

Η απόδοση του βιοελαίου αυξήθηκε σε συνθήκες, 800 °C παρουσία CO₂ έναντι παρουσίας H₂O, μόνο στα δείγματα κελυφών αμυγδάλου και καρυδιού. Η αύξηση που παρατηρήθηκε ήταν πολύ μικρή.

Η απόδοση του βιοαερίου μειώθηκε σε συνθήκες, 800 °C παρουσία CO₂ έναντι παρουσίας H₂O, σε όλα τα δείγματα ως ακολούθως.

- Οι πυρήνες ροδάκινου επέδειξαν μείωση κατά 15,4%
- Τα κελύφη αμυγδάλου επέδειξαν μείωση κατά 37,9%
- Τα κελύφη καρυδιού επέδειξαν μείωση κατά 28,6%
- Η κομπόστα επέδειξε μείωση κατά 20,1%
- Οι κληματίδες επέδειξαν μείωση κατά 23%



Διάγραμμα 4 Απόδοση σε εξανθράκωμα % για φυσική ενεργοποίηση με H₂O και CO₂ στους 800°C.

Στο **Διάγραμμα 4** παρίσταται γραφικά η απόδοση σε εξανθράκωμα % για τα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα στους 800°C.

Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα επέδειξαν τα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα έναντι των αντίστοιχων με ατμό.

Στα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης με ατμό τη μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα επέδειξαν κατά φθίνουσα σειρά η κομπόστα, οι πυρήνες ροδάκινου, το κλήμα, τα κελύφη καρυδιού και τέλος τα κελύφη αμυγδάλου.

Στα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα τη μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα επέδειξαν κατά φθίνουσα σειρά η κομπόστα, οι πυρήνες ροδάκινου, τα κελύφη αμυγδάλου, το κλήμα και τέλος τα κελύφη καρυδιού.

Γενικά, η απόδοση σε εξανθράκωμα είναι αρκετά χαμηλή σε όλα τα δείγματα εκτός της κομπόστας, ειδικά στην υψηλή θερμοκρασία (800°C). Γι αυτό το λόγο, η πιθανή αξιοποίηση των εξανθρακωμάτων ως προσροφητικά υλικά

ρύπων θα πρέπει να συνοδεύεται και από αξιοποίηση των υγρών και αερίων προϊόντων για την παραγωγή ενέργειας.

4.3. Σύγκριση Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Πυρολυμένων και Ενεργοποιημένων Βιοεξανθρακωμάτων

4.3.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Από τα δεδομένα του Πίνακα 13 μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων.

Καθώς η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνεται, συγχρόνως αυξάνεται και η έκλυση των πτητικών συστατικών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το βιοεξανθράκωμα να γίνεται πλουσιότερο σε τέφρα.

Η κομπόστα εμφανίζει ιδιαιτέρως υψηλά ποσοστά τέφρας (53%-66%), σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα όπως ήταν αναμενόμενο τα οποία παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές (1,3%-11,4%).

Από τη βιβλιογραφία το εύρος της τέφρας των εξανθρακωμάτων για τα αντίστοιχα δεδομένα για ξυλώδεις βιομάζες κυμαίνεται από 0,2% έως 13,7%, το οποίο επαληθεύεται με τις τιμές της παρούσας μελέτης (76) (77).

Όσον αφορά το μόνιμο άνθρακα των εξανθρακωμάτων που παρήχθησαν μέσω πυρόλυσης, παρατηρείται μείωση στην τιμή του, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεγαλύτερη τιμή μόνιμου άνθρακα παρατηρείται στο δείγμα των κελυφών αμυγδάλου (98,7%), ενώ η χαμηλότερη για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες πυρόλυσης παρατηρείται στο δείγμα της κομπόστας (34%).

Από τη βιβλιογραφία επίσης, επαληθεύεται η τάση των προς μελέτη αγροτικών παραπροϊόντων, καθώς και ζωικών αποβλήτων, να αποπτητικοποιούν πρωτεΐνες, λίπη και ημικυτταρινική ύλη (78) (79)

Όσον αφορά το μόνιμο άνθρακα, η συμβολή του στη σταθεροποίηση και ενίσχυση της οργανικής ύλης του εδάφους είναι σημαντική, λόγω της χημικής και βιολογικής ανθεκτικότητας, η οποία δύναται να διατηρείται ακόμα και για χιλιάδες χρόνια.

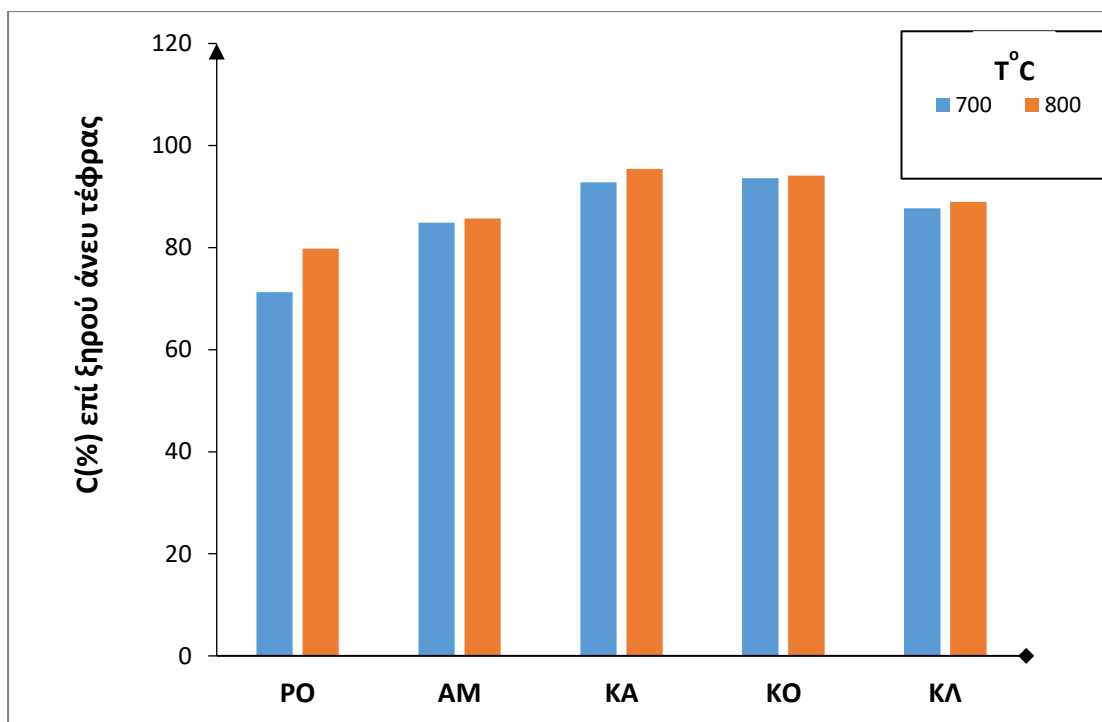
Πίνακας 13 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένων εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας (%επί ξηρού)

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ* (MJ/kg)
ΡΟ	600	98	2.0	69.9	2.2	1.1	-	24.8	23.0
ΑΜ	800	97.8	2.2	78.1	0.8	0.8	-	18.1	24.9
	700	98.7	1.3	83.8	1.5	1.0	-	12.4	28.5
ΚΑ	800	98.6	1.4	84.5	1.3	1.0	-	11.8	28.6
	700	89.9	10.1	83.5	1.5	0.7	-	4.2	32.8
ΚΟΜ	800	88.6	11.4	84.6	1.4	0.7	-	1.9	33.9
	700	47.0	53.0	44.0	0.8	1.7	0.2	0.3	33.2
ΚΛΗ	800	34.0	66.0	32.0	0.6	1.3	-	0.1	33.5
	700	91.5	8.5	80.3	1.3	1.2	-	8.7	29.8
	800	90.8	9.2	80.8	1.2	1.2	-	7.6	30.3

* επί ξηρού άνευ τέφρας

Από τον **Πίνακα 13** παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας όλα τα δείγματα πλην της κομπόστας εμπλουτίζονται σχετικά με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα, υπόκεινται δηλαδή στο στάδιο της ανθρακοποίησης. Ακόμα παρατηρείται μια μικρή μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και άζωτο.

Ο εμπλουτισμός της περιεκτικότητας σε άνθρακα που πραγματοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί επίσης στην αύξηση της θερμογόνου δύναμης των προϊόντων (80) (81).



Διάγραμμα 5 C% επί ξηρού άνευ τέφρας για τα εξανθρακώματα στους 700 και 800°C αντίστοιχα.

(*Μόνο οι πυρήνες ροδάκινου μελετήθηκαν στη θερμοκρασία των 600 αντί των 700°C).

Στο **Διάγραμμα 5** παρίσταται το ποσοστό άνθρακα % επί ξηρού άνευ τέφρας για όλα τα εξανθρακώματα στους 700 και 800 °C αντίστοιχα.

Στους 700 °C τη μεγαλύτερη τιμή άνθρακα % επί ξηρού άνευ τέφρας εμφανίζουν τα προϊόντα πυρόλυσης κομπόστας 93,6 % και των κελυφών καρυδιού 92,8% με παραπλήσιες τιμές. Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά το κλήμα 87,7% και τα κελύφη αμυγδάλου 84,9% και τέλος οι πυρήνες ροδάκινου με ποσοστό 71,3%.

Στους 800 °C τη μεγαλύτερη τιμή άνθρακα % επί ξηρού στην τέφρα εμφανίζουν τα προϊόντα πυρόλυσης κελυφών καρυδιού 95,5%, και κομπόστας 94,1% ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά, κλήμα 88,9%, κελύφη αμυγδάλου 85,7% και πυρήνες ροδάκινου με ποσοστό 79,8%.

Ακολουθεί ο Πίνακας 14 στον οποίο παρίστανται τα αποτελέσματα προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης ενεργοποιημένων εξανθρακωμάτων με ατμό/διοξείδιο του άνθρακα (%επί ξηρού) σε θερμοκρασία 800°C.

Πίνακας 14 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση ενεργοποιημένων εξανθρακωμάτων με ατμό/διοξείδιο του άνθρακα (%επί ξηρού) σε θερμοκρασία 800°C

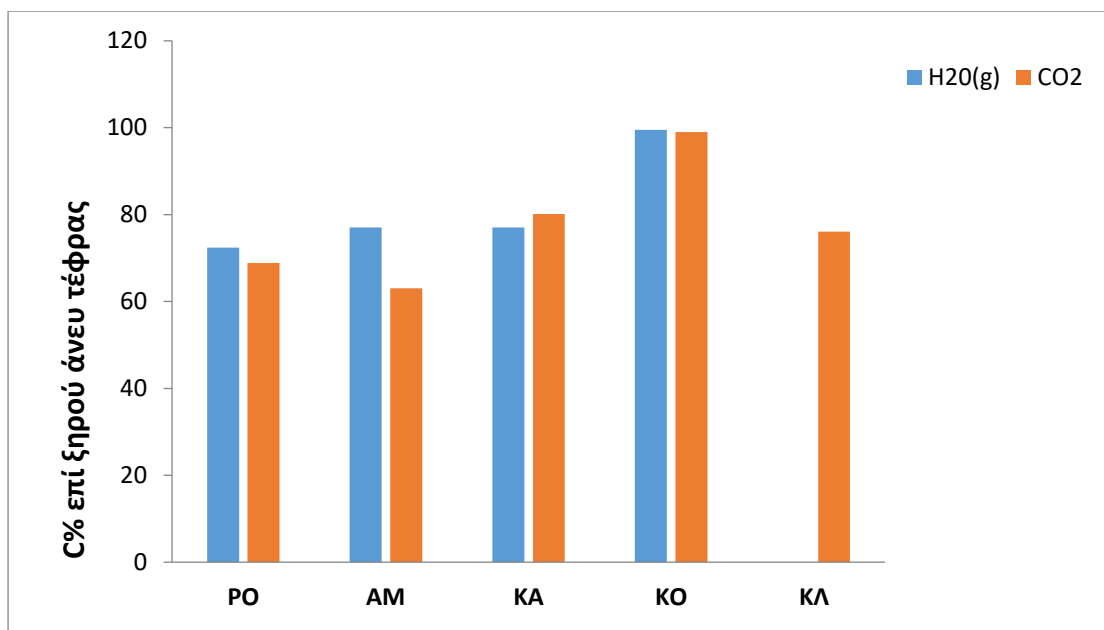
Δείγμα	Αέριο ενεργοπ.	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ* (MJ/kg)
ΡΟ	H ₂ O _v	95.2	4.8	68.9	1.6	-	0.06	24.6	22.9
	CO ₂	98.0	2.0	67.5	0.7	-	-	29.8	19.4
ΑΜ	H ₂ O _v	85.0	15.0	65.5	1.1	-	0.06	18.3	24.8
	CO ₂	98.0	2.0	61.8	0.8	-	-	35.4	16.8
ΚΑ	H ₂ O _v	76.3	23.7	58.8	1.2	-	-	16.3	25.5
	CO ₂	86.5	13.5	69.3	0.6	-	-	16.6	25.2
ΚΟΜ	H ₂ O _v	24.1	75.9	29.7	0.3	-	0.2	-	34.9
	CO ₂	31.1	68.9	30.8	0.6	-	0.2	-	35.6
ΚΛΗ	H ₂ O _v	17.3	82.7						
	CO ₂	86.5	13.5	65.8	1.0	-	-	19.7	24.0

* επί ξηρού άνευ τέφρας

Από τα δεδομένα του Πίνακα 14 μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων, κατά την ενεργοποίηση με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα, συγκριτικά με τα αποτελέσματα σε άζωτο (Πίνακας 13):

- Τα ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα είναι πλουσιότερα σε τέφρα, ενώ η περιεκτικότητά τους σε οργανική ύλη είναι χαμηλότερη.
- τα εξανθρακώματα κομπόστας εμφανίζουν ιδιαίτερως υψηλά ποσοστά τέφρας, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα εξανθρακώματα πυρόλυσης.
- η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι αυξημένη μόνο για τα δείγματα πυρήνων ροδάκινου και κελυφών αμυγδάλου.
- η περιεκτικότητα σε υδρογόνο είναι αυξημένη μόνο για τα δείγματα πυρήνων ροδάκινου, κελυφών αμυγδάλου και κελυφών καρυδιού.
- οι περιεκτικότητες σε άζωτο και θείο είναι αμελητέες.
- η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι μειωμένη για όλα τα δείγματα.
- η θερμογόνο δύναμη είναι αυξημένη σε όλα τα δείγματα πλην των δειγμάτων κομπόστας και κληματίδας.

Ακολουθεί το **Διάγραμμα 6** στο οποίο παρίσταται το ποσοστό % άνθρακα επί ξηρού άνευ τέφρας για τα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα στους 800 °C.



Διάγραμμα 6 C% επί ξηρού άνευ τέφρας για τα εξανθρακώματα από φυσική ενεργοποίηση με H₂O και CO₂ αντίστοιχα, στους 800°C.

Όσον αφορά τη φυσική ενεργοποίηση του εξανθρακώματος με ατμό, παρατηρείται ότι το μέγιστο ποσοστό %C επί ξηρού άνευ τέφρας επέδειξε το προϊόν φυσικής ενεργοποίησης με ατμό του δείγματος κομπόστας 99,5%. Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά τα προϊόντα κελυφών καρυδιού 77,06%, αμυγδάλου 77,05%, πυρήνων ροδάκινου 72,3% και τέλος του κλήματος με αμελητέο ποσοστό.

Όσον αφορά τη φυσική ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα, παρατηρείται ότι το μέγιστο ποσοστό %C επί ξηρού άνευ τέφρας επέδειξε το προϊόν φυσικής ενεργοποίησης με CO₂ του δείγματος κομπόστας 99,03%. Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά τα προϊόντα κελυφών καρυδιού 80,11%, κλήματος 76,06%, πυρήνων ροδάκινου 68,8% και τέλος πυρήνες αμυγδάλου με ποσοστό 63,06%.

Παρατηρήθηκε γενικά ότι παρουσία H₂O, το ποσοστό C% επί ξηρού άνευ τέφρας σημειώνει αύξηση.

4.3.2. Χημική Ανάλυση Εξανθρακωμάτων

Πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση όλων των εξανθρακωμάτων τα αποτελέσματα της οποίας παρίστανται στον **Πίνακα 15**.

Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τις περιεκτικότητες σε κύρια στοιχεία (**g/kg**) και σε ιχνοστοιχεία (**mg/kg**).

Πίνακας 15 Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε θερμοκρασία 800°C.

Δείγμα	Κύρια στοιχεία (g/kg)								
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	P		
	PO	0.39	1.4	0.07	0.78	1.7	0.10	-	
	AM	0.42	0.14	0.04	0.43	0.48	0.01	0.8	
	KA	1.1	2.1	0.35	2.8	38.5	0.55	0.3	
	KOM	32.3	54.5	51.9	2.6	197.8	11.7	7.0	
	ΚΛΗ	3.2	4.6	0.02	1.6	21.7	0.07	0.2	
	Ιχνοστοιχεία (mg/kg)								
	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
	PO	1.0	17.1	0.01	1.1	17.9	8.1	0.006	23.5
AM	0.30	3.9	0.008	0.05	2.4	0.66	0.009	25.5	0.29
KA	34.3	106.7	0.10	5.1	85.9	39.1	0.27	208.8	4.1
KOM	58.5	1771.3	1.1	68.5	288.2	1781.3	1.5	1002.0	8.9
ΚΛΗ	1.7	198.3	0.06	1.1	8.9	92.8	0.14	194.0	0.37

Από τα δείγματα που αναλύθηκαν μόνο η κομπόστα παρουσίασε σχετικά υψηλά ποσοστά σε Na,Mg,Al,Ca,Mn,Cu,Zn και Sr. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων στα τοξικά ιχνοστοιχεία Cr, As και Pb ήταν χαμηλή.

4.3.3. Ειδική Επιφάνεια και Πορώδες

Ειδική επιφάνεια

Τα αποτελέσματα τόσο για τα προϊόντα πυρόλυσης όσο και για τα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης παρατίθενται στον κατώτερο Πίνακα 16.

Πίνακας 16 Ειδική επιφάνεια και πορώδες πυρολυμένων/ενεργοποιημένων εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)		Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος μικροπόρων x10 ² (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος πόρων (Å)
PO	600	N ₂	348.9	21.0	24.0
		H ₂ O _v	475.3	21.9	22.2
	800	N ₂	305.2	19.0	23.0
		H ₂ O _v	778.0	38.9	23.9
CO ₂		531.0	24.7	22.3	
AM	700	N ₂	172.7	11.5	27.0
		H ₂ O _v	654.6	33.5	24.6
	800	N ₂	202.6	24.5	31.0
		H ₂ O _v	1256.8	74.8	28.6
CO ₂		607.6	29.9	23.6	
KA	700	N ₂	280.7	16.2	23.0
		H ₂ O _v	647.3	40.6	30.1
	800	N ₂	285.8	18.1	24.0
		H ₂ O _v	692.8	45.1	31.3
CO ₂		637.0	31.8	24.0	
KOM	700	N ₂	47.6	4.4	37.0
		H ₂ O _v	231.4	15.9	33.0
	800	N ₂	68.9	5.9	49.3
		H ₂ O _v	228.7	21.5	45.1
CO ₂		233.3	16.2	33.3	
ΚΛΗ	700	N ₂	45.5	5.0	48.0
		H ₂ O _v	575.9	31.9	26.6
	800	N ₂	63.1	6.8	59.2
		H ₂ O _v	-*	1.1	154.6
			511.2		
		CO ₂		26.4	24.8

*δεν μπόρεσε να μετρηθεί

Στα εξανθρακώματα ζωικών αποβλήτων κομπόστας παρατηρούνται οι χαμηλότερες τιμές (47,6-233,3 m²/g) για το θερμοκρασιακό εύρος 700-800°C.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των μικροπόρων σε όλα τα δείγματα εκτός των πυρήνων ροδάκινου. Οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία συνάδουν με τις αντίστοιχες τιμές των υπό εξέταση δειγμάτων (82) (83) (84).

Όσον αφορά το στάδιο της πυρόλυσης παρατηρήθηκε ότι υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου μικροπόρων επετεύχθησαν σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας.

Όσον αφορά το στάδιο της φυσικής ενεργοποίησης παρατηρήθηκε ότι παρουσία ατμού όλα τα δείγματα απέδωσαν μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας, σε σχέση με τα πυρολυμένα δείγματα. Το ποσοστό αύξησης στους 700°C κυμάνθηκε από 36-1180 %, ενώ στους 800°C από 142-519 %.

Το δείγμα με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια έναντι των υπολοίπων ήταν το προϊόν ενεργοποίησης του εξανθρακώματος αμυγδάλου στους 800°C παρουσία ατμού. Ακολουθούν τα δείγματα πυρήνων ροδάκινου και κελυφών καρυδιού στις ίδιες συνθήκες.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσία ατμού, παρατηρήθηκε:

- αύξηση της ειδικής επιφάνειας γενικά σε όλα τα δείγματα.
- αύξηση του όγκου των μικροπόρων σε όλα τα δείγματα.
- αύξηση του μέσου μεγέθους πόρων σε όλα τα προς μελέτη δείγματα.

Στους 800°C παρουσία CO₂ και εν συγκρίσει της παρουσίας ατμού παρατηρήθηκε:

- μείωση της ειδικής επιφάνειας γενικά σε όλα τα δείγματα.
- Μείωση του όγκου των μικροπόρων σε όλα τα δείγματα.
- Μείωση του μέσου μεγέθους πόρων σε όλα τα προς μελέτη δείγματα.

Γενικά οι τιμές ειδικής επιφάνειας για όλα τα δείγματα όπως προαναφέρθηκε κρίνονται αρκετά υψηλές. Συνεπώς, τα εξανθρακώματα αυτά δύναται πιθανώς να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά για εφαρμογές απορρύπανσης οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας στους 800°C, και σε αντίστοιχους χρόνους παραμονής η οποία επετεύχθη από βιβλιογραφική αναφορά ήταν εύρους 500-840,6 (m²/g) (85). Τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας αναφοράς περιλαμβάνουν αποδεκτές τιμές ειδικής επιφάνειας εντός του προαναφερθέντος εύρους τιμών. Μόνο το δείγμα αμυγδάλου σε αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες, με εκείνες των βιβλιογραφικών αναφορών, επέδειξε αρκετά αυξημένη τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξης των 1256 (m²/g).

Για τη βελτιστοποίηση της τιμής ειδικής επιφάνειας, υπάρχουν επιπρόσθετοι παράγοντες για ένα δείγμα εξανθρακώματος, οι οποίοι είναι καθοριστικοί για την προσρόφηση διαφόρων ρύπων, όπως η αναλογία O/C (86) (87).

Μέγεθος πόρων

Ο όγκος των πόρων μεταβάλλεται κατά τη θέρμανση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται η έκλυση των πτητικών συστατικών. Αυτό έχει

σαν αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου κενών. Με τη σειρά του αυτό το φαινόμενο επιδρά θετικά στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των εξανθρακωμάτων (87) (88).

Παρατηρήθηκε σύμφωνα με τον **Πίνακα 16**, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα αυξήθηκε αντίστοιχα και ο όγκος των πόρων.

Έχει επιβεβαιωθεί ότι κατά την πυρόλυση με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης, τα παραγόμενα εξανθρακώματα χαρακτηρίζονται από μικροπορώδη δομή εν αντιθέσει με εκείνα που παρασκευάστηκαν με υψηλό ρυθμό θέρμανσης και αποτελούνται από μακροπόπρους (89). Η αύξηση του όγκου των μικροπόρων επιτυγχάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, όπως προαναφέρθηκε, λόγω της αποπτητικοποίησης, δηλαδή της απομάκρυνσης της πτητικής ύλης.

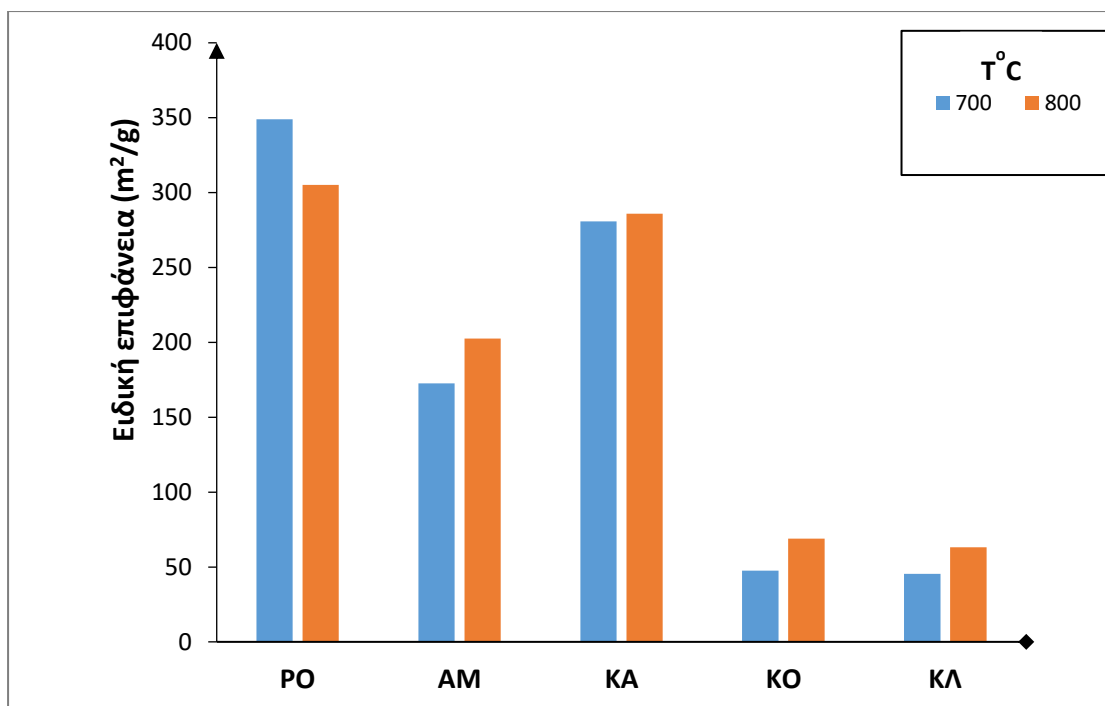
Στα δείγματα που μελετήθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 700 °C στους 800 °C παρατηρήθηκε ότι το μέσο μέγεθος πόρων αυξήθηκε. Το δείγμα στο οποίο παρατηρήθηκε επίσης μια ελάχιστη μείωση του μέσου μεγέθους πόρων με την αύξηση θερμοκρασίας, ήταν το δείγμα πυρήνων ροδάκινου. Αυτό συνέβη γιατί προφανώς η σύγκριση του μέσου μεγέθους πόρων έγινε μεταξύ των θερμοκρασιών 600 °C και 800 °C, εν αντιθέσει με των υπολοίπων. Στη θερμοκρασία των 600 °C το δείγμα δεν είχε εκλύσει την αντίστοιχη ποσότητα πτητικών συστατικών με εκείνη που θα επιτύγχανε στους 700 °C.

Η μέγιστη τιμή μέσου μεγέθους πόρων επετεύχθη στα ενεργοποιημένα δείγματα κομπόστας και κληματίδας. Ακολουθούν τα δείγματα καρυδιού, αμυγδάλου και ροδάκινου.

Το γεγονός αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται είτε σε τήξη και ακόλουθη έκλυση αερίων για θερμοκρασίες άνω των 650°C, η οποία ενδεχομένως προκάλεσε επιπλάτυνση των πόρων ή συνένωση γειτονικών πόρων με αποτέλεσμα την μεγέθυνση τους, ή πυροσυσσωμάτωση (76).

Ακόμα είναι πιθανό τα πολύ υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε τέφρα που παρουσιάζει ένα δείγμα να δρα ανασταλτικά στην αύξηση του ολικού όγκου των πόρων, λόγω πλήρωσης τους από τα ανόργανα (76).

Εν συνεχεία ακολουθεί το **Διάγραμμα 8**, στο οποίο παρίστανται οι τιμές ειδικής επιφάνειας για όλα τα εξανθρακώματα στους 700 και 800°C μέσω N₂.

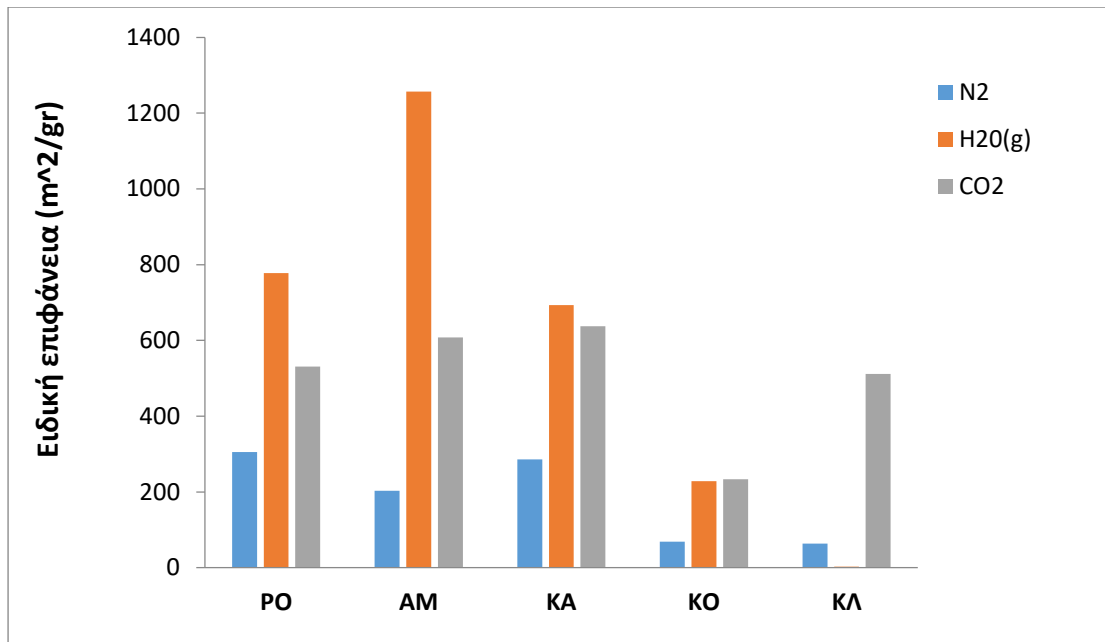


Διάγραμμα 7 Ειδική επιφάνεια (m²/g) εξανθρακωμάτων μετά από πυρόλυση παρουσία N₂ στους 700 και 800 °C, αντίστοιχα

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας επετεύχθη στους 700°C, από το εξανθράκωμα πυρήνων ροδάκινου.

Τόσο στους 700°C όσο και στους 800°C η φθίνουσα σειρά ειδικής επιφάνειας για κάθε δείγμα είναι η ακόλουθη. Πρώτα οι πυρήνες ροδάκινου, ακολουθούν κελύφη καρυδιού, κελύφη αμυγδάλου, κομπόστα και κλήμα.

Εν συνεχεία ακολουθεί το Διάγραμμα 9 στο οποίο παρίστανται οι τιμές ειδικής επιφάνειας εξανθρακωμάτων φυσικής ενεργοποίησης (H₂O, CO₂ και N₂) των δειγμάτων στους 800°C.



Διάγραμμα 8 Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων μετά από φυσική ενεργοποίηση με αέριο N₂, H₂O και CO₂ αντίστοιχα, στους 800°C

Στους 800°C το προϊόν φυσικής ενεργοποίησης παρουσία H₂O_n που επέδειξε τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας ήταν τα κελύφη αμυγδάλου. Ακολούθησαν κατά φθίνουσα σειρά οι πυρήνες ροδάκινου, τα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης κελυφών καρυδιού, και κομπόστας. Το δείγμα κλήματος επέδειξε πολύ μικρή τιμή ειδικής επιφάνειας.

Στους 800°C το προϊόν φυσικής ενεργοποίησης παρουσία CO₂ που επέδειξε τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας ήταν τα κελύφη καρυδιού, ακολούθησαν κατά φθίνουσα σειρά τα προϊόντα φυσικής ενεργοποίησης κελυφών αμυγδάλου, πυρήνων ροδάκινου, κλήματος και τέλος της κομπόστας.

Σε γενικές γραμμές οι τιμές ειδικής επιφάνειας των εξανθρακωμάτων από φυσική ενεργοποίηση με ατμό ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες των εξανθρακωμάτων από φυσική ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.

Συγκρατώντας τα αποτελέσματα των Πινάκων 12 και 16, κρίνεται ότι τα εξανθρακώματα τα οποία πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω ως προσροφητικά υλικά είναι εκείνα που προκύπτουν από ενεργοποίηση με ατμό, όπως το δείγμα πυρήνων ροδάκινου στους 600°C, κελυφών αμυγδάλου 700°C, κελυφών καρυδιού των 700°C και του δείγματος κομπόστας 800°C.

Επίσης αξίζει να διερευνηθούν τα εξανθρακώματα όλων των δειγμάτων, από την ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα στους 800°C.

4.3.4. Χαρακτηριστικές Οργανικές Ομάδες

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι **Πίνακες 17** και **18**. Στους πίνακες αυτούς παρουσιάζονται οι χημικοί δεσμοί της οργανικής ύλης των προϊόντων φυσικής ενεργοποίησης με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα, αντίστοιχα.

Ο εντοπισμός των χημικών δεσμών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο FTIR όπως αυτή αναφέρεται στην **Ενότητα 3.3.4**.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι σχεδόν όλοι οι χημικοί δεσμοί που αναπτύσσονται σε όλα τα δείγματα είναι ανθρακικοί όπως αλκοόλες, εστέρες ή οξείδια οργανικών ομάδων.

Πίνακας 17 Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR εξανθρακωμάτων ενεργοποιημένων με ατμό σε θερμοκρασία 800°C

Αριθμός Κύματος (cm ⁻¹) /Χημικοί Δεσμοί	Αριθμός Κύματος ανά Δείγμα (cm ⁻¹)				
	PO	AM	KA	KOM	KΛH
500-600/C-X αλογόνα				556	
				592	
650-1000/ C=C αλκένια. C-X, X αλογόνα C-H			832		
	846				
			874		870
1000-1400/C-O αλκοόλες, αιθέρες,C-N αμίνες			1008		
				1030	1050
				1090	
	1130				
		1210			
1300-1600/-OH, αλκοόλες,N-O			1420		1420
		1430			
	1510				
		1550		1550	
1600-1670/C=C αλκένια			1630		
1650-2000/C-H αρωματικές ενώσεις	1742				
2000-2400 / O=C=O διοξείδιο του άνθρακα					2320
3000-4000/ -OH, αλκοόλες					3140
					3640

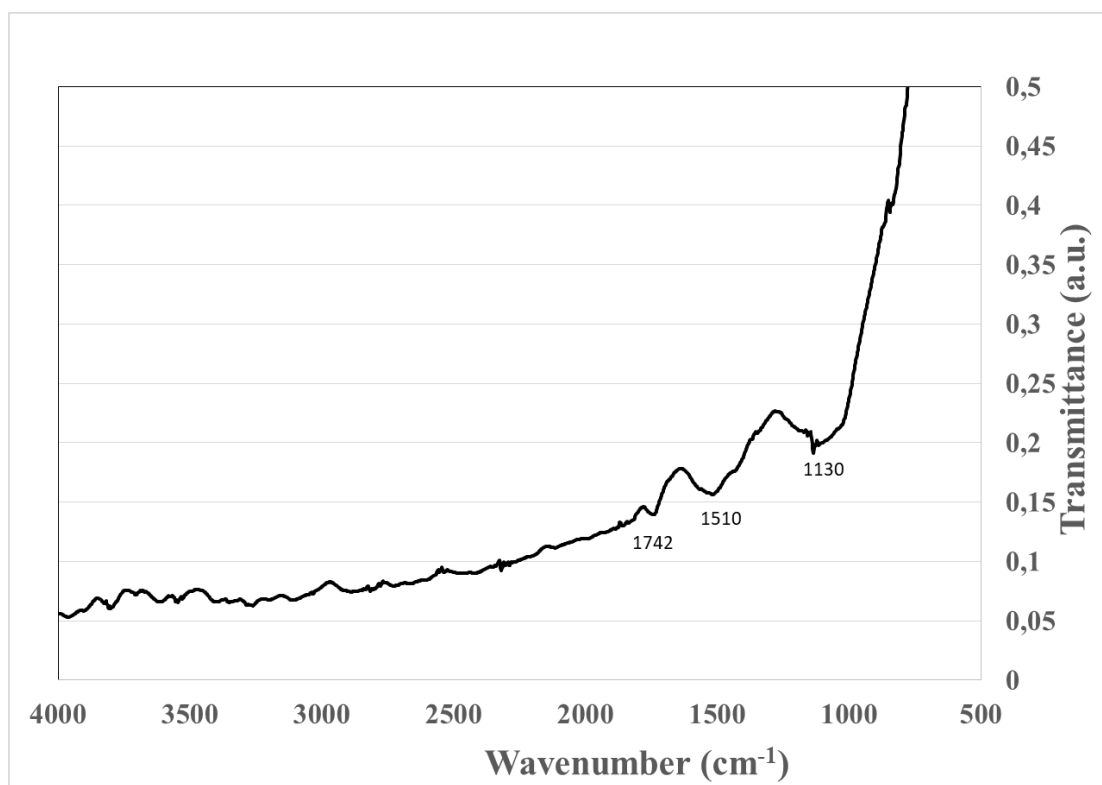
Πίνακας 18 Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR εξανθρακωμάτων ενεργοποιημένων με διοξείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασία 800°C

Αριθμός Κύματος (cm ⁻¹) /Χημικοί Δεσμοί	Αριθμός Κύματος ανά Δείγμα (cm ⁻¹)				
	PO	AM	KA	KOM	KΛH
500-600/C-X,X αλογόνα				564	
				592	592
650-1000/C-X, X αλογόνα, C-H			640		
		722	744		
	868	876			880
					982
1000-1400/C-O αλκοόλες, αιθέρες,C-N αμίνες	1018				
				1036	
			1062		
	1094	1088			
	1232				
1300-1600/ -OH αλκοόλες, C-H αλκάνια	1336				
		1448	1456	1440	
	1588				
					1590
1600-1670 / C=C αλκένια			1608	1602	
		1646			
1650-2000/ C=N Αμίνη, C-H αρωματικές ενώσεις					
	1730				
					1920
2000-2400/ O=C=O διοξείδιο του άνθρακα	2340				
2500-3000/ C-H, αλδεύδες					2718
		2866			2818
	2906	2930			
	2950				
			2960		
3000-4000/ -OH, αλκοόλες					3094
					3374
		3420		3436	
			3586		
					3650
			3838		

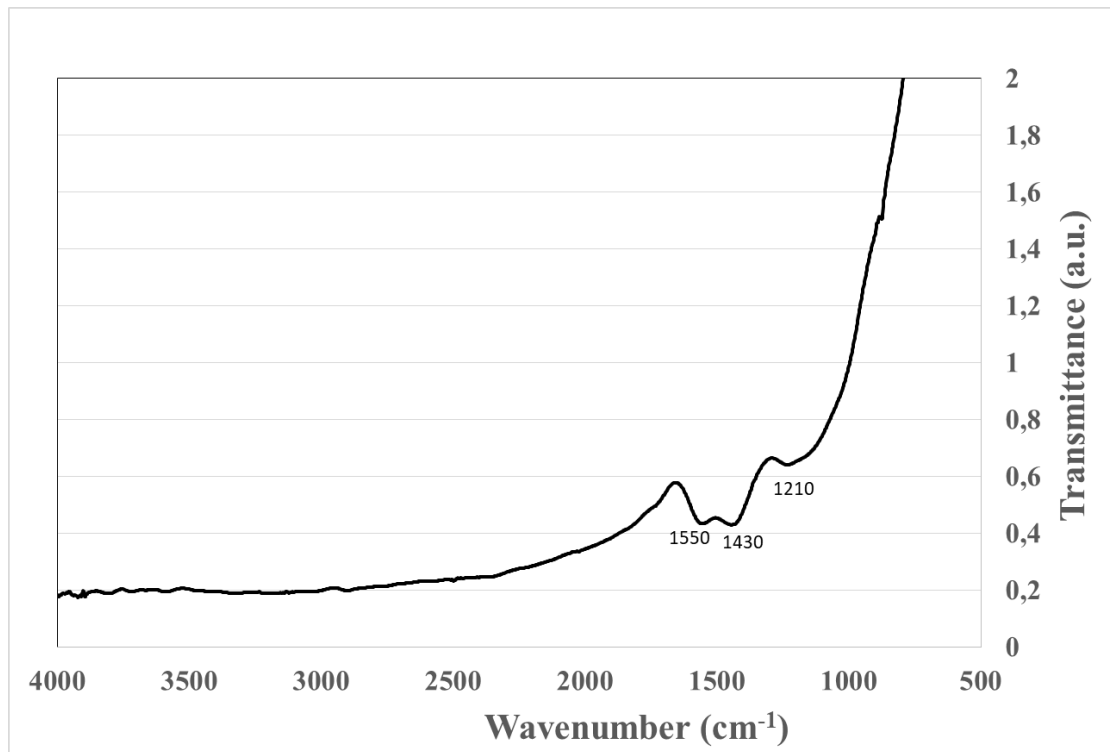
Από τους Πίνακες 17 και τα Διαγράμματα 9-13 προκύπτει ότι:

- η οργανική ύλη του δείγματος ροδάκινου εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα δεσμών αλκοολών ή αιθερών και χαμηλότερη περιεκτικότητα δεσμών αμινών.
- η οργανική ύλη του δείγματος κελυφών αμυγδάλου εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε δεσμούς αλκοολών.

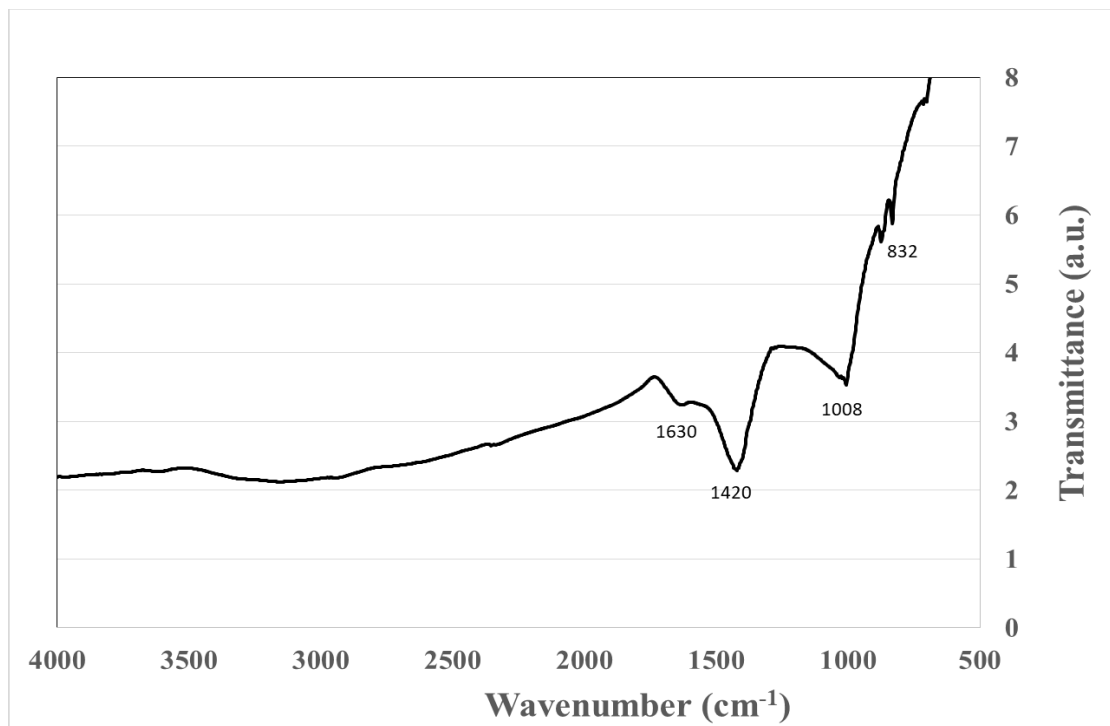
- η οργανική ύλη του δείγματος κελυφών καρυδιού εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε δεσμούς αλκοολών ή αιθέρων και αμινών.
- η οργανική ύλη του δείγματος κομπόστας εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε δεσμούς αλογόνων, αλκοολών ή αιθέρων και αμινών.
- η οργανική ύλη του δείγματος κληματίδων εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε δεσμούς αλκοολών ή αιθέρων και αμινών.



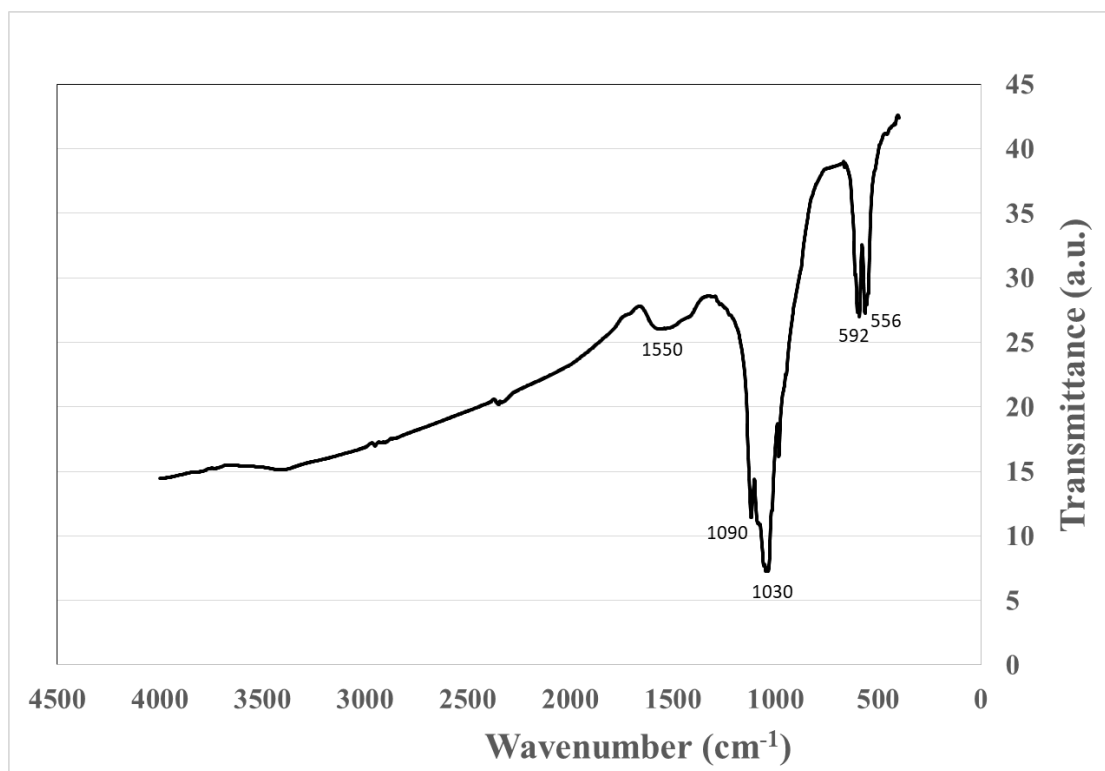
Διάγραμμα 9 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα πυρήνων ροδάκινου



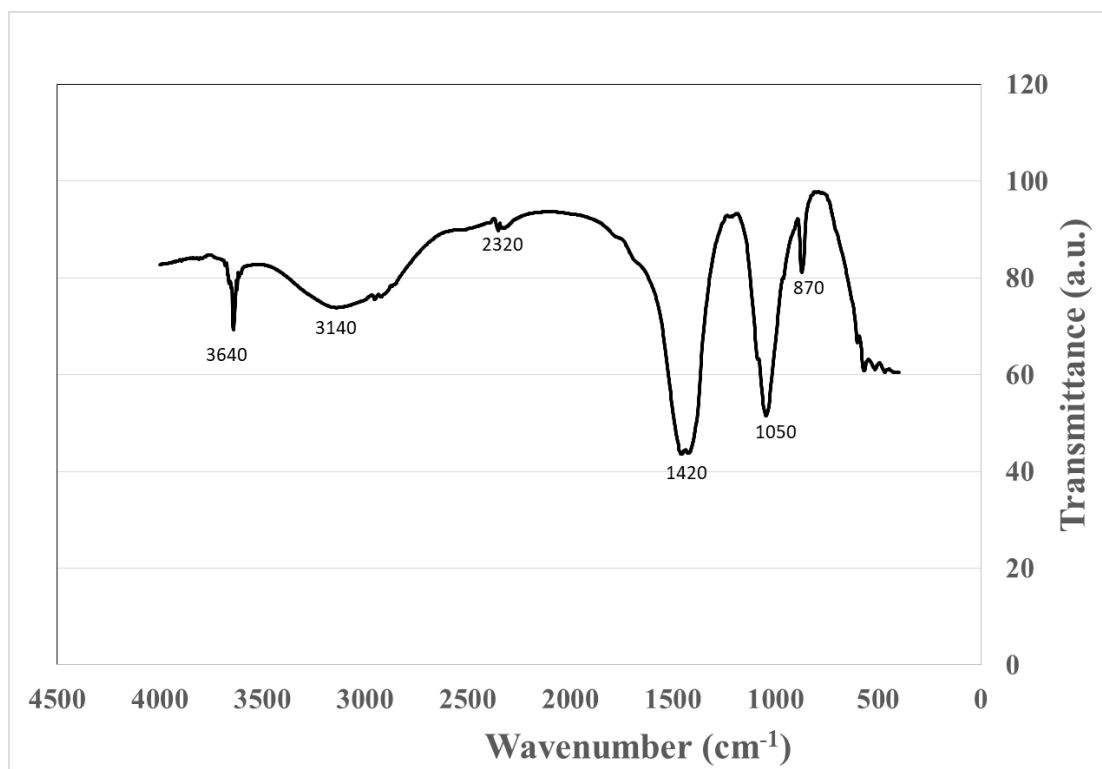
Διάγραμμα 10 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών αμυγδάλου



Διάγραμμα 11 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών καρυδιού



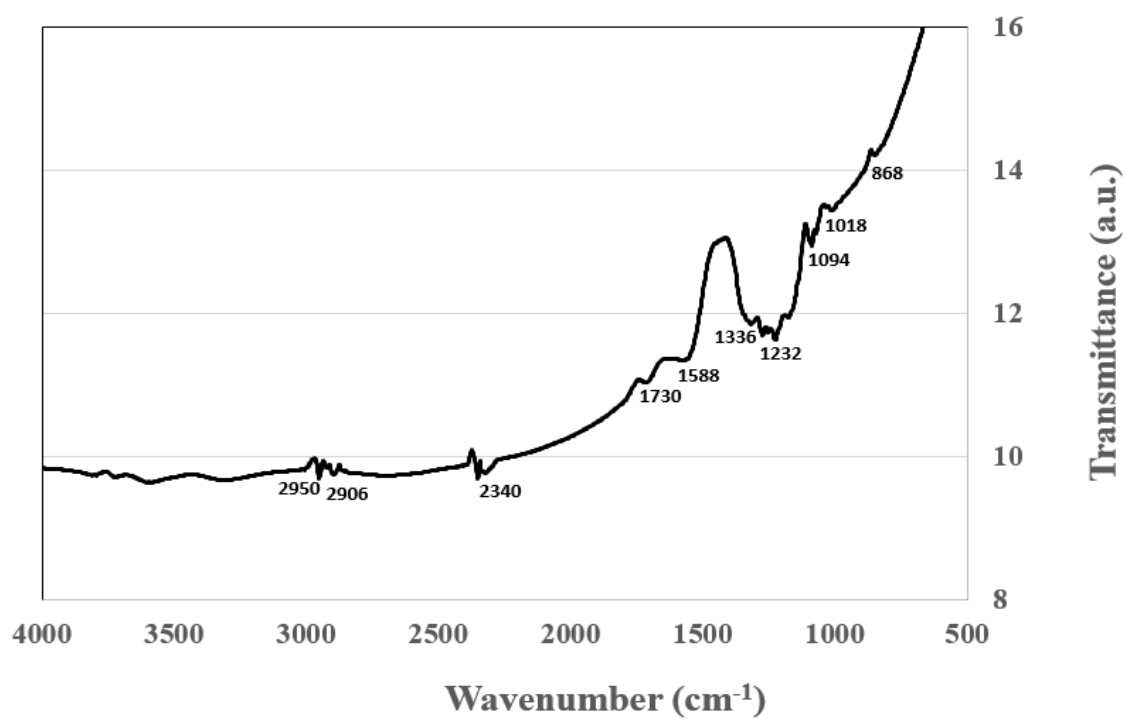
Διάγραμμα 12 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κομπόστας



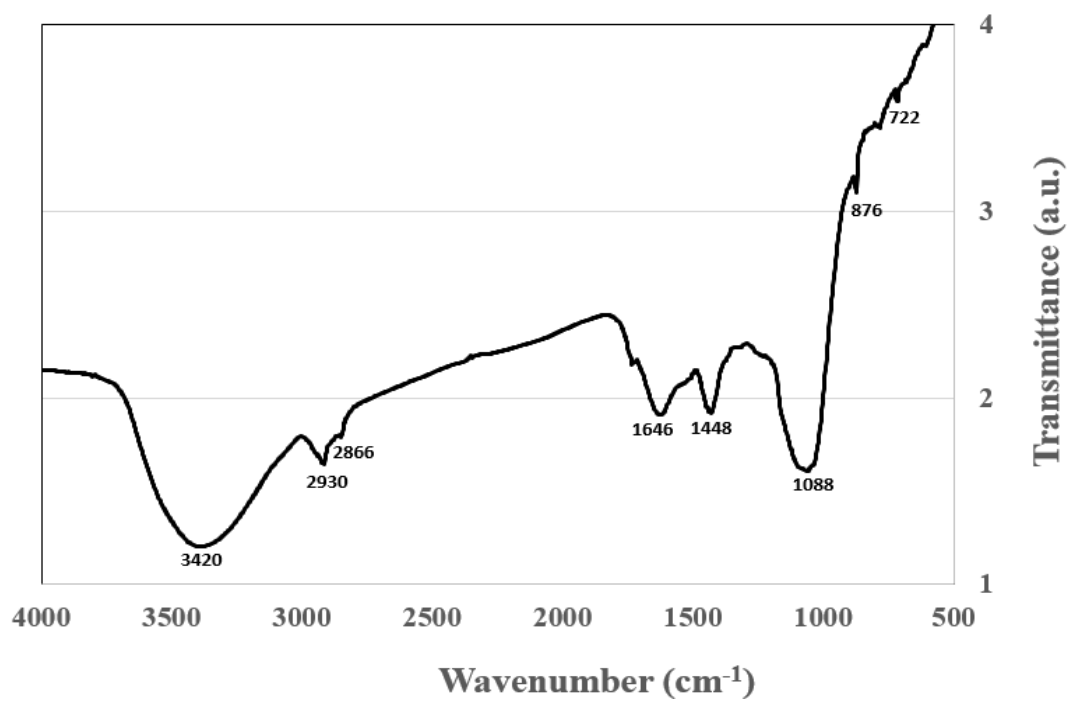
Διάγραμμα 13 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κληματίδων

Από τον Πίνακα 18 και τα Διαγράμματα 14-18 προκύπτει ότι:

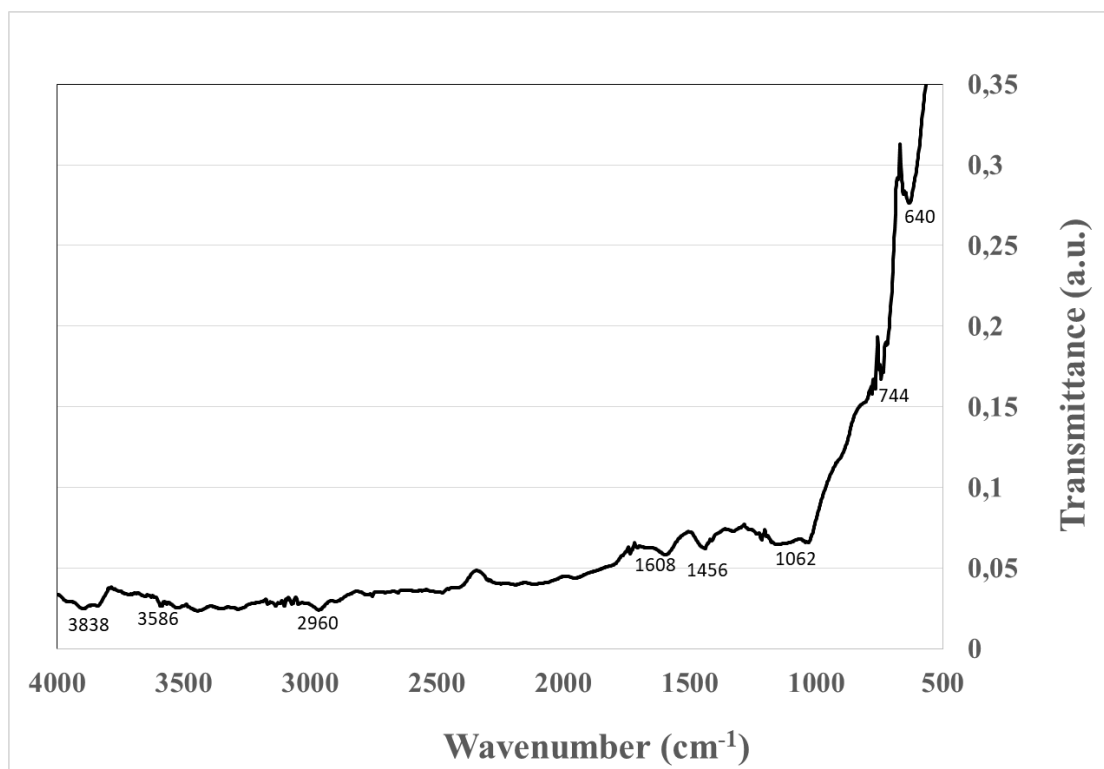
- η οργανική ύλη του δείγματος πυρήνων ροδάκινου αποτελείται κυρίως από δεσμούς αλκοολών ή αιθέρων και αμινών.
- Η οργανική ύλη του δείγματος κελυφών αμυγδάλου αποτελείται κυρίως από δεσμούς αλκοολών ή αιθέρων και αμινών, δεσμούς αλκανίων, δεσμούς αρωματικών ενώσεων και αλδεϋδών.
- Η οργανική ύλη του δείγματος κελυφών καρυδιού αποτελείται κυρίως από δεσμούς αλογόνων, αλκοολών ή αιθέρων και αλκανίων.
- Η οργανική ύλη του δείγματος κομπόστας αποτελείται κυρίως από δεσμούς αλογόνων, αλκοολών ή αιθέρων και αμινών.
- Η οργανική ύλη του δείγματος κληματίδων αποτελείται κυρίως από δεσμούς αλογόνων, αμινών και δεσμούς αρωματικών ενώσεων.



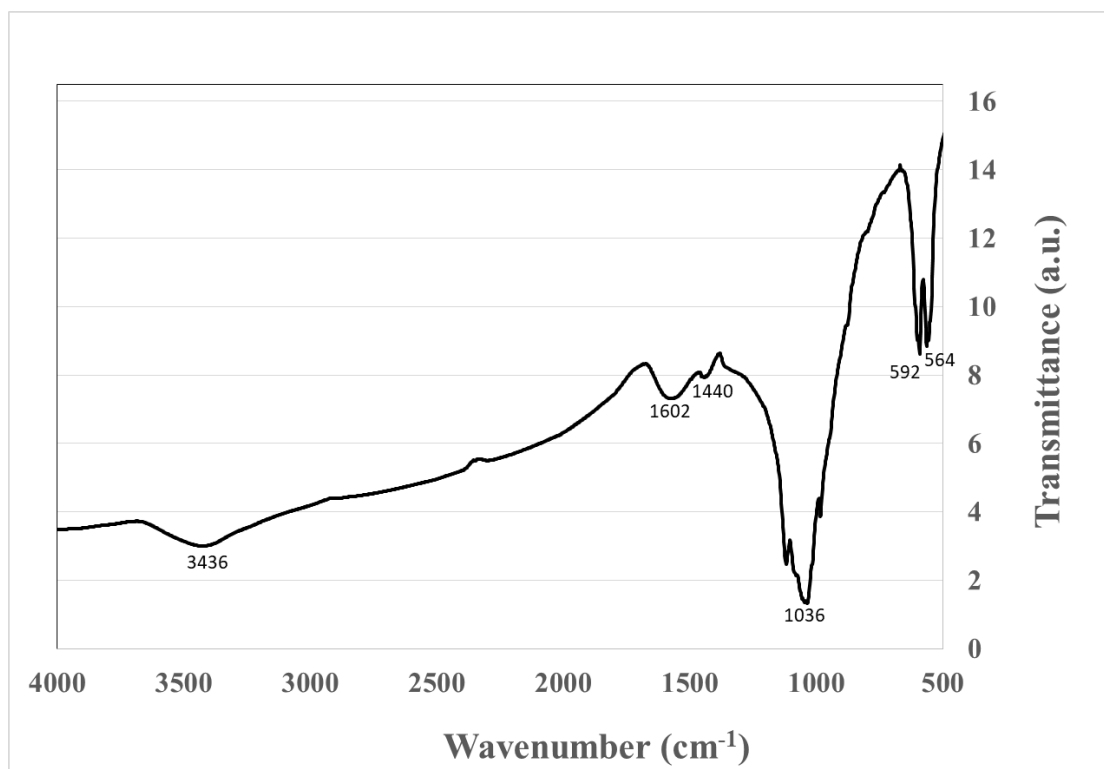
Διάγραμμα 14 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα πυρήνων ροδάκινου



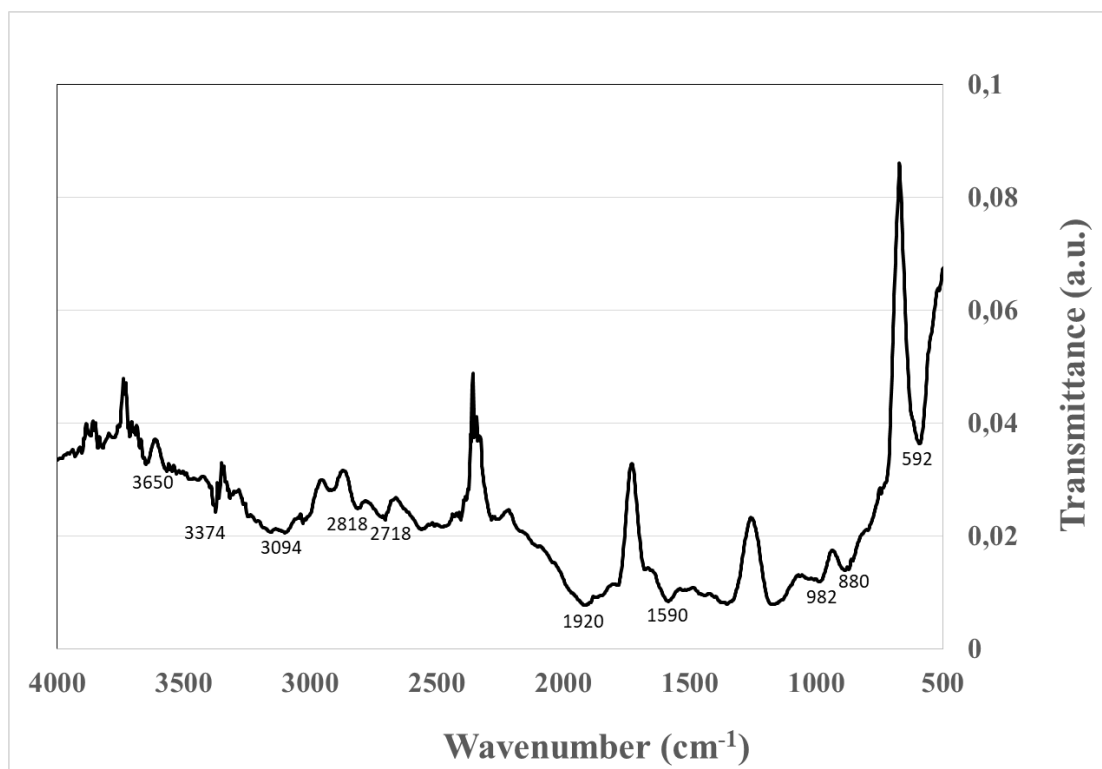
Διάγραμμα 15 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών αμυγδάλου



Διάγραμμα 16 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κελυφών καρυδιού



Διάγραμμα 17 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κομπόστας



Διάγραμμα 18 Διάγραμμα FTIR για το δείγμα κληματίδων

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα FTIR ανά δείγμα μελέτης, των ενεργοποιημένων εξανθρακωμάτων με ατμό και με διοξείδιο του άνθρακα παρατηρούνται τα ακόλουθα:

Για το δείγμα πυρήνων ροδάκινου

- Τα ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με ατμό εμφανίζει έντονες κορυφές σε εύρος τιμών μήκους κύματος $1742-1130\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 0,15 – 0,4 a.u.
- Το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με διοξείδιο του άνθρακα δεν εμφανίζει ξεκάθαρες κορυφές καθ' όλο το μήκος της καμπύλης. Οι αλλοιώσεις που εμφανίζονται είναι αρκετά πυκνές και για αυτόν το λόγο αξιολογούνται οι πιο έντονες κορυφές απορρόφησης ακτίνας IR, κατά τη διαδικασία του πειράματος. Παρόλα αυτά οι όποιες βυθίσες εμφανίζονται σε εύρος τιμών $3000-1000\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 10-14 a.u.

Για το δείγμα κελυφών αμυγδάλου

- Τα ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με ατμό εμφανίζει έντονες κορυφές σε εύρος τιμών μήκους κύματος $1550-1210\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 0,4 – 0,6 a.u.
- Το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει ξεκάθαρες κορυφές καθ' όλο το μήκος της καμπύλης σε εύρος τιμών από $3392-1062\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 1,5- 2 a.u.

Για το δείγμα κελυφών καρυδιού

- Τα ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με ατμό εμφανίζει έντονες κορυφές σε εύρος τιμών μήκους κύματος $1630-832\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 2 – 6 a.u.
- Το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει λιγότερο έντονες αλλά ξεκάθαρες κορυφές καθ' όλο το μήκος της καμπύλης σε εύρος τιμών από $3838-640\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 0,05- 0,27 a.u.

Για το δείγμα κομπόστας

- Τα ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με ατμό εμφανίζει έντονες κορυφές σε εύρος τιμών μήκους κύματος $1550-556\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 5 – 27 a.u.
- Το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει λιγότερο έντονες, αλλά ξεκάθαρες κορυφές σχεδόν καθ' όλο το μήκος της καμπύλης σε εύρος τιμών από $3436-564\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 1-9 a.u.

Για το δείγμα κληματίδων

- Τα ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με ατμό εμφανίζει έντονες κορυφές σχεδόν καθ' όλο το μήκος της καμπύλης, σε εύρος τιμών μήκους κύματος $3640-870\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 40 – 80 a.u.
- Το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα με διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει λιγότερο έντονες αλλά ξεκάθαρες κορυφές, με μεγαλύτερη συχνότητα σχεδόν καθ' όλο το μήκος της καμπύλης σε εύρος τιμών από $3650-592\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση ακτίνας IR κυμαίνεται περίπου από 0,01-0,04 a.u.

4. Συμπεράσματα

- Τα αγροτικά απόβλητα πυρήνες ροδάκινου, κελύφη αμυγδάλου, κελύφη καρυδιού, κομπόστα και κληματίδες είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (52-78%) και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (0,4-3%), εκτός της κομπόστας (32%). Το ποσοστό της κομπόστας σε άζωτο ήταν υψηλό. Η ΑΘΔ κυμάνθηκε από 19-21MJ/kg.
- Όλα τα δείγματα είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστούχες ενώσεις, πλην του δείγματος πυρήνων ροδάκινου το οποίο είχε υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζία. Τα δείγματα κελυφών καρυδιού, κομπόστας και κληματίδων είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, ενώ τα δείγματα πυρήνων ροδάκινου, κελυφών αμυγδάλου και καρυδιού είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο. Επίσης, υψηλά ποσοστά σε Zn και Mn εμφάνισαν τα δείγματα κομπόστας και κληματίδων.
- Με την άνοδο της θερμοκρασίας, από 600 έως 800°C, επήλθε μείωση της απόδοσης του εξανθρακώματος και αύξηση της απόδοσης βιοαερίου για όλα τα δείγματα. Στην ίδια θερμοκρασία, κατά την ενεργοποίηση παρατηρήθηκε ότι η απόδοση του εξανθρακώματος αυξάνεται παρουσία διοξειδίου του άνθρακα έναντι παρουσίας ατμού, η απόδοση βιοαερίου μειώνεται παρουσία διοξειδίου του άνθρακα έναντι παρουσίας ατμού, ενώ η απόδοση βιοελαίου παραμένει σταθερή. Επίσης, στην ίδια θερμοκρασία και παρουσία αζώτου εν συγκρίσει με την παρουσία ατμού και διοξειδίου του άνθρακα στα αντίστοιχα δείγματα, η απόδοση εξανθρακώματος ήταν αυξημένη, η απόδοση βιοελαίου παρέμεινε περίπου ίδια, ενώ η απόδοση βιοαερίου ήταν μειωμένη.
- Κατά την πυρόλυση παρουσία αζώτου, με την αύξηση της θερμοκρασίας τα δείγματα εμπλουτίστηκαν ελαφρώς σε στοιχειακό άνθρακα (πλην του δείγματος κομπόστας), αλλά και σε ανόργανη ύλη. Η ανόργανη ύλη γενικά ήταν πλούσια σε Ca, Mn, Cu, Zn, και Sr.
- Κατά την ενεργοποίηση των εξανθρακωμάτων με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάστηκε σχετική μείωση της περιεκτικότητας σε στοιχειακό άνθρακα και περαιτέρω εμπλουτισμός των εξανθρακωμάτων σε ανόργανη ύλη. Παρατηρήθηκε ότι στα ενεργοποιημένα εξανθρακώματα, μέσω διοξειδίου του άνθρακα έναντι ατμού, η περιεκτικότητα οργανικής ύλης ήταν μεγαλύτερη.

- Κατά την πυρόλυση παρατηρήθηκε ότι υψηλότερες τιμές τόσο της ειδικής επιφάνειας όσο και του όγκου μικροπόρων επετεύχθησαν σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας. Το δείγμα με τη μέγιστη ειδική επιφάνεια ήταν το προϊόν ενεργοποίησης του εξανθρακώματος αμυγδάλου στους 800°C παρουσία ατμού (1257 m²/g). Ακολουθούν τα δείγματα πυρήνων ροδάκινου (778 m²/g) και κελυφών καρυδιού (693 m²/g) στις ίδιες συνθήκες.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσία ατμού, παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των μικροπόρων και του μέσου μεγέθους πόρων γενικά σε όλα τα δείγματα.

Στους 800°C παρουσία CO₂ και εν συγκρίσει της παρουσίας ατμού, παρατηρήθηκε μείωση της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των μικροπόρων και του μέσου μεγέθους πόρων σε όλα τα δείγματα.

- Η οργανική ύλη των εξανθρακωμάτων που ενεργοποιήθηκαν με ατμό αποτελείτο κυρίως από χαρακτηριστικές ομάδες αλκοολών ή αιθέρων και αμινών, ενώ στα εξανθρακώματα που ενεργοποιήθηκαν με διοξείδιο του άνθρακα, σημαντική ήταν η περιεκτικότητα σε χαρακτηριστικές ομάδες αλογόνων, αλκανίων και αρωματικών ενώσεων στα περισσότερα δείγματα.
- Τα εξανθρακώματα τα οποία πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω ως προσροφητικά υλικά ρύπων είναι εκείνα που προέκυψαν μετά από ενεργοποίηση με ατμό, για τα δείγματα πυρήνων ροδάκινου των 600°C, κελυφών αμυγδάλου των 700°C, κελυφών καρυδιού των 700°C, κομπόστας των 800°C, καθώς επίσης και όλα τα ενεργοποιημένα εξανθρακώματα παρουσία CO₂ στους 800°C όλων των δειγμάτων.

Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

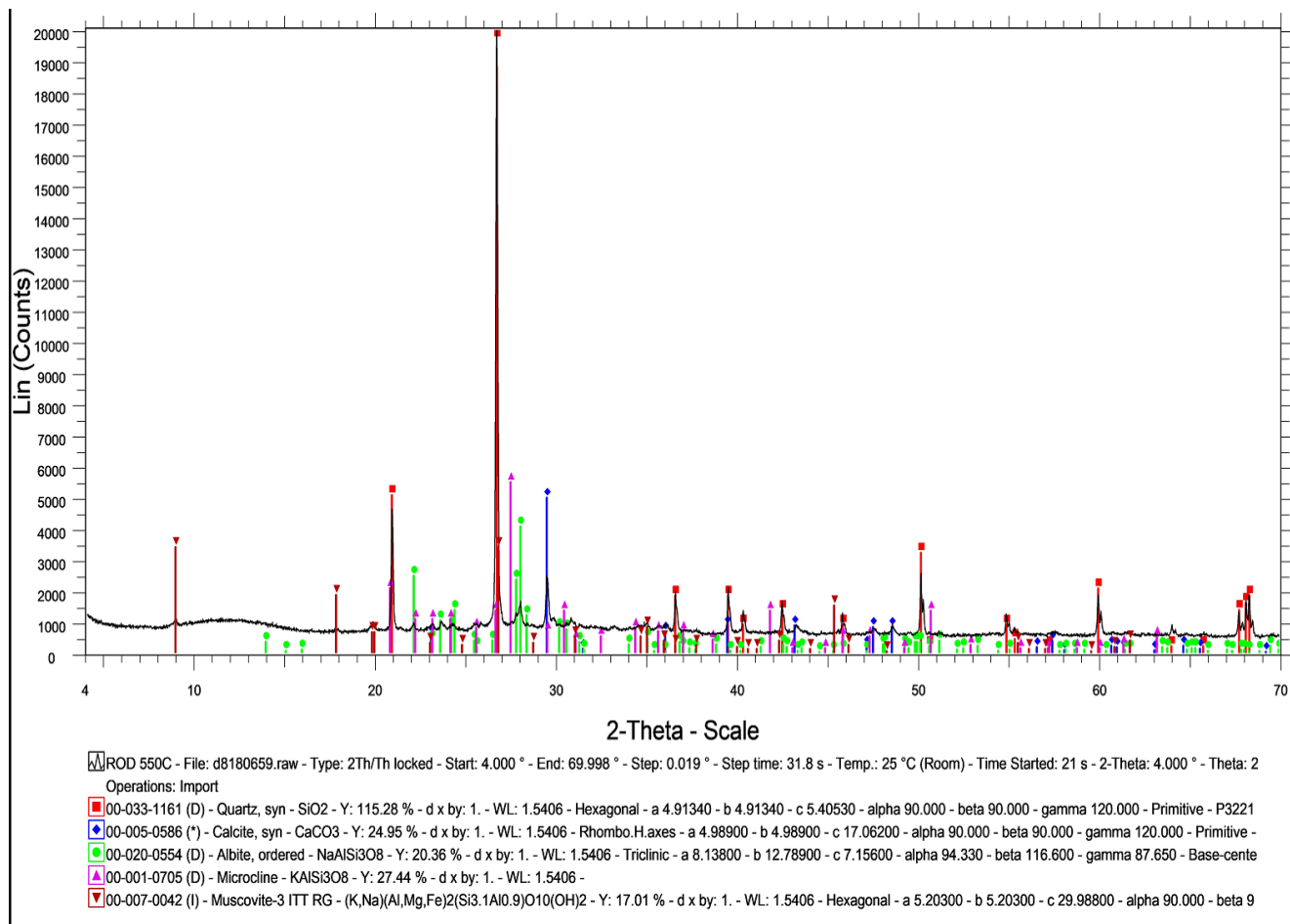
Οι τιμές ειδικής επιφάνειας και μέσου μεγέθους πόρων κρίνονται ικανοποιητικές σύμφωνα και με τη σχετική βιβλιογραφία.

Το κύριο αντικείμενο μελέτης που θα πρέπει να διερευνηθεί σε επόμενη διπλωματική εργασία είναι το οικονομικό κόστος που απαιτείται για τις εργασίες πυρόλυσης και φυσικής ενεργοποίησης, έτσι ώστε η εν λόγω διαδικασία να αναχθεί σε βιομηχανική κλίμακα. Επίσης, σκόπιμο θεωρείται να οριστικοποιηθούν μηχανισμοί συλλογής του βιοαερίου με σκοπό την εναλλακτική χρήση για παροχή και κάλυψη ενεργειακών αναγκών, καθώς και εναλλακτικοί τρόποι χρήσης του παραγόμενου βιοελαίου.

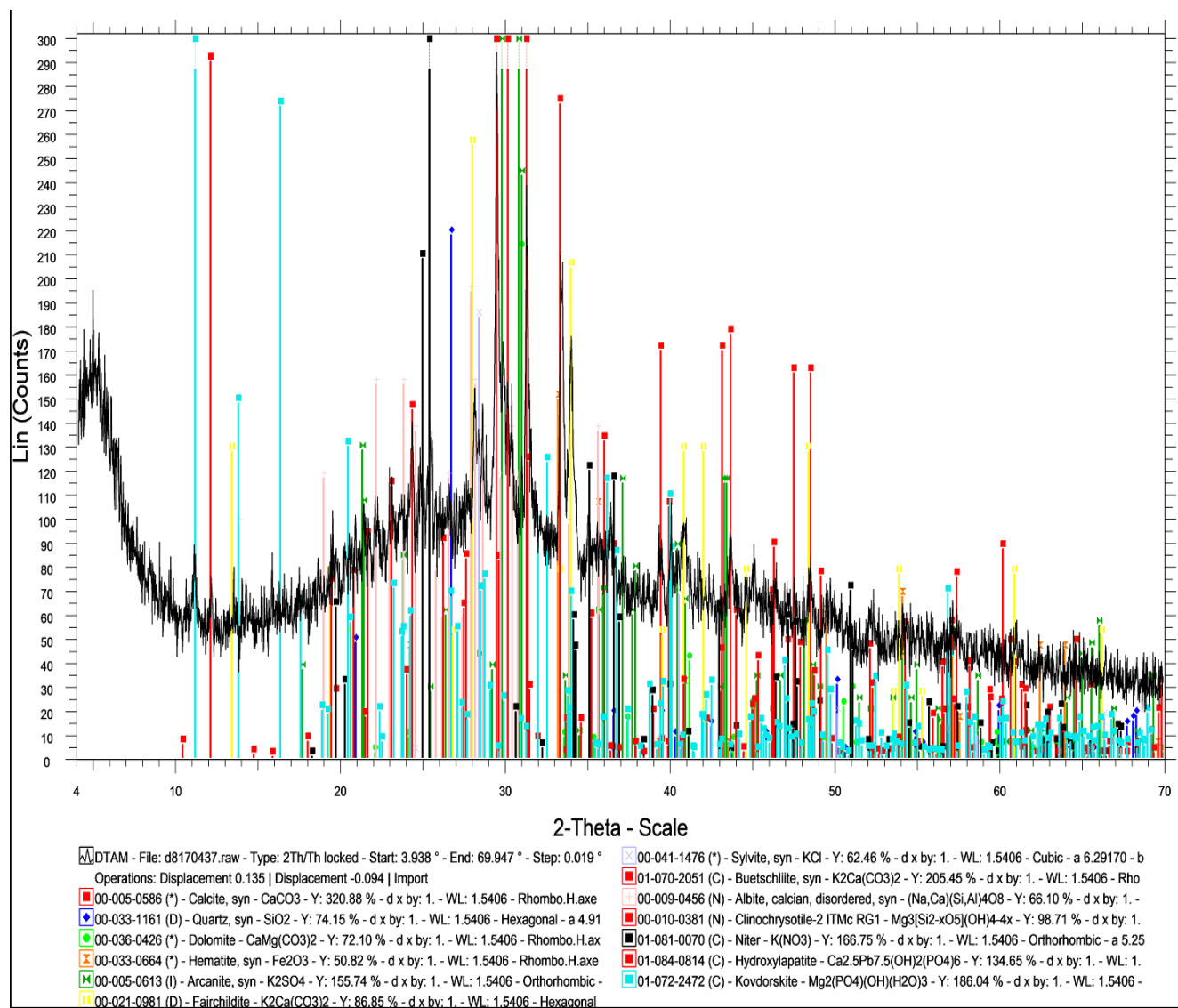
Τέλος, εάν η όλη πειραματική διαδικασία εφαρμοστεί βιομηχανικά, θα πρέπει να εφαρμοστούν μέτρα για τον περιορισμό εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, του αζώτου και του θείου στην ατμόσφαιρα.

Σε κάθε περίπτωση τα αγροτικά απόβλητα, αποτελούν επαναχρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη τόσο για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών, όσο και για την παρασκευή αναλώσιμων υλικών.

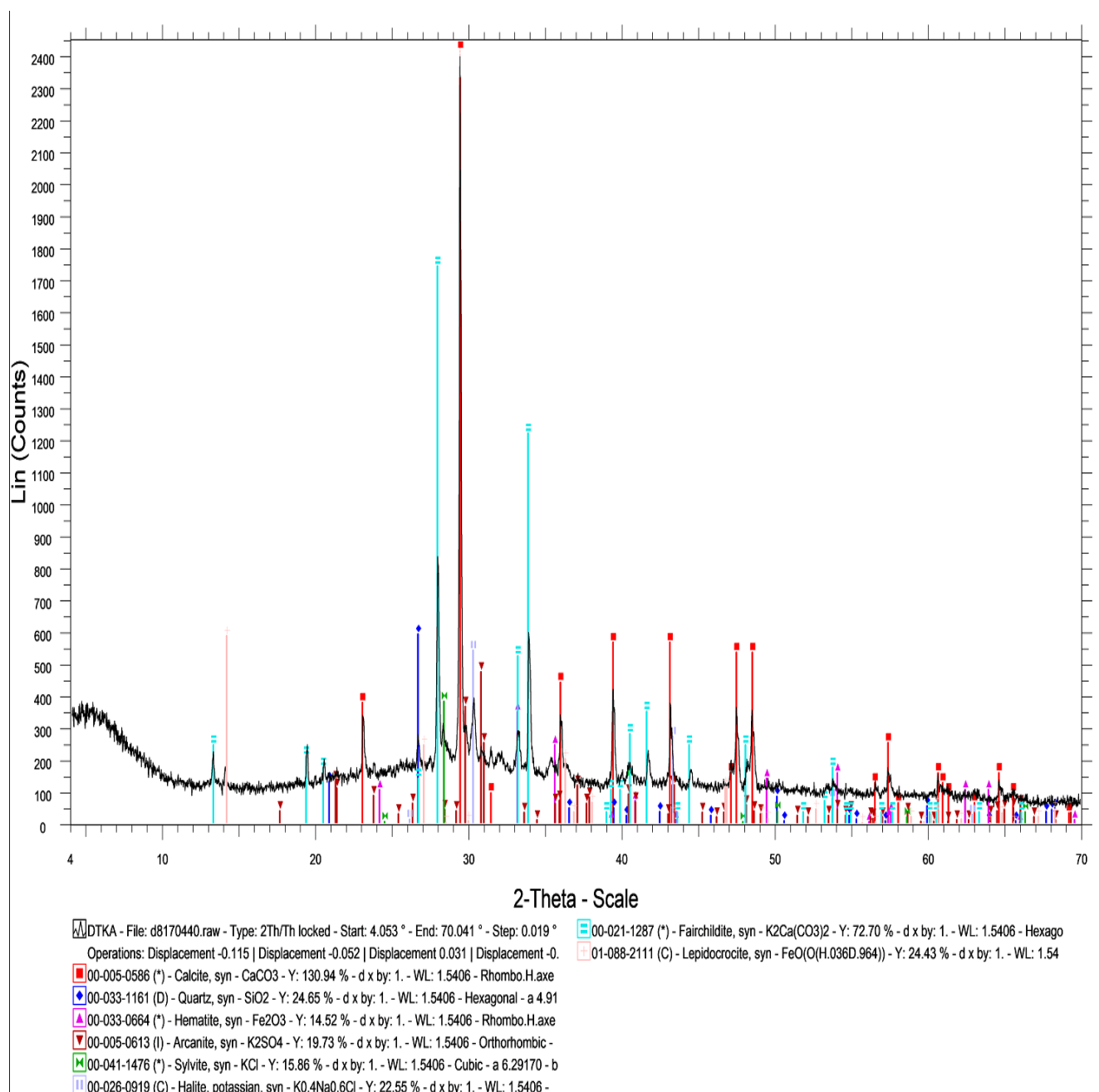
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



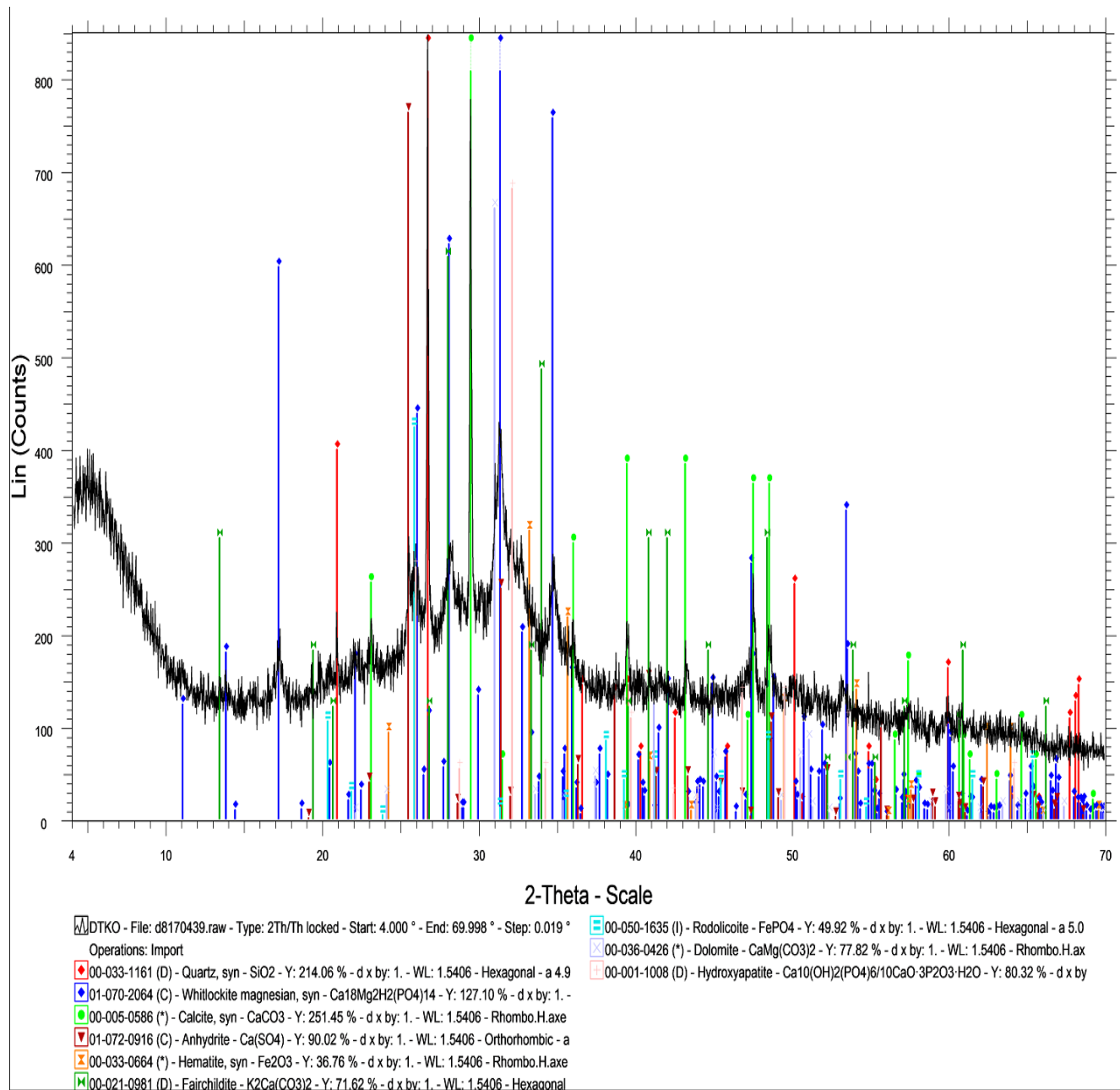
Διάγραμμα 19 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας πυρήνων ροδάκινου



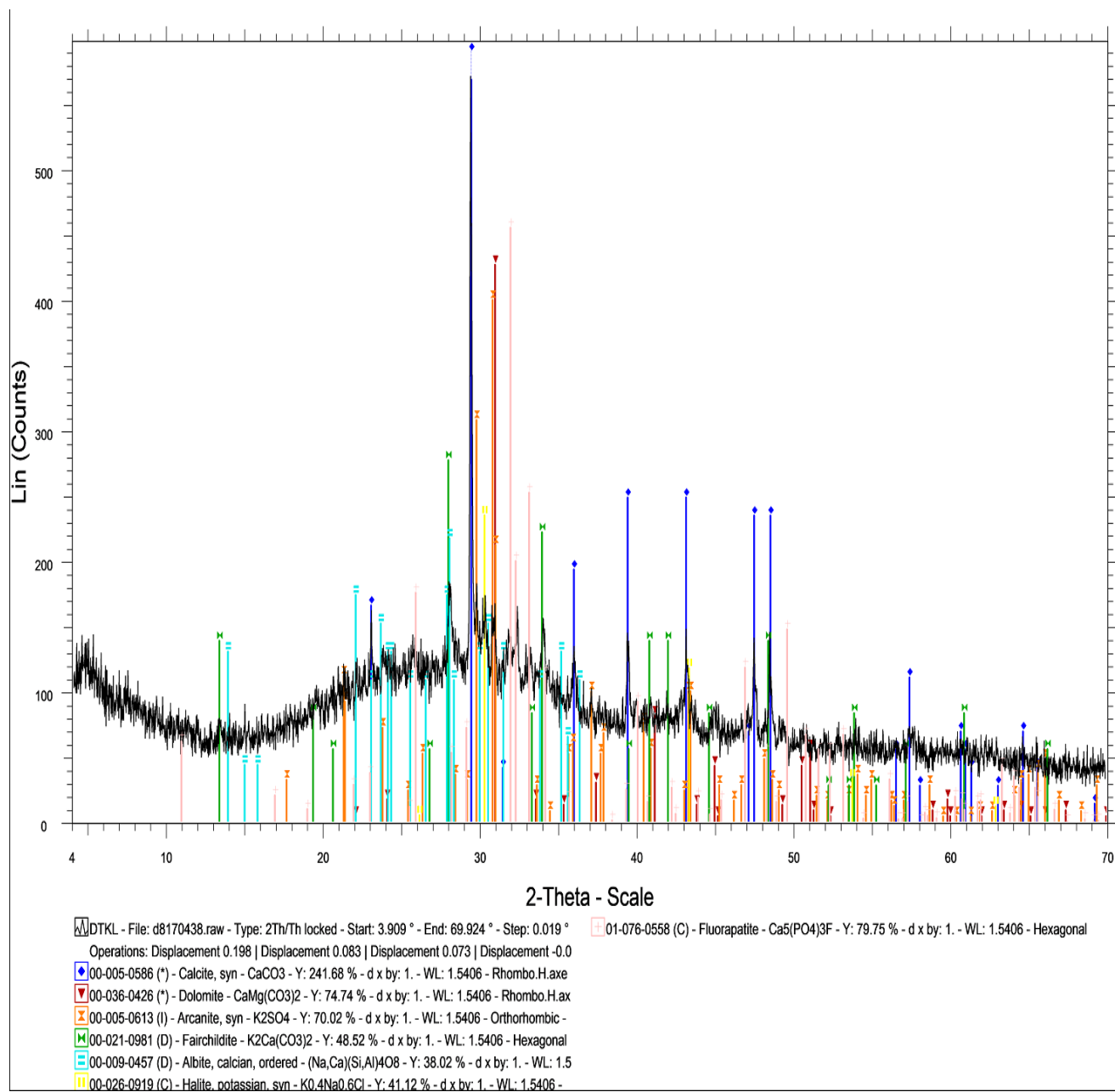
Διάγραμμα 20 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κελυφών αμυγδάλου



Διάγραμμα 21 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κελυφών καρυδιού



Διάγραμμα 22 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κομπόστας



Διάγραμμα 23 Ακτινοδιάγραμμα XRD τέφρας κληματίδων

Έργα που αναφέρονται

1. Βάμβουκα, Δ. *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*. Χανιά : Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ., 2002.
2. Σπυριδάκης, Στυλιανός. *Διπλωματική εργασία με τίτλο "Εκτίμηση της ποιότητας των εξανθρακωμάτων από δημοτικά και ζωικά απόβλητα για ενεργειακές ή περιβαλλοντικές εφαρμογές"*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015.
3. Βάμβουκα, Δέσποινα. *Βιομάζα Βιοενέργεια & Περιβάλλον*. Χανιά : Τζιόλα, 2009.
4. ΕΝ.ΕΛ.ΕΠΙ.Θ.&Ε. *Ένωση ελληνικών επιχειρήσεων θέρμανσης και ενέργειας*. 2019.
5. Λουκάκου, Παρασκευή-Ελευθερία, Βάμβουκα Δέσποινα. *Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο "Θερμική συμπεριφορά κατά την συν-καύση λιγνιτών της περιοχής πτολεμαίδας με βιομαζικά υλικά και επίδραση της ηπιας πυρόλυσης στη βελτιστοποίηση της διεργασίας"*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2018.
6. Βουρδουμπάς, Ιωάννης. *Χρησεις βιομάζας για παραγωγή ενεέργειας*. 1998.
7. G.Silvestre, A.Rodríguez-Abalde, B.Fernández, X.Flotats, A.Bonmatía. Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresource Technology*. July 2011.
8. Σφακιωτάκης, Σ. *Διδακτορική Διατριβή με τίτλο "Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις"*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
9. Klass, D.L. *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals*. s.l. : Academic Press, p. 225, 1998.
10. Μπρουσκέλης Χρήστος, Μπουλάκης Μιχαήλ, Μηνάς Αλεξιάδης. *Διπλωματική εργασία με τίτλο "Μελέτη εγκατάστασης οικιακής και εμπορικής μονάδας βιομάζας"*. Θεσσαλονίκη : Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2018.
11. Γιαγκλής, Κωνσταντίνος. *«Η βιομάζα και η χρήση της στην γεωργία ως πηγή ενέργειας»*. Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας. : Πτυχιακή Εργασία, 2001.
12. Κυπριώτη, Μυρτώ Ε. *Πτυχιακή Διατριβή «Το ενεργειακό ισοζύγιο της Ελλάδας και ο ρόλος των ενεργειακών καλλιεργειών»*. Θεσσαλονίκη : Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, 2009.
13. Δαβής Χρήστος, Κονσολάκης Μιχαήλ. *Διπλωματική εργασία με τίτλο "Ενεργειακή εκμετάλλευση βιομάζας προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: παρούσα κατάσταση & προοπτικές"*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
14. Sultan Ahmed al Jaber, et al. *Renewables 2011*. s.l. : Global Status Report, 2011.
15. Αλεξανδράκης Στυλιανός, Βάμβουκα Δέσποινα. *Διπλωματική εργασία με τίτλο "Απόδοση και εκπομπές αερίων ρύπων κατά τη θερμική αξιοποίηση λυματολάσσης"*

βιολογικού καθαρισμού Χανίων από συν-καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη". Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2018.

16. Singh nee' Nigam P., Pandey A. *Biotechnology for agro – industrial residues utilization*. s.l. : SPRINGER publications, chapter 11. , 2009.

17. McKendry P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. s.l. : Bioresource Technology, vol 83, p. 37-46., 2002.

18. Atlas, Pellets. s.l. : English handbook for Wood Pellet Combustion. Biomass energy., 2008.

19. David W. Keith, Geoffrey Holmes, David St. Angelo, Kenton Heide. *A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere*. s.l. : Cell Press Joule, 2018.

20. Narodoslawsky M., Obernberger I. *Verwendung von holzaschen zur kompostierung, Final Report for the Research Project Nr 4159 of the Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank*. Graz : Technical University of Graz, 1995.

21. van Loo S., Koppejan J. *Handbook of biomass combustion and co-firing, IEA Bioenergy*. s.l. : Twente Univ. Press, Enschede, p.215., 2002.

22. Jala s., Goyal D. *Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review*. s.l. : Bioresource Technology 97, p. 1136., 2006.

23. Ruckebauer P., Obernberger I., Holzner H. *Erforschung der verwendungsmöglichkeiten von aschen aus hackgut und rindenfeuerungen*. s.l. : Final Report of Phase 2 of a research project of the same name, Boku, Wien. , 1996.

24. Pels J.R., de Nie D.S., Kiel J.H.A. *Utilization of ashes from biomass combustion and gasification*. s.l. : Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris, p.1038, 2005.

25. Sutcu M., Akkurt S. *Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics*. s.l. : Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, p. 1785-1793, 2010.

26. Chiang K.Y., Chou P.H., Hua C.R., Chien K.L., Cheeseman C. *Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks*. s.l. : Journal of Hazardous Materials, vol. 171, p. 76-82. , 2009.

27. Anushka Upamali Rajapaksha, Season S. Chen , Daniel C.W. Tsang , Ming Zhang. *Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification*. s.l. : Chemosphere, 2016.

28. Γραμμέλης, Π. *Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης*. Αθήνα. : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, 2003.

29. H. Zhang, R.P. Voroney , G.W. Price. *Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations*. s.l. : Soil Biology & Biochemistry, 2015.
30. Bahng M.K., Mukarakate C., Robichaud D.J., Nilmos M.R. *Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing*. s.l. : Analytica Chimica Acta, vol. 651, p. 117-138. , 2009.
31. Marion, et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Journal of Environment, 2012, Τόμ. 124.
32. Sepideh Shahkarami, Ramin Azargohar, Ajay K. Dalai, Jafar Soltan. Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons. *Journal of Environment*. 2015, Τόμ. 100.
33. Guoliang Li, Boxiong Shena, Fukuan Li , Linghui Tian , Surjit Singh , Fumei Wang. *Elemental mercury removal using biochar pyrolyzed from municipal solid waste*. s.l. : Fuel Processing Technology, 2015.
34. Michał Kołtowski, Barbara Charmas, Jadwiga Skubiszewska-Zięba, Patryk Oleszczuka. *Effect of biochar activation by different methods on toxicity of soil contaminated by industrial activity*. s.l. : Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017.
35. N. Rambabu, B.V.S.K. Rao, V.R. Surisetty, U. Das, A.K. Dalai. *Production, characterization, and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications*. s.l. : Industrial Crops and Products, 2015.
36. Sandip, et al. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of Environmental Management*. 2016.
37. Diebold, J.P. *The cracking of polymerized biomass vapors in a continuous tubular reactor, Thesis T-3007*. Colorado : Colorado School of Mines, 1985.
38. Lehmann, J. Joseph, S. *Biochar for environmental management: An introduction*. In: *Lehmann, J., Joseph, S. (Eds), Biochar for environmental management: science and technology* . s.l. : Earthscan, London, 2009.
39. Gwenzi Willis, Namo Chaukura, Fungai Mukome, Stephen Machado, Blessing Nyamasoka. *Biochar Production And Applications in sub-Saharan Africa: Opportunities constraints, risks and uncertainties*. 2015.
40. Esser Κατερίνα, Βάμβουκα Δέσποινα,. *Διπλωματική εργασία με τίτλο "Εκτίμηση της Ποιότητας Βιοεξανθρακωμάτων ως Εδαφοβελτιωτικά"*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2019.
41. 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*. s.l. : Biomass and Bioenergy, 41, 34-43, 2012.

42. Prasenjit Chakraborty, Soumya Banerjee, Sumit Kumar, Suton Sadhukhan, Gopinath Halder. *Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of Aegle marmelos shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation*. s.l. : Process Safety and Environmental Protection, 2018.
43. Sanchita Mandal, Binoy Sarkar , Avanthi Deshani Igalavithana, Yong Sik Ok , Xiao Yang , Enzo Lombi ,Nanthi Bolan. *Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: Influence of feedstock materials and biochar properties*. s.l. : Bioresource Technology, 2017.
44. Yuan, Chen et al. 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.
45. Manolikaki I. Mangolis A., Diamantopoulos E. *The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils*. s.l. : J Environ Manage, vol. 181, p. 536-543, 2016.
46. Kookana, R.S. The fate of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research*, vol. 48, p. 627-637. 2010.
47. Javier Pallarés, Ana González-Cencerrado, Inmaculada Arauzo. *Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam*. s.l. : Biomass and Bioenergy, 2018.
48. Qian, Chen et al. Removal of organic contaminants from aqueous solution by cattle manure compost (CMC) derived activated carbons. *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 6107-6114. . 2009.
49. Khan, Wang et al. Reduced bioaccumulation of PAHs by Lactuca sativa L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental Pollution*, vol. 175, p. 64-68. 2013.
50. Jia M., Wang F., et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, vol. 136, p. 87-93. . 2013.
51. Liu P., Liu W.-J., et al. Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, vol. 121, p. 235-240. . 2012.
52. Mui E.L.K., Cheung W.H., et al. Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, p. 1001-1005. . 2010.
53. Delwiche K.B., Lehmann J. Walter M.T., 2014, Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere*, vol. 95, p. 346-352. Chemosphere, 2016.
54. Larsbo M., Löfstrand E., van Alphen de Veer D., Ulén B. Pesticide leaching from two Swedish top soils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 147, p. 73-81. 2013.

55. Bridgwater A.V., Evans G.D. An Assessment of Thermochemical Conversion Systems for Processing Biomass and Refuse. *Energy Technology*. Support Unit (ETSU) on behalf of the Department of Trade, ETSU B/T1/00207/REP., (1993).
56. Antal, J.M, Gronli M.G.,. s.l. : The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1619-1640, 2003.
57. Shaaban, Muhammad. *A Cocncise Review of Biochar Application to Agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution*. 2018.
58. Στυλιανός, Σφακιωτάκης. *Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας: θερμικές και κινητικές αναλύσεις*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2018.
59. Company, Bruker. *D-8 Advance manual*. s.l. : Bruker company, 2018.
60. Despina Vamvuka*, Stelios Sfakiotakis, Olga Pantelaki. *Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications*. s.l. : Fuel, 2019.
61. Δερμιτζάκης Στέλιος, Βάμβουκα Δέσποινα,. *Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο "Παραγωγή τροποποιημένων εξανθρακωμάτων από αγροτικά υπολείμματα της Κρήτης και μελέτη προσρόφησης μολύβδου (Pb2+)"*. Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017.
62. Theophanides, T. *Introduction to Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology. (Ed.)*. s.l. : infrared-spectroscopy-materials-science-engineering and technology pp.1-10, 2002.
63. Θ. Θεοφανίδης και . Αναστασοπούλου. *Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία*. . Αθήνα : ΕΜΠ, 1997.
64. Currell, G. *Analytical Instrumentation - Performance, Characteristics and Quality*. . England : John Wiley & sons Ltd, 2007.
65. Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G. Chemical properties of solid biofuels significance and impac. *Biomass and Bioenergy*, 30, 973–982. 2006.
66. Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y.,. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*. 47, 268-276. 2012.
67. Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H., Sun, B.,. Temperature- and and durationdependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research*. 112, 159-166. . 2011.
68. Luo S, Xiao B, Hu Z, Liu S. *Effect of particle size on pyrolysis of singlecomponent municipal solid waste in fixed bed reactor*. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, p. 93-97, 2009.

69. Lihle D.Mafu, Hein W.J.P.Neomagus, Raymond C.Everson , Marion Carrier, Christien A.Strydoma, John R.Buntb. Structural and chemical modifications of typical South African biomasses during torrefaction. *Bioresource Technology*. February 2016.
70. Hossain M.K., Strezov V., Chan Y.K., Ziolkowski A., Nelson P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar . *Journal of Environmental Management*, vol. 92, p. 223228. ### . 2010.
71. Demirbas A., 2004b. Effects of temperature and particle-size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 243-248. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018.
72. Tsai, W.T., Lee M.K., Chang Y.M.,. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *J. Anal. Applied Pyrol.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, Tóm. 76.
73. Sukiran, M.A., Chow M.C., Abu Bakar N.K.,. Bio-oils from pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *Am. J. Applied Sci.*, 6, 869-875 . 2009.
74. Chen T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L.,. Influnce of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164, 47-54 . 2014.
75. Demibras, A., Pehlivan, E., Altun, T. Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources. . *International Journal of Hydrogen Energy*. 31, 613-620. . 2006.
76. Zielińska A., Oleszczuk P., Charnas B., Skubiszewska-Zięba J., PasiecznaPatkowska S.,. *Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic*. s.l. : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 201-213. , 2015.
77. Angin, D.,. *Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake*. . s.l. : *Bioresource Technology*. 128, 593-597, 2013.
78. Ucar, S., Ozkan, A.R.,. *Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake*,. s.l. : *Bioresource Technology* 99, 8771–8776, 2008.
79. Chen Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H.,. *Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature*, . s.l. : *Bioresource Technology*, 107, 411–418 , 2012.
80. Cantrell, K.B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S.,. *Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar*. . s.l. : *Bioresource Technology*. 107, 419-428. , 2012.
81. Kambo H., Dutta A.,. *A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications*, . s.l. : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359–378 , 2015.

82. Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., PasiecznaPatkowska S., *Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic*, . s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 112, p. 201-213. , 2015.
83. Tan C., Yaxin Z., Hongtao W., Wenjing L., Zeyu Z., Yuancheng Z., Lulu R.,. *Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge*, . s.l. : Bioresource Technology, vol. 164, 2014.
84. Méndez A., Terradillos M., Gascó G.,. *Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures*, . s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 102, p. 124-130, 2013.
85. Jin Sun Cha, Sung Hoon Park, Sang-Chul Jung, Changkook Ryu, Jong-Ki Jeon, Min-Chul Shin, Young-Kwon Park,. *Production and utilization of biochar* . s.l. : A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 40, 2016, Pages 1-15 , 2016.
86. Komnitsas K., Zaharaki D.,. *Morphology of Modified Biochar and Its Potential for Phenol Removal from aqueous Solutions*,. s.l. : Frontiers in Environmental Science, 4:26., 2016.
87. Fu P., Hu S., Sun L.S., Xiang J.,Yang T.,Zhang A.C.,Zhang J.Y.,. *Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis*, . s.l. : Bioresource Technology, 100, (20) 4877–4883, 2009.
88. Tang J., Zhu W., Kookana R., Katayama A.,. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil,. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 116, p. 653-659. 2013.
89. Di Blasi C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, . *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 121-140. 2009.