



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

# ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥΣ ΙΛΥΟΣ ΣΕ ΚΑΘΑΡΟ ΣΤΕΡΕΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ ΑΓΓΕΛΟΥ ΚΟΛΟΣΙΩΝΗ

**ΧΑΝΙΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2020**





Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

# ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥΣ ΙΛΥΟΣ ΣΕ ΚΑΘΑΡΟ ΣΤΕΡΕΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΛΥΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ ΑΓΓΕΛΟΥ ΚΟΛΟΣΙΩΝΗ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Καθηγητής Απόστολος Γιαννής (Επιβλέπων)**

**Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος**

**Καθηγητής Θεοχάρης Τσούτσος**

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπον καθηγητή μου κ. Απόστολο Γιαννή για την καταπληκτική συνεργασία μας, την εμπιστοσύνη και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο. Μου έδειξε έναν πολύ ενδιαφέρον κλάδο των Μηχανικών Περιβάλλοντος και ελπίζω σε κάποια ακόμα μελλοντική συνεργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κα. Ελένη Καστανάκη που με την βοήθειά της και την καθοδήγησή της κατάφερα να αποκτήσω μεγάλη εμπειρία μέσα στον εργαστηριακό χώρο αλλά έπαιξε και καθοριστικό ρόλο στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Αλήθεια, της οφείλω ένα πολύ μεγάλο και θερμό ευχαριστώ. Αυτή η χρονιά δεν θα ήταν ίδια χωρίς εκείνη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ακόμα αρμόζει σε πολλά εργαστήρια του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και στο NTU Πολυτεχνείο της Σιγκαπούρης που βοήθησαν να γίνουν οι απαραίτητες αναλύσεις για την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας.

## Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή καθαρού καύσιμου (βιοεξανθράκωμα) από ενεργό ιλύ μέσω πυρόλυσης και δοκιμών έκλυσης. Οι διαδικασίες της πυρόλυσης έγιναν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (400-700 °C) και μελετήθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρωτογενών. Στην συνέχεια, τα βιοεξανθράκωματα υποβλήθηκαν σε διαδικασίες έκπλυσης με απιονισμένο νερό (W), υδροχλωρικό οξύ (HCl), αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) με ταυτόχρονη ανάδευση σε τράπεζα δόνησης και απιονισμένο νερό με ανάδευση σε λουτρό υπερήχων (US) ώστε να παραχθεί καθαρό καύσιμο. Οι διαδικασίες έκπλυσης των βιοεξανθράκωμάτων μείωσαν το περιεχόμενο σε τέφρα και βαρέα μέταλλα, και βελτίωσαν σημαντικά τον δείκτη καυσίμου (fuel ratio). Επίσης, τα πλυμένα βιοεξανθράκωματα παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές θερμογόνου δύναμης, χαμηλότερους δείκτες σκωρίας (slagging and ash fouling indices) και υψηλότερες τιμές αντιδραστικότητας κατά την καύση, αποδεικνύοντας έτσι ότι έχουν δημιουργηθεί καύσιμα υψηλότερης ποιότητας. Συγκριτικά, οι δοκιμές έκπλυσης με HCl παρουσίασαν τη μεγαλύτερη βελτίωση στο καύσιμο υλικό. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας αποκαλύπτουν ότι η πυρόλυση σαν μεμονωμένη διαδικασία δεν είναι ικανή να παράξει καθαρό βιοκαύσιμο, αλλά σε συνδυασμό με την διαδικασία της έκπλυσης είναι μία πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την δημιουργία καθαρότερου καυσίμου.

## Abstract

Sewage sludge biochars were produced by pyrolysis followed by washing in order to increase the yield of clean solid fuel. The physicochemical transformation of sewage sludge was studied during pyrolysis at different carbonization temperatures (400-700°C). The produced biochars were then subjected to washing by deionized water (W), hydrochloric acid (HCl), ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) and deionized water-ultrasound (US) to further reduce ash and heavy metals content. The washed biochars were further characterized and compared to non-processed biochars in order to assess the fuel properties. All washing procedures decreased the ash and heavy metals content and improved the fuel ratio (FR). Also, the washed biochars exhibited higher heating values, lower slagging and ash fouling indexes and higher combustion reactivity, indicating that higher quality fuels were obtained. Among the washing test, HCl washing was the most efficient process. In conclusion, pyrolysis as a single process is inefficient to produce high yield biochars, however coupling pyrolysis and washing produce biochars with advanced fuel properties.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	5
Περίληψη.....	6
Abstract .....	7
Περιεχόμενα.....	8
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	12
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος.....	13
2.1 Ενεργός ιλύς: Προέλευση και σύσταση ιλύος.....	13
2.1.2. Τεχνολογίες επεξεργασίας λάσπης.....	13
2.2 Πυρόλυση.....	15
2.2.1 Γενικά.....	15
2.2.2 Είδη πυρόλυσης.....	17
2.2.3 Παράμετροι πυρόλυσης.....	19
2.2.4 Προϊόντα πυρόλυσης .....	20
2.3 Χρήση και χαρακτηριστικά βιο-εξανθρακώματος.....	21
2.3.1 Βιο-εξανθράκωμα ως εδαφοβελτιωτικό .....	22
2.3.2 Ευρωπαϊκό Πιστοποιητικό Βιοεξανθρακωμάτων (EBC).....	23
2.3.3 Βαρέα Μέταλλα .....	25
Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία.....	27
3.1 Προέλευση Δειγμάτων.....	27
3.1.1. Χαρακτηρισμός ακατέργαστης ιλύος .....	27
3.2. Βιοεξανθρακώματα .....	29
3.2.1. Χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακωμάτων.....	29
3.3. Δοκιμές έκπλυση.....	30
3.4. Στοιχειακή ανάλυση .....	32
3.5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier - FTIR (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy).....	34
3.6. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric analysis TGA) .....	34
3.7 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).....	35
3.8 Βαρέα μέταλλα.....	36
3.8.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων μέσω όξινης χώνευσης στην ακατέργαστη ιλύ και τα βιοεξανθρακώματα .....	36
3.8.2 Δοκιμή εκχύλισης TCLP (Toxicity Leaching Test) .....	37
3.8.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφηση .....	38



3.8.4. Χαλκός.....	39
3.8.5. Ψευδάργυρος .....	40
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Σχολιασμός.....	41
4.1 Χαρακτηρισμός ιλύος.....	41
4.2 Πυρόλυση.....	41
4.2.1. Απόδοση της Πυρόλυσης.....	41
4.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματων και ιλύος .....	42
4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) .....	44
4.4 Φασματοσκοπία ακτίνων Χ με ενεργειακή διασπορά (EDX).....	46
4.5 Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) .....	47
4.6 Δοκιμές έκπλυσης .....	50
4.6.1 Απόδοση δοκιμών έκπλυσης .....	50
4.6.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματος και ιλύος μετά από τις πλύσεις.....	51
4.7 Βαρέα μέταλλα.....	58
4.7.1 Χαλκός (Cu) .....	59
4.7.2 Ψευδάργυρος (Zn).....	61
4.8 Αξιολόγηση φασμάτων FTIR.....	63
4.9 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric analysis TGA) .....	65
4.10 Αντιδραστικότητα (Reactivity) .....	71
4.11 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) .....	72
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	73
Βιβλιογραφία.....	74

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1 : Πυρολυτική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων .....	15
Πίνακας 2.2 : Ποσοστά μετατροπής της βιομάζας σε υγρά, στερεά και αέρια προϊόντα .....	18
Πίνακας 2.3: Νομοθετικά όρια εναπόθεσης ιλύος στο έδαφος .....	23
Πίνακας 2.4: Ευρωπαϊκά όρια ιλύος (European Biochar Certificate) .....	24
Πίνακας 3.1: Όρια για δείκτη σκωρίας, τέφρας και ιξώδους σκωρίας.....	36
Πίνακας 3.2 : Κατασκευασμένα διαλύματα Cu πρότυπων συγκεντρώσεων .....	39
Πίνακας 3.3 : Κατασκευασμένα διαλύματα Zn πρότυπων συγκεντρώσεων.....	40
Πίνακας 4.1 : Χαρακτηριστικά ακατέργαστης λυματολάσπης .....	41
Πίνακας 4.2 : Ονομασίες υπομνημάτων πυρόλυσης .....	41
Πίνακας 4.3: Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιλύος και βιο-εξανρακώματα.....	43
Πίνακας 4.4: Χαρακτηρισμός μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια της ιλύς και στα βιο-εξανθρακώματα .....	46
Πίνακας 4.5 : Ονομασίες υπομνημάτων πλύσεων .....	50
Πίνακας 4.6: Φυσικοχημικά και ενεργιακά χαρακτηριστικά προϊόντων .....	53
Πίνακας 4.7: Συγκέντρωση βασικών μετάλλων στην ακατέργατη ιλύ και τα βιοεξανθρακώματα .....	58
Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση βασικών οξειδίων και συντελεστές σκωρίας, στάχτης και σκωρίας ιξώδους.....	72

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4.1 : Απόδοση Πυρόλυσης .....	42
Διάγραμμα 4.2: Ανάλυση κρυσταλλικής φάσης οξειδίων XRD. (α) SS, (β) BC400, (γ) BC500, (δ) BC600, (ε) BC700 .....	49
Διάγραμμα 4.3 : Απόδοση πλύσεων .....	51
Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα Van Kreveler .....	57
Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση Cu στα διηθήματα των μεθόδων πλύσεων.....	60
Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση Zn στα διηθήματα των μεθόδων πλύσεων .....	63
Διάγραμμα 4.7 : Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για την ακατέργαστη ιλύς και το biochar .....	63
Διάγραμμα 4.8 : Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για τα προϊόντα των πλύσεων στους 600°C.....	65
Διάγραμμα 4.9 : Ρυθμός απώλειας μάζας με θερμοκρασία κατά την καύση (DTG) ....	66
Διάγραμμα 4.10 : Μείωση βάρους με θερμοκρασία κατά την καύση (TG) .....	67
Διάγραμμα 4.11 : Ρυθμός απώλειας μάζας με θερμοκρασία κατά την καύση των πλυμένων προϊόντων στους 600°C (DTG) .....	68
Διάγραμμα 4.12 : Μείωση βάρους με θερμοκρασία κατά την καύση για τα προϊόντα των πλύσεων στους 600°C (TG) .....	69
Διάγραμμα 4.13 : Ρυθμός μείωσης μάζας με θερμοκρασία κατά την πυρόλυση (DTG) .....	70
Διάγραμμα 4.14 : Μείωση βάρους με θερμοκρασία κατά την πυρόλυση (TG) .....	70
Διάγραμμα 4.15 : Αντιδραστικότητα βιοεξανρακώματος και πλυμένων βιοεξανρακωμάτων στους 600°C. ....	71

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η ενεργός ιλύς αποτελεί το στερεό υπόλειμμα που παράγεται στα κέντρα επεξεργασίας αστικών λυμάτων και είναι ένα μείγμα από οργανικές και ανόργανες ενώσεις, μικροοργανισμούς και βαρέα μέταλλα. Η εφαρμογή του νόμου 91/271/ΕΟΚ στα αστικά λύματα απαιτεί την δημιουργία εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, όταν ο πληθυσμός ενός οικισμού ισοδυναμεί με 2000 τουλάχιστον κατοίκους και τα λύματα τους διαχέονται σε ποτάμι ή όταν ο πληθυσμός ισοδυναμεί με 10000 τουλάχιστον και τα λύματα τους διαχέονται αντίστοιχα στη θάλασσα. Εκτιμήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση ότι έως το 2020 η παραγωγή της ιλύος θα φτάσει τους 13 τόνους ετησίως και ο μέσος όρος παραγωγής ανά πολίτη ανέρχεται στα 22,5 kg ξηρού ιλύος ανα άτομο. Με βάση αυτές τις ποσότητες γίνεται αντιληπτό ότι αυτή η συνεχόμενη εκθετική αύξηση των ποσοτήτων της ιλύος έχει δημιουργήσει μια νέα πρόκληση στην επιστημονική κοινότητα και η εύρεση μιας οικονομικής, αλλά ταυτόχρονα περιβαλλοντικής λύσης είναι απαραίτητη. Οι σύγχρονοι περιβαλλοντικοί νόμοι, που μειώνουν την χρήση της ενεργούς ιλύς ως εδαφοβελτιωτικό, έδωσαν παγκοσμίως μια νέα πρόκληση στην διαχείριση αυτού του αποβλήτου. Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος και πιο συγκεκριμένα η πυρόλυση, αποτελεί μια βασική τεχνολογία στην μετατροπή της ιλύος σε μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Η πυρόλυση αποτελεί την θερμική αποσύνθεση των οργανικών ουσιών σε αδρανή ατμόσφαιρα με θερμοκρασίες να κυμαίνονται από 300-700 °C. Ανάλογα με την θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο παραμονής, η πυρόλυση μπορεί να μας δώσει 3 διαφορετικά είδη βιοκαυσίμων (biochar, bio-oil, syngas). Το βιοεξανθράκωμα (biochar), είναι ένα ετερογενές μείγμα από θερμικά αποικοδομήσιμες οργανικές (20-50%) και ανόργανες (50-80%) ενώσεις που παρουσιάζει υψηλό ποσοστό τέφρας (Zieliniska et al., 2015). Έχει παρατηρηθεί ότι η πυρόλυση είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση για την μετατροπή των βαρέων μετάλλων σε πιο σταθερές μορφές (Liu et al., 2010). Η έκπλυση σε προηγούμενες έρευνες είχε διεξαχθεί μόνο πριν από την πυρόλυση, με χρήση νερού ή οξικού οξέος και μόνο σε έρευνες που αφορούν την βιομάζα (ξύλο, ρύζι κ.α.) (Carrillo et al., 2014, Davidsson et al., 2002, Deng et al., 2013). Η έκπλυση των βιοεξανθρακωμάτων στο παρελθόν είχε πραγματοποιηθεί μόνο με νερό (Jensen et al., 2001, Liu et al., 2015).

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθούν περαιτέρω τα αποτελέσματα των μεθόδων έκπλυσης των βιοεξανθρακωμάτων, στην μείωση της τέφρας, των βαρέων μετάλλων και του περιεχομένου σε αλκάλια σε βιοεξανθρακώματα που έχουν παραχθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (400-700 °C). Στην περίπτωση μας έγινε χρήση απιονισμένου νερού, υδροχλωρίου (HCl), αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), οξικό οξύ (TCLP) και ανάδευση με δόνηση σε λουτρό υπερήχων. Ακόμα, γίνεται σύγκριση της θερμογόνους δύναμης, της αντιδραστικότητας και των δεικτών σκωρίας και τέφρας τόσο στα αρχικά βιοεξανθρακώματα όσο και στα βιοεξανθρακώματα που υποβλήθηκαν σε εκπλύσεις.

## Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Ενεργός ιλύς: Προέλευση και σύσταση ιλύος

Η ενεργός ιλύ αποτελεί το στερεό υπόλειμμα που δημιουργείται ύστερα από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Κυρίως αποτελείται από βιομάζα, που δημιουργείται μέσα στα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας, καθώς και από στερεά που διαχωρίζονται από τα λύματα στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση. Η μέση περιεκτικότητά της σε οργανικά στερεά στην Ελλάδα είναι 45% και η υγρασία της κοντά στο 75-85%. Η λυματολάσπη που έχει υποστεί αναερόβια επεξεργασία έχει μαύρο χρώμα και η οσμή της δεν είναι τόσο έντονη. Γενικότερα, η ενεργός ιλύ παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία σε οργανικά και ανόργανα στερεά (ιχνοστοιχεία, θρεπτικά, μικροοργανισμούς) καθώς και μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου, φωσφόρου, θείου και καλίου. Ταυτόχρονα, στην σύσταση της βρίσκονται οργανικοί και ανόργανοι ρύποι και μικροστοιχεία βαρέων μετάλλων που εξαρτώνται φυσικά από τα εισερχόμενα φορτία που δέχεται η εγκατάσταση. Έτσι, γίνεται αντιληπτή η απαραίτητη περαιτέρω επεξεργασία της ιλύος σε περίπτωση περαιτέρω χρήσης της.

#### 2.1.2. Τεχνολογίες επεξεργασίας λάσπης

Στην μονάδα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του Νομού Χανίων, η ενεργός ιλύς επεξεργάζεται με τις παρακάτω διεργασίες που θα αναλυθούν ([www.astikalimata.ypeka.gr](http://www.astikalimata.ypeka.gr)):

- **Πάχυνση:** Η πάχυνση της λάσπης γίνεται σε δεξαμενές όμοιες με τις δεξαμενές καθίζησης, αλλά με πολύ μικρότερους διαμέτρους, μεγαλύτερα βάθη και μεγαλύτερες κλίσεις πυθμένα για να διευκολύνεται η συσώρευση και συμπύκνωση της λάσπης στη χοάνη συλλογής. Η λάσπη εισάγεται στη δεξαμενή πάχυνσης από κατάλληλη διάταξη, καθιζάνει και συμπυκνώνεται. Στη συνέχεια, συλλέγεται με κατάλληλο ξέστρο που φέρει κατακόρυφες ράβδους, οι οποίες περιστρέφονται μαζί με το ξέστρο και αναδύουν ελαφρά τη λάσπη, απελευθερώνοντας το νερό και τα αέρια, βοηθώντας έτσι στην πάχυνση της. Η εφαρμογή της διεργασίας της πάχυνσης έχει ως σκοπό το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά και την δημιουργία κροκίδων με διάθεση συμπίεσης και αφυδάτωσης. Βασικός σκοπός μιας δεξαμενής πάχυνσης είναι η μείωση του όγκου της λάσπης, που γίνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών της, απομακρύνοντας μέρος του περιεχόμενου νερού της. Έτσι, μειώνοντας τον όγκο της λάσπης μειώνεται και το κόστος της μονάδας επεξεργασίας και αυξάνεται παράλληλα η απόδοση της. Από την δεξαμενή αυτή έχουμε δύο εξόδους: η μια μας δίνει τα στραγγίσματα που θα επανακυκλοφορήσουν για επεξεργασία λίγο πριν την διεργασία της πρωτοβάθμιας καθίζησης, και η δεύτερη έξοδος οδηγεί την λάσπη στον αναερόβιο χωνευτή.

- **Αερόβια Σταθεροποίηση/Αναερόβια χώνευση:** είναι η σταθεροποίηση των συμπυκνωμένων ιλύων, που παράγονται από την επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων. Περιλαμβάνει την αποσύνθεση της οργανικής και ανόργανης ύλης απουσία μοριακού οξυγόνου, γίνεται η μείωση των δυσάρεστων οσμών καθώς και η καταστροφή των περισσότερων παθογόνων μικροοργανισμών. Η λάσπη που εισέρχεται στον αναερόβιο χωνευτή παραμένει 2 εβδομάδες. Κατά την βιοχημική αυτή διαδικασία οι μικροοργανισμοί αποδομούν το οργανικό φορτίο της ιλύος σε θρεπτικά βιοστερεά ή αέρια. Μπορεί να είναι είτε θερμοφιλή χώνευση, στην οποία η λάσπη βρίσκεται υπό ζύμωση μέσα σε δεξαμενές σε θερμοκρασία 55° C, είτε μεσόφιλη, δηλαδή σε θερμοκρασία 36° C. Κατά την αναερόβια χώνευση παράγεται αέριο μίγμα βιοαέριο, με χημική σύσταση 65% μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), 35% διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), ίχνη υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την θέρμανση των δεξαμενών, καθώς και για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των εγκαταστάσεων. Από την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης η ιλύς που παίρνουμε είναι ποιοτικά αναβαθμισμένη, είναι πιο σταθεροποιημένη και έχει λιγότερο οργανικό φορτίο, εξαιτίας του βιοαερίου που παράγεται.
- **Αφυδάτωση:** Μέσω της αφυδάτωσης επιτυγχάνεται η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών της λάσπης σε υψηλά επίπεδα με την απομάκρυνση της υγρασίας. Η λάσπη μετά την αφυδάτωση είναι σε στερεή κατάσταση και με μειωμένο όγκο, γεγονός που καθιστά τη μεταφορά της ευκολότερη και φθηνότερη. Η αφυδάτωση μειώνει το κόστος της επεξεργασίας που τυχόν έπεται και δεν προκαλεί ρύπανση λόγω αποστράγγισης αν διατίθεται στο έδαφος. Από την διεργασία της αφυδάτωσης έχουμε δύο εξόδους, την ιλύ που οδηγείται για κομποστοποίηση και τα στραγγίσματα που θα επανακυκλοφορήσουν για επεξεργασία λίγο πριν την διεργασία της πρωτοβάθμιας καθίζησης.
- **Πρόσθετη επεξεργασία:** Προσθήκη CaO μετά την διαδικασία της αφυδάτωσης σε ποσοστό περίπου 10%. Η προσθήκη αλκαλικών γαιών στην ιλύ βοηθά στην σταθεροποίηση-υγειονοποίηση, με αξιοποίηση της ασβεστοποιημένης ιλύος στην γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό προϊόν. Πιο συγκεκριμένα βοηθά στην ξήρανση και παστερίωση της λυματολάσπης, μειώνει τις δυσάρεστες οσμές, δεσμεύει ορισμένα βαρέα μέταλλα, εξουδετερώνει τις οσμές, βακτήρια, παράσιτα και παθογόνους μικροοργανισμούς (<http://www.caohellas.gr>).

Οι στόχοι που τίθενται κατά την επεξεργασία της λυματολάσπης είναι οι εξής ([www.astikalimata.ypeka.gr](http://www.astikalimata.ypeka.gr)) :

- Η απομάκρυνση της υγρασίας.
- Η αποδόμηση του οργανικού φορτίου.
- Η μείωση του ποσοστού των παθογόνων μικροοργανισμών.
- Η ελάττωση του όγκου της.

## 2.2 Πυρόλυση

### 2.2.1 Γενικά

Η πυρόλυση είναι μια θερμική διεργασία επεξεργασίας κατά την οποία τα υλικά αποτεφρώνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες σε κατάσταση απουσίας οξυγόνου ή σε αδρανείς συνθήκες δηλαδή με την παροχή αζώτου. Κατά την αποσύνθεση των οργανικών συστατικών, που γίνεται στην πυρόλυση, παράγεται ένα μείγμα που είναι πλούσιο σε αέριους και υγρούς υδρογονάνθρακες, καθώς και ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα και τέφρα. Η πυρόλυση είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία και για την ολοκλήρωση της απαιτείται πηγή εξωτερικής ενέργειας. Βασικές παράμετροι για την εφαρμογή της αποτελούν η σύσταση των στερεών αποβλήτων, η θερμογόνος δύναμή τους, η περιεχόμενη υγρασία κ.α. Η πυρολυτική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 2.1 (Γιδαράκος, 2015).

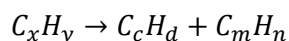
**Πίνακας 2.1 : Πυρολυτική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων**

Εύρος Θερμοκρασίας (°C)	Χημική Αντίδραση
100-200	Θερμική ξήρανση, εξάτμιση H <sub>2</sub> O.
250	Αναγωγή, αποθείωση: απομάκρυνση δεσμευμένου στη μοριακή δομή H <sub>2</sub> O και CO <sub>2</sub> , διάσπαση πολυμερισμένων μορίων, έναρξη διαχωρισμού H <sub>2</sub> S (αποθείωση).
340	Σχάση αλειφατικών ενώσεων, έναρξη απομάκρυνσης μεθανίου και άλλων αλειφατικών ενώσεων.
380	Φάση εξανράκωσης (εμπλουτισμός υλικού με άνθρακα).
400	Σχάση δεσμών άνθρακα-οξυγόνου και άνθρακα αζώτου στις οργανικές ενώσεις.
400-600	Μετατροπή των πισσασφαλούχων υλικών (βιτουμένιο) σε καύσιμη ύλη και πίσσα.
600	Σχάση βιτουμένιου και μετατροπή του σε θερμικά ανθεκτικότερες ενώσεις (σε μικρής αλυσίδας αέριες οργανικές ενώσεις), δημιουργία αρωματικών ενώσεων (παραγωγή βενζολίου).
>600	Μετατροπή των ολεφίνων (αιθυλενίων), αφυδρογόνωση προς σχηματισμό βουτανίου, αντίδραση με αιθυλένιο προς σχηματισμό κυκλοεξανίου, θερμική αρωματοποίηση βενζολίου και αρωματικών ενώσεων με υψηλότερο σημείο βρασμού-αεροποίησης.

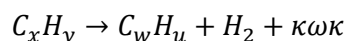
Μεγάλο εύρος στερεών, αερίων και υγρών καυσίμων παράγονται πλέον μέσω της πυρόλυσης αποβλήτων. Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή, η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει τεράστιο ενδιαφέρον στην επεξεργασία των παραγόμενων αυτών βιοκαυσίμων. Με την επεξεργασία αυξάνεται το ενεργειακό και το οργανικό φορτίο, προσδίδοντας έτσι μεγαλύτερη αξία στην διαχείριση τους. Για το λόγο αυτό, η

πυρόλυση παραμένει ως μια από τις πολλά υποσχόμενες μεθόδους για την επεξεργασία και ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.

Κατά τα στάδια της πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες αντιδράσεις, σχηματισμοί ριζών και αλλαγές στις υπάρχουσες οργανικές ενώσεις (Serdar, 2014). Οι αρχικές αντιδράσεις που γίνονται περιλαμβάνουν διασπάσεις χαμηλής πτητικότητας ουσιών σε άλλες περισσότερο πτητικές ουσίες.

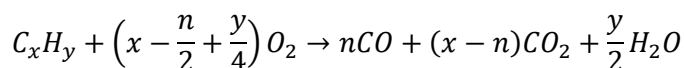


Στις αρχικές αντιδράσεις ακόμα συμπεριλαμβάνονται οι συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων οι οποίες μετατρέπουν τις χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις σε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα (char ή κωκ).

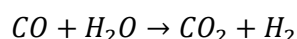
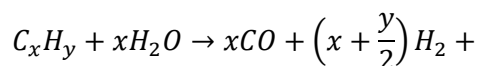


Οι πτητικές ουσίες που έχουν δημιουργηθεί στα παραπάνω στάδια συμμετέχουν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις και μπορούν να μετατραπούν σε ελαφρύτερα προϊόντα, αέρια ή κάρβουνο.

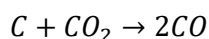
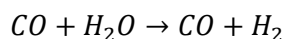
Η προαπαιτούμενη συνθήκη της απουσίας οξυγόνου δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί πρακτικά. Έτσι, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδωσης, λόγω της παρουσίας οξυγόνου στο σύστημα. Σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση της οξειδωτικής πυρόλυσης παρατηρούμε ότι στα προϊόντα της αντίδρασης σχηματίζονται μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. Άλλα παράγωγα προϊόντα της διεργασίας αυτής είναι το νερό, άλλα αέρια, οργανικές ενώσεις, πίσσες και πολυμερή.



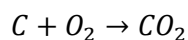
Οι αντιδράσεις που μπορεί να προκύψουν μέσω της αλληλεπίδρασης των οργανικών ουσιών με το νερό δίνονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις.



Το ανθρακούχο στερεό υπόλειμμα (κωκ) που παράγεται μέσω της πυρόλυσης μπορεί να εξαερωθεί σε διοξείδιο του άνθρακα ή οξυγόνο ακολουθώντας τις παρακάτω αντιδράσεις.

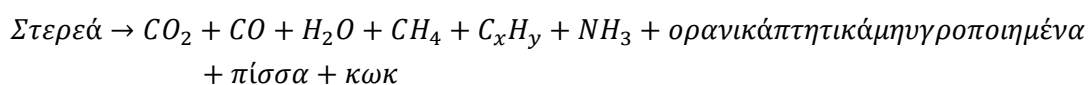






Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις που αναφέρθηκαν πραγματοποιούνται κατά την πυρόλυση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο εκάστοτε υλικό. Αυτό δεν σημαίνει πως όλες οι οργανικές ενώσεις παράγουν τα ίδια προϊόντα, αλλά, διαφοροποιούνται σύμφωνα με την σύσταση αυτών και μπορεί να περιλαμβάνουν ακόμα οξείδια του αζώτου, υδροθείο, υδροχλώριο, υδροκυάνιο και άλλες επικίνδυνες ενώσεις όπου απαιτούν ειδική επεξεργασία προκειμένου να αφεθούν στην ατμόσφαιρα.

Μια τυπική απεικόνιση την πυρόλυσης στερεών οξυγονωμένων υδρογονανθράκων είναι η εξής:



Το ανθρακούχο στερεό υπόλειμμα (κωκ) περιέχει ακόμα υδρογόνο και οξυγόνο, ενώ η πίσσα περιέχει πολύπλοκους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι οργανικές ενώσεις κατά την πυρόλυση μετατρέπονται, θεωρητικά, κατά 75-90% σε πτητικές ενώσεις και 10-25% σε στερεό υπόλειμμα (κωκ). Πρακτικά αυτά τα ποσοστά δεν επιτυγχάνονται εύκολα και μετατρέπονται σε 60-70% πτητική ύλη και 30-40% κωκ αφού πέρα από ανόργανες ουσίες τα δείγματα συνήθως περιέχουν και υγρασία (Γιδαράκος, 2006).

## 2.2.2 Είδη πυρόλυσης

Πέντε είναι οι πιο γνωστές κατηγορίες με τις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η πυρόλυση σε σχέση με τον ρυθμό θέρμανσης:

- Βραδεία Πυρόλυση (Slow Pyrolysis)

Βραδεία πυρόλυση ορίζεται η αργή θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας και χρησιμοποιείται ως επι το πλείστον για την παραγωγή εξανθρακώματος (στερεό), το οποίο αποτελεί και το πιο σημαντικό προϊόν της συμβατικής/βραδείας πυρόλυσης. Χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής και χαμηλή ταχύτητα θέρμανσης. Η παραγωγή των αέριων και υγρών κλασμάτων είναι σε πολύ μικρότερες ποσότητες (Serdar, 2004).

- Ταχεία Πυρόλυση (Fast Pyrolysis)

Ταχεία πυρόλυση βιομάζας ορίζεται η διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται ταχύτατα σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό την μετατροπή της βιομάζας σε βιοέλαιο (υγρό) ελαχιστοποιώντας την παραγωγή εξανθρακώματος. Άλλα προϊόντα της διεργασίας είναι οι ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα

αέρια και ρευστή πίσσα. Η ταχεία ψύξη των υγρών προϊόντων απαιτείται ώστε να τερματιστεί η δευτεροβάθμια μετατροπή τους. Ακόμα, η μέθοδος αυτή είναι γνωστή για την μεγάλη απόδοση αερίου μεσαίας ενέργειας πλούσιο σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Jale, 2007).

- Ενδιάμεση πυρόλυση (Intermediate Pyrolysis)

Η ενδιάμεση πυρόλυση εκφράζει τον συνδυασμό των 2 παραπάνω μεθόδων, ταχείας και βραδείας πυρόλυσης, και στόχος της είναι η δημιουργία και των τριών κλασμάτων ισάξια. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η αυτούσια χρήση του υγρού προϊόντος μετά την διαδικασία της πυρόλυσης (Tripathi et al., 2016).

- Ακαριαία Πυρόλυση (Flash pyrolysis)

Ακαριαία πυρόλυση βιομάζας ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία η μετατροπή της σε προϊόντα πραγματοποιείται σε λίγα δευτερόλεπτα με ρυθμούς θέρμανσης μεγαλύτερους από 200 °C/s. Η εφαρμογή της για την παραγωγή βιοελαίου είναι ευρέως διαδεδομένη και είναι γνωστό ότι η μέγιστη παρακράτηση βιοελαίου απαιτεί μικρό χρόνο παραμονής των αερίων και ταχεία ψύξη τους. Η παραγωγή του βιοελέου μπορεί να φτάσει το 75% αλλά η διαδικασία αυτή παρουσιάζει υψηλά κόστη υλοποίησης (Tripathi et al., 2016).

- Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis)

Υδροπυρόλυση βιομάζας ορίζεται και σε αυτή την περίπτωση η διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται ταχύτατα σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό την μετατροπή της βιομάζας σε βιο-έλαιο. Λειτουργεί όπως η ταχεία πυρόλυση με διαφορά την προσθήκη υδρογόνου ή στοιχείου με βάση το υδρογόνο ώστε να αυξηθεί η παραγωγή βιοεξανθρακώματος αλλά και να μειωθεί η συγκέντρωση του οξυγόνου στο βιο-έleo (Tripathi et al., 2016).

Ο Πίνακας 2.2 παρουσιάζει τα ποσοστά μετατροπής της βιομάζας με τις παραπάνω τέσσερις διαδικασίες πυρόλυσης σε υγρά, στερεά και αέρια προϊόντα (Judy Libra et al, 2011).

**Πίνακας 2.2 : Ποσοστά μετατροπής της βιομάζας σε υγρά, στερεά και αέρια προϊόντα**

Είδος Πυρόλυσης	Χρόνος Πυρόλυσης	Στερεό (%)	Υγρό (%)	Αέριο (%)
Βραδεία	h-week	30	35	35
Ταχεία	10-20 s	20	50	30
Ακαριαία	1s	12	75	13
Υδροπυρόλυση	1-12 h	50-80	5-20	2-5

### 2.2.3 Παράμετροι πυρόλυσης

Η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να βελτιστοποιηθεί σύμφωνα με τις απαιτήσεις, για μεγαλύτερη παραγωγή σε βιοεξανθράκωμα ή υγρών ή αέριων προϊόντων ανάλογα με την εφαρμογή που θα πραγματοποιηθεί. Σε κάθε περίπτωση, οι συνθήκες πυρόλυσης διαφοροποιούνται και εξαρτώνται από την θερμοκρασία πυρόλυσης, το ρυθμό πυρόλυσης, την παροχή του αδρανούς αερίου και τον χρόνο παραμονής.

- Θερμοκρασία Πυρόλυσης

Πολύ σημαντική επίδραση στην απόδοση της πυρόλυσης για την μέγιστη παραγωγή βιοεξανθράκωματος έχει η θερμοκρασία. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, μειώνεται η απόδοσή της και παράλληλα ελαττώνεται το στερεό και υγρό κλάσμα, ενώ αυξάνονται τα αέρια προϊόντα. Άρα, για μεγάλη παραγωγή βιοεξανθράκωματος χρειαζόμαστε πυρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η θερμοκρασία της πυρόλυσης δεν επηρεάζει μόνο ποσοτικά το αποτέλεσμα των προϊόντων αλλά έρευνες έχουν δείξει ότι σε θερμοκρασίες 300-400 °C το βιοεξανθράκωμα έχει όξινο pH ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες π.χ. 700 °C παρουσιάζεται αλκαλικό pH. Αυτή η παρατήρηση είναι εξαιρετικά χρήσιμη όταν το βιοεξανθράκωμα προορίζεται να χρησιμοποιηθεί για εδαφοβελτιωτικό, αφού, ανάλογα με το pH του εδάφους θα χρησιμοποιηθεί και διαφορετική θερμοκρασία πυρόλυσης ([Mustafa et al., 2011](#))

- Ρυθμός Θέρμανσης Πυρόλυσης

Μια ακόμα παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά τα προϊόντα της πυρόλυσης και κατηγοριοποιεί τα είδη της πυρόλυσης όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι ο ρυθμός θέρμανσης. Για παράδειγμα, όταν ζητείται μέγιστη απόδοση στην παραγωγή του βιοεξανθράκωματος χρησιμοποιείται χαμηλός ρυθμός θέρμανσης σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στην περίπτωση που ζητηθεί μέγιστη απόδοση στην παραγωγή αερίων τότε εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης και μεγάλο χρόνο παραμονής. Στην περίπτωση μέγιστης παραγωγής υγρών προϊόντων, απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μικρό χρόνο παραμονής των αερίων ([Serdar, 2004](#)).

- Ρυθμός Παροχής Αερίου

Μια ακόμα παράμετρος επιρροής των προϊόντων της πυρόλυσης είναι η παροχή αερίου. Η χρήση του αδρανούς αερίου N<sub>2</sub> έχει χρησιμοποιηθεί για την βέλτιστη απόδοση μονάδας πυρόλυσης. Κατά την βέλτιστη παροχή αερίου παρατηρείται και βέλτιστη απόδοση σε άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα.

- Χρόνος Παραμονής

Τελευταία παράμετρος επιρροής των προϊόντων της πυρόλυσης είναι ο χρόνος παραμονής της βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η παράμετρος αυτή

επηρεάζει κυρίως την πορώδη δομή και την ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος ενισχύοντας την ανθρακοποίηση (Brassard P et al., 2016)

#### 2.2.4 Προϊόντα πυρόλυσης

Όπως προαναφέρθηκε τα προϊόντα της πυρόλυσης της βιομάζας είναι στερεά, υγρά και αέρια.

- Στερεά

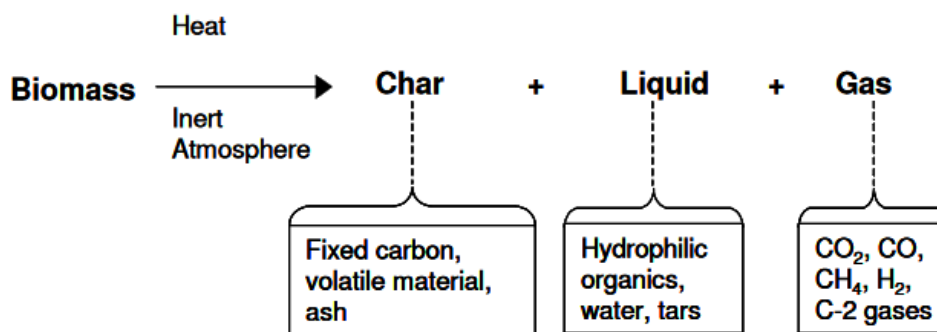
Το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης ονομάζεται βιοεξανθράκωμα (char) και είναι ένα πλούσιο σε δεσμευμένο άνθρακα (>70%) στερεό. Η χημική σύνθεση του char είναι ανάλογη τόσο της σύνθεσης της βιομάζας όσο και των συνθηκών που πραγματοποιείται ή πυρόλυση. Κύρια συστατικά των προϊόντων της πυρόλυσης είναι, τα ανόργανα υλικά που αποτεφρώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τα οργανικά στερεά που παραμένουν μετά την πυρόλυση και τα υπολείμματα που παράγονται κατά την θερμική αποσύνθεση του οργανικού φορτίου. Ακόμα στην σύνθεση του μπορεί να περιέχονται, ορυκτά στοιχεία που προϋπάρχουν στο υλικό αλλά και σημαντικά ποσοστά συμπυκνωμένων υπό-προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία παράγονται κατά την διαδικασία της πυρόλυσης (Serdar et al., 2004). Η χρήση τους μπορεί να είναι άμεση ως στερεά καύσιμα ή με δευτερογενείς επεξεργασίες να μετατραπούν σε ενεργό άνθρακα εφόσον η μορφολογία τους το επιτρέπει (πορώδες δομή και ειδική επιφάνεια). Σημαντική είναι ακόμα και η χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό, πρώτον λόγω της τάσης του για υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών και δεύτερον λόγω της αργής μικροβιακής και χημικής οξείδωσης. Μεγάλη διερεύνηση γίνεται πλέον παγκοσμίως και στην χρήση του ως στερεό καύσιμο αφού πολλές έρευνες έχουν αποδείξει ότι μπορεί να συγκριθεί με την θερμική ενέργεια του λιγνίτη καθιστώντας την πυρόλυση ως μια αειφόρο διαχείριση (Chao He et al., 2013)

- Υγρά

Το υγρό υπόλειμμα της πυρόλυσης ονομάζεται βιο-έλαιο ή tar (πίσσα) και είναι ένα ελαιώδες κλάσμα με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες. Η χημική του σύσταση αποτελείται από ένα μείγμα νερού και οργανικών ουσιών, σε περίσσεια οξυγόνου, και μεγάλο αριθμό μορίων μεγάλου μεγέθους. Ορισμένα από αυτά τα στοιχεία είναι όλα τα είδη οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων όπως, οι εστέρες, οι αιθέρες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι φαινόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, τα ετεροκυκλικά παράγωγα, οι αλκοόλες και οι σύνθετοι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες. Ακόμα περιέχει ρητίνες, ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις στα προϊόντα συμπύκνωσής του και άλλα παράγωγα. Το υγρό αυτό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο καθώς το ενεργειακό του φορτίο είναι αρκετά υψηλό ύστερα από περαιτέρω επεξεργασίες όπως την απομάκρυνση της υγρασίας η οποία εμποδίζει την ανάφλεξη ή την απομάκρυνση διαβρωτικών οργανικών ενώσεων. Άλλες χρήσεις του είναι η σύνθεση ευγενών χημικών ουσιών, συγκολλητικών, λιπασμάτων κ.α. (Serdar, 2004).

- Αέρια

Τα αέρια υπολείμματα της πυρόλυσης ποικίλουν ανάλογα με την σύνθεση του υλικού επεξεργασίας και κύριο χαρακτηριστικό τους είναι το μικρό μοριακό βάρος. Τα πιο σύνθετα αέρια που παρατηρούνται είναι το  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ , αέρια μεσαίας ενέργειας με αρκετά υψηλές τιμές Θερμογόνου Δύναμης ( $12500-46000 \text{ kJ/Nm}^3$ ). Η ύπαρξη αυτού του προϊόντος είναι αρκετά ενεργειακά ενδιαφέροντα αφού μπορούν να καλύψουν τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις μιας μονάδας πυρόλυσης αποβλήτων καθώς και να χρησιμοποιηθούν σε άλλες διεργασίες. Αρωματικές ενώσεις και φαινόλες παρατηρούνται στα προϊόντα της πυρόλυσης όταν αυτή γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες περίπου  $500^\circ\text{C}$  και για αυτό η πυρόλυση πολλές φορές συνδυάζεται με την διεργασία της αποτέφρωσης των παραγομένων αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες (Anh, 2008).



Εικόνα 2.1 : Προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας

## 2.3 Χρήση και χαρακτηριστικά βιο-εξανθρακώματος

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως όταν η οργανική ύλη πυρολύεται πραγματοποιείται η απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων και η διάσπαση πολύπλοκων υδρογονανθράκων σε απλούστερες ενώσεις. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται και ανθρακοποίηση χαμηλής θερμότητας και στόχος της είναι η παραγωγή στερεού υπολείμματος- βιοεξανθράκωμα. Το βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε άνθρακα αλλά περιέχει επίσης υδρογόνο (H), οξυγόνο (O) και θείο (S) πτητικές ενώσεις και τέφρα καθώς και ορισμένα θρεπτικά συστατικά (N, P, K, Ca) που ποικίλουν ανάλογα με την φύση της βιομάζας που πυρολύεται. Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις που του προσδίδουν μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον. Στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας που προωθείται ολόένα και περισσότερο τα τελευταία χρόνια τόσο στην Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και παγκοσμίως, η ιδέα της αξιοποίησης αγροτικών αποβλήτων για την παραγωγή βιο-εξανθρακώματος ολόένα και μεγαλώνει. Η χρήση του ως βελτιωτικό εδάφους ή στην αποκατάσταση εδαφών από ρύπους και βαρέα μέταλλα, αλλά, και η χρήση του ως εναλλακτικό καύσιμο

αποτελούν καινοτόμες, περιβαλλοντικά φιλικές και οικονομικά συμφέρουσες τεχνολογίες.

### 2.3.1 Βιο-εξανθράκωμα ως εδαφοβελτιωτικό

Οι χρήσεις του παραγόμενου βιο-εξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικού περιλαμβάνουν τη βελτίωση της ποιότητας-γονιμότητας του εδάφους, την ακινητοποίηση ποικίλων ρύπων, τη συγκράτηση και αργή αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών, τη δέσμευση άνθρακα στο έδαφος, τη βελτίωση της παραγωγής αγροτικών προϊόντων, την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και τη γενικότερη αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Ταυτόχρονα, συμβάλλει στην μείωση του όγκου των μη-αξιοποιήσιμων γεωργικών αποβλήτων, προάγοντας με αυτό τον τρόπο την κυκλική οικονομία.

Ακόμα, επηρεάζει τα χημικά και τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους ανάλογα την σύστασή του αλλά και ανάλογα με το είδος του εδάφους στο οποίο θα τοποθετηθεί. Οι κλιματικές συνθήκες αλλά και τα φυσικά φαινόμενα είναι άλλοι παράγοντες επιρροής του βαθμού επίδρασης. Επίσης από την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος παρατηρούνται αλλαγές στην υφή και στη δομή του εδάφους. Αναλυτικότερα ([Μπούρας, 2012](#)):

- Πορώδες και κατακράτηση του νερού

Το μέγεθος των πόρων του βιο-εξανθρακώματος σε συνδυασμό με το μέγεθος πόρων του εδάφους μπορούν να επηρεάσουν την μετακίνηση των σωματιδίων από και προς το έδαφος. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζεται η διαπερατότητα του εδάφους, είτε αυξάνεται είτε μειώνεται. Στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται παρόλο που δεν μπορούμε να το εξετάσουμε μονόπλευρα, αφού μεγάλο ρόλο παίζουν οι καιρικές συνθήκες αλλά και η αρχική σύσταση του εδάφους. Καθώς λοιπόν το βιο-εξανθράκωμα αυξάνει το πορώδες, το νερό παραμένει στο έδαφος για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

- Διαθεσιμότητα θρεπτικών

Συνήθως, το βιο-εξανθράκωμα έχει ουδέτερο προς βασικό pH με αποτέλεσμα να αυξάνει το pH του εδάφους και κατασυνέπεια, αυξάνεται η κινητικότητα ή η ανταλλαγή κατιόντων (CEC, cation-exchange capacity) και θρεπτικών στοιχείων του εδάφους. Η σταθερή σύσταση των biochar έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή απομάκρυνση του θρεπτικού φορτίου τους και τον εμπλουτισμό του εδάφους βελτιώνοντας την παραγωγικότητά τους. Από την άλλη πλευρά τα φωσφορικά ιόντα δεν παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα σε βασικό ή ουδέτερο pH.

- Κινητικότητα βαρέων μετάλλων

Κατά την αύξηση του pH λόγω της εφαρμογής του βιο-εξανθρακώματος στο έδαφος παρατηρείται έντονη αύξηση στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Όταν το pH του εδάφους διατηρείται σε επίπεδα μεγαλύτερα του 6.5, η διαλυτοποίηση και η βιο-διαθεσιμότητα των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή ([Μπούρας, 2012](#)). Τα

νομοθετικά όρια εναπόθεσης της ενεργός ιλύος στο έδαφος δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 2.3: Νομοθετικά όρια εναπόθεσης ιλύος στο έδαφος**

Νομοθετικά όρια εναπόθεσης ιλύος στο έδαφος(ppm)	
Χαλκός (Cu)	1000-1750
Νικέλιο (Ni)	30-400
Μόλυβδος (Pb)	750-1200
Ψευδάργυρος (Zn)	2500-400
Υδράργυρος (Hg)	16-25
Χρώμιο (Cr)	--

### 2.3.2 Ευρωπαϊκό Πιστοποιητικό Βιοεξανθρακωμάτων (EBC)

Το Ευρωπαϊκό πιστοποιητικό βιοεξανθρακωμάτων (EBC) έχει αναπτυχθεί από τους επιστήμονες που ασχολούνται με την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων ώστε να διατυπωθεί ένα εκούσιο ευρωπαϊκό πρότυπο που βασίζεται στα τελευταία επιστημονικά δεδομένα. Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σύμφωνα με τα πρότυπα της EBC πληρεί όλες τις προϋποθέσεις για ένα θετικό αποτύπωμα άνθρακα στο περιβάλλον και τηρεί όλους τους σύγχρονους περιβαλλοντικούς περιορισμούς.

- Περιεκτικότητα σε άνθρακα

Η περιεκτικότητα σε άνθρακα των βιοεξανθρακωμάτων πρέπει να ξεπερνά το 50% της επι ξηρής μάζας τους και όπως έχει αναφερθεί ξανά προκύπτει ανάλογα με την πρώτη ύλη και την θερμοκρασία επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε. Τα πυρολυμένα οργανικά προϊόντα με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη του 50% ονομάζονται πυρογενή ανθρακούχα υλικά (Pyrogenic Carbonaceous Material PCM) . Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε άνθρακα της πυρολυμένης κοπριάς πουλερικών είναι περίπου 25%, ενώ του ξύλου οξιάς είναι περίπου 85% και εκείνη των οστών είναι λιγότερο από 10%. Όταν χρησιμοποιούνται τροφές πλούσιες σε ανόργανα άλατα όπως ζωική κοπριά, τα πυρολυμένα προϊόντα μπορούν περιέχουν περισσότερη τέφρα από τον άνθρακα. Τέτοιες πυρολυμένες ύλες με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη από 50% δεν ταξινομείται ως βιοεξανθρακώματα, αλλά ως πυρογενή ανθρακούχα υλικά (PCM). Όταν το PCM πληρεί όλα τα υπόλοιπα κριτήρια του πιστοποιητικού βιοεξανθρακωμάτων, μπορεί να διατίθενται στο εμπόριο ως πυρογενές ανθρακούχο υλικό (PCM) πιστοποιημένο με EBC.



- Αναλογία αρωματικών λόγων

Η γραμμομοριακή αναλογία (H/C) είναι ένας δείκτης του βαθμού ενανθράκωσης και επομένως ένας δείκτης σταθερότητας του καυσίμου. Ο λόγος αυτός είναι ένας από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βιοεξανθρακωμάτων και οι τιμές του κυμαίνονται ανάλογα με την βιομάζα και με την διαδικασία παραγωγής του. Η τιμή του πρέπει να είναι μικρότερη του 0,7, ενώ, οι τιμές μεγαλύτερες του 0,7 είναι ένδειξη μη πυρωτικού υλικού.

Η γραμμομοριακή αναλογία (O/C) είναι άλλος ένας δείκτης ο οποίος διαφοροποιεί το υλικό από άλλα προϊόντα ανθρακώσεως. Σε σύγκριση με τον λόγο (H/C), η άμεση μέτρηση της ποσότητας του οξυγόνου είναι δαπανηρή και δεν είναι τυποποιημένη με αποτέλεσμα ο υπολογισμός της συγκέντρωσης να γίνεται σύμφωνα με το περιεχόμενο σε C, H, N, S και της τέφρας. Η τιμή του λόγου αυτού πρέπει να είναι μικρότερη από 0,4.

- Πτητικές οργανικές ενώσεις

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας της πυρόλυσης σχηματίζονται αρωματικοί άνθρακες, ανθρακικά άλατα και ένα πλήθος πτητικών ενώσεων. Πολλές τέτοιες ουσίες αποτελούν μεγάλο μέρος των αερίων που εκλύονται κατά την πυρόλυση και συμπυκνώνονται στην επιφάνεια και τους πόρους του υλικού. Το περιεχόμενο σε πτητικές οργανικές ενώσεις, αποτελεί ένα σημαντικό δείκτη για την αξιολόγηση της διαδικασίας της πυρόλυσης.

- Όρια βαρέων μετάλλων

Οι ακόλουθες μέγιστες τιμές για τα βαρέα μέταλλα αντιστοιχούν στο βασικό βαθμό ποιότητας και τα όρια αυτά αντιστοιχούν στο σύνολο επι της ξηρής (DM) μάζας:

**Πίνακας 2.4: Ευρωπαϊκά όρια μετάλλων για βασική και κορυφαία ποιότητα βιοεξανθρακωμάτων ιλύος (European Biochar Certificate)**

Heavy metals	Basic	Premium
Pb	< 150 g/t DM	< 120 g/t DM
Cd	< 1,5 g/t DM	< 1 g/t DM
Cu	< 100 g/t DM	< 100 g/t DM
Ni	< 50 g/t DM	< 30 g/t DM
Hg	< 1 g/t DM	< 1 g/t DM
Zn	< 400 g/ t DM	< 400 g/t
Cr	< 90 g/t DM	< 80 g/t DM
As	< 13 g/t TM	< 13 g/t TM

Εκτός από μερικά μέταλλα που είναι πτητικά σε θερμοκρασίες πυρόλυσης, το ποσό των βαρέων μετάλλων που βρίσκεται στην αρχική πρώτη ύλη θα παραμείνει το ίδιο. Ως εκ τούτου, τα περισσότερα βαρέα μέταλλα είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα βιοεξανθρακώματα έχοντας όμως δημιουργήσει σταθερότερες μορφές , ακινητοποιώντας τα έτσι για μεγάλο χρονικό διάστημα (<http://www.european-biochar.org>).



### 2.3.3 Βαρέα Μέταλλα

Γενικά με τον όρο βαρέα μέταλλα συνήθως αναφέρονται τα στοιχεία που η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη από  $5.0 \text{ g/cm}^3$ , είναι δηλαδή σχετικά πυκνά, όπως το κάδμιο, το μαγγάνιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος, κ.ά. Ορισμένα από αυτά είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων όταν βρίσκονται σε ελάχιστες ποσότητες, ενώ, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικά ή επικίνδυνα για τα έμβια όντα. Μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση. Τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να δημιουργηθούν ούτε να αποικοδομηθούν στις βιολογικές διεργασίες με αποτέλεσμα να παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο περιβάλλον και να συσσωρεύονται.

Με την καύση των ορυκτών καυσίμων και του ξύλου, με τις βιοχημικές δραστηριότητες καθώς και από την αποτέφρωση, τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως αιωρούμενα σωματίδια και μετακινούνται χωρικά με τα καιρικά φαινόμενα. Φυσικά, ο άνθρωπος δεν μπορεί να μην προσβληθεί από αυτά, αφού φτάνουν σε αυτόν μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στους ανθρώπινους οργανισμούς μπορεί να προκαλέσει χρόνια προβλήματα στο αναπνευστικό, το γαστρεντερολογικό αλλά και σε άλλα συστήματα.

#### 2.3.3.1 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο τόσο στον ανθρώπινο οργανισμό όσο και στα φυτά και στα ζώα, αφού, βοηθά στον μεταβολισμό του οξυγόνου. Ακόμα, αποτελεί συστατικό πολλών ενζύμων που λαμβάνουν χώρα σε αρκετές μεταβολικές διεργασίες των φυτών όπως ο μεταβολισμός του αζώτου, των υδατανθράκων και των κυτταρικών τοιχωμάτων. Επιπλέον, είναι σημαντικός για την παραγωγή σπερμάτων, την ανθεκτικότητα στις ασθένειες και την ενυδάτωση των φυτών.

Ο ανθρώπινος οργανισμός, για την ομαλή του λειτουργία απαιτεί 2 mg πρόληψη χαλκού ημερησίως και τα ποσοστά του στον άνθρωπο φτάνουν τα 100-150 mg και βρίσκονται σχεδόν ολόκληρα ενωμένα με πρωτεΐνες. Ο χαλκός συνήθως υπάρχει στο πόσιμο νερό εξαιτίας των σωληνώσεων από χαλκό, καθώς και των προσθετικών που ελέγχουν την ανάπτυξη της χλωρίδας. Υπάρχει σε ορισμένα μυκητοκτόνα σπρέι που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες.

Η έλλειψη σε χαλκό μπορεί να προκαλέσει αναιμία, ακόμα και αν υπάρχει περίσσεια σιδήρου στο αίμα. Η απορρόφηση μεγάλων συγκεντρώσεων χαλκού από τον άνθρωπο έχει προκαλέσει δηλητηριάσεις αλλά και την ασθένεια Wilson στην οποία υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση χαλκού στον εγκέφαλο, στο δέρμα, στο συκώτι, στο πάγκρεας και στο μυοκάρδιο ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)).

### 2.3.3.2 Ψευδάργυρος (Zn)

Γενικά, ο ψευδάργυρος είναι το λιγότερο τοξικό από τα βαρέα μέταλλα. Όπως και ο χαλκός έτσι και ο ψευδάργυρος είναι βασικό συστατικό στα ανώτερα φυτικά είδη και παίρνει μέρος σε διάφορες μεταβολικές διεργασίες. Κινητοποιεί τα ένζυμα ή συμμετέχει σε μεταλλοένζυμα, στο σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επιπλέον, ο ψευδάργυρος παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση πρωτεϊνών και στο μεταβολισμό υδατανθράκων, νουκλεϊκού οξέος και λιπιδίων. Τέλος, εφόσον ο ψευδάργυρος δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με το DNA και το RNA, μπορεί να επηρεάσει εύκολα τη σταθερότητά τους ([Palsson, 1989](#)).

Υπολογίζεται ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος περιέχουν ψευδάργυρο ([Hershinkel M., 2007](#)). Ο ψευδάργυρος είναι ιχνοστοιχείο απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία. Μικρή συγκέντρωση ψευδαργύρου μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη όρεξη για πρόσληψη τροφής, ελαττωμένη αίσθηση της γεύσης και της όσφρησης, καθυστέρηση της επούλωσης πληγών. Υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως στομαχικές και δερματικές διαταραχές, ναυτία και αναιμία. Υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μπορεί να καταστρέψουν το πάγκρεας και να διαταράξουν το μεταβολισμό των πρωτεϊνών και να προκαλέσουν αρτηριοσκλήρυνση ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)).

## Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία

### 3.1 Προέλευση Δειγμάτων

Για το πείραμα που διεξήχθει χρησιμοποιήθηκε λυματολάσπη από την εγκατάσταση βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων του Δήμου Χανίων. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε κουβάδες και μεταφέρθηκε στο εργαστήριο όπου διατηρήθηκε στην συντήρηση στους 4-5°C. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ξήρανση του δείγματος ιλύος αφού τοποθετήθηκε στον φούρνο σε ταψιά αλουμινίου στους 102±5 °C για 24 h ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία. Έπειτα αλέστηκε σε μαχαιρό-μύλο της εταιρείας Fritsch εφοδιασμένο με σήτα με διάμετρο οπών 0.5 mm και αποθηκεύτηκε σε πλαστικό δοχείο με αεροστεγές κλείσιμο μέχρι την επόμενη χρήση της.

#### 3.1.1. Χαρακτηρισμός ακατέργαστης ιλύος

##### Υπολογισμός υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E790. Για την υγρασία ζυγίστηκαν σε πορσελάνινα προζυγισμένα χωνευτήρια 10g υγρής ιλύος και τοποθετήθηκαν στο φούρνο για ξήρανση στους 102±5 °C για 24 h. Μετά την φούρνο τοποθετήθηκαν σε ξηρές συνθήκες ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκαν. Το ποσοστό της υγρασίας υπολογίστηκε από τον εξής τύπο:

$$\text{Υγρασία}(\%) = \left[ \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] * 100$$

Όπου:

$W_{in}$ : το αρχικό βάρος της υγρής ιλύς σε g

$W_{out}$ : το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

##### Υπολογισμός τέφρας (Ash)

Ο προσδιορισμός της τέφρας στο αρχικό μας δείγμα έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E830. Για τον υπολογισμό της τέφρας ζυγίστηκε σε πορσελάνινο χωνευτήριο 1g ξηρής ιλύος και τα τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 575±25 °C για 1 h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνθήκες απουσίας υγρασίας ζυγίστηκε εκ νέου και ο υπολογισμός της τέφρας έγινε με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Τέφρα}(\%) = \left[ \frac{A - B}{C} \right] * 100$$

Όπου:

A= βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

B= βάρος χωνευτηρίου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g

### **Υπολογισμός πτητικής ύλης (VM - Volatile Matter)**

Ο προσδιορισμός της πτητικής ύλης έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E897. Για τον προσδιορισμό της πτητικής ύλης ζυγίστηκαν σε πορσελάνινο χωνευτήριο 1g ξηρής ιλύος και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο στους  $950 \pm 20$  °C για 7 min. Μετά τον φούρνο, όταν το δείγμα έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνθήκες απουσίας υγρασίας, ζυγίζεται ξανά. Το ποσοστό της πτητικής ύλης υπολογίστηκε σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο.

$$\text{Πτητική ύλη επιξηρού(\%)} = \left[ \frac{A - B}{A} \right] * 100$$

Όπου:

A= βάρος του δείγματος πριν την καύση σε g

B= βάρος δείγματος μετά την καύση σε g

### **Υπολογισμός μόνιμος άνθρακας (FC - Fixed Carbon)**

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα του δείγματος θα πραγματοποιηθεί με την βοήθεια της τέφρας (%) και της πτητικής ύλης (%) σύμφωνα με τον εξής τύπο:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας επι ξηρού(\%)} = 100 - (\text{τέφρα(\%)} + \text{πτητική ύλη(\%)})$$

### **Υπολογισμός αναλογίας καυσίμου (FR - Fuel Ratio)**

Ο προσδιορισμός της αναλογίας καυσίμου δίνεται από το παρακάτω πηλίκο με την βοήθεια του μόνιμου άνθρακα (%) και της πτητικής ύλης (%):

$$\text{Αναλογία καυσίμου(\%)} = \frac{\text{Μόνιμος άνθρακας(\%)}}{\text{Πτητική ύλη(\%)}}$$

### 3.2. Βιοεξανθρακώματα

Η διαδικασία παραγωγής των βιοεξανθρακωμάτων (biochar) Εφαρμόστηκε για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης, για τους 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια.

Στο πρώτο στάδιο η κονιορτοποιημένη ακατέργαστη ιλύς τοποθετήθηκε μέσα σε πορσελάνινα προζυγισμένα χωνευτήρια, με καπάκι, χωρητικότητας περίπου 50-60g. Ζυγίστηκε το δείγμα ιλύος και τοποθετήθηκε κλειστό μέσα στον κλίβανο. Ο κλίβανος της εταιρείας Nabertherm έχει προγραμματιστεί να ανεβάσει την επιθυμητή θερμοκρασία σε 1h και να παραμείνει σε αυτή 4 h.

Μετά την πυρόλυση και αφού τα δείγματα αφέθηκαν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος μέσα σε συνθήκες απουσίας υγρασίας, ζυγίζονται ξανά. Τα βιοεξανθρακώματα αποθηκεύτηκαν σε διαφορετικές πλαστικές σακούλες που κλείνουν αεροστεγώς και σε συνθήκες απουσίας υγρασίας. Η απόδοση της πυρόλυσης αποδίδεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Απόδοση}(\%) = \left[ \frac{A - B}{C} \right] * 100$$

Όπου:

A= βάρος χωνευτηρίου και δείγματος μετά την πυρόλυση σε g

B= βάρος χωνευτηρίου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g

#### 3.2.1. Χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακωμάτων

Ο προσδιορισμός της πτητικής ύλης, του μόνιμου άνθρακα και της αναλογίας καυσίμων στα βιοεξανθρακώματα έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως και στην ακατέργαστη ιλύς. Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε σε διαφορετικές συνθήκες όπως περιγράφεται παρακάτω.

##### Υπολογισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας στα βιο-εξανθρακώματα έγινε με τον εξής τρόπο. Ζυγίστηκαν 0.5 g πυρολυμένου δείγματος και τα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένα πορσελάνινα χωνευτήρια σε κλίβανο στους 750 °C για 6 h. Αφού πραγματοποιήθηκε η καύση και επήλθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνθήκες απουσίας υγρασίας ζυγίστηκαν ξανά. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Τέφρα}(\%) = \left[ \frac{A - B}{C} \right] * 100$$

Όπου:

A= βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

B= βάρος χωνευτηρίου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g

### 3.3. Δοκιμές έκπλυση

Σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης (leaching tests) των προϊόντων από τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης καθώς και αρχικής ακατέργαστης λυματολάσπης. Σκοπός της διαδικασίας έκπλυσης είναι η μείωση του περιεχομένου σε τέφρα που έχει το δείγμα αλλά και η απομάκρυνση των ποσοστών βαρέων μετάλλων από αυτό. Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί μέθοδοι έκπλυσης, έκπλυση με απιονισμένο νερό, έκπλυση με υδροχλωρίο (HCl) συγκέντρωσης 1 M και 0.5 M, έκπλυση με EDTA συγκεντρώσεων 0.1 M και 0.05 M σε συνδιασμό με τράπεζα ανακίνησης, καθώς και έκπλυση με απιονισμένο νερό σε λουτρό υπερήχων.

#### Πλύση με απιονισμένο νερό (water washing)

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την έκπλυση με νερό (H<sub>2</sub>O) περιλαμβάνει την προσθήκη 2 g των επιλεγμένων δειγμάτων σε πλαστικά μπουκάλια falcon μαζί με 20ml απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1:10 (g/ml). Αμέσως μετά τοποθετούνται τα μπουκάλια σε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης για 24 h με ταχύτητα ανάδευσης 200rpm.

Για την διαδικασία της διήθησης χρησιμοποιήθηκε διηθητικό χαρτί Whatman (47mm) που κόπηκε στο επιθυμητό μέγεθος και ζυγίστηκε. Με την βοήθεια αντλίας κενού διηθήθηκε το εκάστοτε δείγμα και συλλέχθηκε το υγρό που διαχωρίστηκε. Το falcon που περιέχει το δείγμα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι να συγκεντρωθούν όλα τα σωματίδια από το μπουκάλι πάνω στο φίλτρο και έπειτα το φίλτρο τοποθετήθηκε για τουλάχιστον 24h στο φούρνο ώστε να χάσει όλη του την υγρασία. Έπειτα το φίλτρο ζυγίστηκε εκ νέου και υπολογίστηκε η απόδοση της μεθόδου έκπλυσης με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$\text{Απόδοση}(\%) = \left[ \frac{A - B}{C} \right] * 100$$

Όπου:

A= βάρος φίλτρου και δείγματος μετά τον φούρνο σε g

B= βάρος φίλτρου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g

Το υγρό που συλλέχθηκε από την διήθηση φιλτραρίστηκε με την βοήθεια φίλτρου σύριγγας με άνοιγμα πόρων 0.45  $\mu\text{m}$  και τοποθετήθηκε σε πλαστικό μπουκάλι. Έγινε καταμέτρηση του pH και εφόσον αυτό ήταν μεγαλύτερο του 2, έγινε όξινση με νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) υψηλής καθαρότητας σε συγκέντρωση 1% και η συντήρησή τους έγινε στους 4 °C μέχρι την ανάλυση τους στην ατομική απορρόφηση.

### **Πλύση με υδροχλωρικό οξύ (Acid washing)**

Η πλύση με υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ) πραγματοποιήθηκε σε 2 συγκεντρώσεις με πυκνό  $\text{HCl}$  1N και αραιό  $\text{HCl}$  0.5 M. Έγινε προσθήκη 2.5 g των δειγμάτων σε πλαστικά μπουκάλια falcon μαζί με 25 ml απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1:10 (g/ml). Αμέσως μετά τοποθετήθηκαν τα μπουκάλια για ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm για 24 h.

Ενώ η διαδικασία της διήθησης και η απόδοση της μεθόδου υπολογίστηκε με τον ίδιο τύπο όπως στην έκπλυση με απιονισμένο νερό, χρειάζεται να επισημανθεί ότι αυτή την φορά πριν τοποθετηθεί το φίλτρο στον φούρνο ξήρανσης για 24 h, ήταν αναγκαία η πλύση του με απιονισμένο νερό (0.5-1.5 L) ώστε να αυξήσουμε το pH στο στερεό δείγμα.

Τα υπόλοιπα βήματα συνεχίστηκαν όπως στην πλύση με απιονισμένο νερό, δεν χρειάστηκε όξινση με  $\text{HNO}_3$  υψηλής καθαρότητας και τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συντήρηση μέχρι την ανάλυση τους.

### **Πλύση με Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA washing)**

Η διαδικασία αυτή ξεκινά με την παρασκευή 500ml του διαλύματος EDTA 0.1 M. Ζυγίστηκαν 18,612 g  $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και εισάχθηκαν σε κωνική φιάλη με 400 ml απιονισμένο νερό. Τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα μαζί με 2 g  $\text{NaOH}$  ώστε να ανέβει το pH στο 8 για να γίνει η διάσπαση του EDTA. Αφού πραγματοποιηθεί η διάσπαση αραιώνουμε περεταίρω με απιονισμένο νερό ώστε ο όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 500 ml. Για την παρασκευή του EDTA 0.05 M χρειάστηκε μια κωνική φιάλη των 500 ml στην οποία πραγματοποιήθηκε αραιώση 250 ml EDTA 0.1 M και 250 ml απιονισμένο νερό.

Στο στάδιο της έκπλυσης με EDTA χρησιμοποιήθηκαν οι δυο συγκεντρώσεις EDTA που κατασκευάστηκαν 0.1 M και 0.05 M. Έγινε προσθήκη 2.5 g των δειγμάτων σε πλαστικά μπουκάλια falcon μαζί με 25 ml απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1:10 (g/ml). Αμέσως μετά τοποθετήθηκαν τα μπουκάλια σε τράπεζα ανάδευσης με ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm για 24 h.

Η διαδικασία της διήθησης, της αποθήκευσης και της συντήρησης των τελικών προϊόντων έγινε όπως και στην έκπλυση με απιονισμένο νερό.

### **Πλύση με υπέρηχους (Ultrasound washing)**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την έκπλυση με την χρήση υπερήχων πραγματοποιήθηκε για δυο χρόνους, τα 5 min και τα 15 min, με συχνότητα κυμάτων και στις δυο περιπτώσεις ίση με 40 kHz. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την προσθήκη 2 g των δειγμάτων σε γυάλινα μπουκάλια μαζί με 20 ml απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1:10 (g/ml). Η συσκευή γεμίστηκε με απιονισμένο νερό, τα μπουκάλια σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό του μηχανήματος υπερήχων.

Και σε αυτήν την περίπτωση η διαδικασία της διήθησης, της αποθήκευσης και της συντήρησης των τελικών προϊόντων έγινε όπως και στην έκπλυσης με απιονισμένο νερό.

### **3.4. Στοιχειακή ανάλυση**

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O και αφορά τον προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S). Πιο συγκεκριμένα η ανάλυση αυτή βασίζεται στις αρχές καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες του δείγματος σε περίσσεια οξυγόνου κατά την διαδικασία οξείδωσης και αναγωγής των απαερίων της καύσης. Έπειτα τα αέρια εισέρχονται σε χρωματογραφική στήλη όπου διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με αναλυτή θερμικής αγωγιμότητας. Ανάλογα με την ποσότητα των στοιχείων που αναλύει στέλνει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα που εμφανίζεται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή ως κορυφή για το κάθε στοιχείο. Οι κορυφές αυτές δίνονται συναρτήσει του χρόνου που απαιτείται για τον διαχωρισμό από την στήλη. Από το χρωματογράφημα που προκύπτει υπολογίζουμε την ποσότητα του κάθε στοιχείου από το εμβαδόν της κάθε κορυφής.

Η παρακάτω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για το αρχικό δείγμα ακατέργαστης ιλύος, για τα προϊόντα από τις τέσσερις θερμοκρασίες πυρόλυσης καθώς και για τα 35 προϊόντα από τις επτά μεθόδους έκπλυσης. Αρχικά προζυγίστηκε μια κάψα κασσίτερου και τοποθετήθηκε στο εσωτερικό μικρή ποσότητα δείγματος περίπου  $1.7 \pm 0.1$  mg. Αφού διπλώθηκε σε πολύ μικρό κύβο εισήχθη στο δειγματολήπτη. Ακολούθησε η καύση τους σε θερμοκρασία 1020 °C και ο διαχωρισμός των αερίων σε στήλη χρωματογραφίας ώστε να προσδιοριστούν τα ποσοστά τους. Το πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η κυστίνη. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν από το Callidus 4.1 τα οποία εκφράζονται απευθείας σε συγκέντρωση % επί ξηρού βάρους.

### **Στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός του O**

Το περιεχόμενο σε οξυγόνο (O) μπορεί να προσδιοριστεί συνδυαστικά από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης και της τέφρας του δείγματος. Το οξυγόνο δίνεται από την διαφορά της τέφρας με το άθροισμα των στοιχείων από την στοιχειακή ανάλυση:



$$O(\%) = (100 - \text{τέφρα}(\%)) - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%)$$

### Στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός αρωματικών δακτυλίων

Οι λόγοι H/C, O/C και (O+N)/C δίνονται από το πηλίκο του ποσοστού του εκάστοτε στοιχείου προς την ατομική του μάζα.

Για τον λόγο H/C δηλαδή ισχύει :

$$\frac{H}{C} = \frac{H(\%)/1}{C(\%)/12}$$

Για τον λόγο O/C ισχύει :

$$\frac{O}{C} = \frac{O(\%)/16}{C(\%)/12}$$

Για τον λόγο (O+N)/C ισχύει :

$$\frac{O+N}{C} = \frac{\left(\frac{O(\%)}{16}\right) + \left(\frac{N(\%)}{14}\right)}{C(\%)/12}$$

### Στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Η θερμογόνος δύναμη (HHVs) βρέθηκε και αυτή με την βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης και του περιεχομένου σε τέφρα του δείγματος. Ο τύπος που αναπτύχθηκε από τους Channiwala and Parikh για τον υπολογισμό δίνεται παρακάτω:

$$HHVs = 0.349 * C + 1.1783 * H + 0.1005 * S - 0.1034 * O - 0.0015 * N - 0.0211 * \text{τέφρα}(\%)$$

Ακόμα δίνεται και ο τύπος της θερμογόνου δύναμης απαλλαγμένης από την τέφρα (HHVaf):

$$HHVaf = \frac{HHVs}{100 - \text{τέφρα}(\%)} * 100$$

### 3.5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier - FTIR (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) βασίζεται στην απορρόφηση μέρους υπέρυθρης ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα από το υλικό στο οποίο προσπίπτει. Λόγω του υλικού μας που δεν βρίσκεται σε κατάσταση να εισαχθεί απευθείας στην συσκευή θα χρειαστεί να κατασκευαστούν «ταμπλέτες» με την βοήθεια καθαρού βρωμιούχου καλίου (KBr). Η διαδικασία παρουσιάζεται παρακάτω και συμπεριλαμβάνει δείγμα αρχικής ιλύος αλλά και δείγματα από τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για την υπέρυθρη φασματοσκοπία ζυγίστηκαν 100 mg καθαρό KBr και 1 mg από το εκάστοτε δείγμα προς ανάλυση τηρώντας την αναλογία 100:1 (mg/mg). Το κάθε δείγμα με το KBr τοποθετήθηκε σε γουδί και κονιορτοποιήθηκε περαιτέρω ώστε τα δυο υλικά αρχικά να έχουν ίδιο μέγεθος κόκκων και να έχει επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Έπειτα το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε πρέσα όπου του ασκήθηκε πίεση 10 – 14 tn για 3 min. Το τελικό προϊόν είναι μια κυλινδρική «ταμπλέτα» με διάμετρο 1.2 cm και πάχος 0.3 cm η οποία χρησιμοποιήθηκε στη συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό, μοντέλο Perkin – Elmer system 1000 της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

### 3.6. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric analysis TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση βασίζεται στην καταγραφή της μεταβολής του βάρους του δείγματος σε συνάρτηση της θερμοκρασίας ή χρόνου. Η μεταβολή του βάρους συμβαίνει διότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία απομακρύνεται η υγρασία και η πτητική ύλη και ταυτόχρονα γίνεται διάσπαση ή δημιουργία νέων προϊόντων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της σταθερότητας του υλικού κατά την θερμική διάσπαση σε συγκεκριμένες συνθήκες καθώς και την μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων κατά την θερμική καταπόνηση του δείγματος. Κατανοούμε δηλαδή, σε πόσο χρόνο και σε ποιες θερμοκρασίες πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις. Η ανάλυση αυτή έγινε στον θερμοζυγό TGA της εταιρείας Perkin-Elmer και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού Στερεών Καυσίμων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τέλος, να σημειωθεί ότι η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για την ακατέργαστη λυματολάσπη και για τα προϊόντα των τεσσάρων διαφορετικών πυρολύσεων.

Ζυγίστηκε 10-20g του εκάστοτε δείγματος το οποίο τοποθετήθηκε σε ειδικό υποδοχέα. Αμέσως μετά ο υποδοχέας τοποθετήθηκε πάνω σε μια ευαίσθητη ζυγαριά και ανάλογα με τα εισαγόμενα δεδομένα από τον χρήστη η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά. Η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα παρουσία και απουσία οξυγόνου. Ορίστηκαν θερμοκρασίες οι οποίες ήταν από 25-900 °C με βήμα αύξησης 10 °C/min

και δύο παροχές, μία αζώτου 40 ml/min και μια ακόμα αζώτου, στην περίπτωση της πυρόλυσης, ή αέρα περίπου 35 ml/min στην περίπτωση της καύσης, σύνολο 75-80 ml/min αερίων και στις δυο περιπτώσεις.

### 3.7 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Η φασματοσκοπία XRF βασίζεται στην διέγερση ηλεκτρονίου εσωτερικής ατομικής στιβάδας από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας ώστε κατά την μετάπτωση του ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση το ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας. Ταυτόχρονα έχουμε εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων-Χ με χαρακτηριστικά μήκη κύματος, μέσω των οποίων γίνεται η διασταύρωση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα. Από την ένταση των κυμάτων προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος. Η φασματοσκοπία XRF μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ποικιλία στερεών και υγρών δειγμάτων και χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση και κατά επέκταση για την ανάλυση των οξειδίων του δείγματος.

Ο Marek Pronobis είχε μελετήσει τους δείκτες ρύπανσης σκωρίας και τέφρας και παρουσίασε κάποιες εμπειρικές συσχετίσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των τιμών σκωρίας ( $R_s$ ), ρύπανσης τέφρας ( $F_U$ ) και τον δείκτη ιξώδους σκωρίας (αναλογία  $S_R$ ) κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες.

$$R_s = \left(\frac{B}{A}\right) \times S^d$$

$$\left(\frac{B}{A}\right) = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2}$$

$S^d \rightarrow$  Ποσοστό θείου στο στεγνό δείγμα

$$F_U = \left(\frac{B}{A}\right) \times (Na_2O + K_2O)$$

$$S_R = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + SiO_2}$$

Προκειμένου να αξιολογηθεί η εναπόθεση της τέφρας κατά την καύση, προσδιορίστηκαν τρεις περιοχές ορίων για την αξιολόγηση κάθε μεταβλητής και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 παρακάτω. Ο όρος (B/A) ορίζει τις βασικές και όξινες ενώσεις, ενώ η αύξηση στις βασικές ενώσεις μειώνουν τη θερμοκρασία τήξης, η αύξηση στις όξινες ενώσεις την αυξάνουν. Η σκωρία σε φούρνους άνθρακα μπορεί να αυξηθεί όταν η ποσότητα των συστατικών τήξης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι

υψηλή και εξαρτάται επίσης τόσο από τη χημική και ορυκτολογική δομή της ιπτάμενης τέφρας, όσο και από τις συνθήκες του φούρνου (M. Pronobis, 2015). Τα μη πτητικά ανόργανα συστατικά συμπυκνώνονται στον πυθμένα του κλίβανου και προκαλούν ρύπανση λόγω της τέφρας. Οι δείκτες ρύπανσης της σκωρίας και της τέφρας υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRF.

**Πίνακας 3.1: Όρια για δείκτη σκωρίας, τέφρας και ιξώδους σκωρίας**

$R_S \leq 0.6$ Χαμηλή τάση σκωρίας	$F_U \leq 0.6$ Χαμηλή τάση ρύπανσης τέφρας	$S_R > 72$ Χαμηλή τάση ιξώδους σκωρίας
	$0.6 < F_U \leq 40$ Υψηλή	$65 < S_R \leq 72$ Μεσαία
$0.6 < R_S < 2.0$ Μεσαία		$S_R \leq 65$ Υψηλή
$2.0 < R_S < 2.6$ Υψηλή	$F_U > 40$ Πολύ υψηλή	
$R_S > 2.6$ Πολύ υψηλή		

Για την προετοιμασία των δειγμάτων αρχικά θερμάνουμε τον κλίβανο ώστε να φτάσει στους 1050 °C. Τοποθετήθηκαν 3g δείγματος μέσα σε πορσελάνινη κάψα και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο για 1 h. Όταν ολοκληρώθηκε αυτή η διαδικασία τοποθετήθηκαν σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στην συνέχεια τεμαχίστηκαν χειρωνακτικά σε γουδί και αποθηκεύτηκαν μέχρι την περεταίρω ανάλυση τους.

### 3.8 Βαρέα μέταλλα

#### 3.8.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων μέσω όξινης χώνευσης στην ακατέργαστη ιλύ και τα βιοεξανρακώματα

Για να καταφέρουμε να προσδιορίσουμε την συγκέντρωση των κυριότερων μετάλλων πρέπει πρώτα να γίνει η μετατροπή του στερεού δείγματος σε υγρό. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται με την χρήση κατάλληλων οξέων και ακολούθως η συγκέντρωση των μετάλλων στο υγρό προσδιορίζεται με την χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Έγινε προσθήκη 0.6 g ιλύος με 20 ml ισχυρό  $\text{HNO}_3$  σε αναλογία στερεού προς υγρού 0.3/10(g/ml) σε μπουκάλι falcon και τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης με ταχύτητα 200rpm για 72 h ώστε να γίνει διαλυτοποίηση των μετάλλων. Στην συνέχεια

έγινε η αραίωση με υπερκάθαρο νερό, η διήθησή του με φίλτρο σύριγγας με διάμετρο πόρων 0.45 μm και η μεταφορά του στο Εργαστήριο Υδρογεωργικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ICP-MS.

### 3.8.2 Δοκιμή εκχύλισης TCLP (Toxicity Leaching Test)

Η έκπλυση των βαρέων μετάλλων σύμφωνα με αυτή την τεχνική έγινε για το αρχικό μας δείγμα ξηρής ιλύος αλλά και για τα προϊόντα της πυρόλυσης στους 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C βαθμούς.

Η πρότυπη αυτή δοκιμή ξεκινά με την προετοιμασία δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται ως εξής:

#### 1° Διάλυμα Εκχύλισης:

Σε 500 ml απιονισμένο νερό γίνεται προθήκη 5,7 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Αμέσως μετά γίνεται η προσθήκη 64,3 ml 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να φτάσει το 1L. Το τελικό διάλυμα θα πρέπει να έχει pH ίσο με  $4.93 \pm 0.05$ .

#### 2° Διάλυμα Εκχύλισης:

Σε 500 ml απιονισμένο νερό γίνεται προθήκη 5,7 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να φτάσει το 1 L. Το τελικό διάλυμα θα πρέπει να έχει pH ίσο με  $2.88 \pm 0.05$ .

Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία προετοιμασίας συνεχίζουμε στην διαδικασία επιλογή του κατάλληλου διαλύματος εκχύλισης. Τα παρακάτω βήματα πραγματοποιήθηκαν για κάθε δείγμα ξεχωριστά:

- i. Ζυγίστηκαν 1.25 g δείγματος ιλύος και τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη με 25ml απιονισμένο νερό (αναλογία 1:20g/ml) για ανάδευση στα 200 rpm για 5 min.
- ii. Μέτρηση και καταγραφή του pH του διαλύματος ύστερα από την ανάδευση. Αν το pH είναι μικρότερο από 5 τότε χρησιμοποιήθηκε το 1° διάλυμα εκχύλισης.
- iii. Αν το pH είναι μεγαλύτερο από το 5 τότε προσθέτουμε στην κωνική φιάλη 3,5 ml 1N HCl και ακολούθησε ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος στους 50 °C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολούθησε εκ νέου μέτρηση του pH. Εάν το  $\text{pH} < 5$ , τότε χρησιμοποιήθηκε το

1<sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης ενώ αν το pH>5 χρησιμοποιήθηκε το 2<sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης.

Στα πειράματά μας αρχικά το pH ήταν μεγαλύτερο του 5 για όλα τα δείγματα. Μετά την προσθήκη 3,5 ml 1N HCl το pH ήταν μικρότερο μόνο στο δείγμα ξηρής ιλύος καθώς και για το βιοεξανθράκωμα των 400 °C όπου και χρησιμοποιήθηκε το 1<sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης. Τα υπόλοιπα 3 δείγματα έδειξαν pH μεγαλύτερο του 5 οπότε έγινε η προσθήκη του 2<sup>ου</sup> διαλύματος εκχύλισης όπως προσδιορίζει η μέθοδος. Αφού λοιπόν επιλέχθηκε το κατάλληλο διάλυμα εκτελούνται τα ακόλουθα στάδια της δοκιμής για όλα τα δείγματα:

- i. Τοποθετήθηκαν 5 g διαλύματος ξηρού δείγματος ιλύος και 100 ml του επιλεγμένου διαλύματος εκχύλισης (αναλογία 1:20 g/ml) μέσα σε πλαστικό δοχείο falcon και τοποθετήθηκε το πλαστικό δοχείο στη βάση ανακίνησης για  $18 \pm 2$  h στις 150 rpm.
- ii. Μετά από το διάστημα αυτό λήφθηκε με απόχυση το υπερκείμενο υγρό και έγινε διήθηση με nylon φίλτρο 0,45 μm.
- iii. Τα υγρά αυτά υπέστησαν όξινιση με HNO<sub>3</sub> υψηλής καθαρότητας σε συγκέντρωση 1% και συντήρηση στους 4 °C μέχρι την επόμενη ανάλυση τους στην ατομική απορρόφηση.

### 3.8.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης πραγματοποιήθηκε με το μηχάνημα AAS 6800 της εταιρίας Shimadzu και βασίζεται πάνω στην μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα του προς ανάλυση συστατικού στην θεμελιώδη κατάσταση. Είναι μέθοδος ανάλυσης και αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας «λάμπα», από ένα κελί ατμοποίησης του εξεταζόμενου δείγματος, έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα και μια πηγή φλόγας. Η λάμπα είναι μια καθοδική κυλινδρική λυχνία που στο εσωτερικό της αποτελείται από το στοιχείο που θέλουμε να ανιχνεύσουμε και αέρα, ο αέρας στο εσωτερικό ιονίζεται όταν εφαρμοστεί τάση και τα κατιόντα του κατευθύνονται προς την κάθοδο της «λάμπας» όπου συγκρούονται με τα άτομα του στοιχείου της. Με αυτή την σύγκρουση επιτυγχάνεται η δημιουργία ακτινοβολίας (50-60 Hz) η οποία είναι γνωστή για το στοιχείο και κάθε λάμπα μπορεί να μετρήσει μόνο ένα στοιχείο τη φορά. Η ακτινοβολία αυτή είναι αρκετή ώστε να ιονίσει τα άτομα που δημιουργούνται στον καυστήρα και απορροφούν την ακτινοβολία μετατρέποντάς τα σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η ακτινοβολία είναι συγχρονισμένη με τον ανιχνευτή ώστε να απορρίπτει ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα. Το δείγμα από τον αυτόματο δειγματολήπτη περνά μέσα στον θάλαμο καύσης μαζί με ακετυλένιο ως καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο (O<sub>2</sub> ή N<sub>2</sub>O). Η ροή του καυσίμου, του οξειδωτικού μέσου και το ύψος του καυστήρα ρυθμίζονται σύμφωνα με το στοιχείο που θέλουμε να μετρήσουμε. Ακόμα, χρειάζεται να αναφερθεί ότι για τον συγχρονισμό του οργάνου είναι αναγκαίο να κατασκευαστούν

πρότυπα διαλύματα των μετάλλων γνωστών συγκεντρώσεων, ώστε να μετρηθούν από το όργανο και να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς για το εκάστοτε στοιχείο που μας δίνεται στην οθόνη του υπολογιστή.

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για τα υγρά που συλλέχθηκαν από την διήθηση μετά την δοκιμή TCLP και για τα 35 προϊόντα των εκπλύσεων αφού βγήκαν από την συντήρηση και ήρθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, η καταμέτρηση που γίνεται στο υγρό δεν μας δίνει την συγκέντρωση μετάλλων στο στερεό μας δείγμα, αλλά μας δείχνει την συγκέντρωση των μετάλλων στο υγρό που εκπλύθηκαν από τα βιοέξανθρακώματα με την εκάστοτε μέθοδο.

#### 3.8.4. Χαλκός

Για την καταμέτρηση της συγκέντρωσης του χαλκού (Cu) στα διηθήματα αρχικά όπως αναφέρθηκε προηγουμένως χρειάστηκε να κατασκευαστούν πρότυπα διαλύματα Cu γνωστής συγκέντρωσης. Αρχικά, έγινε αραίωση 10ml Cu συγκέντρωσης 1000 ppm με 190 ml HNO<sub>3</sub> καθαρότητας 1% σε ογκομετρική φιάλη 200 ml, ώστε να κατασκευαστεί διάλυμα Cu 50ppm. Με συνεχείς αραιώσεις κατασκευάσαμε όλες τις επιθυμητές συγκεντρώσεις που φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 3.2.

**Πίνακας 3.2 : Κατασκευασμένα διαλύματα Cu πρότυπων συγκεντρώσεων**

	<b>Συγκέντρωση Cu (ppm)</b>
1	0.003
2	0.125
3	0.25
4	0.5
5	1
6	2
7	3
8	5
9	10
10	20

### 3.8.5. Ψευδάργυρος

Για την καταμέτρηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (Zn) στα διηθήματα έγινε η ίδια αρχική διαδικασία, δηλαδή αρχικά ήταν απαραίτητο να κατασκευαστούν πρότυπα διαλύματα Zn γνωστής συγκέντρωσης. Έγινε αραίωση 10 ml Zn συγκέντρωσης 1000 ppm με 190 ml HNO<sub>3</sub> καθαρότητας 1% σε ογκομετρική φιάλη 200 ml, ώστε να κατασκευαστεί διάλυμα Cu 50ppm. Με συνεχείς αραιώσεις κατασκευάστηκαν όλες τις επιθυμητές συγκεντρώσεις που φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 3.3.

**Πίνακας 3.3 : Κατασκευασμένα διαλύματα Zn πρότυπων συγκεντρώσεων**

	<b>Συγκέντρωση Zn (ppm)</b>
1	0.025
2	0.0625
3	0.125
4	0.25
5	0.5
6	1.25
7	2.5
8	5
9	10

Στην περίπτωση του ψευδαργύρου τα κατασκευασμένα πρότυπα διαλύματα αλλά και τα όρια στο οποία κυμαίνεται το όργανο δεν ήταν αρκετά, καθώς όπως το τελευταίο πρότυπο διάλυμα ψευδαργύρου είχε συγκέντρωση 10 ppm. Για τον λόγο αυτό στα υγρά των εκπλύσεων με πυκνό και αραιό HCl, αλλά και πυκνό και αραιό EDTA πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις πριν την τελική καταμέτρηση.

Πιο συγκεκριμένα για το HCl έγινε αραίωση σε αναλογία υγρού προς υγρού 1:20 (ml/ml) δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν 1 ml από το διήθημα αραιωμένα σε 19 ml αραιό HNO<sub>3</sub>, ενώ για το EDTA έγινε η ίδια διαδικασία με αναλογία 1:10 (ml/ml).



## Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Σχολιασμός

### 4.1 Χαρακτηρισμός ιλύος

Τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς για τον χαρακτηρισμό της ακατέργαστης λυματολάσπης (SS) παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1 : Χαρακτηριστικά ακατέργαστης λυματολάσπης**

Πρώτη ύλη	Υγρασία(%)	Τέφρα(%)	Πτητική ύλη(%)	Μόνιμος άνθρακας(%)
SS	79.54	32.53	62.71	4.75

Παρατηρείται ότι η πτητική ύλη (63%) είναι μεγαλύτερη από το μέσο όρο που έχει η ιλύς στην Ελλάδα (45%) από αντίστοιχες εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων και αυτό μάλλον συμβαίνει διότι η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Δήμου Χανίων συνδέεται και με ορισμένες βιομηχανίες οι οποίες προφανώς αυξάνουν το συνολικό οργανικό και ανόργανο φορτίο της λυματολάσπης. Η υγρασία είναι κοντά στο 80 %, ο μόνιμος άνθρακας βρίσκεται στα 4.75 % ενώ η τέφρα του δείγματος βρέθηκε 33 %.

### 4.2 Πυρόλυση

Για την ευκολότερη καταγραφή των πινάκων και των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν συντομογραφίες για τη απεικόνιση των διαφορετικών θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκε η πυρόλυση και παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.2.

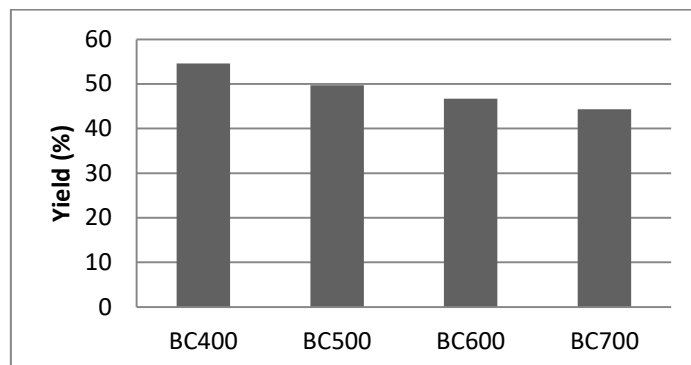
**Πίνακας 4.2 : Ονομασίες υπομνημάτων πυρόλυσης**

Θερμοκρασίες πυρόλυσης (°C)	Ονομασία δείγματος
400	BC400
500	BC500
600	BC600
700	BC700

#### 4.2.1. Απόδοση της Πυρόλυσης

Στο παρακάτω Διάγραμμα 4.1 φαίνεται η απόδοση της πυρόλυσης για τις 4 διαφορετικές θερμοκρασίες στις οποίες έγινε. Όπως φαίνεται και παρακάτω η βέλτιστη απόδοση δίνεται στους 400 βαθμούς και ήταν 54.62% ενώ παρατηρούμε

ακόμα πως η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μειώνει την απόδοση. Στη θερμοκρασία των 500 °C η απόδοση βρέθηκε 49.71%, στους 600 °C βρέθηκε 46.71% και στους 700 °C 44.43%. Η μείωση της απόδοσης δεν ξεπερνά το 11% όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 400 °C στους 700 °C. Οι δευτερογενείς αντιδράσεις και η αποσύνθεση των δειγμάτων αυξάνονται όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία της πυρόλυσης.



**Διάγραμμα 4.1 : Απόδοση Πυρόλυσης**

#### 4.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματων και ιλύος

Η προσεγγιστική και η στοιχειακή ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Το περιεχόμενο σε στάχτη (Ash) στα βιο-εξανθρακώματα βρίσκεται διπλασιασμένο από το ακατέργαστο υλικό λόγω της αποσύνθεσης της πτητικής ύλης. Η πτητική ύλη (VM) παρουσιάζει μείωση 50% στους 400 °C και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της πυρόλυσης φτάνει στο 75% στους 700 °C. Ο μόνιμος άνθρακας (FC) στο αρχικό δείγμα είναι περίπου στο 5% ενώ στα πυρολυμένα προϊόντα έχει τριπλασιαστεί πράγμα που υποδεικνύει υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

Όσον αφορά την στοιχειακή ανάλυση, τα περιεχόμενα των N, C, H, S, O μειώθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα ποσοστά του N και του S που μειώθηκαν αισθητά, τείνοντας στο μηδέν, προσδίδοντας λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την χρήση των δειγμάτων ως καύσιμη πηγή. Η πυρόλυση συνετέλεσε στην μείωση των πρωτεϊνών στη λάσπη, μείωσε το περιεχόμενο του N, ενώ, οι διεργασίες που έλαβαν μέρος κατά την πυρόλυση όπως η αφυδάτωση και η αποκαρβοξυλίωση, συνέλαβαν στην μείωση του C και του H ([Chanaka et al., 2019](#)).

Οι αναλογίες αρωματικών δακτυλίων μειώνονται και αυτές καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται.

- Η μείωση στον λόγο H/O αποδίδεται στις αρωματικές και πυκνές χημικές δομές.
- Η μείωση στον λόγο O/C αποδίδεται στην αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας στα βιο-εξανθρακώματα.
- Η μείωση στο λόγον O/C και (O+N)/C αποδίδεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα των προϊόντων λόγω της απομάκρυνσης των πολικών λειτουργικών ομάδων. ([W.D. Chanaka Udayanga et al. 2019](#))

Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται σημαντική αύξηση στην αναλογία καυσίμου (FR) που περιέχουν τα βιοξανθρακώματα. Η αύξηση του FR ήταν σημαντική, παρατηρούμε ότι από 0.08% έφτασε το 1.18%, αύξηση που προσδίδει στο υλικό υψηλότερες αποδόσεις καύσης και ίσως λιγότερες εκπομπές ρύπων κατά την καύση. Αυτή η αύξηση αποδίδεται στην αρχικά μεγάλη περιεκτικότητα πτητικών ουσιών οι οποίες μετατράπηκαν σε σταθερές ενώσεις του άνθρακα. Ακόμα, η σταθερότητα του καυσίμου αξιολογείται μέσω της περιεκτικότητάς του σε FC. Ο τριπλασιασμός της αρχικής τιμής της επι ξηρούς ιλύος σε FC στα biochars προσδίδει ένα σταθερό κλάσμα άνθρακα άρα και καλύτερη ποιότητα καυσίμου.

Σύμφωνα με την θεωρία, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης αυξάνει ταυτόχρονα και την θερμογόνο δύναμη (HHVs) του υλικού. Πολλές παρόμοιες έρευνες που έχουν γίνει, όπως και αυτή, δείχνει αντίθετα αποτελέσματα και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η HHVs του δείγματος μειώνεται. Η τιμή της θερμογόνου δύναμης της επι ξηρού ακατέργαστης ιλύος είναι 15.02MJ/kg και καταλήγει στην θερμοκρασία των 700 °C να είναι 10.79 MJ/kg. Όπως όμως παρατηρούμε στον Πίνακα 4.3 η τιμή της θερμογόνου δύναμης χωρίς την τέφρα (HHVaf) αυξάνεται κατανοώντας την σημασία που έχει η απομάκρυνση της τέφρας από το τελικό υλικό ώστε να έχει μεγαλύτερες αποδόσεις θερμικής ενέργειας.

**Πίνακας 4.3: Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιλύος και βιο-ξανθρακώματα**

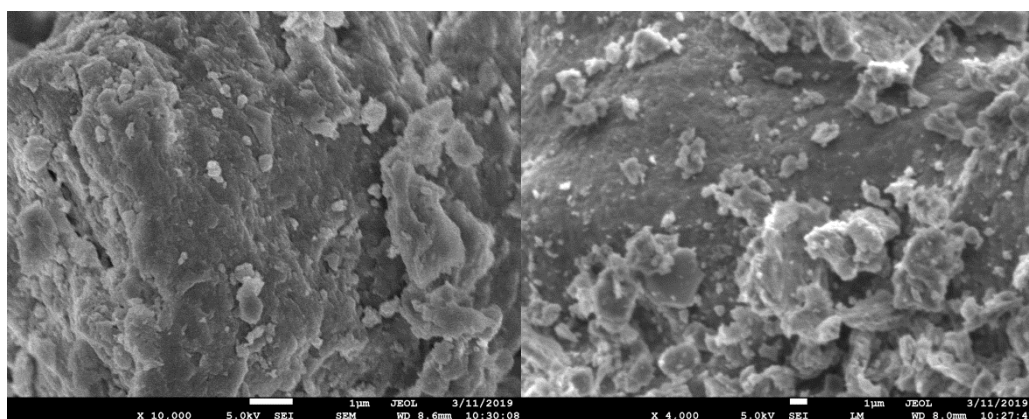
	SS	BC400	BC500	BC600	BC700
<b>Proximate analysis (%)</b>					
Ash	32.53	56.48	62.17	65.26	70.06
VM	62.71	27.08	21.70	18.42	13.95
FC	4.75	16.44	16.13	16.31	15.99
FR	0.08	0.61	0.74	0.89	1.15
<b>Ultimate analysis (%)</b>					
% N	3.18	2.94	2.41	1.30	0.64
% C	33.95	30.43	29.42	28.60	27.80
% H	4.85	3.62	2.47	2.27	1.90
%S	4.32	3.17	1.96	1.73	1.81
%O	21.17	3.36	1.57	0.84	BL
<b>Atomic ratio</b>					
H/C	1.71	1.43	1.01	0.95	0.82
O/C	0.47	0.08	0.04	0.02	0.00
(O+N)/C	0.55	0.17	0.11	0.06	0.00
<b>Energy analysis (MJ*kg<sup>-1</sup>)</b>					
HHVs	15.02	13.57	11.81	11.28	10.79
HHVaf	22.26	31.18	31.22	32.47	36.03

### 4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

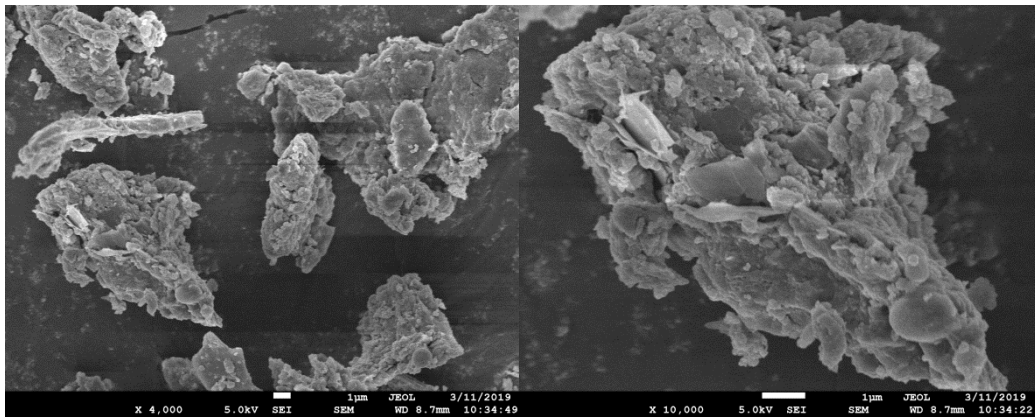
Οι μορφολογικές αλλαγές που παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια της αρχικής ιλύος έως και των επεξεργασμένων βιοεξανθρακωμάτων έγιναν με την βοήθεια μικροσκοπίου SEM.

- i. Στην ακατέργαστη λυματολάσπη όπως παρατηρούμε από τους δύο φακούς μεγέθυνσης στο Εικόνα 4.1, δεν υπάρχουν αρκετοί πόροι στην επιφάνεια του υλικού, το υλικό είναι αρκετά συσσωματωμένο χωρίς μονοπάτια ή ανοίγματα στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό, ώστε να εισέλθει το νερό από την μήτρα της ιλύος. Στην περίπτωση που το βιοεξανθράκωμα προοριζόταν για εναπόθεση στο έδαφος χρειάζεται να έχει «μεγάλους» πόρους ώστε να συγκρατεί το νερό.
- ii. Στα επεξεργασμένα δείγματα είναι προφανές πως η μορφολογία έχει αλλάξει. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυση έχει επηρεάσει το πορώδες του υλικού ενώ ταυτόχρονα έχει επιφέρει και τον κατακερματισμό του. Από την θερμοκρασία των 400 °C παρατηρούμε ότι εμφανίζονται στην επιφάνεια των υλικών πόροι με έντονη διαφορά στο μέγεθος στην θερμοκρασία των 700 °C. Αρκετά σημαντικό είναι πώς στην θερμοκρασία των 500 °C υπάρχουν αρκετοί πόροι αλλά όχι με τόσο μεγάλο άνοιγμα πόρων. Αυτή η αλλαγή πιστεύουμε ότι συμβαίνει λόγω της απελευθέρωσης των πτητικών αερίων και αποσύνθεσης του χημικού δεσμού της μήτρας του υλικού με αποτέλεσμα να αλλάζει την μορφολογία του.
- iii. Το αυξημένο πορώδες επιτυγχάνει την γρηγορότερη ξήρανση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

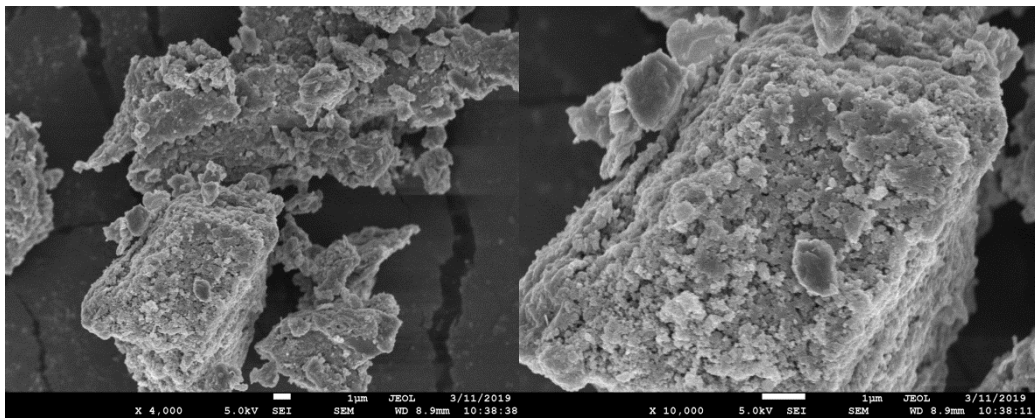
(α)



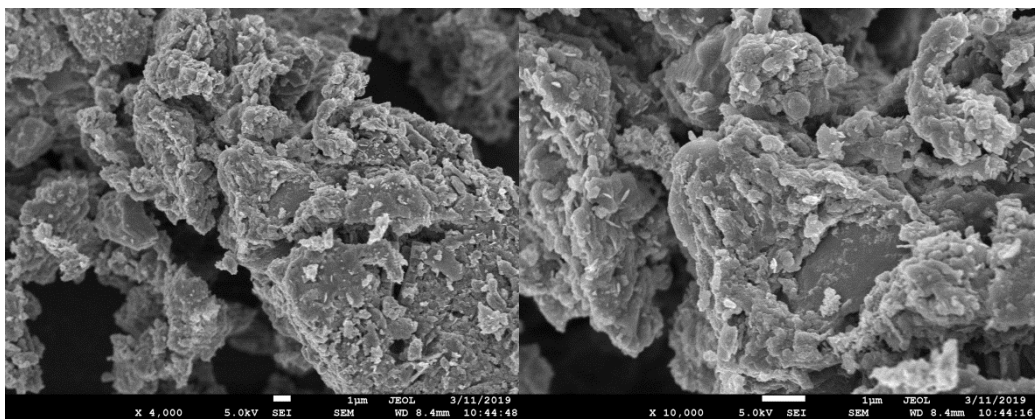
(β)



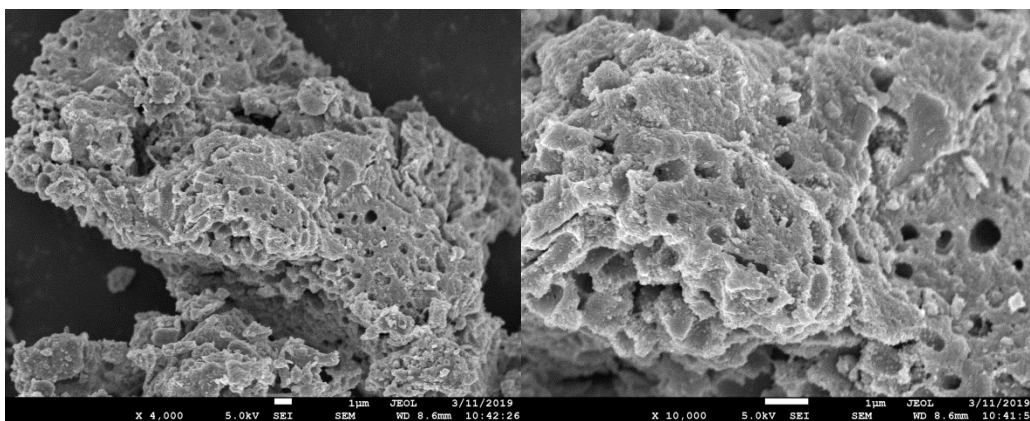
(γ)



(δ)



(ε)



**Εικόνα 4.1 : Μορφολογική απεικόνιση SEM (α) SS, (β) 400, (γ) 500, (δ) 600 (ε)700**

#### 4.4 Φασματοσκοπία ακτίνων Χ με ενεργειακή διασπορά (EDX)

Η μελέτη για την παρουσία μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια της ακατέργαστης ιλύος και στα βιοξανθρακώματα εξετάστηκαν σύμφωνα με EDX φάσμα. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 δείχνουν την στοιχειώδη κατανομή που υπάρχει στην επιφάνεια του υλικού και καταγράφονται ποσοτικά στο Πίνακα 4.4. Τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι ο άνθρακας (C) και το οξυγόνο (O). Στους 400 °C παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση στο περιεχόμενο του C το οποίο μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, ενώ παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό οξυγόνο αυξάνεται από το δείγμα της επι ξηρού ιλύς όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία. Μόνο στους 600 °C η συγκέντρωση του O μειώνεται από το αρχικό ποσοστό. Τα μεγάλα αυτά ποσοστά O και C ενδεχομένως να προέρχονται από την διάσπαση δεσμών που τα περιέχουν όπως καρβοξυλικά οξέα –COOH ή αλκοόλες –OH αλλά και ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο.

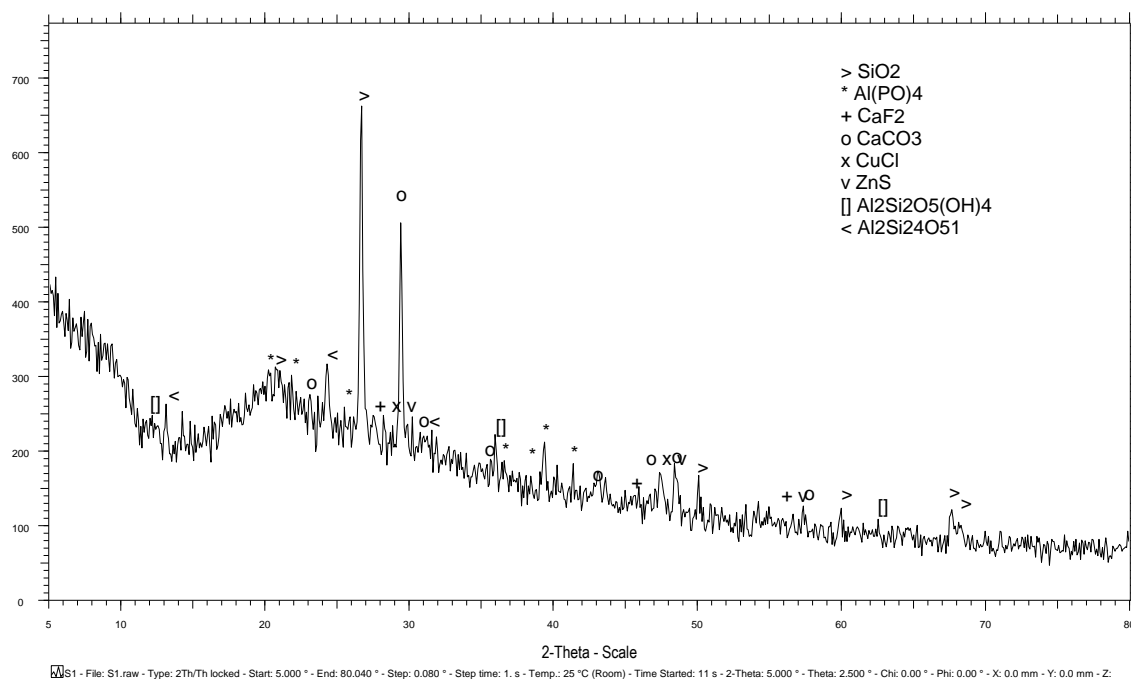
**Πίνακας 4.4: Χαρακτηρισμός μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια της ιλύς και στα βιο-εξανθρακώματα**

Στοιχείο	Βάρος(%)				
	SS	400	500	600	700
C	43.98	46.5	38.14	34.66	32.84
O	34.63	36.32	37.15	31.15	35.95
Na	-	-	-	0.32	-
Mg	0.33	0.66	0.68	0.69	0.69
Al	0.42	1.01	2.22	1.57	1.45
Si	2.07	1.55	3.5	2.96	3.03
P	2.93	3.34	4.09	6.16	4.86
S	1.30	1.35	1.03	1.54	1.86
Cl	-	0.12	0.17	0.30	0.31
K	-	0.18	0.32	0.30	0.30
Ca	7.45	4.34	8.52	13.07	12.31
Ti	-	0.21	0.28	0.33	0.31
Fe	6.90	4.42	3.91	6.94	6.10
Σύνολο	100	100	100	100	100

#### 4.5 Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

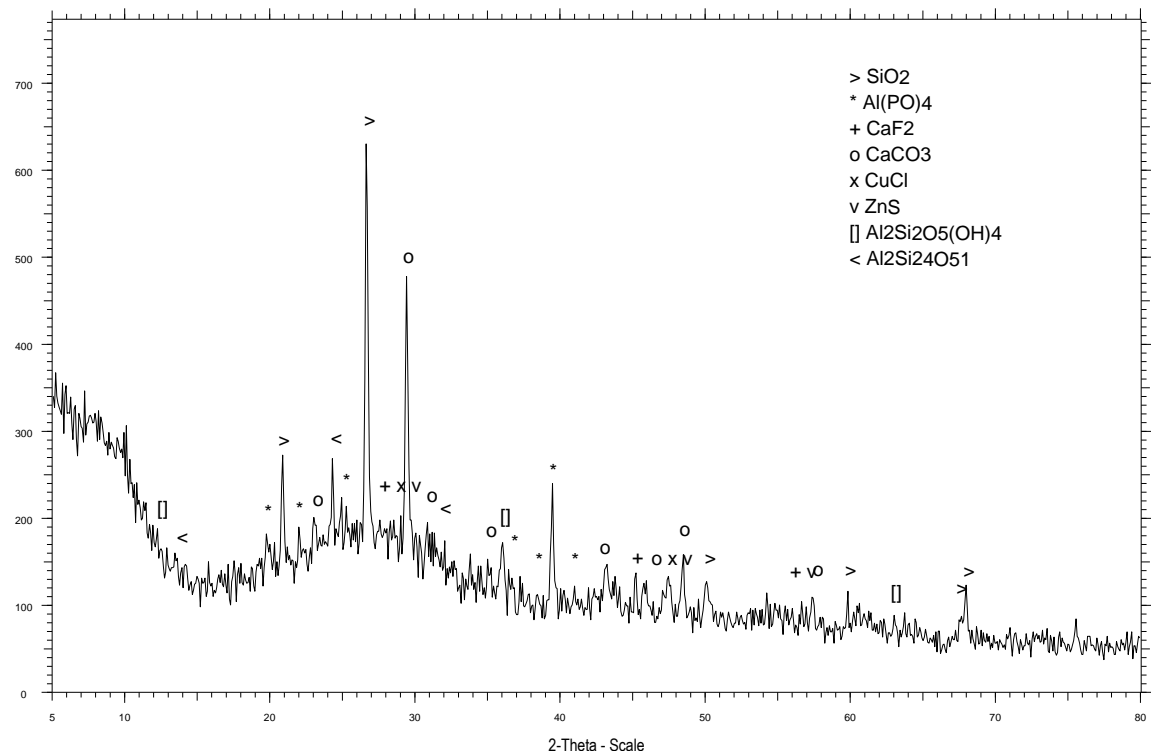
Η αλλαγή στην κρυσταλλική φάση της αρχικής ιλύς και τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης, παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 4.2. Τα κύρια οξείδια τα οποία εμφανίστηκαν σε όλα τα δείγματα ήταν το  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{Al}(\text{PO})_4$ . Μόνο στα βιοεξανθρακώματα των  $600^\circ\text{C}$  το ποσοστό του  $\text{CaCO}_3$  ξεπερνά του  $\text{SiO}_2$ . Στην ατμοσφαιρική υγρασία το  $\text{CaO}$  μετατρέπεται σε  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ενώ στο  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας μετατρέπεται σε  $\text{CaCO}_3$ .

(α)

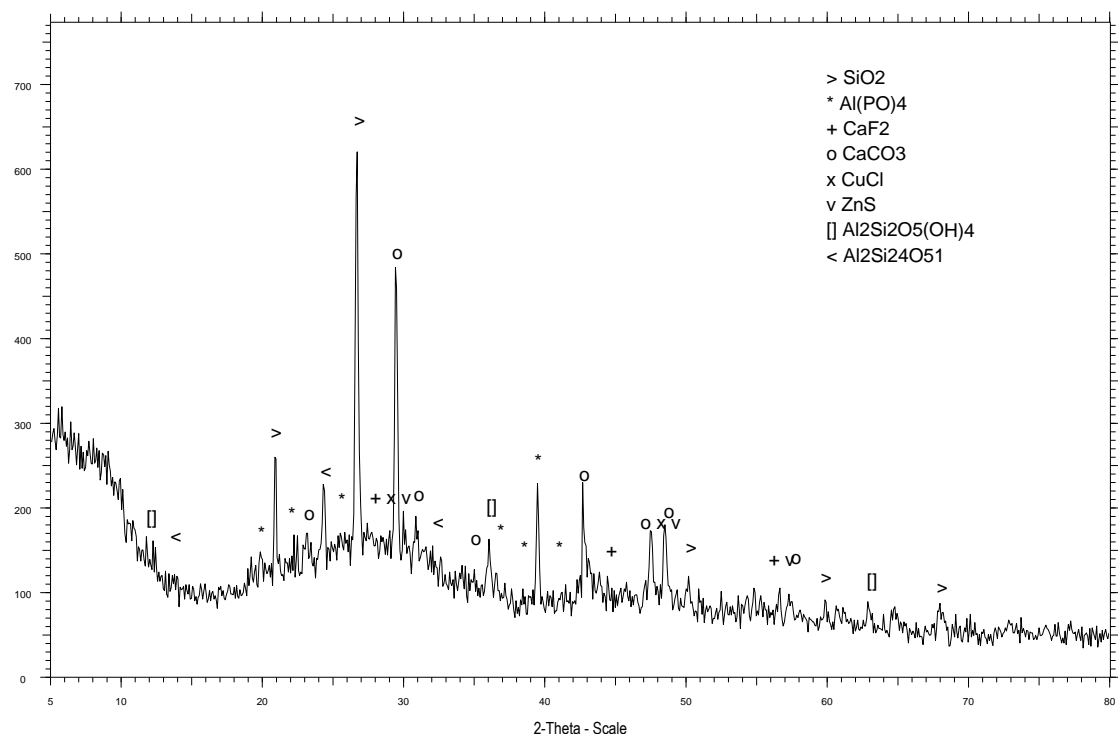


MS1 - File: S1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 80.040 ° - Step: 0.080 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 11 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z:

(β)

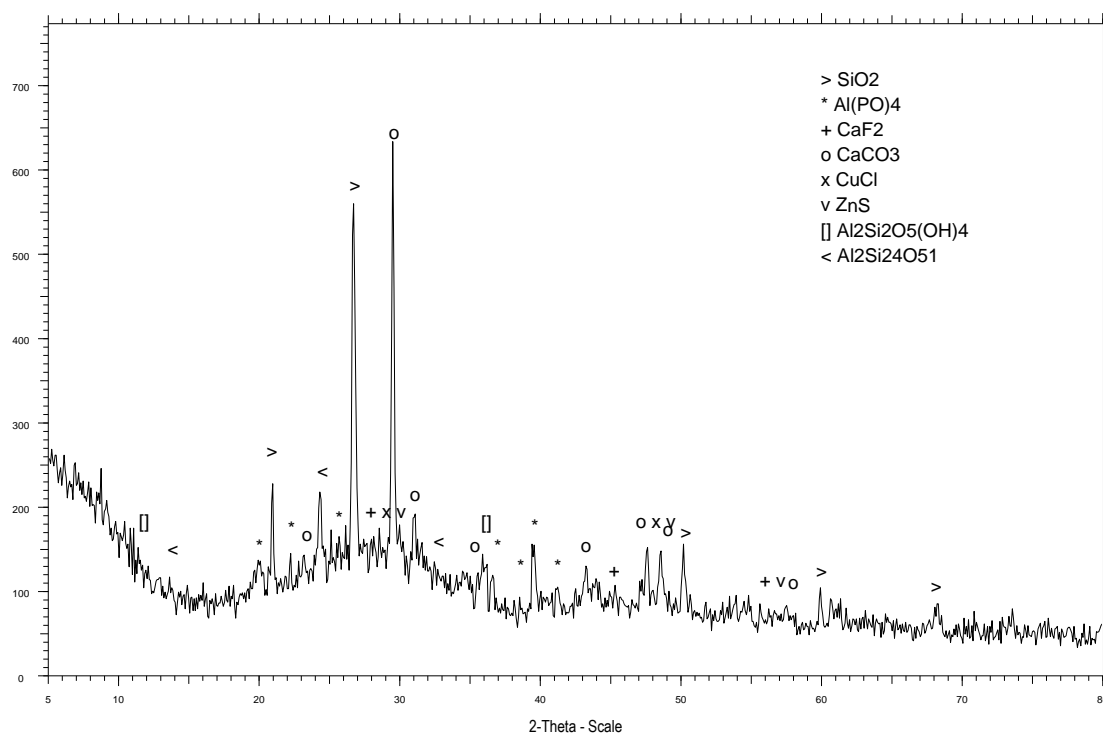


(γ)

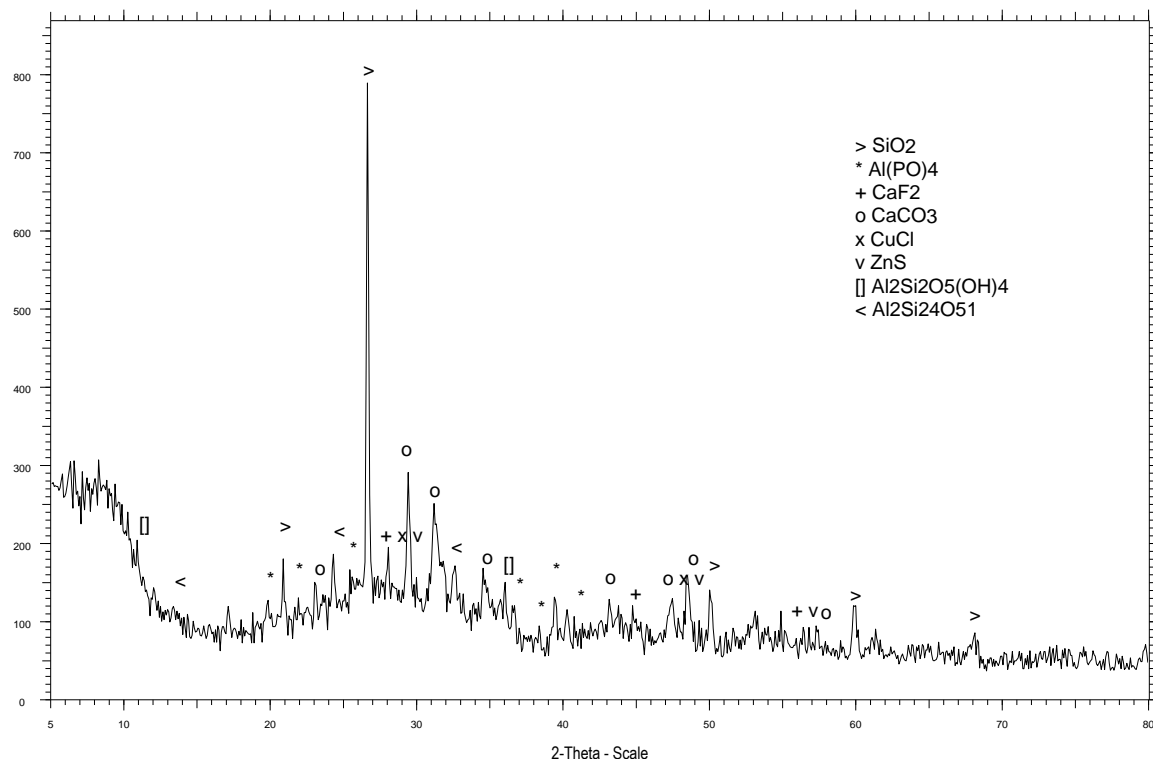




(δ)



(ε)



**Διάγραμμα 4.2: Ανάλυση κρυσταλλικής φάσης οξειδίων XRD. (α) SS, (β) BC400, (γ) BC500, (δ) BC600, (ε) BC700**

## 4.6 Δοκιμές έκπλυσης

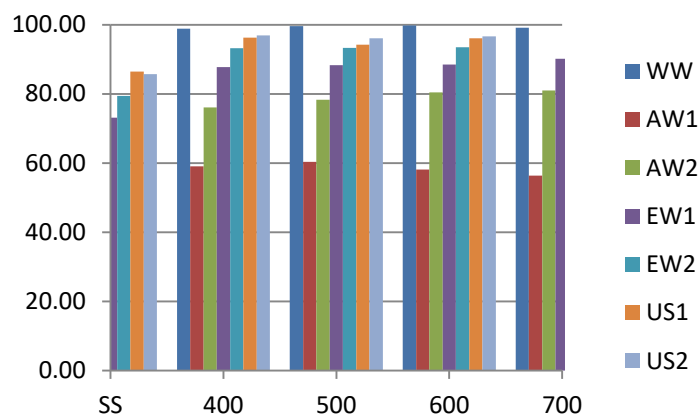
Για την ευκολότερη καταγραφή των πινάκων και των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν συντομογραφίες για τη απεικόνιση των διαφορετικών μεθόδων έκπλυσης. Οι κωδικοποιημένες ονομασίες παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.5.

**Πίνακας 4.5 : Ονομασίες υπομνημάτων πλύσεων**

Μέθοδος Έκπλυσης	Ονομασία
Πλύση με νερό (Water washing)	WW
Πλύση με HCl 1 N (Acid washing)	AW1
Πλύση με HCl 0.5 M (Acid washing)	AW2
Πλύση με EDTA 0.1 M (EDTA washing)	EW1
Πλύση με EDTA 0.05 M (EDTA washing)	EW2
Υπέρηχοι 40 kHz για 5min (Ultrasound)	US1
Υπέρηχοι 40 kHz για 15min (Ultrasound)	US2

### 4.6.1 Απόδοση δοκιμών έκπλυσης

Στον Διάγραμμα 4.10 παρουσιάζονται συνολικά οι αποδόσεις για όλες τις διαδικασίες έκπλυσης. Παρατηρούμε ότι όσο μικρότερη είναι η απόδοση τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια βάρους. Σκοπός των διαδικασιών έκπλυσης είναι η μείωση του περιεχομένου σε τέφρα αλλά και η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα biochar. Συγκρίνοντας τις τιμές λοιπόν του παρακάτω πίνακα γίνεται κατανοητό ότι το HCl 1 N έχει περισσότερες πιθανότητες να ικανοποιεί τους σκοπούς της έρευνας, με απόδοση κοντά στο 55-60%. Αμέσως μετά βρίσκεται το HCl 0.5 M με απόδοση 60-80%. Η έκπλυση με πυκνό και με αραιό EDTA βρίσκεται στην συνέχεια και δίνει αποδόσεις 70-90% ενώ η έκπλυση με υπέρηχους δίνει ποσοστά κοντά στο 80-90%. Τέλος η έκπλυση με νερό δίνει τη μεγαλύτερη απόδοση που κυμαίνονται κοντά στο 95-100% δηλαδή παρατηρήθηκε μια ελάχιστη μείωση στο βάρος μετά την έκπλυση, δηλαδή, προκλήθηκε ασήμαντη μεταβολή στο δείγμα με την έκπλυση με H<sub>2</sub>O. Τα βιοεξανθρακώματα στις υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζουν μια πιο σταθερή μορφή στην δομή τους με αποτέλεσμα να μην επηρεάζονται από τις δοκιμές έκπλυσης.



**Διάγραμμα 4.3 : Απόδοση πλύσεων**

#### 4.6.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός βιο-εξανθρακώματος και ιλύος μετά από τις πλύσεις

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται πρώτα τα χαρακτηριστικά της ακατέργαστης ιλύς, των πυρολυμένων προϊόντων και στην συνέχεια όλων των βιοεξανθρακωμάτων που υποβλήθηκαν σε δοκιμές έκπλυσης. Σχετικά με το περιεχόμενο σε τέφρα παρατηρήθηκε ότι μόνο το πυκνό HCl 1 N κατάφερε να μειώσει το ποσοστό τέφρας σχεδόν κατά 50%, ενώ η έκπλυση με το αραιό HCl 0.5 N μείωσε την τιμή κατά 20%. Όλες οι άλλες μέθοδοι δεν κατάφεραν να απομακρύνουν την τέφρα με τιμές απόδοσης απομάκρυνσης να κυμαίνονται 2-7%.

Όσων αφορά την στοιχειακή ανάλυση των προϊόντων μετά την έκπλυση χρειάζεται να επισημανθεί πως το ποσοστό του C στις περισσότερες περιπτώσεις αυξήθηκε και σε ορισμένες παρέμεινε κοντά στις αρχικές μετρήσεις. Το N και το S ακολουθούν μια πτωτική τάση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, υποδεικνύοντας μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις αν χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Γίνεται κατανοητό λοιπόν, πως με το να αυξάνεται το ποσοστό του C τα δείγματα δείχνουν να έχουν υψηλότερη ενεργειακή αξία.

Οι λόγοι H/C και O/C ακολουθούν κατά κύριο λόγο καθοδική τάση στα προϊόντα μετά τις εκπλύσεις όπως και μετά την διεργασία της πυρόλυσης. Δεδομένου ότι οι λόγοι H/C και O/C για τον λιγνίτη βρίσκονται κοντά στις τιμές 0.8-1.3 και 0.2-0.38 αντίστοιχα βλέπουμε ότι τα προϊόντα της έρευνας είναι κοντά σε αυτές τις τιμές (Chao He et al. 2013). Οι λόγοι αυτοί παρουσιάζονται σχηματικά και στο διάγραμμα του Van Kraveller. Η αποκαρβοξυλίωση και η αφυδάτωση είναι οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Από το Διάγραμμα 4.4 είναι φανερό ότι τα πλυμένα βιοεξανθρακώματα με HCl 1 M είναι καλύτερα καύσιμα και είναι σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα για καλής ποιότητας βιοεξανθρακώματα.

Τέλος, όσον αφορά την θερμογόνο δύναμη παρατηρούμε ότι οι δοκιμές έκπλυσης: με νερό σε τράπεζα ανάδευσης, με ανάδευση σε λουτρό υπερήχων ( 5, 15 min) και το αραιό EDTA 0.05 M δεν κατάφεραν να αυξήσουν την θερμογόνο και σε μερικές περιπτώσεις ελαττώθηκε περεταίρω. Αξιοσημείωτα είναι τα αποτελέσματα της

πλύσης με πυκνό HCl 1 N που αύξησαν την θερμογόνο στα βιοεξανθρακώματα με μέγιστη τιμή στην θερμοκρασία των 700 °C ίση με στα 17.65 MJ/kg και στους 400 °C ίση με 17.58 MJ/kg , τιμή που την συναντάμε και στα Πελλέτες θέρμανσης (17.57 MJ/kg) και στο λιγνίτη (16.3 MJ/kg) . Το αραιό HCl 0.05 M και το πυκνό EDTA 0.05 M έδωσαν μια μικρή αύξηση τάξεως του 1 MJ/kg περίπου. Όπως όμως παρατηρούμε στον Πίνακα 4.6 οι μέθοδοι με τις μεγαλύτερες αποδόσεις στην μείωση της τέφρας, είναι το πυκνό και αραιό HCl, που εμφανίζουν σαφώς μικρότερες τιμές στην τιμή της θερμογόνου δύναμης απαλλαγμένη από την τέφρας. Ενώ οι διαδικασίες που δεν μείωσαν τόσο το περιεχόμενο, παρουσιάζουν προφανώς αυξημένες τιμές μέχρι 40 MJ/kg και επιβεβαιώνουν την σημασία της απομάκρυνσης της τέφρας όπως έχει προαναφερθεί.

**Πίνακας 4.6: Φυσικοχημικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά προϊόντων**

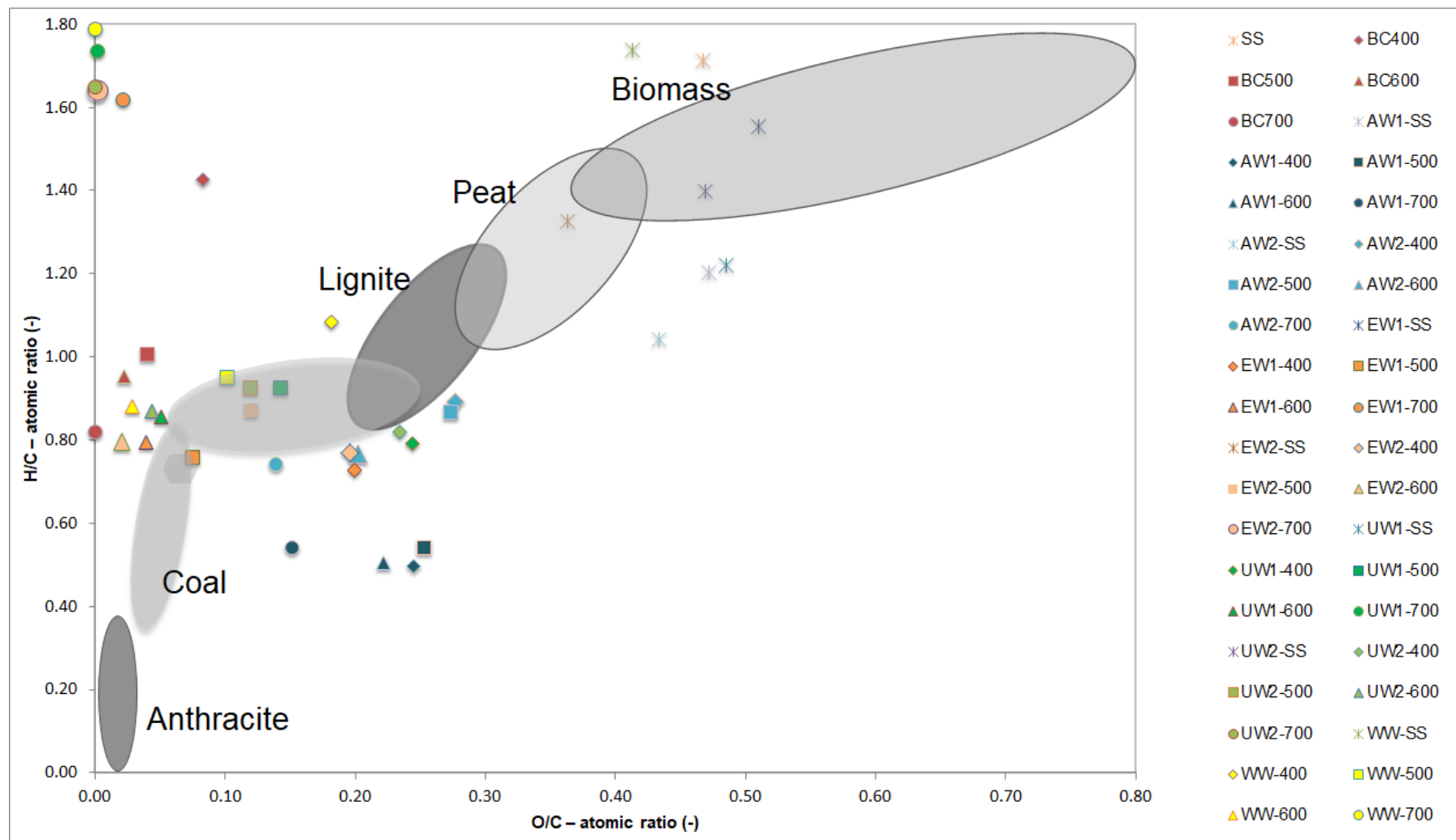
	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)					Atomic ratio			Energy analysis (MJ kg <sup>-1</sup> )	
	Ash	VM	FC	FR	% N	% C	% H	%S	%O	H/C	O/C	(O+N)/C	HHVs	HHVaf
SS	32.53	62.71	4.75	0.08	3.18	33.95	4.85	4.32	21.17	1.71	0.47	0.55	15.02	22.26
BC400	56.48	27.08	16.44	0.61	2.94	30.43	3.62	3.17	3.36	1.43	0.08	0.17	13.57	31.18
BC500	62.17	21.70	16.13	0.74	2.41	29.42	2.47	1.96	1.57	1.01	0.04	0.11	11.81	31.22
BC600	65.26	18.42	16.31	0.89	1.30	28.60	2.27	1.73	0.84	0.95	0.02	0.06	11.28	32.47
BC700	70.06	13.95	15.99	1.15	0.64	27.80	1.90	1.81	0.00	0.82	0.00	0.00	10.79	36.03
WW-SS	33.03	64.30	2.67	0.04	4.04	35.09	5.08	3.43	19.33	1.74	0.41	0.51	15.77	23.55
WW-400	54.01	33.31	12.68	0.38	3.47	30.21	2.73	2.27	7.31	1.08	0.18	0.28	12.00	26.08
WW-500	60.26	28.31	11.43	0.40	2.63	28.76	2.28	2.19	3.88	0.95	0.10	0.18	11.18	28.14
WW-600	63.93	23.97	12.10	0.50	2.06	28.60	2.1	2.24	1.07	0.88	0.03	0.09	11.13	30.86
WW-700	68.19	18.68	13.13	0.70	1.20	27.25	4.06	BL	0.00	1.79	0.00	0.02	12.84	40.38

	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)					Atomic ratio			Energy analysis (MJ kg <sup>-1</sup> )	
	Ash	VM	FC	FR	% N	% C	% H	%S	%O	H/C	O/C	(O+N)/C	HHVs	HHVaf
AW1-SS	15.79	72.40	11.80	0.16	4.30	44.11	4.42	3.63	27.75	1.20	0.47	0.56	17.63	20.93
AW1-400	27.16	32.50	40.35	1.24	2.89	49.76	2.06	1.91	16.22	0.50	0.24	0.29	17.58	24.14
AW1-500	32.33	29.91	37.77	1.26	2.34	45.64	2.06	2.23	15.40	0.54	0.25	0.30	16.17	23.89
AW1-600	35.58	26.17	38.25	1.46	1.87	45.38	1.91	1.83	13.43	0.51	0.22	0.26	15.99	24.83
AW1-700	37.41	21.01	41.58	1.98	0.44	48.21	2.18	2.01	9.75	0.54	0.15	0.16	17.65	28.21
AW2-SS	18.74	70.24	11.02	0.16	4.56	43.64	3.79	4.03	25.24	1.04	0.43	0.52	16.96	20.87
AW2-400	41.19	34.66	24.15	0.70	2.58	36.20	2.69	3.96	13.38	0.89	0.28	0.34	13.84	23.53
AW2-500	46.14	31.15	22.71	0.73	2.40	34.44	2.49	1.97	12.56	0.87	0.27	0.33	12.77	23.71
AW2-600	49.51	28.12	22.38	0.80	1.71	35.50	2.27	1.45	9.56	0.77	0.20	0.24	13.07	25.88
AW2-700	53.70	21.93	24.37	1.11	0.85	34.80	2.15	2.07	6.43	0.74	0.14	0.16	12.98	28.04

	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)					Atomic ratio			Energy analysis (MJ kg <sup>-1</sup> )	
	Ash	VM	FC	FR	% N	% C	% H	%S	%O	H/C	O/C	(O+N)/C	HHVs	HHVaf
EW1-SS	26.54	68.53	4.93	0.07	3.15	36.99	4.79	3.38	25.15	1.55	0.51	0.58	15.62	21.26
EW1-400	49.63	32.25	18.12	0.56	2.90	34.12	2.07	2.22	9.06	0.73	0.20	0.27	12.48	24.78
EW1-500	55.76	26.17	18.07	0.69	2.84	33.50	2.12	2.43	3.35	0.76	0.08	0.15	12.81	28.94
EW1-600	59.77	21.55	18.68	0.87	1.96	32.16	2.13	2.29	1.69	0.79	0.04	0.09	12.43	30.90
EW1-700	63.12	18.54	18.34	0.99	0.66	31.13	4.20	BL	0.89	1.62	0.02	0.04	14.30	38.76
EW2-SS	30.83	64.47	4.70	0.07	4.18	38.85	4.29	3.03	18.82	1.33	0.36	0.46	16.20	23.42
EW2-400	52.25	32.88	14.87	0.45	3.07	32.00	2.05	2.28	8.35	0.77	0.20	0.28	11.75	24.60
EW2-500	58.28	26.29	15.43	0.59	2.30	30.09	2.18	2.34	4.81	0.87	0.12	0.19	11.48	27.52
EW2-600	61.98	21.31	16.71	0.78	2.04	30.86	2.05	2.24	0.83	0.80	0.02	0.08	11.92	31.36
EW2-700	65.81	18.76	15.43	0.82	0.78	29.35	4.01	BL	0.05	1.64	0.00	0.02	13.49	39.44

	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)					Atomic ratio			Energy analysis (MJ kg <sup>-1</sup> )	
	Ash	VM	FC	FR	% N	% C	% H	%S	%O	H/C	O/C	(O+N)/C	HHVs	HHVaf
UW1-SS	31.22	63.29	5.49	0.09	4.10	34.99	3.56	3.51	22.62	1.22	0.48	0.59	13.65	19.85
UW1-400	53.10	32.18	14.72	0.46	2.97	30.03	1.98	2.14	9.78	0.79	0.24	0.33	10.80	23.04
UW1-500	59.12	25.94	14.94	0.58	2.33	28.94	2.23	1.9	5.48	0.92	0.14	0.21	11.01	26.94
UW1-600	62.51	22.64	14.85	0.66	1.72	29.42	2.10	2.26	1.99	0.86	0.05	0.10	11.35	30.29
UW1-700	66.61	18.45	14.95	0.81	0.88	28.34	4.10	BL	0.07	1.74	0.00	0.03	13.22	39.60
UW2-SS	31.78	65.91	2.31	0.04	3.65	35.29	4.11	3.11	22.06	1.40	0.47	0.56	14.41	21.12
UW2-400	53.48	35.61	10.91	0.31	2.88	30.02	2.05	2.2	9.37	0.82	0.23	0.32	10.92	23.48
UW2-500	59.52	27.46	13.02	0.47	2.32	28.88	2.23	2.45	4.60	0.93	0.12	0.19	11.13	27.50
UW2-600	63.20	23.69	13.11	0.55	1.56	29.15	2.11	2.29	1.69	0.87	0.04	0.09	11.29	30.68
UW2-700	67.05	20.26	12.69	0.63	0.82	29.02	3.99	BL	0.00	1.65	0.00	0.00	13.42	40.72





Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα Van Kreveler

## 4.7 Βαρέα μέταλλα

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων του αρχικού δείγματος και των βιοεξανθρακωμάτων εμφανίζεται στον Πίνακα 4.7. Η πυρόλυση της ιλύος όπως είναι φανερό προκάλεσε γενική αύξηση στα μέταλλα. Αυτή η μετατροπή σε υψηλότερες συγκεντρώσεις υποδηλώνει μετασχηματισμό του μετάλλου σε μια πιο ασταθής μορφή με υψηλότερη ικανότητα διάλυσης. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην αρχική ιλύ με τα κριτήρια του Ευρωπαϊκού Πιστοποιητικού Βιοεξανθρακώματος, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά συγκέντρωσης για τον χαλκό (Cu) και τον ψευδάργυρο (Zn) υπερβαίνουν τις απαιτούμενες τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με άλλες έρευνες όπου με την πυρόλυση υπήρξε αύξηση στις συγκεντρώσεις του Zn και Cu ([Mustafa et.al, 2011](#)). Με γνώμονα αυτό έγινε και η επιλογή αυτών των μετάλλων και κρίθηκε ότι η παρακολούθησή τους θα ήταν επιθυμητή ιδιαίτερα εάν πρόκειται να παραχθούν biochar για καύσιμο υλικό.

**Πίνακας 4.7: Συγκέντρωση βασικών μετάλλων στην ακατέργαστη ιλύ και τα βιοεξανθρακώματα**

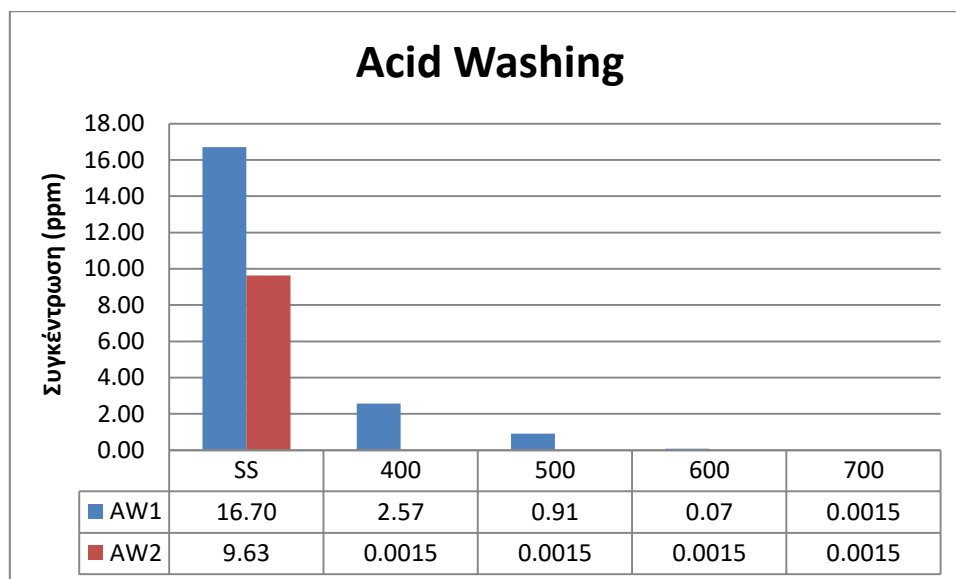
	SS (mg*kg <sup>-1</sup> )	BC400 (mg*kg <sup>-1</sup> )	BC500 (mg*kg <sup>-1</sup> )	BC600 (mg*kg <sup>-1</sup> )	BC700 (mg*kg <sup>-1</sup> )
Na	474.27	1150.51	1597.02	413192.99	3498.48
Mg	2510.76	6269.97	7319.86	1085017.93	5918.65
Al	2550.72	5205.52	7688.87	1155437.04	6291.42
Si	306.67	<DL	<DL	<DL	<DL
K	439.61	1251.89	1506.44	235922.85	2049.28
Ca	50973.33	112190.51	130416.09	19214236.59	124140.30
Cr	26.94	68.73	68.09	52.97	58.42
Mn	114.88	259.15	305.21	302.73	302.68
Fe	16535.97	42068.35	47811.41	45121.82	35629.15
Ni	15.57	37.44	47.57	38.66	32.52
Cu	203.44	299.48	298.35	298.51	297.98
Zn	976.61	1152.04	1281.33	1205.81	1341.78
Cd	1.01	0.75	1.78	3.68	5.58
Sn	6.89	55.95	59.55	52.31	46.13
Pb	64.28	129.73	151.16	127.38	14.07

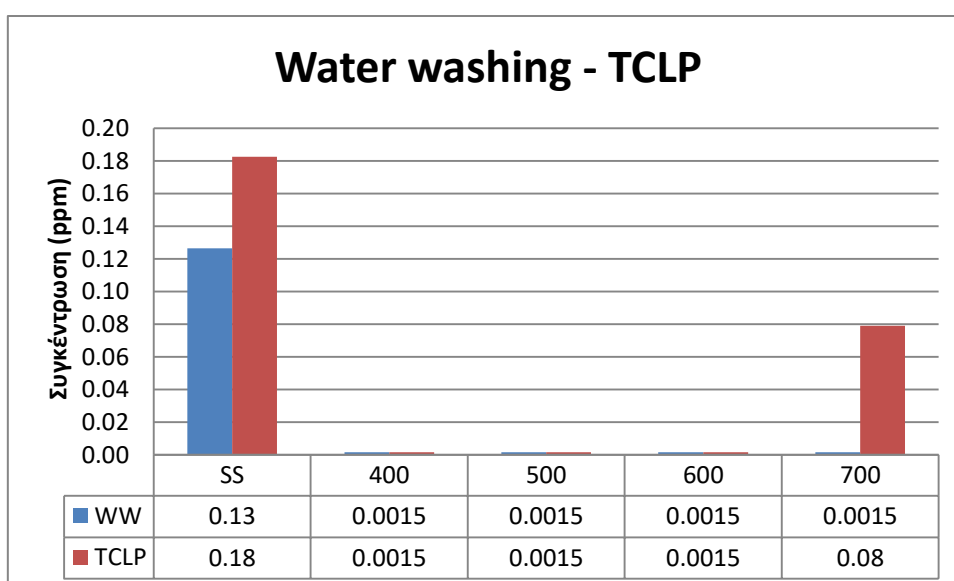
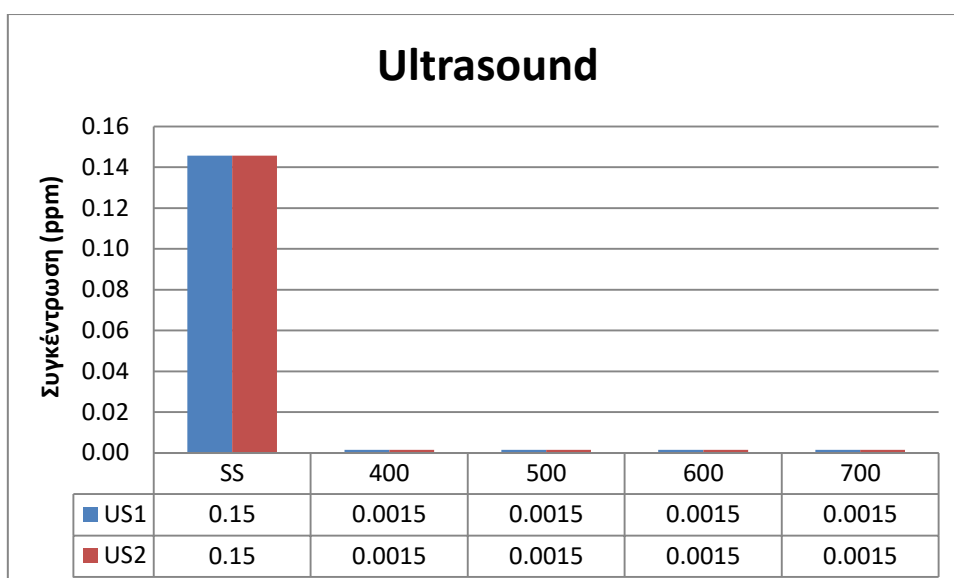
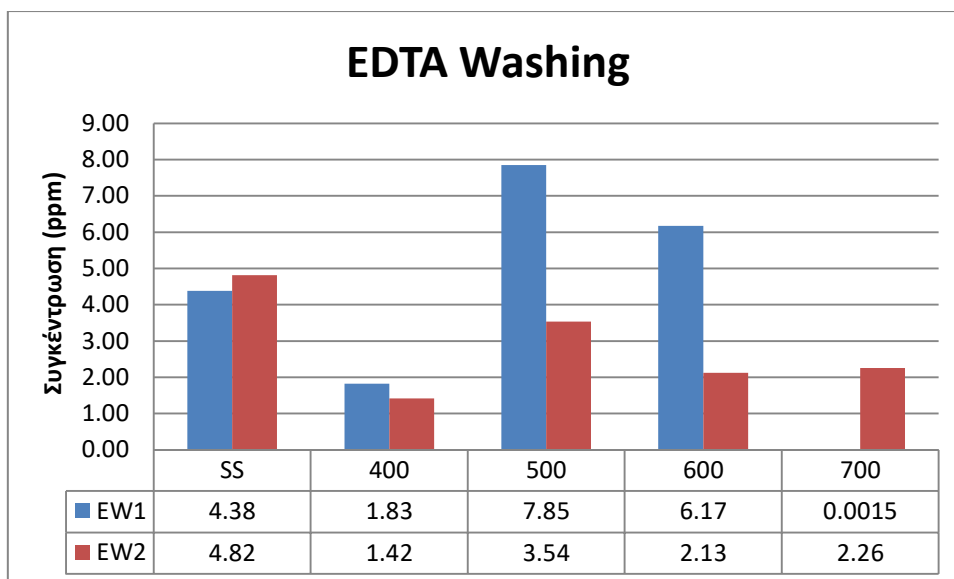
Στο επόμενο στάδιο έγινε καταμέτρηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα διηθήματα που συλλέχθηκαν μετά από κάθε έκπλυση αλλά και από την ανάλυση βαρέων μετάλλων μετά την δοκιμή TCLP. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε η ποσότητα μετάλλων που εκπλύονται κάθε φορά από την εκάστοτε διαδικασία.

#### 4.7.1 Χαλκός (Cu)

Οι συγκεντρώσεις χαλκού που καταμετρήθηκαν στα διηθήματα αλλά και η συγκέντρωση που βρέθηκε στο αρχικό μας δείγμα ιλύος παρατίθενται παρακάτω στα Διαγράμματα 4.5.

- i. Κάθε μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε μειώνει την συγκέντρωση του χαλκού στο αρχικό δείγμα ιλύος (SS) με καλύτερη μέθοδο την χρήση ισχυρού οξέος HCl 1 N που μείωσε την συγκέντρωση κατά 17 ppm.
- ii. Όσο αφορά τα βιο-εξανρακώματα η μέθοδος που δίνει τις υψηλότερες μειώσεις της συγκέντρωσης του χαλκού είναι η έκπλυση με EDTA 0,1 M. Όπως είναι φανερό από το Διάγραμμα 4.5 στην θερμοκρασία των 500 °C αλλά και 600 °C η πλύση καταφέρει να ελαττώσει την συγκέντρωση μέχρι και 6-8 ppm.
- iii. Ομοίως συμβαίνει και με την έκπλυση με αραιό EDTA 0.05 M το οποίο στις ίδιες θερμοκρασίες αλλά και στην θερμοκρασία των 700 °C, μειώνει την συγκέντρωση του χαλκού κατά 2-3 μονάδες ppm. Η μείωση είναι μικρότερη αλλά συγκριτικά με όλες τις μεθόδους έχει από τα μεγαλύτερα νούμερα απομάκρυνσης. Αξίζει ακόμα για οικονομικούς λόγους να αναφερθεί ότι στην πλύση της ακατέργαστης λάσπης το ποσοστό μείωσης από αραιό EDTA ήταν ελάχιστα μεγαλύτερο από το πυκνό EDTA.
- iv. Η μέθοδος έκπλυσης με οξύ HCl 0.5 M, με νερό και οι δύο διαφορετικοί χρόνοι ανάδευσης σε λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκαν πέρα από το δείγμα ακατέργαστης λυματολάσπης δεν κατάφεραν να δώσουν μείωση μεγαλύτερη από 0.0015 ppm στα βιο-εξανθρακώματα. Αυτό συμβαίνει ίσως γιατί ο χαλκός έχει καταφέρει να βρεθεί σε μια πιο σταθερή κατάσταση και οι μέθοδοι των πλύσεων δεν κατάφεραν να τον απομακρύνουν σχεδόν καθόλου.
- v. Η δοκιμή έκπλυσης βαρέων μετάλλων TCLP που αναλογεί σε συνθήκες όξινης βροχής παρατηρούμε ότι ούτε στο δείγμα της αρχικής ιλύος ούτε στα βιοεξανθρακώματα δίνει μεγάλες τιμές απομάκρυνσης χαλκού.





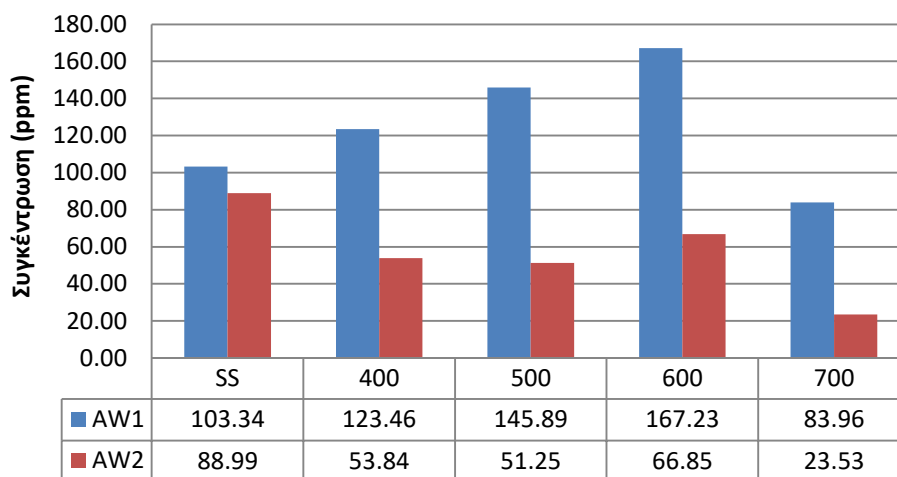
**Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση Cu στα διηθήματα των μεθόδων πλύσεων**

#### 4.7.2 Ψευδάργυρος (Zn)

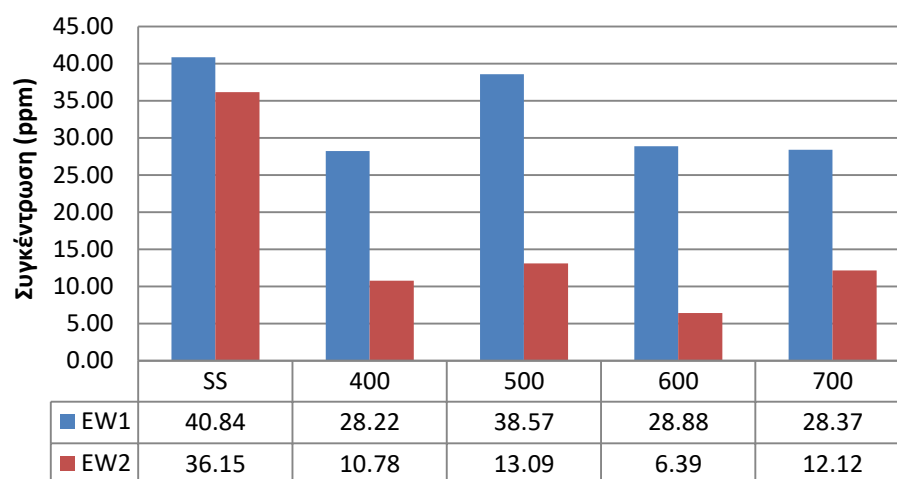
Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου που βρέθηκαν στα διηθήματα για όλες τις διαδικασίες πλύσης παρουσιάζονται στα διαγράμματα όπως έγινε και με τις συγκεντρώσεις του χαλκού. Η καταγεγραμμένη συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο αρχικό μας δείγμα ιλύος έφτανε τα 976,61 ppm.

- i. Ο ψευδάργυρος δεν ακολουθεί το μοτίβο του χαλκού καθώς παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του πυκνού HCl 1N οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις χαλκού μετρήθηκαν στα βιοεξανθρακώματα. Συγκεκριμένα, στην θερμοκρασία των 600°C η συγκέντρωσή του στο διήθημα βρέθηκε 167.23 ppm, ενώ στις συγκεντρώσεις 500 και 400°C βρέθηκαν 145.89 ppm και 123.46 ppm αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση όμως η μέθοδος με την αποδοτικότερη απομάκρυνση ψευδαργύρου στην ακατέργαστη ιλύς ήταν το πυκνό HCl 1N με συγκέντρωση 103.34 ppm.
- ii. Το αραιό HCl 0.5 N μας δίνει μικρότερες συγκεντρώσεις προφανώς από το πυκνό αλλά εξίσου υψηλές σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους πλύσεων.
- iii. Στην έκπλυση με πυκνό EDTA 0.1 M παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση ψευδαργύρου που μετρήθηκε μετά την διήθηση στην ακατέργαστη ιλύ, αλλά και στην θερμοκρασία πυρόλυσης 500 °C είναι κοντά στα 40 ppm και όλων των υπολοίπων θερμοκρασιών στα 28ppm.
- iv. Με την δοκιμή έκπλυσης με αραιό EDTA 0.05 M παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση δίνεται στην πλύση της ακατέργαστης ιλύος με πολύ μικρή διαφορά από το πυκνό διάλυμα EDTA. Αμέσως μετά κατατάσσεται η πλύση των 500 °C με συγκέντρωση διηθήματος 13 ppm και στην συνέχεια οι υπόλοιπες θερμοκρασίες πυρόλυσης.
- v. Η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό σε τράπεζα δόνησης και η ανάδευση σε λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκαν πέρα από το δείγμα ακατέργαστης λυματολάσπης δεν κατάφεραν να δώσουν σημαντικές μειώσεις στην συγκέντρωση του ψευδαργύρου. Σε όλα τα βιοεξανθρακώματα οι συγκεντρώσεις βρέθηκαν κοντά στο 0.1 ppm.
- vi. Η μέθοδος έκπλυσης βαρέων μετάλλων TCLP στο δείγμα της αρχικής ιλύος αλλά και στα βιοεξανθρακώματα δεν δίνει μείωση στην συγκέντρωση του ψευδαργύρου.

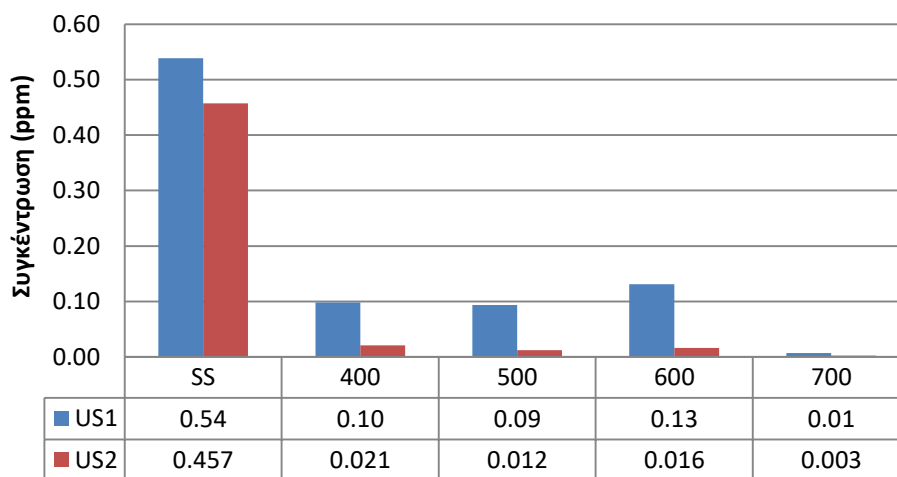
### Acid Washing

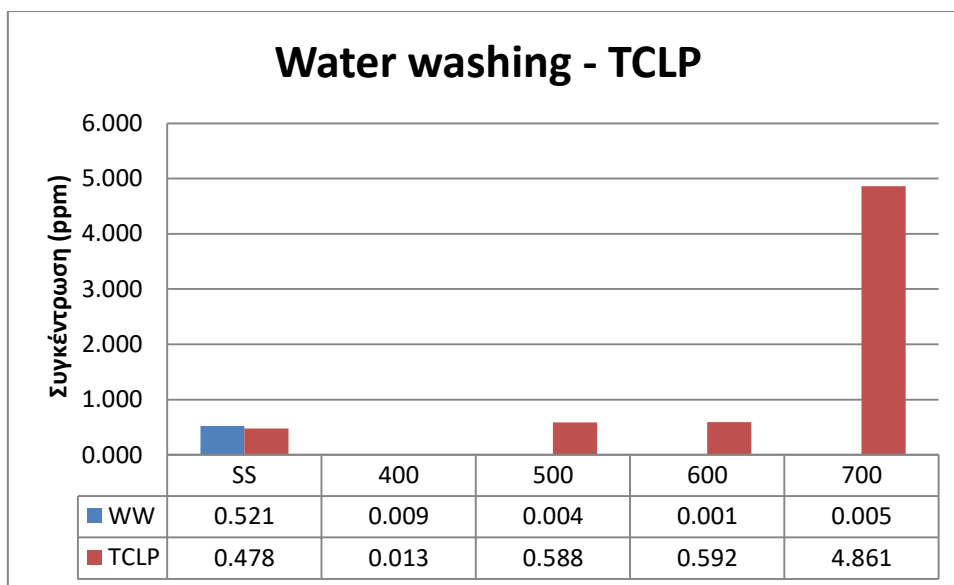


### EDTA Washing



### Ultrasound

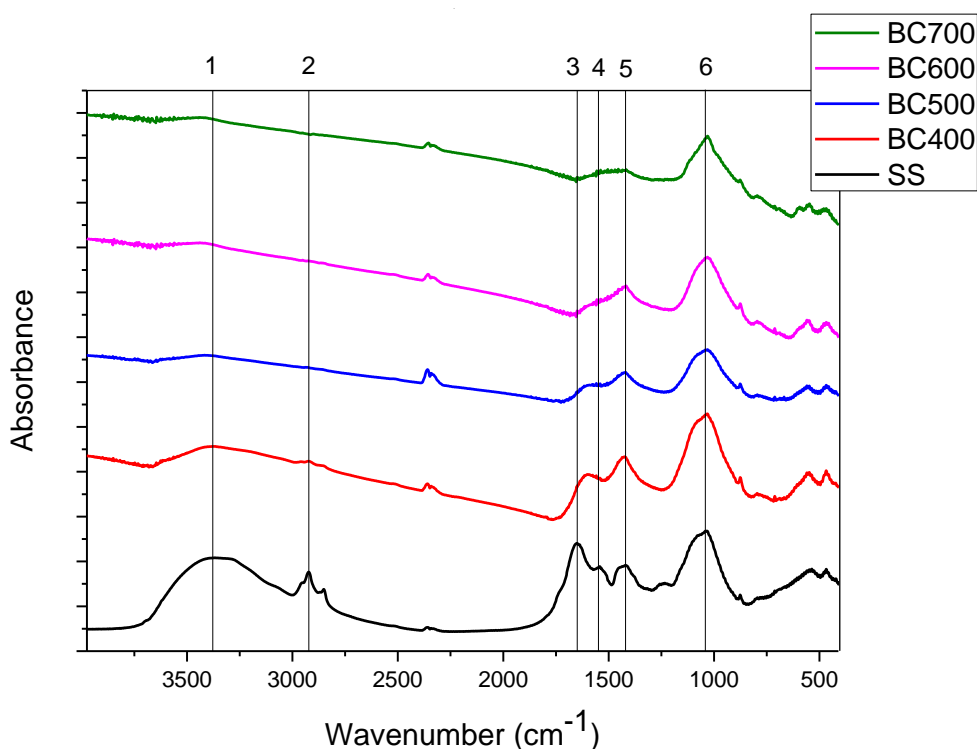




**Διάγραμμα 4.6:** Συγκέντρωση Zn στα διηθήματα των μεθόδων πλύσεων

#### 4.8 Αξιολόγηση φασμάτων FTIR

Στην μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier υποβλήθηκε η ξηρή αρχική λυματολάσπη καθώς και όλα τα προϊόντα από τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Οι απορροφήσεις παρουσιάζονται όλες στο Διάγραμμα 4.7 συνολικά.



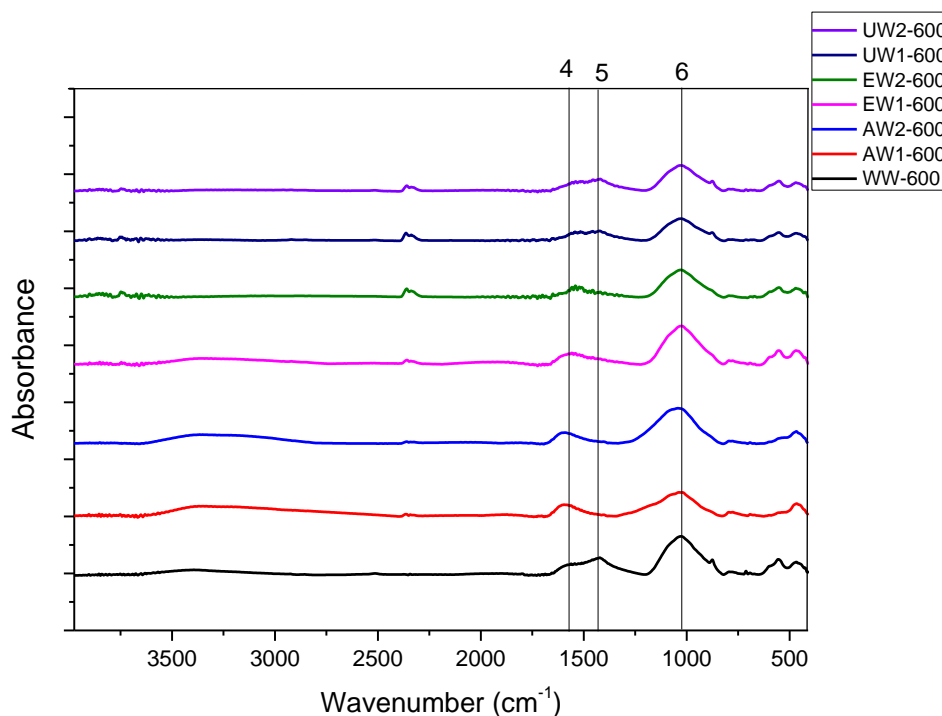
**Διάγραμμα 4.7 :** Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για την ακατέργαστη ιλύς και το biochar

Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν γίνει για την υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την ταυτοποίηση των κορυφών καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

- i. Η κορυφή με τον αριθμό 1 που βρίσκεται στις  $3376\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις  $\text{—OH}$  κορυφές δηλαδή του υδροξυλίου και του καρβοξυλίου. Όπως είναι ορατό και από το Διάγραμμα 4.7 η κορυφή αυτή καθώς η θερμοκρασία της πυρόλυσης αυξάνεται καταλήγει να γίνεται λιγότερο έντονη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αφυδάτωση του δείγματος δηλαδή στην διάσπαση ουσιών που περιέχουν  $\text{—OH}$ .
- ii. Η κορυφή 2 παρουσιάζει την υδρογονανθρακική ή αλειφατική ανθρακική αλυσίδα  $\text{CH}_x$ . Βρίσκεται στα  $2922\text{ cm}^{-1}$  και μια μικρότερη στα  $2852\text{ cm}^{-1}$ . Παρατηρούμε ότι στο αρχικό δείγμα ιλύος οι κορυφές αυτές είναι πολύ πιο έντονες από ότι στα βιο-εξανθρακώματα. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην πτητική ύλη όπου στο αρχικό δείγμα έχει τη μεγαλύτερη τιμή και σταδιακά μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης.
- iii. Η κορυφή 3 που βρίσκεται στα  $1648\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δεσμό  $\text{—C}\equiv\text{O}$  και δείχνει την παρουσία κετονικών και αμιδικών ομάδων όπου παρατηρείται μια τεράστια μείωση στην τιμή της απορρόφησης και η καμπύλη της σχεδόν να εξαφανίζεται.
- iv. Η κορυφή 4 που βρίσκεται στα  $1542\text{ cm}^{-1}$  υποδεικνύει  $\text{CO}_2$  και αποτυπώνει τις καρβοξυλικές ομάδες. Έχει παρόμοια συμπεριφορά με την παραπάνω κορυφή και τείνει να ομαλοποιείται. Αυτή η μείωση οφείλεται στην μεταβολή της περιεκτικότητας του άνθρακα ο οποίος απελευθερώνεται με την μορφή  $\text{CO}_2$  και μπορεί να επιβεβαιωθεί από την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων.
- v. Η κορυφή 5 στα  $1420\text{ cm}^{-1}$  αποδόθηκε στο δεσμό  $\text{—C=C}$  που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους ανθράκων. Σε αυτήν την κορυφή δεν παρατηρούμε μεγάλη μείωση κατά τις διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης και το αποδίδουμε στην αύξηση των αρωματικών δομών δηλαδή στην αρωματοποίηση (Chao He et al., 2013).
- vi. Η κορυφή 6 στα  $1040\text{ cm}^{-1}$  που όπως παρατηρούμε παραμένει σταθερή σε όλες τις θερμοκρασίες πυρόλυσης αντιστοιχεί στους αλειφατικούς αιθέρες  $\text{—C—O—R}$  και στις αλκοόλες  $\text{—C—O}$ . Μια ακόμα ερμηνεία αυτής της κορυφής την παρουσιάζει ως  $\text{—Si—O}$ . Αυτό επαληθεύεται από την αυξημένη ποσότητα τέφρας που έχουν τα δείγματα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης από την αρχική ιλύ.

Στην συνέχεια, με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier υποβλήθηκαν όλα τα προϊόντα της πυρόλυσης στους  $600\text{ }^\circ\text{C}$  από όλες τις διαφορετικές μεθόδους έκπλυσης. Οι απορροφήσεις παρουσιάζονται όλες στο Διάγραμμα 4.8 συνολικά.





**Διάγραμμα 4.8 : Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για τα προϊόντα των πλύσεων στους 600°C.**

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα παρατηρείται ότι τα πλυμένα biochar στους 600 °C βρίσκονται σε ακόμα πιο σταθερή μορφή. Οι περισσότερες κορυφές έχουν εξομαλυνθεί και τείνουν να χαθούν, ενώ, μόνο οι κορυφές νούμερο 4 και 6, δηλαδή οι κορυφές που αντιστοιχούν στις καρβοξυλικές ομάδες και στους αιθέρες και αλκοόλες αντίστοιχα έχουν παραμείνει, με εμφανή την μείωση τους. Αυτή η αλλαγή στην μορφή των διαγραμμάτων προμηνύει μια μεγαλύτερη σταθερότητα του υλικού αλλά και βελτίωση των ιδιοτήτων τους ως καύσιμη ύλη.

#### 4.9 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric analysis TGA)

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης αποδόθηκαν συναρτήσει της θερμοκρασίας και (α) της απώλεια μάζας και (β) του ρυθμού απώλειας μάζας. Η διαδικασία αυτή έγινε παρουσία οξυγόνου (καύση) και απουσία οξυγόνου (πυρόλυση), στην αρχική ακατέργαστη ιλύς, στα βιοεξανθρακώματα και τα πλυμένα βιοεξανθρακώματα.

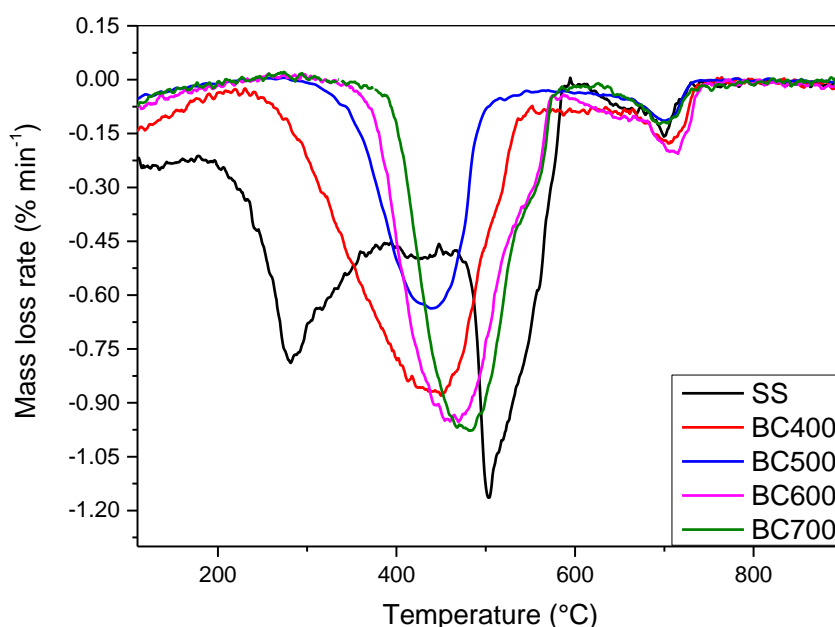
Κατά την διαδικασία καύσης του αρχικού δείγματος ιλύος και των προϊόντων της πυρόλυσης δίνονται τα εξής διαγράμματα:

(α) Το Διάγραμμα 4.9 παρουσιάζει τον ρυθμό απώλειας μάζας.

- i. Η περιοχή μέχρι τους 150 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας και ελαφρύτερων ενώσεων. Η έντονη μείωση που παρατηρούμε στο αρχικό

δείγμα ιλύος σε εκείνη την περιοχή δεν παρουσιάζεται και στις καμπύλες των βιο-εξανθρακωμάτων όπως είναι λογικό αφού έχουν πυρολυθεί για τέσσερις ώρες.

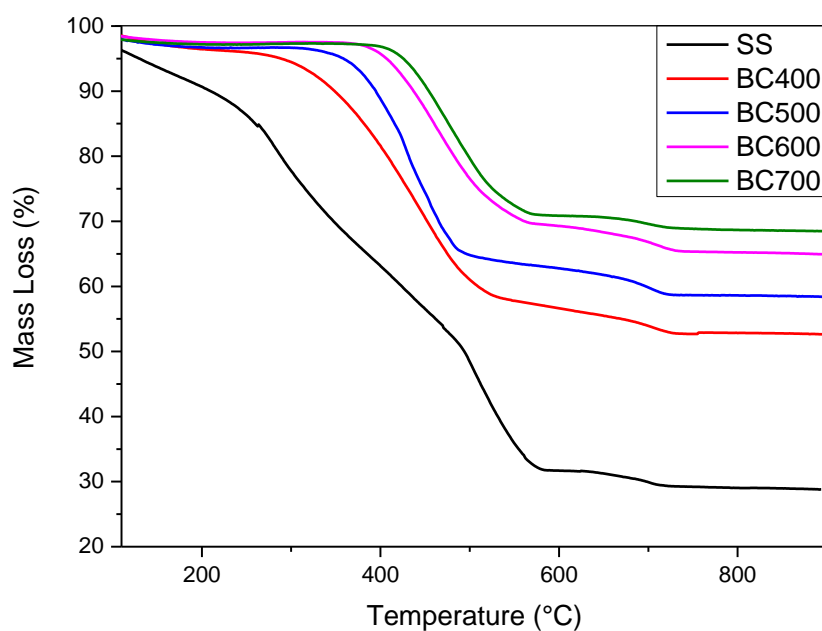
- ii. Η περιοχή 150-300 °C αποδίδεται στην απώλειας μάζας λόγω αποσύνθεσης υδρογονανθράκων χαμηλότερου μοριακού βάρους. Σε αυτές τις θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα και οι αντιδράσεις πολυμερισμού.
- iii. Στους 300-550 °C η απώλεια μάζας αποδίδεται λόγω αποσύνθεσης οργανικών ενώσεων υψηλότερου μοριακού βάρους. Παρατηρείται ότι σε αυτό το φάσμα παρουσιάζονται έντονες όλες οι καμπύλες, υποδηλώνοντας αποδόμηση ενός μέρους του οργανικού του φορτίου και αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη μείωσης της μάζας των δειγμάτων.
- iv. Η περιοχή από τους 600 °C και πάνω αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των ανόργανων ή μη βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων. Κοντά στους 700 °C παρατηρούμε ότι σε όλες τις καμπύλες παρουσιάζεται μια κορυφή ίδιας έντασης.



**Διάγραμμα 4.9 : Ρυθμός απώλειας μάζας με θερμοκρασία κατά την καύση (DTG)**

(β) Το διάγραμμα απώλεια μάζας.

Στο Διάγραμμα 4.10 παρουσιάζεται η συνολική απώλεια μάζας. Όπως παρατηρούμε στο αρχικό δείγμα ιλύος το ποσοστό μείωσης είναι της τάξεως του 70% ενώ στα βιο-εξανθρακώματα περίπου 40%. Η ενεργός ιλύς, από την θερμοκρασία 25°C μέχρι 650°C, παρουσιάζει μια συνεχόμενη μείωση στο βάρος ενώ τα πιο σταθεροποιημένα biochars παρουσιάζουν έντονη μείωση στο βάρος σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (250-650°C).

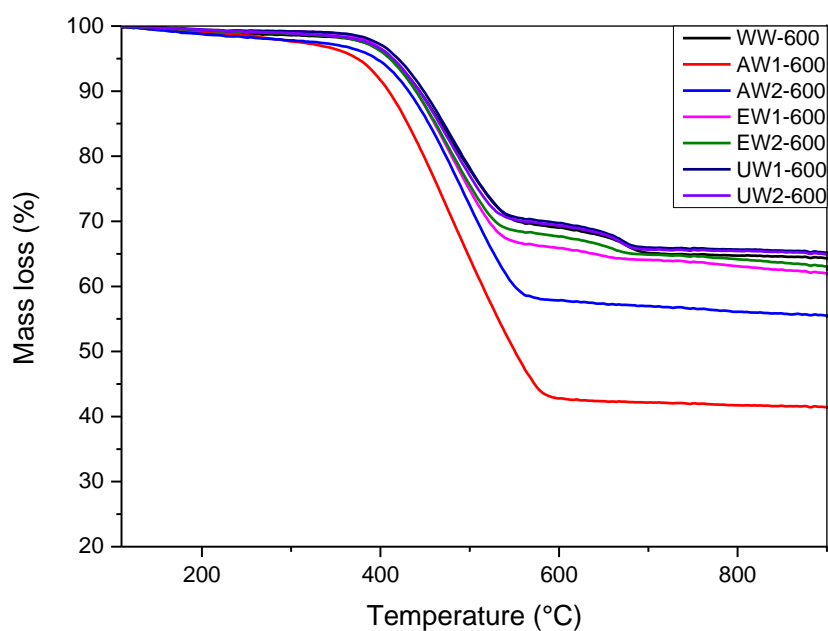


**Διάγραμμα 4.10 : Μείωση βάρους με θερμοκρασία κατά την καύση (TG)**

Κατά την διαδικασία καύσης των πλυμένων προϊόντων της πυρόλυσης στους 600°C δίνονται τα εξής διαγράμματα:

(α) Το Διάγραμμα 4.11 παρουσιάζει τον ρυθμό απώλειας μάζας.

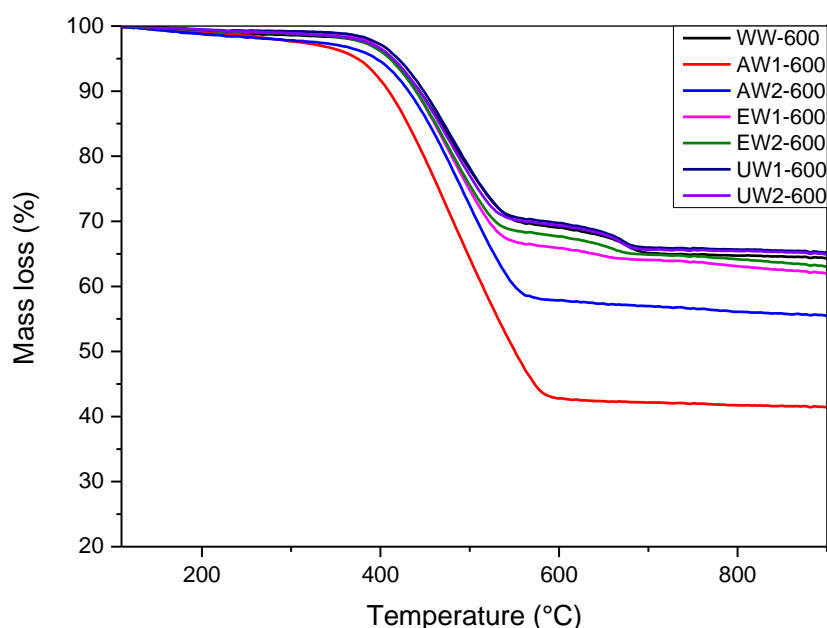
Είναι φανερή η σταδιακή αλλαγή που παρατηρείται στο υλικό από την ακατέργαστη μορφή του, μέχρι τα πλυμένα προϊόντα. Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 4.9 και 4.11 παρατηρήθηκε ότι η αρχική ιλύς έχει τρεις διαφορετικές μεγάλες καμπύλες απώλειας μάζας ενώ τα προϊόντα των πυρολύσεων έχουν μόνο δύο. Αν παρατηρήσουμε καλύτερα το Διάγραμμα 4.10, είναι φανερό πως για τις περιπτώσεις με πλύση με HCl η τελική κορυφή είναι μία. Αυτό το επίτευγμα μας αποκαλύπτει την αλλαγή στην σταθερότητα του υλικού μας κατά την καύση, την καλύτερη δομή και τα αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.



**Διάγραμμα 4.11 : Ρυθμός απώλειας μάζας με θερμοκρασία κατά την καύση των πλυμένων προϊόντων στους 600°C (DTG)**

(β) Το διάγραμμα απώλεια μάζας.

Το Διάγραμμα 4.12 της απώλειας μάζας δεν παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές. Η τιμή απώλειας μάζας των προϊόντων της πυρόλυσης στους 600°C ήταν περίπου 35% όπως και οι καμπύλες των πλύσεων με νερό, EDTA και ultrasound. Και σε αυτή την περίπτωση οι καμπύλες που αφορούν το HCl παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες απώλειες βάρους αγγίζοντας σχεδόν το 60% στο πυκνό HCl, κάτι που επαληθεύει τα συμπεράσματά μας για την «αναβάθμιση» των ιδιοτήτων του καυσίμου.

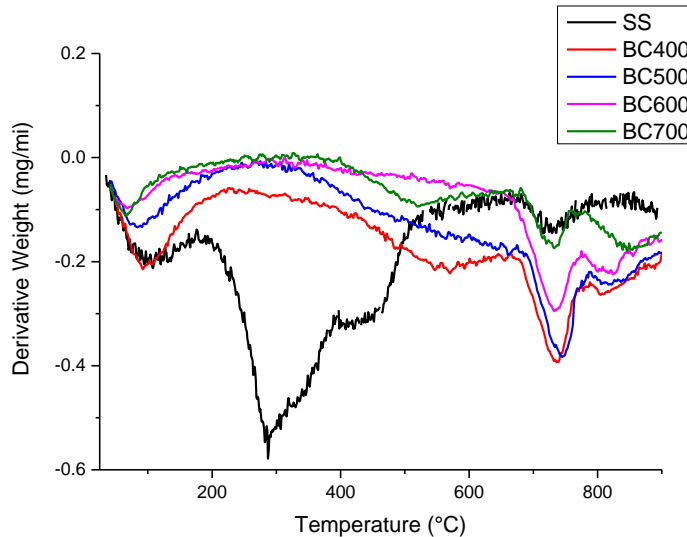


**Διάγραμμα 4.12 : Μείωση βάρους με θερμοκρασία κατά την καύση για τα προϊόντα των πλύσεων στους 600°C (TG)**

Κατά την διαδικασία πυρόλυσης του αρχικού δείγματος ιλύος και των προϊόντων της πυρόλυσης δίνονται τα εξής διαγράμματα:

(α) Το Διάγραμμα 4.13 παρουσιάζει τον ρυθμό απώλειας μάζας.

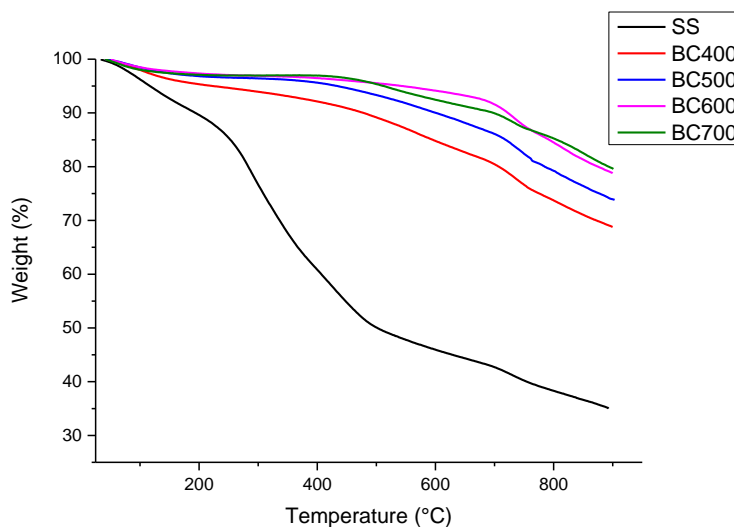
- i. Η απώλεια μάζας για την ακατέργαστη ιλύ και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται μέχρι τους 150°C αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας και στη συνέχεια παρουσιάζεται εντονότερη απώλεια μάζας έως στην θερμοκρασία των 300°C, που όπως αναφέρθηκε αντιστοιχεί στους υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους.
- ii. Στην περιοχή 300-550°C, η απώλεια μάζας αποδίδεται στην αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων υψηλότερου μοριακού βάρους. Παρατηρείται ότι τα βιοεξανθρακώματα ακολουθούν μια σταθερά καθοδική πορεία σε αυτές τις θερμοκρασίες ενώ στην ακατέργαστη ιλύ η πτώση είναι μικρότερη.
- iii. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την θερμοκρασία των 600°C και πάνω η μείωση που παρατηρείται λογικά οφείλεται στην διάσπαση του  $\text{CaCO}_3$  από τα δείγματα.



**Διάγραμμα 4.13 : Ρυθμός μείωσης μάζας με θερμοκρασία κατά την πυρόλυση (DTG)**

(β) Το διάγραμμα απώλεια μάζας.

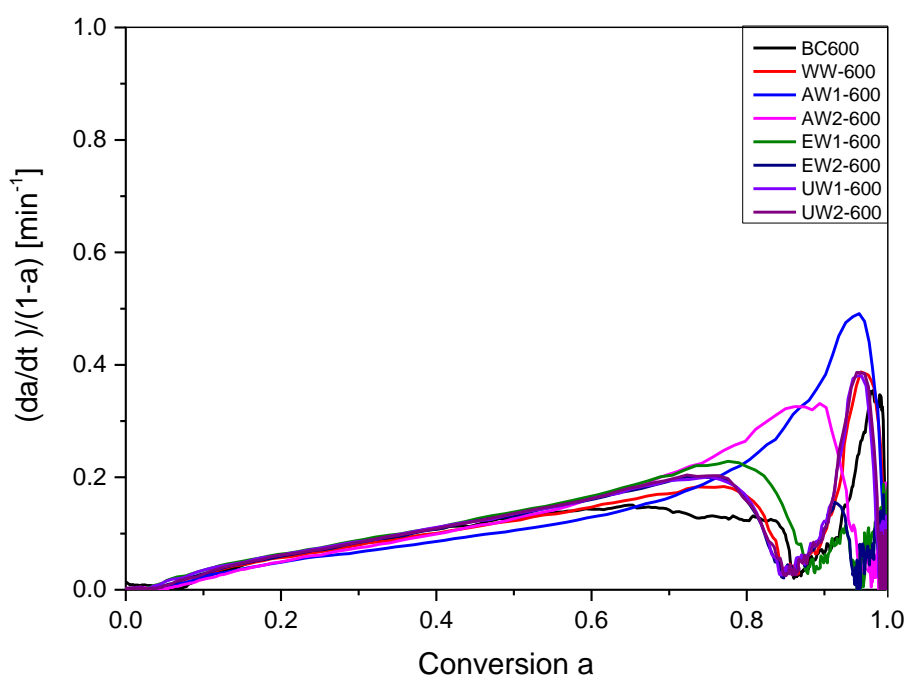
Στο Διάγραμμα 4.14 παρουσιάζεται η συνολική απώλεια μάζας. Όπως παρατηρείτε στο αρχικό δείγμα ιλύος το ποσοστό μείωσης είναι και σε αυτή την περίπτωση της τάξεως του 70% ενώ στα βιο-εξανθρακώματα περίπου 20-30%. Η ενεργός ιλύς από την θερμοκρασία 200 °C μέχρι 450 °C δείχνει μια εντονότερη μείωση στο βάρος 40-45% που συνεχίζεται ομαλότερα μέχρι τους 900 °C για άλλες 20%. Τα σταθεροποιημένα biochars παρουσιάζουν παρόμοιες καμπύλες και παρατηρείτε πως η έντονη μείωση ξεκινά από τους 500 °C βαθμούς και πάνω. Είναι λογικό να ξεκινάει η μείωση της μάζας πάνω από την θερμοκρασία πυρόλυσης του εκάστοτε δείγματος και να επισημανθεί η έντονη κλήση που υπάρχει κοντά στους 900°C. Αυτή η μείωση στην μάζα κατά την πυρόλυση των δειγμάτων υποδηλώνει μείωση στην πτητική ύλη. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται η πτητική ύλη όπως παρατηρούμε και στην θερμοκρασία των 750 °C όπου το ύψος των κορυφών μειώνεται.



**Διάγραμμα 4.14 : Μείωση βάρους με θερμοκρασία κατά την πυρόλυση (TG)**

#### 4.10 Αντιδραστικότητα (Reactivity)

Οι καμπύλες αντιδραστικότητας για το βιοεξανθράκωμα των 600 °C και τα πλυμένα βιοεξανθράκωματα στους 600 °C παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.15. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν προέλθει από τα δεδομένα που πάρθηκαν από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TAG). Η αντιδραστικότητα δίνεται ως ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης,  $-(1/(1-a)) \cdot da/dt$ , όπου "a" αντιπροσωπεύει τη μετατροπή του δείγματος. Είναι φανερό πως στην περίπτωση του HCl 1 M, η καμπύλη αντιδραστικότητας αυξάνεται διαδοχικά φτάνοντας τις μεγαλύτερες τιμές και στην συνέχεια μειώνεται λόγω της κατανάλωσης του ανθρακικού φορτίου. Παρόμοια συμπεριφορά έχει το HCl 0.5 M και τα πλυμένα με EDTA βιοεξανθράκωματα. Ακολούθως, οι καμπύλες έκπλυσης των υπερήχων και του απιονισμένου νερού παρουσιάζουν αρχικά μια μικρή πτώση που στην συνέχεια αυξάνεται σε υψηλότερες μετατροπές. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται επίσης στα υλικά βιομάζας, όπου η πρώτη κορυφή συνδέεται με την αποσύνθεση και την απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων του άνθρακα και η δεύτερη με την αποσύνθεση των ανόργανων ενώσεων (Kastanaki and Vamvuka, 2006).



**Διάγραμμα 4.15 : Αντιδραστικότητα βιοεξανθράκωματος και πλυμένων βιοεξανθράκωμάτων στους 600°C.**

#### 4.11 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων για τα μεταλλικά οξείδια καθώς και οι δείκτες σκωρίας και τέφρας. Οι δείκτες αυτοί παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο κατά την καύση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες και για αυτό το λόγο έγινε η παρατήρηση της μεταβολής τους πριν και μετά τις πλύσεις για τα βιοεξανθρακώματα στους 600 °C. Από τον παρακάτω πίνακα γίνεται κατανοητό πως οι πλύσεις με HCl και EDTA κατάφεραν να μειώσουν τους δείκτες σκωρίας και τέφρας από το μη επεξεργασμένο από πλύσεις βιοεξανθράκωμα. Ο δείκτης σκωρίας (RS) στο βιοεξανθράκωμα των 600 °C είναι 0.15 και παραμένει χαμηλός μετά την πλύση με HCl και EDTA (0.01-0.04), ενώ για την πλύση με νερό και την χρήση υπερήχων αυτός ο δείκτης αυξάνεται (μεσαίος δείκτης σκωρίας 0.6-2). Ο δείκτης τέφρας (FU), παρόλο που μειώθηκε κατά 1-1,5% μόνο με την χρήση του HCl παραμένει στο υψηλό όριο για τον δείκτη τέφρας. Μειώνοντας αυτόν τον δείκτη μειώνεται και η στάχτη η οποία σχηματίζεται κατά την καύση και παραμένει στον πυθμένα των καυστήρων. Τέλος, ο δείκτης που αφορά την σκωρία ιξώδους (SR) αρχικά βρίσκεται περίπου στο 25%, δηλαδή σύμφωνα με τα όρια σε υψηλή συγκέντρωση. Και σε αυτή την περίπτωση, το πυκνό HCl είναι αυτό που επιτυγχάνει να αυξήσει αυτόν τον δείκτη στο 67% που σύμφωνα με τα όρια αντιστοιχεί σε μεσαία συγκέντρωση ιξώδους σκωρίας. Αυτό συμβαίνει διότι οξείδια όπως το  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  και  $SiO_2$  αυξήθηκαν κατά τις διαδικασίες πλύσης, αυξάνοντας ταυτόχρονα τη θερμοκρασία τήξης του βιοεξανθρακώματος και μειώνοντας τον δείκτη ιξώδους σκωρίας.

**Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση βασικών οξειδίων και συντελεστές σκωρίας, τέφρας και ιξώδους σκωρίας**

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sup>d</sup>	(B/A)	R <sub>s</sub>	F <sub>u</sub>	S <sub>R</sub>
BC600	16.99	0.546	27.08	3.25	1.15	0.713	21.13	6.95	0.07	2.10	0.15	2.65	24.82
WW-600	17.73	0.637	26.09	3.20	1.14	1.02	19.58	7.11	0.63	1.94	1.22	3.22	26.62
AW1-600	49.87	0.793	5.58	2.50	3.58	1.76	16.70	11.27	0.03	0.42	0.01	1.08	66.81
AW2-600	28.79	0.713	9.30	2.10	1.57	1.23	21.85	11.33	0.04	0.84	0.03	1.64	46.41
EW1-600	21.41	0.744	19.06	3.06	1.38	1.11	24.09	8.11	0.02	1.56	0.03	2.88	31.66
EW2-600	19.78	0.692	22.66	3.13	1.26	1.06	21.74	7.54	0.02	1.72	0.04	3.02	29.39
UW1-600	18.13	0.713	25.86	3.34	1.07	1.15	18.38	7.14	0.54	1.88	1.01	3.50	27.59
UW2-600	18.85	0.706	25.45	3.32	1.09	0.708	18.44	7.09	0.62	1.80	1.12	2.54	28.53



## Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας αποκαλύπτουν ότι η πυρόλυση σαν μεμονωμένη διαδικασία δεν είναι ικανή να παράξει καθαρό βιοκαύσιμο, αλλά σε συνδυασμό με την διαδικασία της έκπλυσης είναι μία πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την δημιουργία καθαρού καυσίμου.

Με την πυρόλυση, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 400 °C στους 700 °C παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο σε τέφρα καθώς και ο μόνιμος άνθρακας αυξάνονται, σε αντίθεση με την πτητική ύλη η οποία παρουσιάζει μείωση. Η μορφολογική αλλαγή που επιτεύχθηκε με την πυρόλυση, αυξάνει τους πόρους και την αναλογία καυσίμου, ενώ η θερμογόνος δύναμη των βιοεξανθρακωμάτων παραμένει χαμηλή. Από τα παραπάνω και με την βοήθεια των διαγραμμάτων FTIR και TG-DTG, μπορούμε να συμπεράνουμε με βεβαιότητα ότι το υλικό μας έχει βρεθεί σε μια σταθερότερη δομή σε σχέση με την ακατέργαστη ιλύ και ορισμένα από τα χαρακτηριστικά του είναι «αναβαθμισμένα». Παρ'όλα αυτά δεν είναι αρκετά ώστε να θεωρήσουμε ότι μεμονωμένα τα βιοεξανθρακώματα μετά την πυρόλυση μπορούν να θεωρηθούν στερεό καύσιμο.

Εξετάζοντας εκ νέου τα βιοεξανθρακώματα μετά τις εκπλύσεις, παρατηρούμε ότι όλες οι δοκιμές έκπλυσης βελτίωσαν αυτά τα χαρακτηριστικά. Η μέθοδος έκπλυσης με HCl σημειώνει τι σημαντικότερες βελτιώσεις. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα αυξήθηκε κατά 20%, ενώ η περιεκτικότητα σε τέφρα μειώθηκε κατά 50% και ταυτόχρονα ο δείκτης καυσίμου έφτασε στην μέγιστη τιμή του. Στην περίπτωση των βιοεξανθρακωμάτων πλυμένα με HCl, είναι φανερό από τις καμπύλες TG-DTG ότι έλαβε ακόμα πιο σταθερή μορφή υποδεικνύοντας μεγαλύτερη σταθερότητα υλικού κατά την καύση. Ακόμα, με την έκπλυση με HCl, οι δείκτες σκωρίας, τέφρας και ιξώδους σκωρίας λαμβάνουν τις βέλτιστες τιμές τους και παρουσιάζουν ένα άρτιο προφίλ στερεού καυσίμου.

Τέλος, όσον αφορά την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, παρατηρείται μια μείωση στη συγκέντρωσή τους στα πυρολυμένα βιοεξανθρακώματα όπως και μια επιπλέον μεγαλύτερη μείωση στα πλυμένα βιοεξανθρακώματα. Οι μέθοδοι έκπλυσης με HCl και EDTA ήταν αυτές που απομάκρυναν αποτελεσματικά την περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (Cu, Zn) στα παραγόμενα στερεά καύσιμα.

## Βιβλιογραφία

Anh N. Phan, Changkook Ryu, Vida N. Sharifi, Jim Swithenbank, 2008. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81, 65-71.

Brassard P., Godbout S., Raghavan V. (2016). Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of Environmental Management* 181, 484-497.

Chao He, Apostolos Ganiis, Jing-Yuan Wang, Conversion of sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization Hydrochar fuel characteristics and combustion, *Applied Energy* 111(2013) 257-266

Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment.

Eleni Kastanaki, Despina Vamvuka, 2006. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends. *Fuel* 85 (2006) 1186–1193

Esben W. Bruun, 2011. Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil - Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. Riso- dtu national lab for sustainable energy.

G. Maschio, C. Koufopoulos, A. Lucchesi, 1992. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. *Bioresource Technology* 42, 219-231.

J.F. González, S. Román, J.M. Encinar, G. Martínez, 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 134-141.

J.M. Encinar, J.F. González, G. Martínez, J.M. González, 2008. Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste. *Fuel Processing Technology* 89, 1448-1455.

Jale Yanik, Christoph Kornmayer, Mehmet Saglam, Mithat Yüksel, 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes : Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology* 88, 942-947.

Judy Libra et al, (2011) Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis

M.E. Sánchez, E. Lindao, D. Margaleff, O. Martínez, A. Morán, 2009. Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers : Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management.

Maria Bernardo, N. Lapa, M. Gonçalves, R. Barbosa, B. Mendes, F. Pinto, I. Gulyurtlu, 2010. Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. *Waste Management* 30, 628-635.

Mustafa K. Hossain, Vladimir Strezov, K. Yin Chan, Artur Ziolkowski, Peter F. Nelson, 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. Journal of environmental management 92, p: 223-228.

Pronobis, M., 2005. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. Biomass Bioenergy 28,375–383.

Serdar Yaman, 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management 45, 651-671.

Tripathi M., Sahu J.N., Ganesan P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews 55, 467-481.

W.D. Chanaka Udayang, Andrei Veksha, Apostolos Giannis, Teik-Thye Lim, 2019. Pyrolysis derived char from municipal and industrial sludge. Impact of organic decomposition and inorganic accumulation on the fuel characteristics of char, Waste management 83, 131-141

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Ευάγγελος Γιδάρακος, «Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2015

Ευάγγελος Γιδάρακος, « Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία – Διάθεση», εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006

Μπούρας Γεώργιος, «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιοεξανθρακώματος». Χανια 2012

Πελλέρα Φρατζέσκα, «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα(biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010.

### **Διαδικτυακή Βιβλιογραφία**

[www.astikalimata.ypeka.gr](http://www.astikalimata.ypeka.gr)

[www.caohellas.gr](http://www.caohellas.gr)

[www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)

[www.european-biochar.org](http://www.european-biochar.org)