



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

«Παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης και
εφαρμογή στο έδαφος »

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΜΑΡΙΟΥ ΜΟΝΑΧΟΥ

Χανιά, Οκτώβριος, 2020

"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".



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

«Παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης και
εφαρμογή στο έδαφος »

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΜΑΡΙΟΥ ΜΟΝΑΧΟΥ

Τριμελής επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος(Ομότιμος καθηγητής,Επιβλέπων)

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος(Επίκουρος καθηγητής)

Φραντσέσκα-Μαρία Πελλέρα(Διδάκτορας)

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η χρήση βιοεξανθρακώματος(biochar) στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό. Το βιοεξανθράκωμα που μελετήθηκε ήταν προϊόν πυρόλυσης σε θερμοκρασίες 200-300-400-500-600-700-800 °C. Ως βιομάζα για τις πυρολύσεις χρησιμοποιήθηκαν φύλλα φοίνικα και υπόλειμμα ραφιναρίας(κομποστοποίησης) προερχόμενο από την ΕΜΑΚ Χανίων.

Στο υπόλειμμα ραφιναρίας πραγματοποιήθηκε ξήρανση και φυσικός διαχωρισμός. Τα δύο ανεπεξέργαστα υλικά αλέστηκαν και εξετάστηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε τέφρα, προσδιορίστηκε η χημική τους σύνθεση μέσω στοιχειακής ανάλυσης και προσδιορισμού ανόργανων στοιχείων και προσδιορίστηκε το pH και το σημείο μηδενικής φόρτισης(pH_{ZPC}). Στη συνέχεια έλαβαν χώρα οι πυρολύσεις των υλικών και τα biochar που παράχθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς την τέφρα, τη χημική τους σύνθεση, το pH_{ZPC} και το pH.

Για την εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης των βιοεξανθρακωμάτων ως εδαφοβελτιωτικά χρησιμοποιήθηκαν τεστ φυτοτοξικότητας στα οποία τα biochar αναμειγνύονταν με χώμα που συλλέχθηκε από τη Μονη Χρυσοπηγής με την αναλογία biochar-χώματος που επιλέχθηκε να είναι 1:100. Όπως είναι λογικό, τα χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη και, φυσικά, την θερμοκρασία πυρόλυσης. Επίσης, η συμβατότητα του βιοεξανθρακώματος με την κάθε καλλιέργεια εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του biochar και της καλλιέργειας. Λόγω αυτού και με στόχο την εξαγωγή ασφαλέστερων και πληρέστερων συμπερασμάτων στα τεστ φυτοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί σπόροι(Sinapis Alba, Sorgum Sacharatum, Lepidium Sativum).

Από τα τεστ φυτοτοξικότητας παρατηρήθηκε ότι τα δύο βιοεξανθρακώματα είχαν αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη του σπόρου Sorgum Sacharatum. Για τον σπόρο Lepidium Sativum παρατηρήθηκε θετική επίδραση του biochar που προερχόταν από φύλλα φοίνικα με καταλληλότερο το biochar για θερμοκρασία πυρόλυσης 400°C. Το αντίστοιχο βιοεξανθράκωμα που προερχόταν από υπόλειμμα ραφιναρίας είχε θετική επίδραση ενώ τα αντίστοιχα βιοεξανθρακώματα των υπόλοιπων θερμοκρασιών είχαν μηδενική ή αρνητική επίδραση. Τέλος, για τον σπόρο Sinapis Alba το βιοεξανθράκωμα από φύλλα φοίνικα και θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C απέδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα από όλα τα τεστ που πραγματοποιήθηκαν ενώ για 200°C υπήρξε αναστολή της ανάπτυξης των ριζών. Για τα βιοεξανθρακώματα από υπόλειμμα ραφιναρίας σε θερμοκρασίες πυρόλυσης 200 , 500 και 600°C παρατηρήθηκε θετική επίδραση ενώ αρνητική επίδραση παρατηρήθηκε για θερμοκρασία 300°C.

Abstract

The main objective of this study was the use of biochar as soil enhancer. The biochars that used were produced at pyrolysis at temperatures of 200-300-400-500-600-700-800°C. Palm leaves and refinery fragment (compost) from EMAK Chania were used as biomass.

The refinery fragment was dried and separated. The two raw materials were grinded and analyzed to determine the point of zero charge, ash content, pH and their chemical composition through elemental and metal analysis. Then the pyrolysis of the biomass took place and the produced biochars were analyzed for their pH, ash content, chemical composition and pH_{ZPC} .

In order to evaluate the yield of biochars as soil enhancers, phytotoxicity tests were executed in which the biochar was mixed with soil collected from Chrysopigi Monastery with a biochar-soil ratio of 1: 100. As it was expected, the characteristics of biochars depends on the raw material and, of course, the pyrolysis temperature. Also, the compatibility of biochars with each crop depends on the biochar and crop characteristics. Because of this and in order to draw more accurate conclusions three different seeds were used (*Sinapis Alba*, *Sorgum Sacharatum*, *Lepidius Sativum*) during the phytotoxicity tests.

The results show that both biochars had a negative effect on the growth of *Sorgum Sacharatum* seed. As for *Lepidium Sativum* seed, a positive effect of biochar was observed from the biochar produced by palm leaves and biochar produced at pyrolysis temperature of 400°C had the most positive effect. Biochar produced from refinery fragment at the same temperature had a positive effect while from different temperature had zero or negative effect Finally, the most promising results for the *Sinapis Alba* seed were observed for biochar from palm leaves and pyrolysis temperature of 500°C while biochar with a pyrolysis temperature of 200°C inhibited root growth. Also, biochar from refinery fragment and pyrolysis temperature of 200,500 and 600°C had a positive effect while biochars produced at 300°C inhibited root growth.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων καθώς και για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων και της συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου και ιδιαιτέρως τον κ. Γιάννη Μουκαζή και την κ. Ελένη Καστανάκη για την βοήθεια που μου προσέφεραν αλλά και το προσωπικό του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για τη βοήθειά τους και τη χρήση του εξοπλισμού του εργαστηρίου για αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Παναγιώτη Χαζιράκη για την καθοδήγηση και τη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος η συμβολή του οποίου ήταν καθοριστική στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Συντομογραφίες

PC: Φύλλα φοίνικα

RF: Υπόλειμμα ραφιναρίας

LES: *Lepidium Sativum*

SOS: *Sorgum Sacharatum*

SIA: *Sinapis Alba*

Περιέχόμενα

1. Εισαγωγή	12
1.1 Βιομάζα	13
1.2 Υλικά	14
1.2.1 Υπόλειμμα ραφιναρίας	14
1.2.2 Φύλλα φοίνικα	16
1.3 Πυρόλυση	16
1.3.1 Διαδικασία πυρόλυσης	16
1.3.2 Προϊόντα πυρόλυσης	18
1.3.3 Παράγοντες επίδρασης πυρόλυσης	19
1.3.4 Χρησιμότητα προϊόντων πυρόλυσης	21
1.4 Χρήση βιοεξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικό	22
1.5 Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακώματος	26
2. Πειραματικό Μέρος	27
2.1 Σύντομη περιγραφή	27
2.2 Υλικά	29
2.3 Πυρόλυση	30
2.4 Μεθοδολογία αναλύσεων	31
2.5 Τεστ φυτοτοξικότητας	35
3. Αποτελέσματα	36
3.1 Χαρακτηρισμός υλικών	36
3.2 Πυρόλυση	38
3.3 Αναλύσεις βιοεξανθρακώματος	40
3.4 Τεστ φυτοτοξικότητας	49
4. Συμπεράσματα και προτάσεις	57
4.1 Συμπεράσματα	57
4.2 Προτάσεις	59
5. Βιβλιογραφία	60

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Είδη πυρόλυσης(IEA, 2006).....	14
Πίνακας 2: Επίδραση εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος.....	20
Πίνακας 3: Επίδραση βιοεξανθρακώματος σε καλλιέργειες (Agegnehu et al,2017).....	21
Πίνακας 4: Σύνθεση υπολλείματος ραφιναρίας.....	33
Πίνακας 5: Σύνθεση RF00.....	34
Πίνακας 6: Αναλύσεις υλικών.....	34
Πίνακας 7: Απόδοση πυρολύσεων υπολλείματος ραφιναρίας.....	35
Πίνακας 8: Απόδοση πυρολύσεων φύλλων φοίνικα.....	36
Πίνακας 9: Αναλύσεις βιοεξανθρακώματος υπολλείματος ραφιναρίας.....	37
Πίνακας 10: Αναλύσεις PC.....	42
Πίνακας 11: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας PC για σπόρο SOS.....	45
Πίνακας 12: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας RF για σπόρο SOS.....	47
Πίνακας 13: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας PC για σπόρο LES.....	48
Πίνακας 14: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας RF για σπόρο LES.....	49
Πίνακας 15: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας PC για σπόρο SIA.....	51
Πίνακας 16: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας RF για σπόρο SIA.....	53

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής κομποστοποίησης Ε.Μ.Α.Κ. Χανίων(Χαζιράκης, 2007).....	12
Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής πυρόλυσης(Καμπούρης Ν.,2018).....	15
Σχήμα 3: Συσχέτιση pH εδάφους και διαθεσιμότητας ουσιών(grdc.com.au).....	20
Σχήμα 4: Σχηματική περιγραφή προεπεξεργασίας και αναλύσεων υλικών.....	24
Σχήμα 5: Σχηματική περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	25

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Διάταξη μύλου άλεσης και κυκλώνα περιδίνησης.....	26
Εικόνα 2: Κλίβανος Nabertherm B-170.....	27
Εικόνα 3: Φούρνος Innovens Jouan.....	28
Εικόνα 4: Agilent 7500 Series CX.....	29
Εικόνα 5: Στοιχειακός αναλυτής Eurovector EA 3000.....	30
Εικόνα 6: Τεστ φυτοτοξικότητας.....	32
Εικόνα 7: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στην ιλύ για γεωργική χρήση(Κ.Δ.Π. 517/2002).....	40

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Απόδοση πυρολύσεων υπολλείματος ραφιναρίας.....	34
Διάγραμμα 2: Απόδοση πυρολύσεων φύλλων φοίνικα.....	35
Διάγραμμα 3: Τέφρα RF.....	37
Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων RF.....	38
Διάγραμμα 5: Στοιχειακή ανάλυση RF.....	38
Διάγραμμα 6: pH drift method RF.....	39
Διάγραμμα 7: pH RF.....	39
Διάγραμμα 8: Ποσοστό τέφρας PC.....	42
Διάγραμμα 9: Ανόργανα στοιχεία PC.....	42
Διάγραμμα 10: Στοιχειακή ανάλυση PC.....	43
Διάγραμμα 11: pH drift method PC.....	43
Διάγραμμα 12: pH PC.....	44
Διάγραμμα 13: Μήκος ριζών για το σπόρο SOS και προσθήκη PC.....	46
Διάγραμμα 14: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο SOS και προσθήκη PC.....	46
Διάγραμμα 15: Μήκος ριζών για τον σπόρο SOS και προσθήκη RF.....	47
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο SOS και προσθήκη RF.....	47
Διάγραμμα 17: Μήκος ριζών για το σπόρο LES και προσθήκη PC.....	48
Διάγραμμα 18: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο LES και προσθήκη PC.....	49
Διάγραμμα 19 : Μήκος ριζών για το σπόρο LES και προσθήκη RF.....	49

Διάγραμμα 20: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο LES και προσθήκη RF.....	50
Διάγραμμα 21: Μήκος ριζών για το σπόρο SIA και προσθήκη PC.....	51
Διάγραμμα 22: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο LES και προσθήκη RF.....	51
Διάγραμμα 23: Μήκος ριζών για το σπόρο SIA και προσθήκη RF.....	52
Διάγραμμα 24: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο LES και προσθήκη RF.....	52

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι, αναμφίβολα, η κλιματική αλλαγή η οποία αφορά την μεταβολή του παγκοσμίου κλίματος και ειδικότερα τις μεταβολές των μετεωρολογικών συνθηκών. Συνέπειες αυτής της κλιματικής αλλαγής είναι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη (Salazar et al, 2007) , τα απρόβλεπτα ισχυρά καιρικά φαινόμενα, οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά των βροχοπτώσεων και των ανέμων και η αύξηση της μέσης στάθμης της θάλασσας ως απόρροια και του λιωσίματος των παγετώνων (Planton et al, 2008). Ως βασική αιτία της κλιματικής αλλαγής θεωρείται η αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υποξείδιο του αζώτου και φθοριούχα αέρια). Όπως είναι φυσικό, η κλιματική αλλαγή δεν μπορεί να αφήσει ανεπηρέαστες τις καλλιέργειες σε όλο τον κόσμο. Όσοι σχετίζονται με την γεωργία εκφράζουν τις ανησυχίες για αυτό το ζήτημα και αναζητούν λύσεις που θα μετριάσουν την επίδραση της κλιματικής αλλαγής στη γεωργία.

Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος με τη διαδικασία της πυρόλυσης και η εφαρμογή του στο έδαφος θα μπορούσε να αποτελέσει ένα μέτρο άμβλυνσης της κλιματικής αλλαγής και η δράση του ως εδαφοβελτιωτικό θα οδηγήσει σε βελτίωση των καλλιεργειών οι οποίες πλήττονται από τα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων χρόνων. Η δέσμευση του άνθρακα στο έδαφος μέσω του βιοεξανθρακώματος, η αποτροπή της εκ νέου απελευθέρωσής του στην ατμόσφαιρα και η βελτίωση της ποιότητας του εδάφους είναι οι βασικοί τρόποι επίτευξης των παραπάνω στόχων.

Η εφαρμογή στο έδαφος υλικών πλούσιων σε άνθρακα και οργανικά ή ανόργανα υλικά με στόχο την βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους είναι μια διαδικασία η οποία έχει καταγραφεί στα εδάφη Terra Preta του Αμαζονίου και χρονολογείται έως και 2500 χρόνια πίσω. Οι ιθαγενείς Ινδιάνοι, θέλοντας να βελτιώσουν το μέχρι τότε άγονο έδαφος της περιοχής, πρόσθεσαν ένα μίγμα κάρβουνο, οστών και κοπριάς το οποίο δίνει το χαρακτηριστικό μαύρο σε εκείνα τα εδάφη. Η αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας είναι εμφανής μέχρι και σήμερα και αποτέλεσε, μετέπειτα, έμπνευση για ερευνητές οι οποίοι θέλησαν να δημιουργήσουν εδάφη αντίστοιχα με τα Terra Preta της Βραζιλίας (S. P. Sohi et al., 2010.) Αυτές οι έρευνες οδήγησαν στην παραγωγή biochar για εφαρμογή στο έδαφος.

Πέραν των πιθανών ωφελών που θα είχε η εφαρμογή του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, η θερμική επεξεργασία στερεών αποβλήτων είναι μια τεχνολογία επεξεργασίας αποβλήτων που μπορεί να αποφέρει περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Αποτελεί μια σχετικά νέα τεχνολογία διαχείρισης αποβλήτων η οποία, όμως, έχει αρχίσει να γίνεται διαδεδομένη και συνεχώς αναπτύσσεται. Η πυρόλυση αποτελεί την πιο νέα μέθοδο θερμικής επεξεργασίας και έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του όγκου των αστικών στερεών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας και ανάκτηση χρήσιμων υλικών που περιέχονται σε αυτά.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος με τη διαδικασία της πυρόλυσης από υπόλειμμα κομποστοποίησης και φύλλα φοίνικα, η εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης των βιοεξανθρακωμάτων ως εδαφοβελτιωτικά και οι πιθανές επιδράσεις που θα είχε στη γεωργία η εφαρμογή τους στο έδαφος. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης κυμαίνονταν από 200-800 °C και για την αξιολόγηση του βιοεξανθρακώματος διενεργήθηκαν τεστ φυτοτοξικότητας σε αναλογία βιοεξανθρακώματος-χώματος 1:100.

1.1 Βιομάζα

Ως βιομάζα χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε προϊόν, υποπροϊόν ή υπόλειμμα προέρχεται από οργανική ύλη(Βάμβουκα 2009).

Πιο συγκεκριμένα:

- Τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής και δασικής παραγωγής
- Τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη βιομηχανική επεξεργασία των παραπάνω υλικών
- Τα αστικά λύματα και σκουπίδια
- Τις φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα είτε από τεχνητές φυτείες αγροτικού ή δασικού τύπου

Στην πράξη ,όμως, υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας, η βιομάζα που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες και υπολειμματικές μορφές(φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και απορρίμματα).

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη που παράγουν βιομάζα η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς. Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι υλικά στα οποία περιέχεται ενέργεια, προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες ή φυσικά γεγονότα και χωρίζονται σε:

- Αγροτικά και ζωικά απόβλητα(φύλλα, καρποί, υπολείμματα κλαδέματος δέντρων , κοπριά)
- Δασικά υπολείμματα(καυσόξυλα , υπολείμματα υλοτομίας)
- Βιομηχανικά απόβλητα(υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών και βιομηχανιών ξύλου)
- Δημοτικά απόβλητα(αστικά απορρίμματα ,υπολείμματα τροφών , λύματα , λάσπη)

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

- *Κυτταρίνη* [(C₆H₁₀O₅)_x]

Η κυτταρίνη έχει χαρακτηριστική ινώδη δομή με απαλή επιφάνεια Οι πόροι της είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,05-0,2 μm.

- *Ημικυτταρίνη* [(C₅H₈O₄)_m]

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

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

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

(Αγραφιώτη 2014)

Ενδεικτικά, η ξυλώδης βιομάζα αποτελείται από 40-50% κ.β. από κυτταρίνες, 25-35% κ.β. από ημικυτταρίνες και 15-25% από λιγνίνες ενώ τα ξηρά ανακυκλώσιμα υλικά αποτελούνται από 80% κ.β. από κυτταρίνες, 15% κ.β. από ημικυτταρίνες και 5% από λιγνίνες.

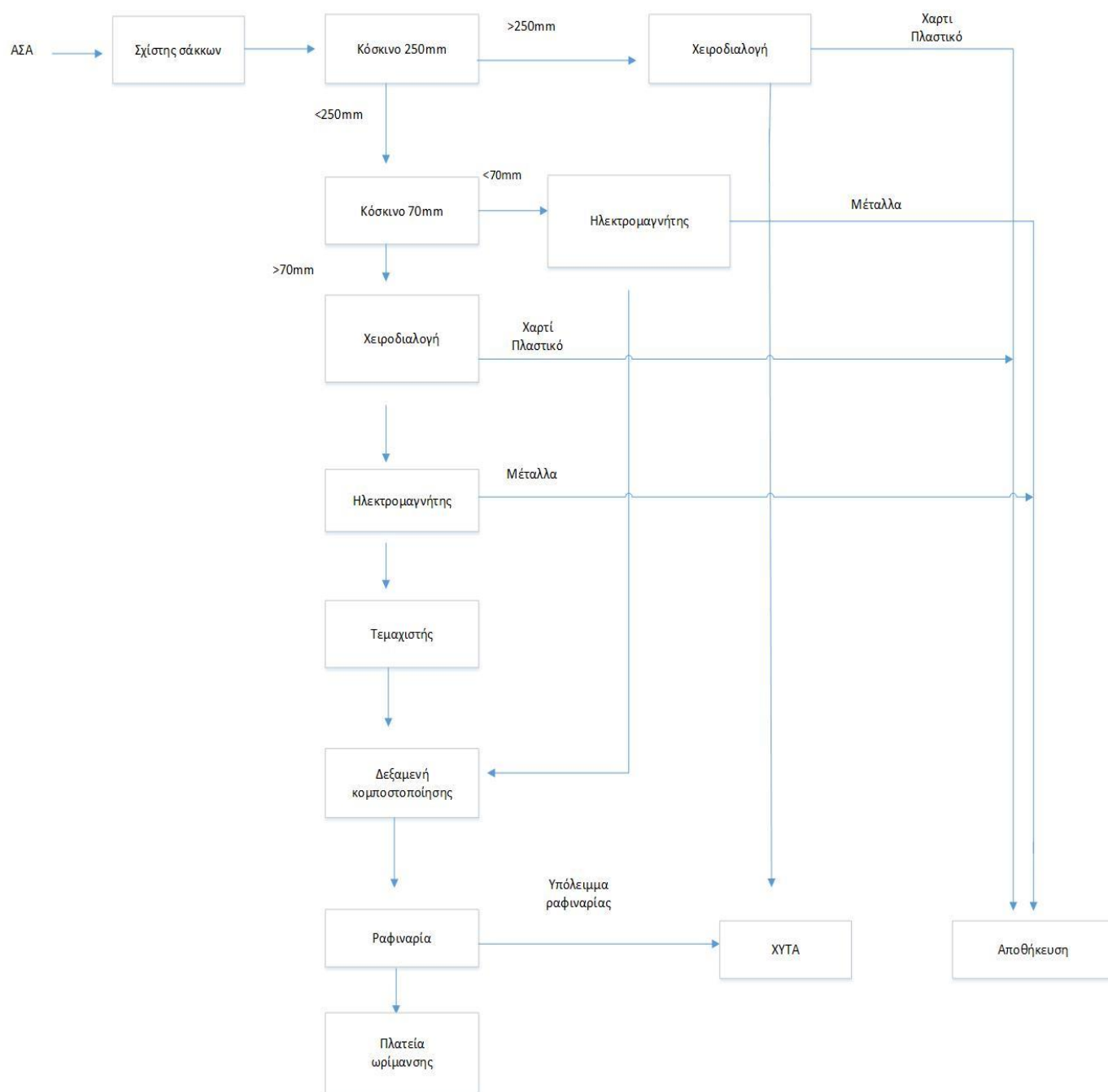
1.2 Υλικά

1.2.1 Υπόλειμμα ραφιναρίας

Το υπόλειμμα ραφιναρίας⁷ είναι ένα υλικό με υψηλό ποσοστό σε οργανικό κλάσμα που προκύπτει κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης η οποία θεωρείται μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους διαχείρισης και επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ). Η κομποστοποίηση είναι μία φυσική διεργασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν την οργανική ύλη σε ένα σταθερό προϊόν που ονομάζεται κομπόστ ενώ υπάρχει και παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού και θερμότητας.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία) που επικρατούν, τα τεχνικά μέσα που χρησιμοποιούνται, η διάρκεια κάθε σταδίου της κομποστοποίησης και χημικές ιδιότητες όπως η συγκέντρωση οξυγόνου και ο λόγος άνθρακα προς αζώτου είναι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία και επιτρέπουν στον ανθρώπινο παράγοντα να επέμβει στην κομποστοποίηση για να εξασφαλιστούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. (Richard, 1992).

Η διαδικασία της Κομποστοποίησης που πραγματοποιείτε στο Ε.Μ.Α.Κ. Χανίων περιγράφεται στο διάγραμμα ροής που ακολουθεί:



Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής κομποστοποίησης Ε.Μ.Α.Κ. Χανίων(Χαζιφράκης, 2007)

Το υλικό που οδηγείται στη δεξαμενή κομποστοποίησης αναμειγνύεται με τεμαχισμένα πράσινα απορρίμματα και παραμένει εκεί για 4 εβδομάδες υπό ελεγχόμενες συνθήκες αερισμού, υγρασίας και

θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, οδηγείται στη ραφιναρία όπου απομακρύνονται ως υπόλειμμα μη κομποστοποιήσιμα υλικά και, έπειτα, στην πλατεία ωρίμανσης όπου παραμένει για περίπου 8 εβδομάδες. (dedisa.gr). Μετά την ωρίμανσή του αποθηκεύεται και διατίθεται στην αγορά ως εδαφοβελτιωτικό. Το υπόλειμμα ραφιναρίας είναι ένα υλικό που αποτελείται κατά κύριο λόγο από οργανικό κλάσμα με πολύ μικρό ποσοστό προσμίξεων. Χαρακτηρίζεται από υψηλή υγρασία(58%) και τέφρα(32%) ενώ, επίσης, υψηλή είναι και η συγκέντρωση ασβεστίου(115mg/g) στο υλικό(Αγραφιώτη,2014).

1.2.2 Φύλλα φοίνικα

Οι φοίνικες είναι αειθαλή δέντρα με καταγωγή από περιοχές της τροπικής και υποτροπικής Ασίας και Αφρικής. Για την ανάπτυξή τους απαιτείται ξηρή ατμόσφαιρα, υψηλή θερμοκρασία και άφθονο νερό ενώ από ένα είδος φοίνικα παράγεται ο καρπός χουρμάς. Το ύψος κάποιων ειδών φοίνικα μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 30m ενώ ένα κύριο χαρακτηριστικό τους είναι τα μεγάλα φύλλα του με μήκος που μπορεί να φτάσει και τα 5m σε κάποια είδη. Τα φύλλα φοίνικα χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία(7,1%) και τέφρα(15,2%) ενώ, αντιθέτως, υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη(68%) και συγκέντρωση άνθρακα(40,8%)(El May et al,2012).

Στην Κρήτη συναντάται σε πολλά μέρη και μάλιστα το φοινικόδασος Βάι στο νομό Λασιθίου είναι το μεγαλύτερο φοινικόδασος στην Ευρώπη. Στην Ελλάδα είναι ένα φυτό που κινδυνεύει τα τελευταία χρόνια καθώς η εμφάνιση ενός σκαθαριού έχει εξαφανίσει χιλιάδες φοίνικες. Το συγκεκριμένο σκαθάρι εμφανίστηκε μετά το 2000 όταν πραγματοποιήθηκαν πολλές εισαγωγές φοινίκων λόγω των Ολυμπιακών αγώνων του 2004.

Τα απόβλητα από δέντρα φοίνικα είναι πάρα πολλά παγκοσμίως καθώς έχουν καταγραφεί πάνω από 2500 είδη φοίνικα και μέχρι στιγμής δεν έχει αναπτυχθεί καμία διαδεδομένη χρήση τους. Για αυτό το λόγο επιλέχθηκε το είδος *Washingtonia* του φοίνικα ως βιομάζα για τις πυρόλυσεις που θα πραγματοποιηθούν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

1.3 Πυρόλυση

1.3.1 Διαδικασία πυρόλυσης

Η πυρόλυση μπορεί να περιγραφεί σαν την άμεση θερμική αποσύνθεση της βιομάζας χωρίς την παρουσία οξυγόνου με αποτέλεσμα την παραγωγή στερεών, υγρών και αέριων προϊόντων(Yaman , 2004). Οι συνθήκες λειτουργίας της πυρόλυσης μπορούν να καθορίσουν το είδος της πυρόλυσης, την ποσότητα και τις ιδιότητες των υλικών που θα παραχθούν. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα είδη πυρόλυσης, οι συνθήκες λειτουργίας και η σύσταση των προϊόντων για κάθε είδος.

Είδος πυρόλυσης	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Υγρό	Στερεό	Αέριο
Γρήγορη πυρόλυση	≈500°C	Μικρός(≈1s)	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	≈500°C	Μέτριος(10-20s)	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	≈400°C	Μεγάλος	30%	35%	35%
Αεριοποίηση	≈800°C	Μεγάλος	5%	10%	85%

Πίνακας 1: Είδη πυρόλυσης(IEA, 2006)

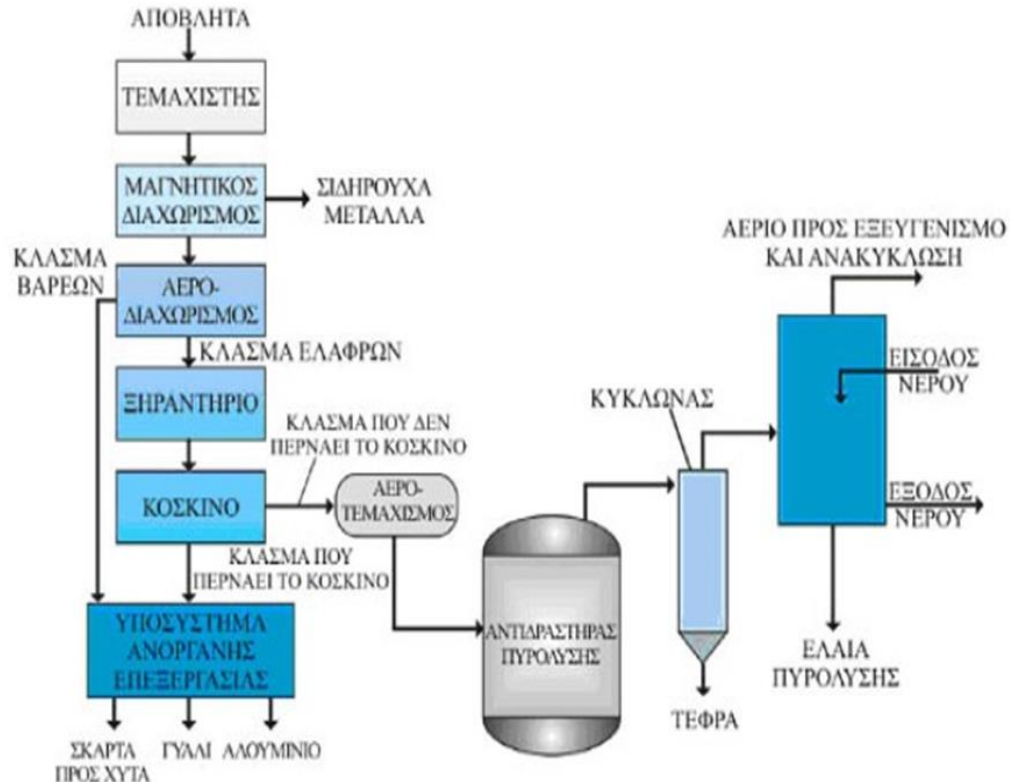
Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης συντελούνται διάφορες αντιδράσεις και αναδιατάξεις όπως αποβολή υγρασίας, διάσπαση, ισομερισμός, αφυδρογόνωση, σχηματισμός αρωματικών ενώσεων απανθρακοποίηση και συμπύκνωση. Η αντίδραση που περιγράφει την διαδικασία της πυρόλυσης στερεών είναι η εξής(Γιδαράκος,2015):

Στερεά \rightarrow $CO_2 + CO + H_2O + CH_4 + C_xH_y + NH_3 +$ μη υγροποιημένα οργανικά πτητικά + πίσσα + στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα

Η πίσσα περιέχει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ το στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα(κωκ) δεν αποτελείται από καθαρό άνθρακα αλλά περιέχει υδρογόνο και οξυγόνο.

Οι περισσότερες οργανικές ουσίες στα απόβλητα πυρολύονται κατά 75-90% σε πτητικές ενώσεις και 10-25% σε κωκ. Όμως, λόγω της παρουσίας υγρασίας και ανόργανων ουσιών η ποσότητα των πτητικών κυμαίνεται από 60-70% και του κωκ από 30-40%.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής της διεργασίας της πυρόλυσης:



Σχήμα 2 : Διάγραμμα ροής πυρόλυσης(Καμπούρης Ν., 2018).

1.3.2 Προϊόντα πυρόλυσης

Υγρή φάση

Τα προϊόντα σε υγρή κατάσταση είναι ένα σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών χημικών με την περιεκτικότητα σε νερό να κυμαίνεται από 15-35% κ.β. Η υγρή φάση των προϊόντων της πυρόλυσης περιλαμβάνει νερό, πίσσα, πτητικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες και κετόνες αλλά ακριβής σύσταση των βιοελαίων διαφέρει ανάλογα τον τύπο της βιομάζας και τις συνθήκες πυρόλυσης. Η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο είναι συνάρτηση της οξυγονωμένης θερμοκρασίας και των συνθηκών λειτουργίας της πυρόλυσης ενώ η περιεκτικότητά τους σε θείο είναι χαμηλή λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο. Η ποσότητα αζώτου που βρίσκεται στα βιοέλαια εξαρτάται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε πρωτεΐνες και συνδέεται με την παραγωγή NO_x . Αν στη βιομάζα περιέχονται ζωντανά φυτικά κύτταρα αναμένεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άζωτο από βιομάζα που περιέχει περισσότερα νεκρά φυτικά κύτταρα. (Βάμβουκα, 2009)

Αέρια φάση

Η αέρια φάση των προϊόντων πυρόλυσης αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, υδρατμούς και μικρές ποσότητες οργανικών αερίων. Κατά τη διάρκεια της ταχείας πυρόλυσης σχηματίζεται ένα μικρό ποσό πρωτευνόντων αερίων το οποίο δεν ξεπερνά το 5% της ξηρής τροφοδοσίας ενώ τμήμα των οργανικών ατμών διασπάται σε δευτερεύοντα αέρια. Τα περιεχόμενα των πρωτευνόντων και δευτερευόντων αερίων είναι μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, υδρογονάνθρακες και υδρογόνο. Τα περισσότερα συστήματα πυρόλυσης είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε τα αέρια της πυρόλυσης να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας για τη διεργασία. (Βάμβουκα, 2009)

Στερεά φάση-Βιοεξανθράκωμα

Ως βιοεξανθράκωμα ορίζεται το στερεό προϊόν της πυρόλυσης, δηλαδή της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Το βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε άνθρακα και έχει μεγάλη περιβαλλοντική αξία καθώς μπορεί να παραμείνει στο έδαφος χωρίς να αποσυντεθεί για πολλά χρόνια και να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους. Επίσης, μέσω της πυρόλυσης και της εφαρμογής του biochar στο έδαφος εξασφαλίζεται η δέσμευση του μεγαλύτερου μέρους του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα καθώς είτε απελευθερώνεται στα αερία και δεσμεύεται προς παραγωγή βιοενέργειας είτε παραμένει στο βιοεξανθράκωμα και αποθηκεύεται στο έδαφος. (Πέλλερα, 2011)

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του το βιοεξανθράκωμα μπορεί να συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής μέσω της μείωσης της παραγωγής αερίων του θερμοκηπίου (οξείδια του αζώτου, μεθάνιο κ.α), να βελτιώσει την γονιμότητα του εδάφους και να αποκαταστήσει ρυπασμένα εδάφη. Η πρώτη εφαρμογή βιοεξανθράκωματος στο έδαφος καταγράφεται στον Αμαζόνιο καθώς αρχαίοι πληθυσμοί χρησιμοποιούσαν αυτή την τεχνική για τη δημιουργία ενός πολύ γόνιμου εδάφους, του Terra Preta (S. P. Sohi et al., 2010).

Η παραγωγή στερεού προϊόντος από την πυρόλυση επηρεάζεται, κυρίως, από την θερμοκρασία πυρόλυσης η οποία όσο αυξάνεται μειώνει την ποσότητα βιοεξανθράκωματος. Τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθράκωματος είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως η θερμοκρασία πυρόλυσης, η βιομάζα που επιλέχθηκε για την παραγωγή βιοεξανθράκωματος (Gai et al, 2014) και η διάρκεια της πυρόλυσης.

1.3.3 Παράγοντες επίδρασης πυρόλυσης

Επίδραση της πρώτης ύλης στην απόδοση και σύνθεση του προϊόντος

Η υψηλή υγρασία της πρώτης ύλης αυξάνει τις απαιτήσεις σε ενέργεια για τη διεργασία άρα μειώνει την ενέργεια που περιέχεται στο παραγόμενο βιοέλαιο. Η ύπαρξη υγρασίας έχει ,όμως, και θετικές επιδράσεις καθώς το νερό βοηθά στην κατακράτηση πτητικών όπως οι αλκοόλες, οι κετόνες ,οι εστέρες και οι αλδεΐδες.

Η υψηλή συγκέντρωση ανόργανης ύλης , όπως έχει αποδειχθεί από μελέτες σε διάφορους τύπους βιομάζας , μειώνει την απόδοση σε πτητικά , τη θερμογόνο δύναμη του υγρού , το ενεργό εμβαδόν επιφάνειας , τη θερμοκρασία αρχικής αποσύνθεσης και τον ρυθμό πυρόλυσης.

Το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητά της να θερμαίνεται ταχέως. Όσο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων , τόσο περισσότερο ελέγχεται ο ρυθμός της πυρόλυσης από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας και θερμότητας.(Βάμβουκα,2009)

Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση και σύνθεση του προϊόντος

Οι αποδόσεις σε αέριο , υγρό και στερεό διαφέρουν ανάλογα με την θερμοκρασία πυρόλυσης. Στους 300°C αρχίζει αποπολυμερισμός της κυτταρίνης και στους 350°C αρχίζει η παραγωγή χρησιμοποιήσιμου εξανθρακώματος. Υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης προωθούν την παραγωγή αερίου ενώ στις μεσαίες θερμοκρασίες πυρόλυσης επιτυγχάνεται μεγιστοποίηση της παραγωγής στερεού εξανθρακώματος. Επίσης , έχει αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα άνθρακα των πτητικοποιημένων προϊόντων μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ το οξυγόνου που βρίσκεται στο ελαφρύ κλάσμα παρουσιάζει μικρή αύξηση με αύξηση της θερμοκρασίας.

Ο βαθμός εκλεκτικότητας για ορισμένα προϊόντα μπορεί να επηρεαστεί με την προσθήκη καταλυτών. Παραδείγματα αυτού αποτελούν:

- η προσθήκη ανθρακικού οξέος σε ξύλο δρυός ή σφένδαμο που αυξάνει την απόδοση παραγωγής μεθανόλης
- η προσθήκη βενζολίου, ξυλενίου ή κεροζίνης σε ξύλο που αυξάνει την απόδοση οξικού οξέος, αλδεϋδών και φαινολών και μειώνει την παραγωγή πίσσας
- η προσθήκη $ZnCl_2$ σε κελύφη κουκουλιών βάμβακα και φλούδα ελιάς αύξησε την περιεκτικότητα υδρογόνου στα αέρια προϊόντα

Για την αύξηση της απόδοσης σε οργανικά υγρά προϊόντα συνιστώνται βραχείς χρόνοι θέρμανσης και αντίδρασης και ταχεία απομάκρυνση και ψύξη των οργανικών πτητικών. Η ταχεία θέρμανση της βιομάζας οδηγεί σε διάσπαση των πολυμερικών συστατικών και σε παραγωγή αερίων κατά 60-70% κ.β. Επιπλέον, παρατηρείται αύξηση της παραγωγής υγρών προϊόντων όταν επιλέγεται θερμοκρασία πυρόλυσης που επιτρέπει μέγιστη απομάκρυνση πτητικών αλλά δεν επαρκεί για την αεριοποίησή τους. Βάσει μελετών, οι υψηλότερες αποδόσεις οργανικών υγρών μπορούν να επιτευχθούν μέσω πυρόλυσης μικρού χρόνου αντίδρασης(λίγων δευτερολέπτων)και σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400-650 °C . (Βάμβουκα,2009)

1.3.4 Χρησιμότητα προϊόντων πυρόλυσης

Τα υγρά, στερεά και αέρια προϊόντα πυρόλυσης παρουσιάζουν σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και πολλαπλές χρησιμότητες. Οι πιο διαδεδομένοι τρόποι χρησιμοποίησής τους είναι οι εξής:

- Ενεργειακή χρήση

Η αέρια φάση παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από ενεργειακή άποψη καθώς θεωρείται εξαιρετικά εύφλεκτη και παρουσιάζει υψηλή τιμή θερμογόνου δύναμης. Αν οι συνθήκες πυρόλυσης ευνοούν την παράγωγή μεγάλης ποσότητας αερίων θα μπορούσε να εξασφαλιστεί συνολική απαίτηση ενέργειας για τη λειτουργία της μονάδας.

Επίσης, τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης, παρότι παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό που πιθανώς να δημιουργήσει προβλήματα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο. Ο βασικός λόγος είναι το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο που παρουσιάζουν.

Τέλος, όσον αφορά τα στερεά προϊόντα της πυρόλυσης θα μπορούσαν άμεσα να χρησιμοποιηθούν ως στερεό καύσιμο, όμως, η καταλληλότητά τους εξαρτάται από κάποια χαρακτηριστικά τους όπως η ειδική επιφάνεια και η δομή τους. (Y. Rago et al., 2017)

- Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών

Μέσω της εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να επιτευχθεί και ακινητοποίηση οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Όσον αφορά την ακινητοποίηση οργανικών ρύπων, σύμφωνα με μελέτες, η ικανότητα δέσμευσής τους από το βιοεξανθράκωμα σχετίζεται με την περιεκτικότητά του σε άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, μεγαλύτερη δέσμευση μπορεί να επιτευχθεί από biochar που παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα κάτι που επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος σε ρυπασμένα εδάφη προτείνεται κατά κύριο λόγο ως τεχνική πρόωιμης αντιμετώπισης καθώς μετά από κάποιο διάστημα και σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές συνθήκες το βιοεξανθράκωμα είναι πιθανό να υποστεί γήρανση. Η γήρανση του biochar έχει σαν αποτέλεσμα της μείωση της ικανότητας προσρόφησης ρύπων που μπορεί να οδηγήσει σε απελεύθερωση των ρύπων στο περιβάλλον.

Σχετικά με τους ανόργανους ρύπους και τα μέταλλα η προσθήκη biochar μπορεί να οδηγήσει και σε αυτήν την περίπτωση σε ακινητοποίησή τους και κυρίως όταν εφαρμόζεται σε όξινα εδάφη. Εφαρμογές σε ουδέτερα ή βασικά εδάφη δεν έχουν δείξει τα ίδια αποτελέσματα οπότε, πιθανότατα, η αιτία ακινητοποίησης είναι η αύξηση του pH των όξινων εδαφών. (Πέλλερα, 2011)

- Δέσμευση άνθρακα

Η δέσμευση του άνθρακα μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης είναι ένας βασικός λόγος που η πυρόλυση προς παραγωγή βιοεξανθρακώματος συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής και την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ο κύριος συντελεστής του φαινομένου του θερμοκηπίου και ευθύνεται σε σημαντικό ποσοστό για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Τα φυτά, κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, απορροφούν από την ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα, χρησιμοποιούν τον άνθρακα για την σύνθεση των ιστών τους και στη συνέχεια τον απελευθερώνουν εκ νέου στην ατμόσφαιρα. Για αυτόν το λόγο η πυρόλυση φυτικών υλικών θεωρείται ευεργετική για την αποτροπή της επιστροφής του άνθρακα στην ατμόσφαιρα καθώς ο δεσμευμένος από τα φυτά άνθρακας θα αποτελέσει τον άνθρακα του βιοεξανθρακώματος. Ο άνθρακας που βρίσκεται στο biochar χαρακτηρίζεται από υψηλή ανθεκτικότητα και αποθηκεύεται στο έδαφος. Επίσης, τα αέρια που εκλύονται κατά την πυρόλυση χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και μέσω της αποθήκευσής τους και της περαιτέρω χρήσης τους ως πηγή ενέργειάς θα μπορούσε να επιτευχθεί ακόμα μεγαλύτερη δέσμευση άνθρακα. (Lee et al, 2010)

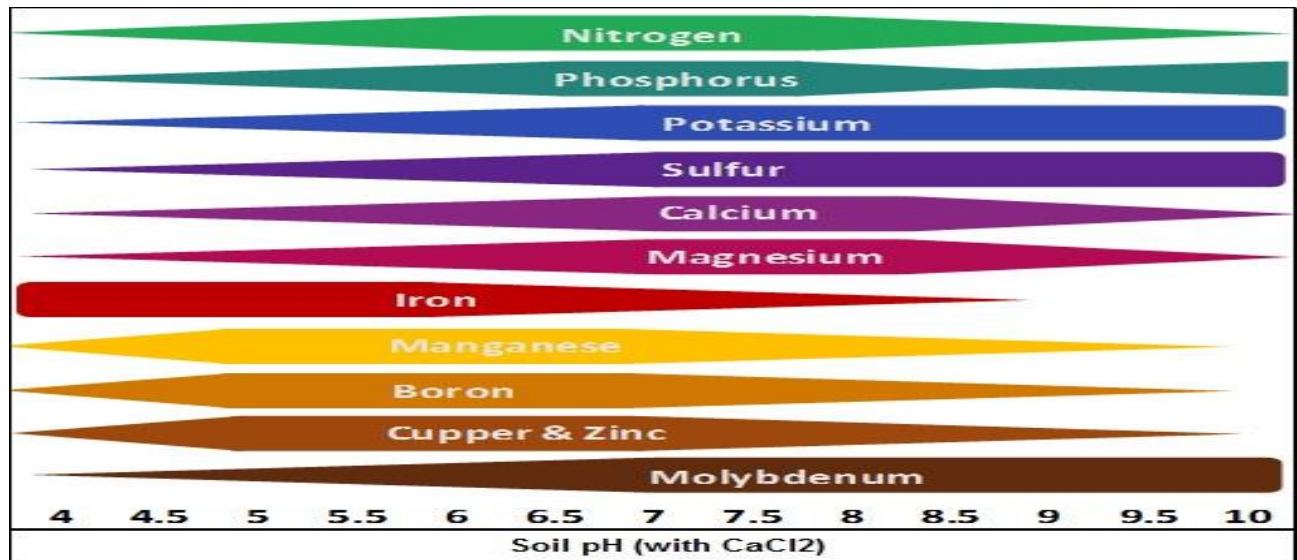
1.4 Χρήση βιοεξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικό

Τα στερεά προϊόντα της πυρόλυσης έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία τα καθιστούν ως ένα εξαιρετικό βελτιωτικό εδάφους. Το βιοεξανθράκωμα όταν εφαρμόζεται στο έδαφος μπορεί να βελτιώσει την κατακράτηση θρεπτικών συστατικών του εδάφους καθώς και την συγκράτηση νερού. Επίσης, έχει την ικανότητα να αυξάνει το πορώδες του εδάφους ώστε να επιτρέπει την πιο εύκολη διείσδυση του νερού σε αυτό. Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να επιφέρει μεταβολή του pH (F. Rees et al, 2014) και αύξηση της ικανότητας εναλλαγής κατιόντων (CEC) καθώς και να οδηγήσει και σε μεγαλύτερη αποδοτικότητα των λιπασμάτων. (Novak et al, 2009) Επίσης, σύμφωνα με μελέτες έχει παρατηρηθεί μείωση των εκπομπών αερίων που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως το μεθάνιο και το υποξείδιο του αζώτου ως αποτέλεσμα της εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. (Zhang et al, 2012)

Η δυνατότητα ρύθμισης του pH είναι σημαντική καθώς η κάθε καλλιέργεια έχει ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών στο οποίο μεγιστοποιείται η ανάπτυξή της (Ageghehu et al. 2017). Συνήθως, με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος παρατηρείται αύξηση του pH του εδάφους καθώς οι συνήθεις τιμές pH των βιοεξανθρακωμάτων είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες των εδαφών. Παρ' όλα αυτά, η δυνατότητα παραγωγής βιοεξανθρακώματος με χαμηλό pH μας δίνει τη δυνατότητα μείωσης του pH αν αυτό θεωρηθεί ότι θα βελτιστοποιήσει την ανάπτυξη της καλλιέργειας.

Το pH του εδάφους είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών. Σε όξινα εδάφη είναι πολύ πιθανή η απελευθέρωση υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων τα οποία θεωρούνται τοξικά για τις καλλιέργειες όπως το μαγγάνιο και ο σίδηρος. Αντιθέτως, σε εδάφη με υψηλότερο pH η διαθεσιμότητα των τοξικών μετάλλων μειώνεται και αυξάνεται η διαθεσιμότητα μετάλλων που θεωρούνται επιθυμητά για την καλλιέργεια όπως το ασβέστιο, ο φώσφορος, το άζωτο και το μαγνήσιο (Harter, 1983). Ο περιορισμός του αζώτου και άλλων θρεπτικών ουσιών σε όξινα εδάφη, είναι πιθανό να, οφείλεται και στην επιβράδυνση της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης και της νιτροποίησης (Ste-Marie, Pare, 1999). Η επιβράδυνση αυτών των διαδικασιών είναι συχνό φαινόμενο σε όξινα εδάφη.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συσχέτιση ανάμεσα στο pH του εδάφους και την διαθεσιμότητα συγκεκριμένων ουσιών:



Σχήμα 3 : Συσχέτιση pH εδάφους και διαθεσιμότητας ουσιών(grdc.com.au)

Η ικανότητα εναλλαγής κατιόντων(CEC) είναι σημαντική παράμετρος για την ποιότητα των εδαφών. Εδάφη με υψηλή CEC έχουν την ικανότητα να διατηρούν θρεπτικές ουσίες καθώς μπορούν να διατηρήσουν περισσότερα κατιόντα.(Brown and Lemon,2016). Επίσης ,η ικανότητα εναλλαγής κατιόντων επηρεάζει και την ικανότητα διατήρησης νερού ενός εδάφους και τη διατήρηση ενός σταθερού pH αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη γρήγορη μετατροπή του εδάφους σε όξινο. Έχει αποδειχτεί ότι η προσθήκη βιοεξανθρακώματος σε εδάφη ,και ειδικότερα σε αμμώδη εδάφη που συνήθως έχουν χαμηλές τιμές CEC, μπορεί να οδηγήσει σε αύξησή της έως και 50% (Glaser et al,2002).

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές καταγεγραμμένες επιδράσεις της εφαρμογής βιοεξανθρακώματος σε εδάφη:

Παράγοντας	Επίδραση	Πηγή
CEC	Αύξηση 50%	(Glaser et al,2002)
Απόδοση λιπάσματος	Αύξηση 10-30%	(Gaunt and Cowie,2009)
Ικανότητα κατακράτησης υγρασίας	Αύξηση έως 18%	(Tryon,1948)
Παραγωγικότητα καλλιέργειας	Αύξηση έως 120%	(Lehmann et al,2006)
Εκπομπή μεθανίου	Μείωση έως 100%	(Rondon et al,2006)
Εκπομπή N ₂ O	Μείωση 50%	(Yanai et al,2007)

Πίνακας 2: Επίδραση εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος

Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται οι επιδράσεις βιοεξανθρακωμάτων από διάφορες βιομάζες σε διάφορα είδη καλλιεργειών:

Βιομάζα	Τύπος καλλιέργειας	Επίδραση	Πηγή
Ξύλο Μάνγκο	Αραβόσιτο	Αύξηση βιομάζας 30-43% και της απόδοσης παραγωγής 22% λόγω της βελτίωσης του pH εδάφους, CEC, κατακράτηση νερού και διαθεσιμότητας θρεπτικών συστατικών	(Rajkovich et al,2012) (Rondon et al,2006)
Φλοιός ακακίας	Αραβόσιτο, φυσίκι	Διπλάσια παραγωγή λόγω αύξησης N, βάσεων σε εναλλάξιμη μορφή και χαμηλού Al	(Yamato et al,2006)
Ξύλο τικ και τριανταφυλλιάς	Σόργος, ρύζι	Βελτίωση ανάπτυξης φυτού και 200-300% αύξηση παραγωγής λόγω αύξησης της επίδρασης λιπασμάτων	(Asai et al,2009) (Steiner et al,2007)
Καρπός ελαιοφώικα, κομπόστ βιολογικών αποβλήτων	Ρυζι	Αύξηση απόδοσης σιτηρών 141-472%	(Bakar et al,2015)
Κέλυφος μακαδαμίας	Αραβόσιτο, μαρούλι	Το βιοεξανθράκωμα με υψηλή πτητική ύλη μείωσε την ανάπτυξη της καλλιέργειας σε σύγκριση με το βιοεξανθράκωμα χαμηλότερης πτητικής ύλης	(Deenik et al,2010)
Απόβλητα χαρτοποιίας	Σιτάρι, ραπανάκι	Διαφορετικές επιδράσεις στην βιομάζα που εξαρτώνται από τον τύπο εδάφους	(Van Zwieten et al,2010)
Ξύλο, κοπριά	Αραβόσιτο	Αύξηση παραγωγής 14-150% λόγω αύξησης της αποδοτικότητας χρήσης νερού, pH, διαθεσιμότητας Ca και Mg και μείωσης της ανταλλάξιμης οξύτητας	(Major et al,2010) (Uzoma et al,2011)
Κομμένα δέντρα, ξύλο, άχυρο σιταριού	Σιτάρι	Αύξηση βλάστησης σπόρων 4-9%, αύξηση παραγωγής έως 30% και διατήρηση απόδοσης για 2 χρόνια	(Solaiman et al,2012) (Vaccari et al,2011)

Μίσχος μανιόκας, κοπριά, καλαμπόκι αραβόσιτου	Αραβόσιτο, μανιόκα	Αύξηση παραγωγής λόγω βελτίωσης οργανικού C, N, P, CEC, K και διαθεσιμότητας νερού	(Abiven et al,2015) (Islami et al,2011)
Βιολογικά απόβλητα, απορρίματα πουλερικών	Ραπανάκι	Αύξηση παραγωγής 42-96% λόγω βελτίωσης φυσικοχημικών ιδιοτήτων εδάφους, διαθεσιμότητας N και μείωσης ανταλλάξιμου Al	(Chan et al,2007,2008)
Λυματολάσπη	Κεράσι, ντομάτα	Αύξηση παραγωγής έως 64% λόγω αύξησης διαθεσιμότητας N, P	(Hossain et al,2010)
Πριονίδι πεύκου	Ντομάτα	Αύξηση της ανάπτυξης φυτών, παραγωγής και ποιότητας	(Dunlop et al,2015)
Απόβλητα δέντρου ακακίας, κοπριά πτηνών	Μήλο	Αύξηση περιφέρειας κορμού χωρίς επίδραση σε παραγωγή και ποιότητα	(Eyles et al,2015)
Ξύλο εσπεριδοειδούς	Σχίνος, ντομάτα	Αύξηση δείκτη εμβαδού φύλλων, ξηρού βάρους θόλων, αριθμού στελεχών και παραγωγής	(Graber et al,2010)
Σβόλοι πίτουρου ρυζιού	Ντομάτα	Αύξηση CEC, οργανικού C και διαθέσιμου N, P και K χωρίς να επηρεαστεί η παραγωγή	(Vaccari et al,2015)
Φλοιός ρυζιού	Μαρούλι, λάχανο	Αύξηση βιομάζας έως 903% και συγκέντρωσης Ca, Mg και K	(Carter et al,2013)
Άχυρο αραβόσιτου	Τσοι σουμ, αμάρανθος	Αύξηση παραγωγής 28-48% και μείωση εκπομπών N ₂ O και CH ₄	(Jia et al,2012)

Πίνακας 3 : Επίδραση βιοεξανθρακώματος σε καλλιέργειες(Agegnehu et al. 2017)

Ωστόσο, η εφαρμογή ενός προϊόντος στο έδαφος εμπεριέχει τον κίνδυνο εμφάνισης φυτοτοξικότητας σε μία καλλιέργεια, δηλαδή την πρόκληση χημικής βλάβης στην καλλιέργεια. Πιθανές αιτίες της εμφάνισης φυτοτοξικότητας είναι(Kebrom et al,2019):

- Η εφαρμογή του προϊόντος κάτω από δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες
- Η διαφυγή προϊόντος από παρακείμενη καλλιέργεια το οποίο περιέχει ουσίες που προκάλεσαν ανεπιθύμητες αντιδράσεις
- Η εφαρμογή ακατάλληλου υλικού για τη συγκεκριμένη καλλιέργεια
- Η εφαρμογή υψηλότερης δόσης από την προτεινόμενη

Τα συμπτώματα της φυτοτοξικότητας μπορεί να είναι η υποβάθμιση της ποιότητας της καλλιέργειας, η μείωση του ρυθμού βλάστησης, η μείωση της βιομάζας και του μήκους των ριζών και των βλαστών καθώς και η πρόκληση βλάβης στο DNA αλλά και η παρεμπόδιση της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης.(Tripathi et al,2017)

Η εύρεση ενός προϊόντος κατάλληλου για κάθε καλλιέργεια δεν είναι δυνατή και οι παράγοντες που θα κρίνουν αν το προϊόν θα έχει ευεργετική ή φυτοτοξική δράση είναι πολλοί και, συνήθως, απρόβλεπτοι. Ως εκ τούτου, θεωρείται απαραίτητη η συνεχής εργαστηριακή μελέτη εφαρμογής υλικών σε διάφορες καλλιέργειες ώστε να βρεθούν τα κατάλληλα προϊόντα για κάθε καλλιέργεια και οι κατάλληλες επικρατούσες συνθήκες κατά την εφαρμογή τους που θα οδηγήσουν στην ελαχιστοποίηση των πιθανοτήτων εμφάνισης φυτοτοξικότητας.

1.5 Χαρακτηριστικά βιοεξανθρακώματος

- **pH**

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά για βιοεξανθράκωμα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογή στο έδαφος είναι το pH. Το pH του εδάφους είναι μια σημαντική παράμετρος για την ανάπτυξη των καλλιεργειών άρα θεωρείται απαραίτητο να γνωρίζουμε πως θα επηρεαστεί από την προσθήκη βιοεξανθρακώματος. Το pH του βιοεξανθρακώματος είναι ανάλογο της θερμοκρασίας πυρόλυσης, βιοεξανθρακώματα που έχουν παραχθεί σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης παρουσιάζουν υψηλότερο pH από βιοεξανθρακώματα χαμηλότερων θερμοκρασιών πυρόλυσης. (K.B Cantrell et al,2012)

- **Υγρασία-Τέφρα**

Σημαντική παράμετρος θεωρείται και η περιεκτικότητα του biochar σε νερό και πτητικά στερεά. Το ποσοστό τέφρας, επίσης, είναι πολύ σημαντικό για την απόδοση ενός biochar ως εδαφοβελτιωτικό. Σύμφωνα με μελέτες έχει αποδειχθεί ότι χαμηλές συγκεντρώσεις τέφρας αν προστεθούν σε χώμα μπορεί να έχουν θετική επίδραση στο μέγεθος των ριζών και την περιεκτικότητα των σπόρων σε νερό ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις τέφρας έχουν τα αντίθετα αποτελέσματα (Nabeela et al,2015).

- **Χημική σύσταση**

Απαραίτητο στοιχείο για την εκτίμηση της ποιότητας ενός βιοεξανθρακώματος θεωρείται η χημική του σύσταση. Χημική σύσταση ενός υλικού ονομάζεται το σύνολο των χημικών στοιχείων που το αποτελούν καθώς και η περιεκτικότητά τους.

Τα χημικά στοιχεία τα οποία εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από πυρόλυση είναι ο άνθρακας (C) και το οξυγόνο (O). Οι συγκεντρώσεις τους στο βιοεξανθράκωμα εξαρτώνται από τη βιομάζα που θα επιλεχθεί και από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Η συγκέντρωση άνθρακα αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τη συγκέντρωση οξυγόνου η οποία μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης. (Al-Wabel et al,2013; Usman et al,2015)

- **Ανόργανα στοιχεία**

Η ύπαρξη μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό έχει πολλές ανεπιθύμητες παρενέργειες αφού αυτά συνδέονται με πολλές παθήσεις. (Yi et al,2011) Ως εκ τούτου, θεωρείται σημαντικό να γνωρίζουμε την περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε τέτοιου είδους στοιχεία και ειδικά όταν πρόκειται να εφαρμοστεί στο έδαφος άρα να έρθει σε επαφή με καλλιέργειες που θα καταναλωθούν από ανθρώπους. Οι συγκεντρώσεις τους στο παραγόμενο biochar εξαρτώνται κατά κύριο λόγο στη βιομάζα που θα επιλεχθεί.

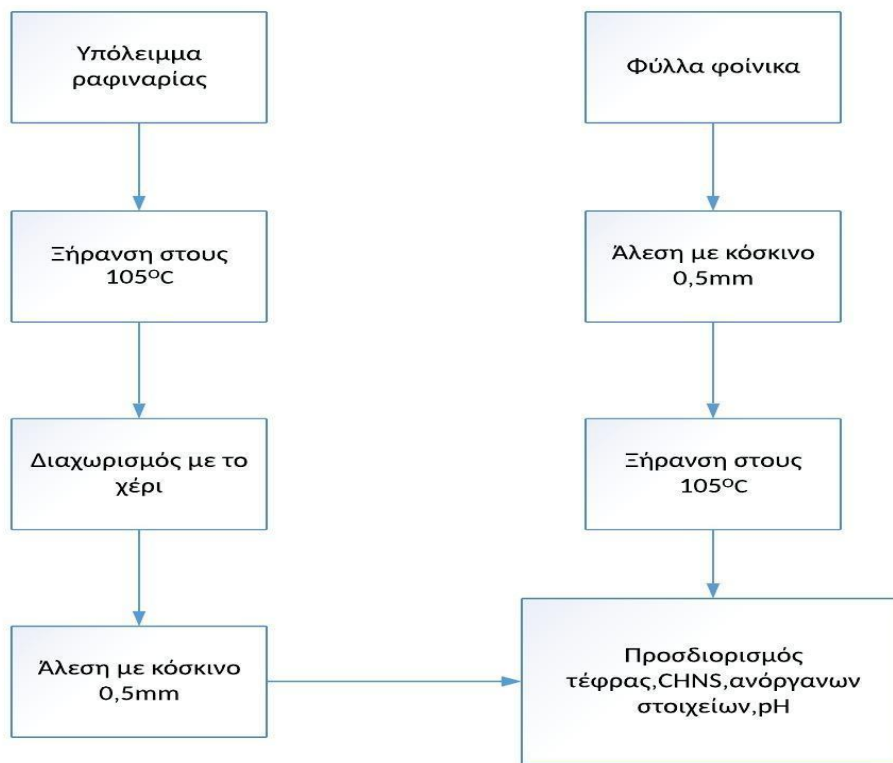
- **Ειδική επιφάνεια**

Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται ο λόγος της συνολικής επιφάνειας ενός δείγματος προς τη μάζα του. Η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος συσχετίζεται άμεσα με την ικανότητά του ως προσροφητικό υλικό με τις τιμές που κυμαίνονται από 200-2000m²/gr να θεωρούνται ικανοποιητικές.(Seader et al,2011). Επίσης, βιοεξανθρακώματα με υψηλή ειδική επιφάνεια μπορούν να βελτιώσουν την ικανότητα κατακράτησης νερού του εδάφους στο οποίο θα εφαρμοστούν η οποία θεωρείται μία σημαντική παράμετρος της ποιότητας του εδάφους. (Mangrich et al, 2015)

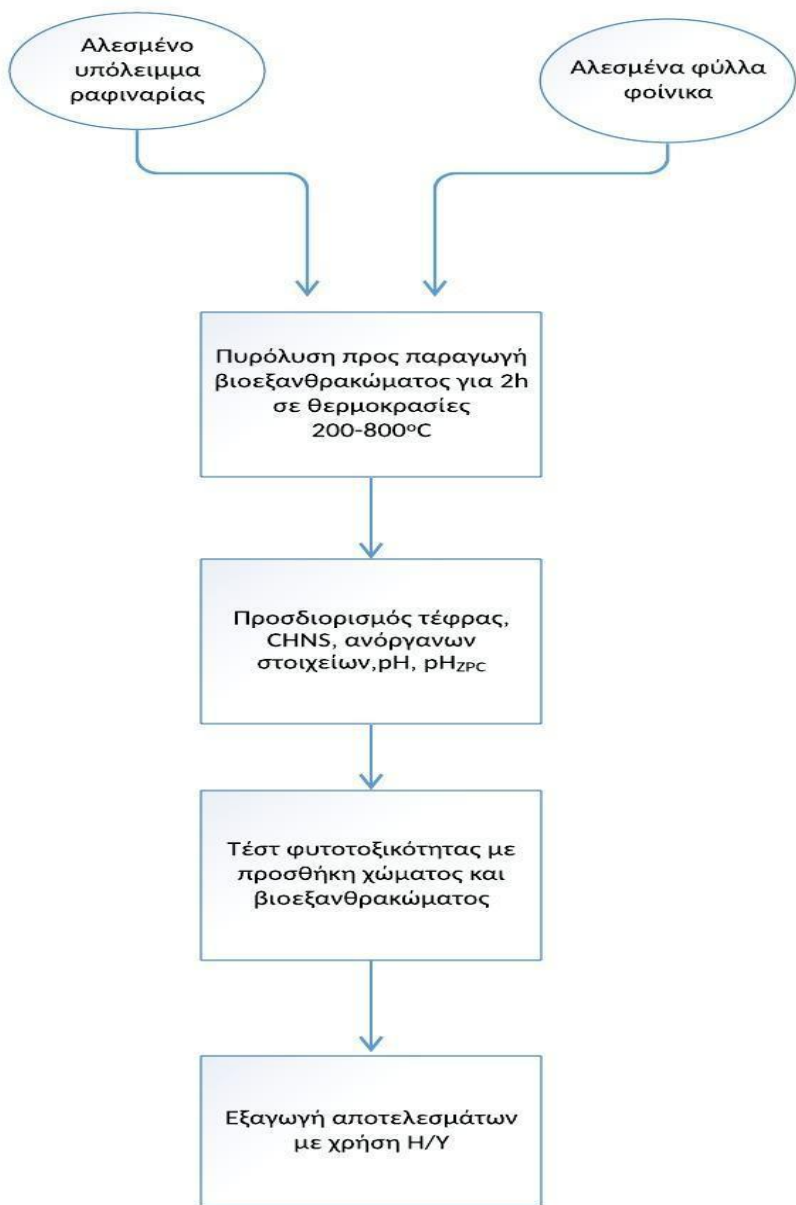
2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Σύνοψη περιγραφή

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από υπόλειμμα ραφιναρίας και φύλλα φοίνικα μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης και η εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης του προϊόντος ως εδαφοβελτιωτικό με χρήση ειδικών τεστ φυτοτοξικότητας για τρεις διαφορετικούς σπόρους. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία των υλικών η οποία για το υπόλειμμα ραφιναρίας περιλάμβανε φυσική ξήρανση, διαχωρισμό με το χέρι και άλεση ενώ στα φύλλα φοίνικα πραγματοποιήθηκε άλεση. Στα αλεσμένα υλικά πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τις βασικές τους παραμέτρους που είναι προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας, ανόργανων συστατικών, pH_{ZPC} και στοιχειακή ανάλυση. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι πυρολύσεις σε κλίβανο σε θερμοκρασίες 200 έως 800°C για διάστημα 2h. Στο βιοεξανθράκωμα που προερχόταν από τις πυρολύσεις πραγματοποιούνταν οι εξής αναλύσεις: προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας, ανόργανων συστατικών, pH_{ZPC} και στοιχειακή ανάλυση. Στη συνέχεια, ποσότητα βιοεξανθρακώματος αναμειγμένη με χώμα τοποθετούνταν στα τεστ φυτοτοξικότητας για να εξεταστεί η ποιότητα του προϊόντος της πυρόλυσης ως εδαφοβελτιωτικό. Ακολουθεί σχηματική περιγραφή της προεπεξεργασίας και των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο υπόλειμμα ραφιναρίας και τα φύλλα φοίνικα καθώς και σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 4 : Σχηματική περιγραφή προεπεξεργασίας και αναλύσεων υλικών



Σχήμα 5 : Σχηματική περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

2.2 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως βιομάζα είναι υπόλειμμα ραφιναρίας , προερχόμενο από το Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης (ΕΜΑΚ) Χανίων που βρίσκεται στο εργοστάσιο της ΔΕ.ΔΙ.Σ.Α Χανίων, και φύλλα φοίνικα. Το υπόλειμμα ραφιναρίας αρχικά διαχωρίστηκε σε πέτρες, γυαλί, πλαστικά, υφάσματα και οργανικά αφού είχε προηγηθεί ξήρανση στους 105°C. Από το υπόλειμμα ραφιναρίας χρησιμοποιήθηκε ως βιομάζα ένα μείγμα από πλαστικά, υφάσματα και οργανικά το οποίο ανταποκρινόταν

στην αρχική σύνθεση του υπολείμματος ραφιναρίας. Το συγκεκριμένο μείγμα, όπως και τα φύλλα φοίνικα που χρησιμοποιήθηκαν, τεμαχίστηκαν σε μύλο άλεσης Fritsch Pulverisette 19 με κόσκινο 0,5mm συνδεδεμένο με κυκλώνα περιδίνησης για τη συλλογή του αλεσμένου υλικού. Το αλεσμένο υλικό αποθηκεύτηκε μέχρις ότου πυρολυθεί ώστε να αποφευχθεί μεταβολή της υγρασίας του και ανάμειξη με άλλα σωματίδια.

Επίσης, για τα τεστ φυτοτοξικότητας το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα αναμείχτηκε με χώμα που συλλέχθηκε από την περιοχή του μοναστηριού της Χρυσοπηγής για το οποίο έγινε προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας, ανόργανων συστατικών και pH.



Εικόνα 1 : Διάταξη μύλου άλεσης και κυκλώνα περιδίνησης

2.3 Πυρόλυση

Οι πυρόλυσεις πραγματοποιήθηκαν σε κλίβανο Nabertherm B-170 και μέσα σε ειδικό μεταλλικό αντιδραστήρα. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επικρατούσαν συνθήκες απουσίας οξυγόνου η οποία εξασφαλιζόταν με τη συνεχή παροχή αερίου αζώτου μέσω αντλίας που συνδεόταν με φιάλη αζώτου. Δυο πορσελάνινες κάψες με ζυγισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα και έπειτα στον κλίβανο. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης που εξετάστηκαν κυμαίνονταν από 200 έως 800°C και η διάρκεια πυρόλυσης ήταν 2h. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του κλιβάνου αυξανόταν με ρυθμό 10°C/min ενώ είχε

τοποθετηθεί θερμομέτρο και στο εσωτερικό του αντιδραστήρα καθώς υπήρχε διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο εσωτερικό του κλιβάνου και το εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Μετά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης ο αντιδραστήρας αφηνόταν εκτός του κλιβάνου με συνεχή παροχή αζώτου μέχρι η θερμοκρασία στο εσωτερικό του να φτάσει περίπου τους 25°C. Στη συνέχεια, αφαιρούνταν οι κάψες και ζυγίζονταν ώστε να υπολογιστεί η απόδοση της πυρόλυσης μέσω της σχέσης

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{W_2}{W_1} * 100\%$$

με W_1 την μάζα του δείγματος πριν την πυρόλυση και W_2 την μάζα του βιοεξανθρακώματος. Η διαφορά των δύο αποδόσεων αποτελεί ένα πρώτο δείκτη για την επιτυχία της πυρόλυσης. Σε περίπτωση που οι δύο αποδόσεις παρουσίαζαν διαφορά μεγαλύτερη του 1% χρειαζόταν επανάληψη του πειράματος. Τέλος, το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα φυλασσόταν σε σακουλάκια για περαιτέρω ανάλυση και χρήση.



Εικόνα 2 : Κλίβανος Nabertherm B-170

2.4 Μεθοδολογία αναλύσεων

Προσδιορισμός Υγρασίας

Για τον προσδιορισμό υγρασίας που πραγματοποιήθηκε στα αρχικά υλικά και στο χώμα ακολουθήθηκε η μέθοδος E871 της ASTM.

1. Ζύγιση 10g δείγματος σε ειδική κάψα.
2. Τοποθέτηση στο φούρνο ξήρανσης Innovens Jouan στους 105°C για 24h

3. Τοποθέτηση του δείγματος σε αφυγραντήρα μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
4. Ζύγιση του αποξηραμένου δείγματος και υπολογισμός της περιεχόμενης υγρασίας από την σχέση

$$\text{Υγρασία}\% = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} * 100$$

με W_1 την αρχική μάζα του δείγματος και W_2 την αποξηραμένη μάζα.



Εικόνα 3 : Φούρνος Innovens Jouan

Προσδιορισμός Τέφρας

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης τέφρας που πραγματοποιήθηκε στα αλεσμένα υλικά και το βιοεξανθράκωμα βασίζονται στη μέθοδο D2974 της ASTM και είναι τα εξής:

1. Ζύγιση 1g δείγματος σε ειδική κάψα.
2. Τοποθέτηση σε κλίβανο Nabertherm B-170 για 1h σε θερμοκρασία 750°C.
3. Αφήνουμε το δείγμα να κρυώσει σε αφυγραντήρα.

4. Ζυγίση του αποτεφρωμένου δείγματος.
5. Προσδιορισμός της τέφρας από την σχέση

$$Τέφρα \% = \frac{W_2}{W_1} * 100\%$$

με W_1 την αρχική μάζα του δείγματος και W_2 την μάζα του αποτεφρωμένου δείγματος.

Προσδιορισμός μετάλλων

Προσδιορισμός μετάλλων πραγματοποιήθηκε στα αρχικά υλικά, στα τελικά προϊόντα των πυρολύσεων και στο χώμα που χρησιμοποιήθηκε στα τεστ φυτοτοξικότητας.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Ζύγιση 0,5g του υπο εξέταση δείγματος σε Falcon.
2. Προσθήκη 9ml HNO_3 65% και ανάδευση για 3 ημέρες σε τράπεζα ανάδευσης.
3. Προσθήκη νερού έως τα 45ml.
4. Διήθηση με τη χρήση φίλτρου σύριγγας 1ml του διαλύματος.
5. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης μετάλλων μέσω του οργάνου Agilent 7500 series CX το οποίο χρησιμοποιεί τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)



Εικόνα 4 : Agilent 7500 Series CX

Ανάλυση CHNS

Μέσω της ανάλυσης CHNS προσδιορίστηκε η συγκέντρωση άνθρακα , υδρογόνου , αζώτου και θείου στα αρχικά υλικά , τα προϊόντα της πυρόλυσης και στο χώμα με την εξής διαδικασία:

1. Ζύγιση 1mg δείγματος σε κάψουλα αλουμινίου.
2. Τοποθέτηση της κάψουλας σε στοιχειακό αναλυτή EA3000 της Eurovector ο οποίος βασίζεται στη μέθοδο καύσης τα αέρια της οποίας διαχωρίζονται σε στήλη χρωματογραφίας, ανιχνεύονται από τους αισθητήρες του οργάνου και καταγράφονται.



Εικόνα 5 : Στοιχειακός αναλυτής Eurovector EA 3000

Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση οξυγόνου από τη σχέση (Al-Wabel et al,2013) :

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

Προσδιορισμός pH_{ZPC}

Ο προσδιορισμός του pH_{ZPC} πραγματοποιήθηκε στα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Σημείο μηδενικού φορτίου είναι το pH στο οποίο η επιφάνεια έχει μηδενικό συνολικό φορτίο. Το συγκεκριμένο μέγεθος σχετίζεται με την προσροφητική ικανότητα του υλικού μας καθώς σε τιμές pH μικρότερες του σημείου μηδενικού φορτίου έχει την ικανότητα προσρόφησης ανιόντων ενώ σε υψηλότερες τιμές pH έχει την ικανότητα προσρόφησης κατιόντων.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν βασίζονται στην pH drift method (Prahas et al,2008) είναι τα εξής:

1. Ζύγιση 0,6gr δείγματος σε 11 φιαλίδια.
2. Προσθήκη 20ml διαλύματος $CaCl_2$ το οποίο είχε ρυθμιστεί σε pH που κυμαινόταν από 2 έως 12 με χρήση διαλυμάτων HCl και NaOH.
3. Ανάδευση για 24h με ταχύτητα 150 rpm σε τράπεζα ανάδευσης GFL 3015.
4. Μέτρηση του pH με φορητή συσκευή μέτρησης pH.

5. Κατασκευή καμπύλης απόκλισης(pH drift method).

Προσδιορισμός pH

Για τον προσδιορισμό pH των βιοεξανθρακωμάτων ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα(Usman et al,2015):

1. Ζύγιση 0,6 gr βιοεξανθρακώματος σε φιαλίδιο
2. Προσθήκη 20ml ουδέτερου διαλύματος
3. Ανάδευση για 1h με ταχύτητα 100 rpm σε τράπεζα ανάδευσης GFL 3015
4. Μέτρηση του pH με φορητή συσκευή μέτρησης.

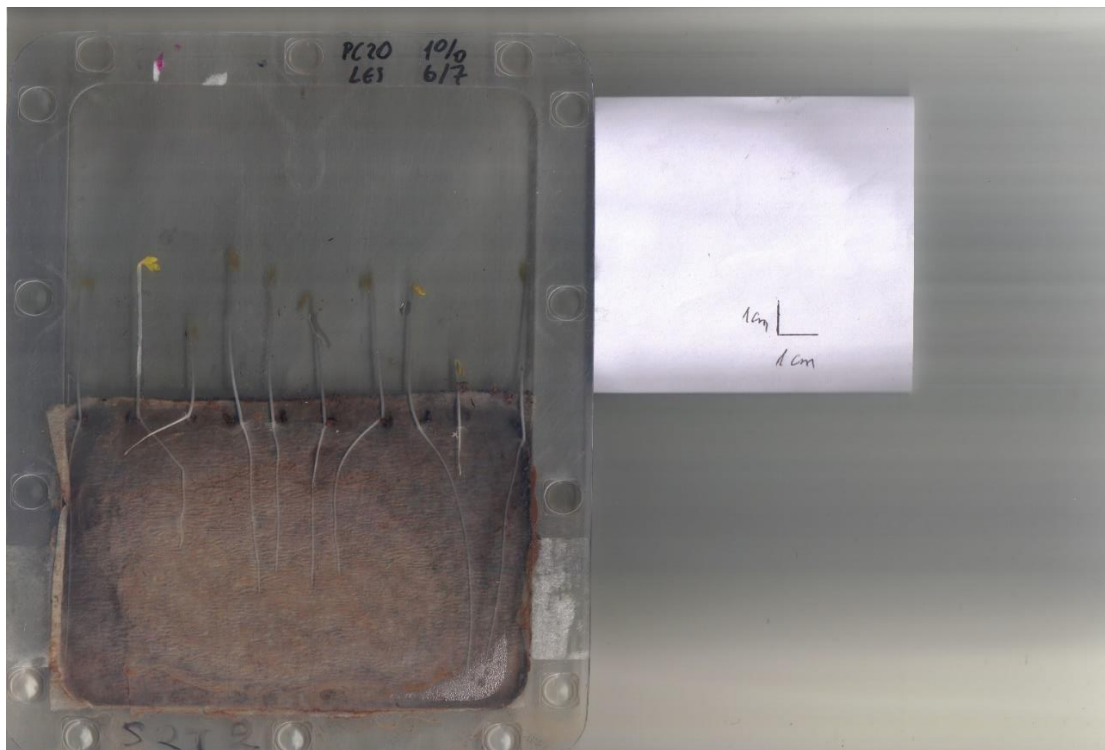
2.5 Τεστ φυτοτοξικότητας

Για την εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης του βιοεξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικό χρησιμοποιήθηκαν τεστ φυτοτοξικότητας της MicroBioTests inc. Στα τεστ φυτοτοξικότητας προστέθηκε μείγμα ζυγισμένης ποσότητας βιοεξανθρακώματος και κοσκινισμένου χώματος από την περιοχή της Μονής Χρυσοπηγής με αναλογία βιοεξανθρακώματος-χώματος ήταν 1:100 και ποσότητα απιονισμένου νερού σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης της MicroBioTests inc. Οι σπόροι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σπόρος Σινάπι (Sinapis Alba-SIA) , σπόρος Σόργου (Sorgum Sacharatum-SOS) και σπόρος Κάρδαμου (Lepidium Sativum-LES).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

1. Ζύγιση 150gr χώματος και 1.5gr βιοεξανθρακώματος.
2. Ανάμειξη των δυο υλικών.
3. Τοποθέτηση 90ml του μείγματος στο τέστ φυτοτοξικότητας και 35ml απιονισμένου νερού σε όλη την έκταση του μείγματος.
4. Κάλυψη με διηθητικό χαρτί.
5. Τοποθέτηση 10 σπόρων στο πάνω μέρος του τεστ φυτοτοξικότητας.
6. Τα τεστ φυτοτοξικότητας σφραγίζονταν και αφήνονταν για 3 μέρες σε επωαστήρα στους 25°C.
7. Σκανάρισμα των τεστ φυτοτοξικότητας.
8. Μέτρηση του μήκους των ριζών με χρήση του προγράμματος Fiji.

Επίσης, ακολουθήθηκε η αντίστοιχη διαδικασία με προσθήκη μόνο του χώματος και για τους τρεις σπόρους ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα των τεστ φυτοτοξικότητας που περιείχαν μείγμα βιοεξανθρακώματος και χώματος.



Εικόνα 6: Τέστ φυτοτοξικότητας

3. Αποτελέσματα

3.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Το υπόλειμμα ραφιναρίας θα αναφέρεται ως RF και τα φύλλα φοίνικα θα αναφέρονται ως PC.

Στο υπόλειμμα ραφιναρίας, αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξήρανση και διαχωρισμός με το χέρι και η σύνθεση του ήταν η εξής:

Συστατικό	Ποσοστό(%)
Πέτρες-αδρανή υλικά	9,70
Πλαστικό	4,92
Γυαλί	30,38
Οργανικό υλικό	52,88
Υφάσματα	2,11

Πίνακας 4 : Σύνθεση υπολείμματος ραφιναρίας

Για τις πυρολύσεις χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα πλαστικών-οργανικού υλικού-υφάσματος με την εξής σύνθεση:

Υλικό	Ποσοστό(%)
Πλαστικό	8,22
Υφάσματα	3,52
Οργανικό υλικό	88,26

Πίνακας 5 : Σύνθεση RF00

Το χώμα που χρησιμοποιήθηκε συλλέχθηκε από την μονή Χρυσοπηγής και κοσκινίστηκε με κόσκινο 0,5mm.

Τα χαρακτηριστικά του υπολείμματος ραφινάρας, των φύλλων φοίνικα και του χώματος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Υλικό	RF00	PC00	Χώμα
Υγρασία % ^d	18.94±1.53 ^b	8,85±1.17 ^b	9.98±3.83 ^b
Τέφρα % ^c	21,11 ^a	5,83 ^a	97,7 ^a
B mg/kg ^a	30,24±0,11	26,83±0,46	1,13
Na mg/kg ^a	6458,48±119,48	1625,15±44,20	168,34
Mg mg/kg ^a	3972,55±3,18	2921,25±60,76	98,84
Si mg/kg ^a	-	503,57±8,91	-
K mg/kg ^a	10858,68±94,47	8803,88±138,22	265,68
Ca mg/kg ^a	44841,21±1295,91	21685,71±693,94	970,47
Cr mg/kg ^a	19,88±0,06	4,80±0,10	1,70
Mn mg/kg ^a	117,02±0.61	38,58±0,74	3,45
Fe mg/kg ^a	3451,79±4.83	38,58±0,74	142,99
Ni mg/kg ^a	19,98±0.19	2,46±0,08	1,26
Cu mg/kg ^a	158,07±0.71	8,52±0,44	6,80
Zn mg/kg ^a	556,76±5.77	58,27±3,11	18,6
Hg mg/kg ^a	5,28±0.09	0,76±0,05	<DL
Pb mg/kg ^a	64,33±1.06	0,49±0,15	1,65
C % ^{a,c}	35,50	49,20	0,90
H % ^{a,c}	4,30	9,50	-
N % ^{a,c}	1,10	2,40	0,23
S % ^{a,c}	-	-	2,15
O % ^{a,c}	38,00	33,1	-
pH ^{a,c}	7,04	-	6,50

Πίνακας 6 : Αναλύσεις υλικών

^a ξηρή βάση

^b υγρή βάση

^c Μία επανάληψη

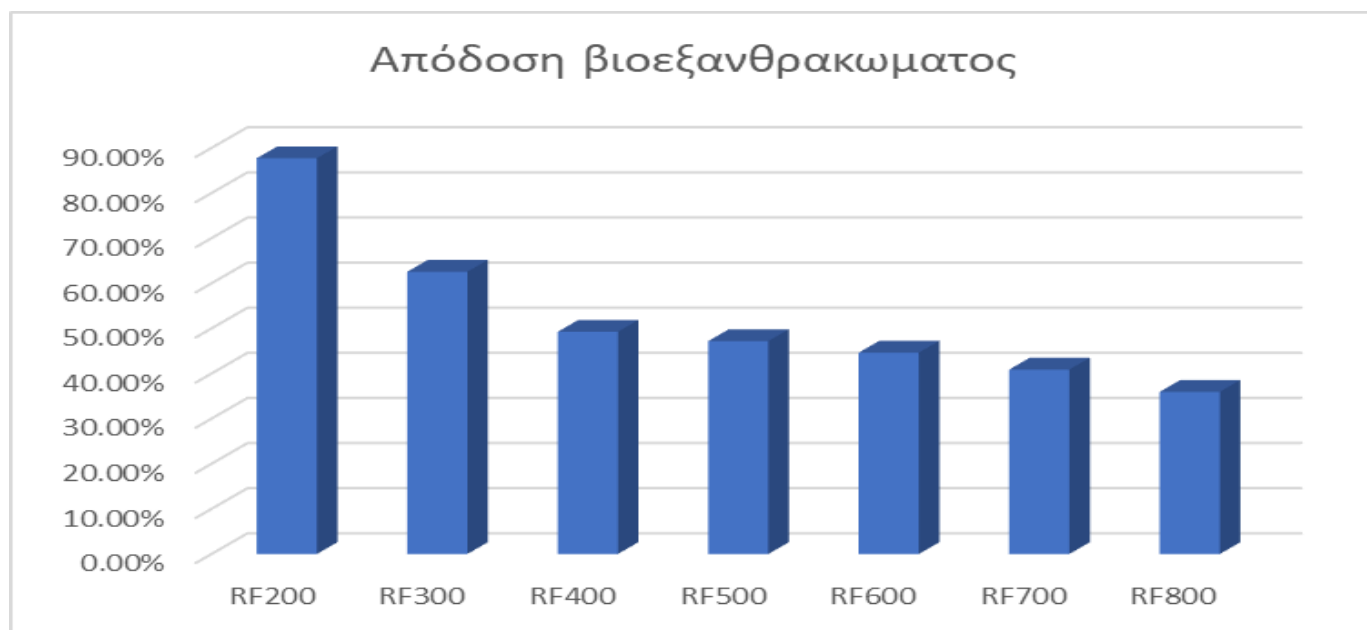
d Δύο επαναλήψεις

3.2 Πυρόλυση

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πυρολύσεων που πραγματοποιήθηκαν με υπόλειμμα ραφιναρίας. Οι τιμές προέκυψαν ως ο μέσος όρος τριών επαναληπτικών πειραμάτων.

Θερμοκρασία(°C)	200	300	400	500	600	700	800
Βιοεξανθράκωμα(%)	87,7±1,82	62,55±0,24	49,24±0,83	47,18±1,24	44,62±2,18	40,87±2,25	35,93±2,77
Αποτελέσματα Βιβλιογραφίας(%)		66,1 (Αγραφιώτη, 2014)	33,1 (Αγραφιώτη, 2014)		46 (Πέλλερα ,2010)	53% (Agar et al,2018)	

Πίνακας 7 : Απόδοση πυρολύσεων υπολείμματος ραφιναρίας

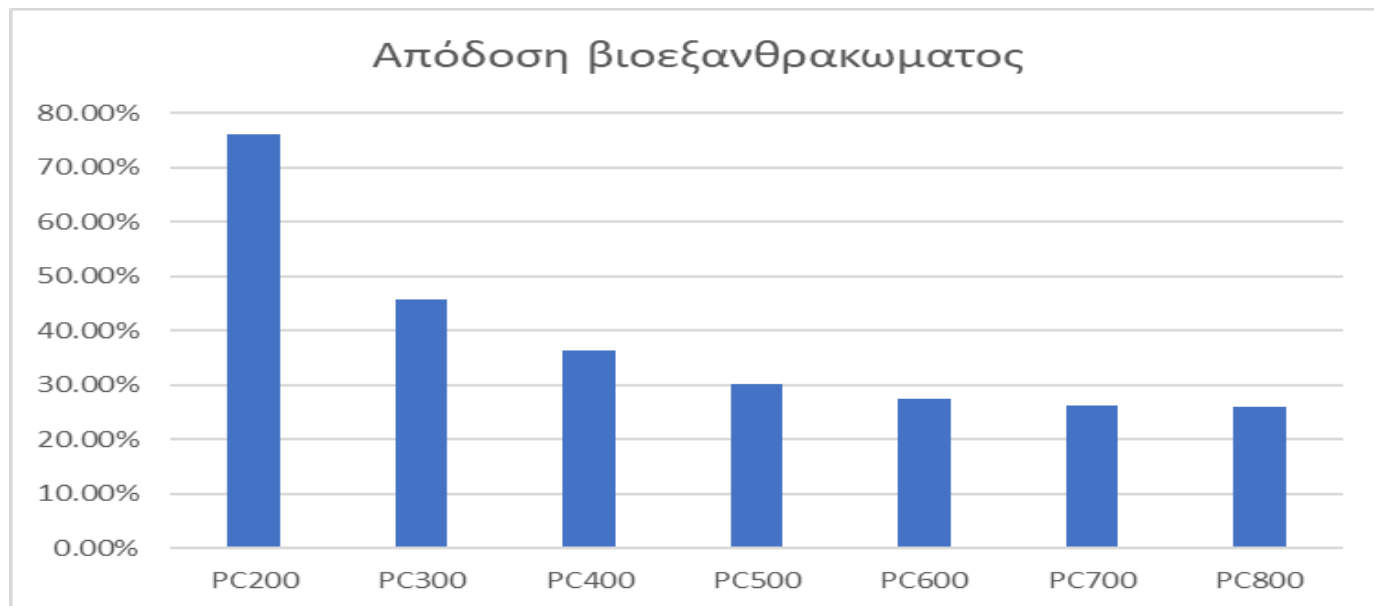


Διάγραμμα 1 : Απόδοση πυρολύσεων υπολείμματος ραφιναρίας

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των πυρολύσεων που πραγματοποιήθηκαν με φύλλα φοίνικα. Οι τιμές προέκυψαν ως ο μέσος όρος δύο επαναληπτικών πειραμάτων.

Θερμοκρασία(°C)	200	300	400	500	600	700	800
Βιοεξανθράκωμα(%)	76,00±2,82	45,68±0,16	36,44±0,42	30,22±2,36	27,48±1,34	26,22±2,18	25,90±0,83
Αποτελέσματα Βιβλιογραφίας(%)		50 (Usman et al,2015)	36,5 (Usman et al,2015)	32,3 (Usman et al,2015)	30,9 (Usman et al,2015)	28,9 (Usman et al,2015)	27,4 (Usman et al,2015)

Πίνακας 8 : Απόδοση πυρολύσεων φύλλων φοίνικα



Διάγραμμα 2 : Απόδοση πυρολύσεων φύλλων φοίνικα

Στους παραπάνω πίνακες παρουσιάζεται ο μέσος όρος για κάθε θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον δύο πυρολύσεις για κάθε θερμοκρασία και η σύγκριση των αποδόσεων αποτελούσε ένα βασικό δείκτη για την πυρόλυση. Σε περίπτωση μεγάλης απόκλισης στην απόδοση των βιοεξανθρακώματων επαναλαμβάνονταν η πυρόλυση.

Συγκρίνοντας τα ποσοστά των υπολειμμάτων για κάθε θερμοκρασία διαπιστώνεται ότι υπάρχει μείωση ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας με τα φύλλα φοίνικα να αποδίδουν μικρότερες ποσότητες βιοεξανθρακώματος για κάθε θερμοκρασία. Όσον αφορά τις διαφορές στα ποσοστά υπολειμμάτων ανάμεσα στα δύο δείγματα παρατηρήθηκαν, εμφανώς, μικρότερες αποκλίσεις στις πυρολύσεις φύλλων φοίνικα. Αυτό είναι φυσιολογικό και οφείλεται στο ότι τα φύλλα φοίνικα παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στη σύνθεσή τους. Στο υπόλειμμα ραφιναρίας πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός, άλεση για κάθε συστατικό του και στη συνέχεια ανάμειξη των αλεσμένων υλικών κάτι που είναι πιθανό να μην οδήγησε σε πλήρη ανάμειξη των υλικών και να εξηγεί αυτές τις αποκλίσεις.

Όσον αφορά την σύγκριση των αποτελεσμάτων του πειράματος με τις τιμές που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία υπάρχουν σημαντικές διαφορές για το υπόλειμμα ραφιναρίας κάτι που είναι λογικό καθώς τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα διαφέρουν μεταξύ τους. Συγκεκριμένα στα πειράματα που διενεργήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας της Πέλλερα(2010) το υλικό(το οποίο ήταν κομπόστ από την μονάδα κομποστοποίησης Χανίων) είχε 30% υγρασία, 61% τέφρα και 25% άνθρακα, στα πειράματα των Agar et al(2018) 8.5% υγρασία, 42% τέφρα, 37.5% άνθρακα και 16% οξυγόνο, στο πείραμα της Αγραφιώτη(2014) η υγρασία ήταν 58.3% και η τέφρα 32%

ενώ στο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα η περιέχόμενη υγρασία ήταν 18.94% , η τέφρα ήταν 21%, ο άνθρακας 35.5% και το οξυγόνο 38%.

Για τις πυρολύσεις φύλλων φοίνικα οι βιβλιογραφικές τιμές(Usman et al,2015) είναι παρόμοιες κάτι που οφείλεται στα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα δύο πειράματα όπου παρουσίαζαν ελάχιστες αποκλίσεις στην περιεκτικότητα σε υγρασία(7.6-8.85%), τέφρα(7.1-5.8%) και άνθρακα(43-49%).

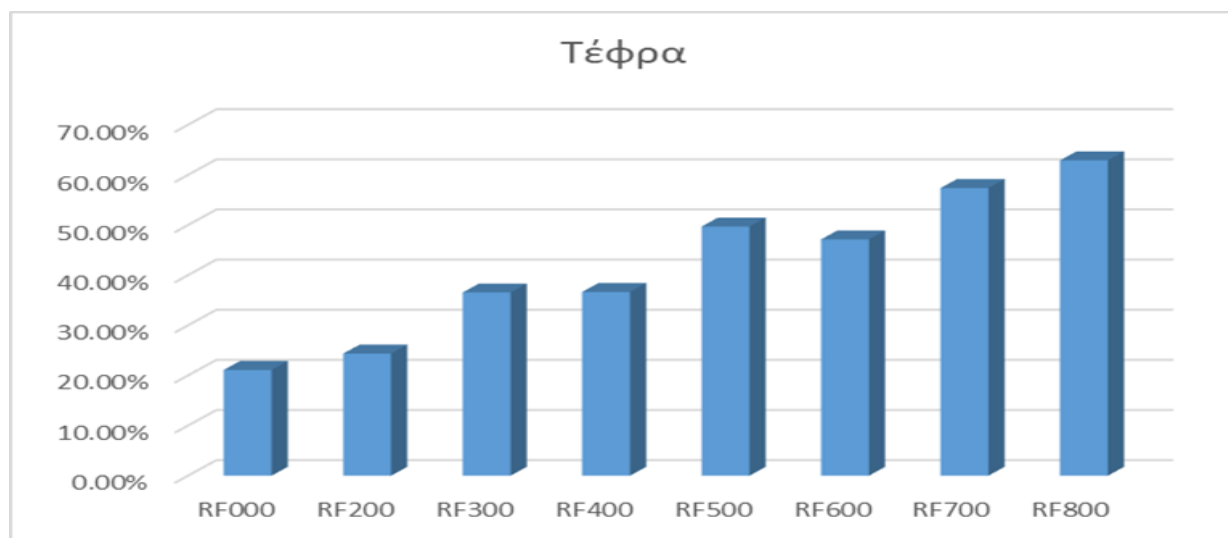
3.3 Αναλύσεις βιοεξανθράκματος

Ακολουθούν οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο βιοεξανθράκωμα που προέκυψε από υπόλειμμα ραφινάριας. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν μία φορά για κάθε ένα από τα τρία biochar της ίδιας θερμοκρασίας και στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται ο μέσος όρος των τριών αυτών μετρήσεων.

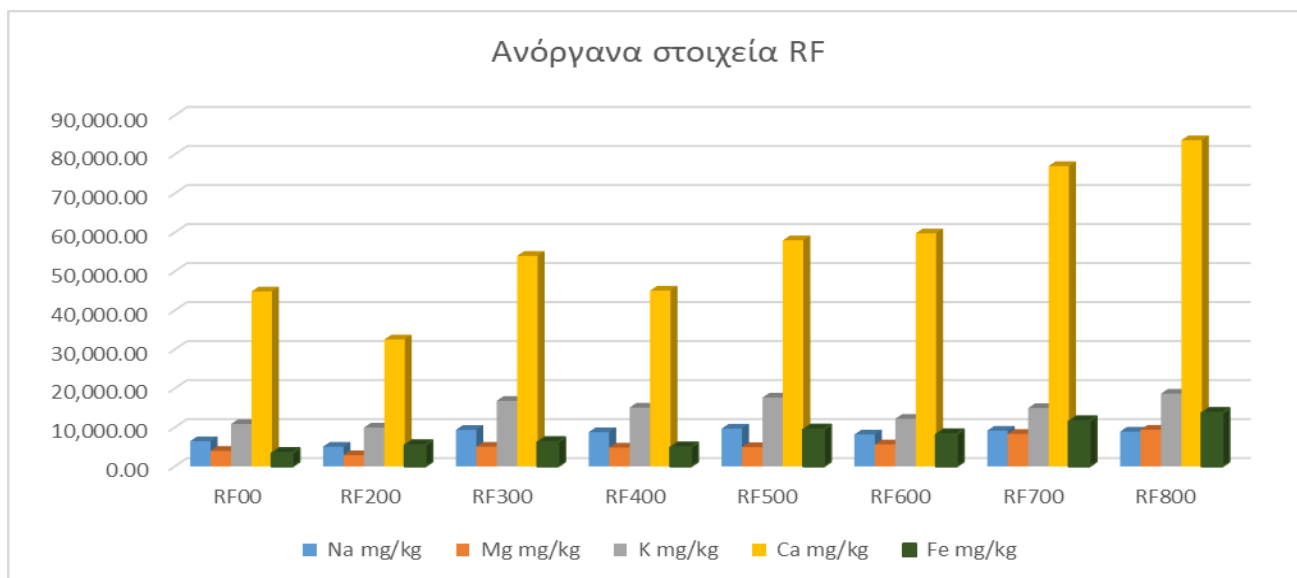
Θερμοκρασία (°C)	200	300	400	500	600	700	800
Τέφρα (%)	24,4±0,58	36,6±2,05	44,45±1,08	49,7±2,11	47,2±3,59	57,4±1,31	62,9±5,66
Βιβλιογραφία τέφρας(%)						64,2(Agar et al,2018)	
B mg/kg	28,50±1,31	33,35±1,19	25,66±0,18	38,29±1,76	20,00±0,17	40,56±0,41	63,83±0,40
Na mg/kg	5056,62±68,77	9361,16±54,43	8781,20±57,08	9673,12±13,155	8173,32±71,93	9148,61±61,3	8925,57±74,97
Mg mg/kg	2873,47±16,95	5042,22±42,86	4826,25±26,54	4942,99±52,85	5621,90±16,87	8315,54±4,99	9400,52±10,7,17
K mg/kg	9942,63±35,79	16806,44±6,3,86	15087,41±4,9,79	17644,39±6,3,52	12190,37±4,7,54	14949,28±5,2,32	18655,60±4,8,50
Ca mg/kg	32540,77±159,45	53972,27±275,26	45060,44±220,79	57957,45±283,99	59742,16±436,12	76991,30±361,86	83633,08±393,01
Cr mg/kg	21,69±0,18	24,76±1,54	20,65±1,80	30,63±0,21	21,73±0,15	35,25±0,38	35,12±0,23
Mn mg/kg	101,33±0,51	166,74±0,48	151,31±0,48	184,42±0,96	175,41±0,77	217,01±0,48	207,16±0,78
Fe mg/kg	5472,78±88,66	6255,50±34,41	4899,30±16,66	9460,55±15,3,26	8268,39±62,01	11597,32±6,9,58	13740,07±5,7,71
Ni mg/kg	21,39±0,10	34,52±0,16	26,13±1,12	74,78±0,36	38,82±0,23	87,60±1,01	112,59±0,60
Cu mg/kg	144,08±1,42	651,39±6,75	317,56±3,26	397,08±2,46	213,22±1,86	659,92±4,42	631,64±2,46
Zn mg/kg	1011,94±10,93	1328,46±6,23	932,41±1,96	1214,18±13,11	680,68±7,56	1075,64±8,07	178,81±0,77
Cd mg/kg	0,58±0,02	2,34±0,3	2,53±0,06	BDL	0,24±0,01	0,26±0,02	BDL
Hg mg/kg	0,86±0,02	2,09±0,02	3,00±0,05	0,29±0,00	4,47±0,03	3,04±0,10	1,80±0,03
Pb mg/kg	78,24±1,91	100,69±4,22	98,97±1,14	121,73±8,62	105,82±0,36	70,31±0,74	33,50±0,22
N%	1,70±0,33	1,56±0,12	1,57±0,11	1,51±0,27	1,48±0,48	1,56±0,58	1,36±0,33
C%	39,56±3,14	39,35±2,43	38,92±2,08	32,46±3,93	35,72±4,28	36,03±5,33	29,99±5,68

H%	5,65±1,16	3,77±0,33	2,10±0,77	1,71±0,60	0,93±0,78	1,19±0,73	0,82±0,63
O%	28,69±4,63	18,72±2,30	12,97±2,33	14,62±4,87	14,67±6,88	3,82±1,32	4,93±1,73
Βιβλιογραφία N%						1,1 (Agar et al,2018)	
Βιβλιογραφία C%						35 (Agar et al,2018)	
Βιβλιογραφία H%						0,4 (Agar et al,2018)	
Βιβλιογραφία O%						-3,14 (Agar et al,2018)	
pH _{ZPC}	7,25	8,18	9,75	10,05	11,45	11,8	11,84
pH	7,24±0,21	8,13±0,11	9,96±0,08	9,74±0,59	10,88±0,16	11,72±0,31	11,82±0,26

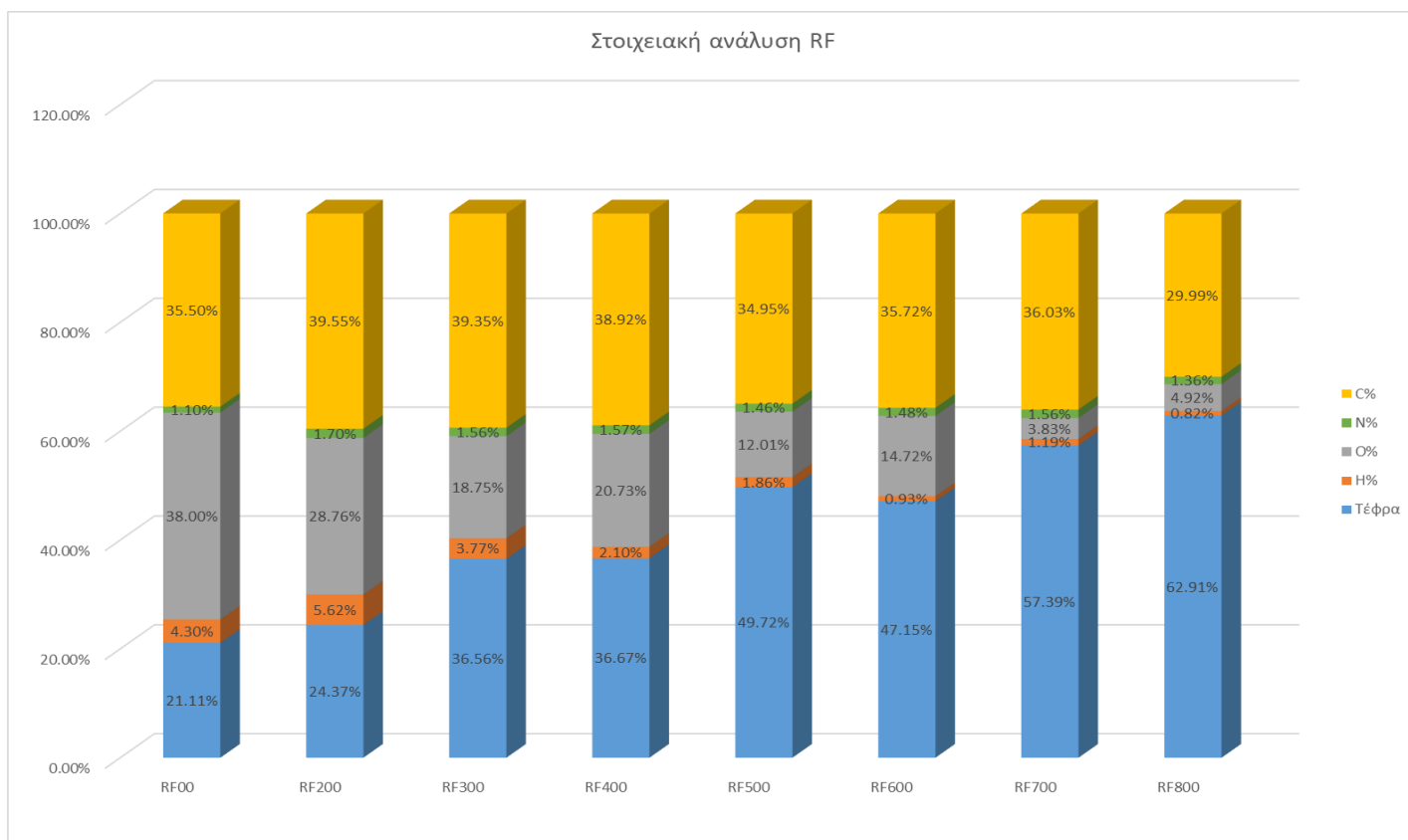
Πίνακας 9 : Αναλύσεις βιοεξανθρακώματος υπολείμματος ραφιναρίας



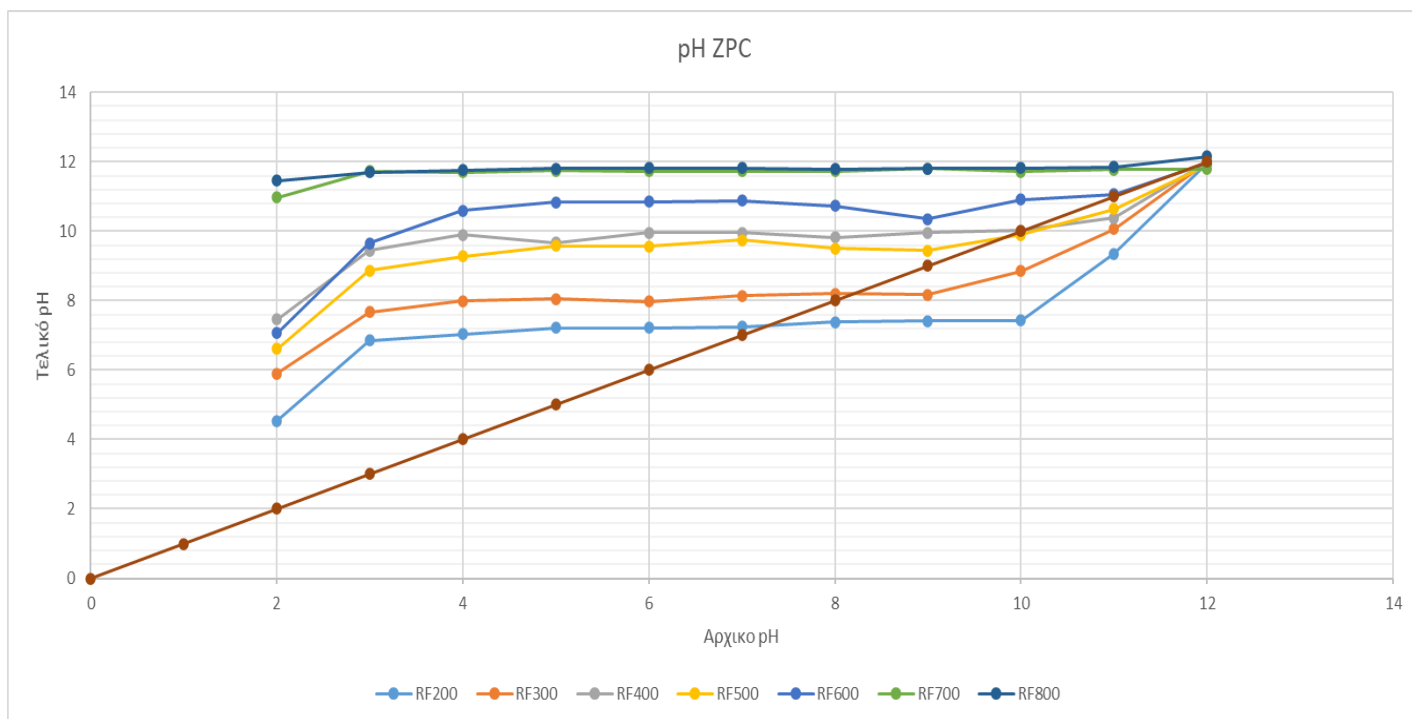
Διάγραμμα 3 : Τέφρα RF



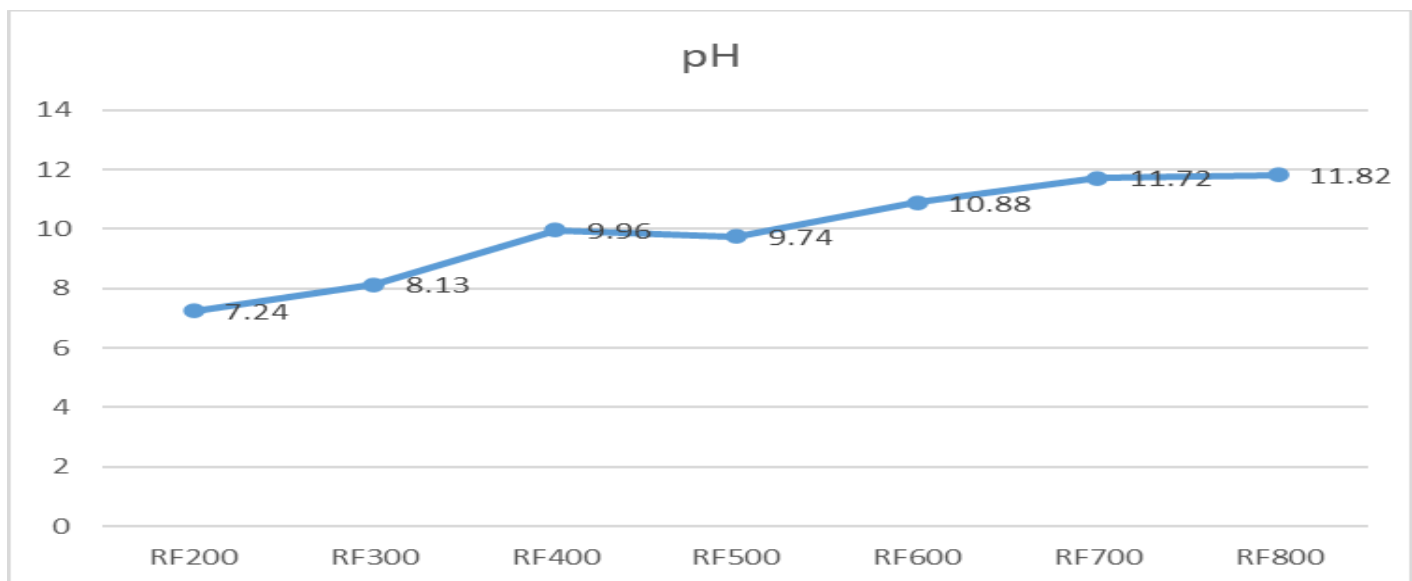
Διάγραμμα 4 : Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων RF



Διάγραμμα 5 : Στοιχειακή ανάλυση RF



Διάγραμμα 6 : pH Drift method RF



Διάγραμμα 7 : pH RF

Οι συγκεντρώσεις μετάλλων παρουσιάζουν, στις περισσότερες περιπτώσεις, αύξηση και σε κάποιες από αυτές είναι και σημαντική (έως και 400%). Επίσης, παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων, παρά την αύξηση που παρουσιάζουν, εξακολουθούν να παραμένουν χαμηλές και να κυμαίνονται εντός των ορίων που επιβάλλει η νομοθεσία σχετικά με τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε προϊόντα που θα χρησιμοποιηθούν στη γεωργία(Κ.Δ.Π. 517/2002).

Παράμετροι	Οριακές τιμές
Κάδμιο	20 έως 40
Χαλκός	1000 έως 1750
Νικέλιο	300 έως 400
Μόλυβδος	750 έως 1200
Ψευδάργυρος	2500 έως 4000
Υδράργυρος	16 έως 25
Χρώμιο	-

Εικόνα 7: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στην υλύ για γεωργική χρήση σε mg/kg(Κ.Δ.Π. 517/2002)

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση που εμφανίζεται είναι του ασβεστίου (έως και 8.3% κ.β.) το οποίο θεωρείται και ένα απαραίτητο στοιχείο για τα φυτά με πολλές ευεργετικές ιδιότητες.

Η αύξηση που παρατηρείται στις συγκεντρώσεις των μετάλλων σε συνδυασμό με την καταστροφή λιγνοκυτταρινικών κλασμάτων, που λαμβάνει χώρα κατά την πυρόλυση, είναι ο λόγος για την συνεχή αύξηση της περιέχουσας τέφρας ανάλογη με την θερμοκρασία πυρόλυσης που σημειώθηκε (Rafiq et al, 2016).

Από την στοιχειακή ανάλυση συμπεραίνουμε ότι το σημαντικότερο στοιχείο των βιοεξανθρακωμάτων είναι ο άνθρακας παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωσή του παρουσιάζει μικρή μείωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Η συγκέντρωση του άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από υπόλειμμα ραφιναρίας παρουσιάζει μία μικρή αύξηση σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης (έως 400°C) και για υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούμε σταθερότητα ή και μικρή μείωση σε σχέση με το αρχικό υλικό. Το άζωτο εμφανίζεται σε ελαφρώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το αρχικό υλικό αλλά μειώνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης με εξαίρεση το RF700 που παρουσιάζει μία μικρή αύξηση. Το υδρογόνο αυξήθηκε σε θερμοκρασία πυρόλυσης 200°C (από 4.3% στο RF00 σε 5.65% στο RF200) αλλά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρουσίασε σημαντική μείωση (RF600 με 0.93% και RF800 με 0.82%). Σημαντική είναι και η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου ανάλογη της θερμοκρασίας παρά τις μικρές αυξήσεις που σημειώθηκαν στο RF500 και RF600. Η συγκέντρωση οξυγόνου στη βιομάζα ήταν 38% ενώ στο RF700 μειώθηκε σε 3.82%. Η μείωση των συγκεντρώσεων Η και Ο οφείλονται κατά κύριο λόγο στην απώλεια ομάδων υδροξυλίου λόγω της αφαίρεσης της περιεχόμενης υγρασίας μέσω της πυρόλυσης. (Novak et al, 2009)

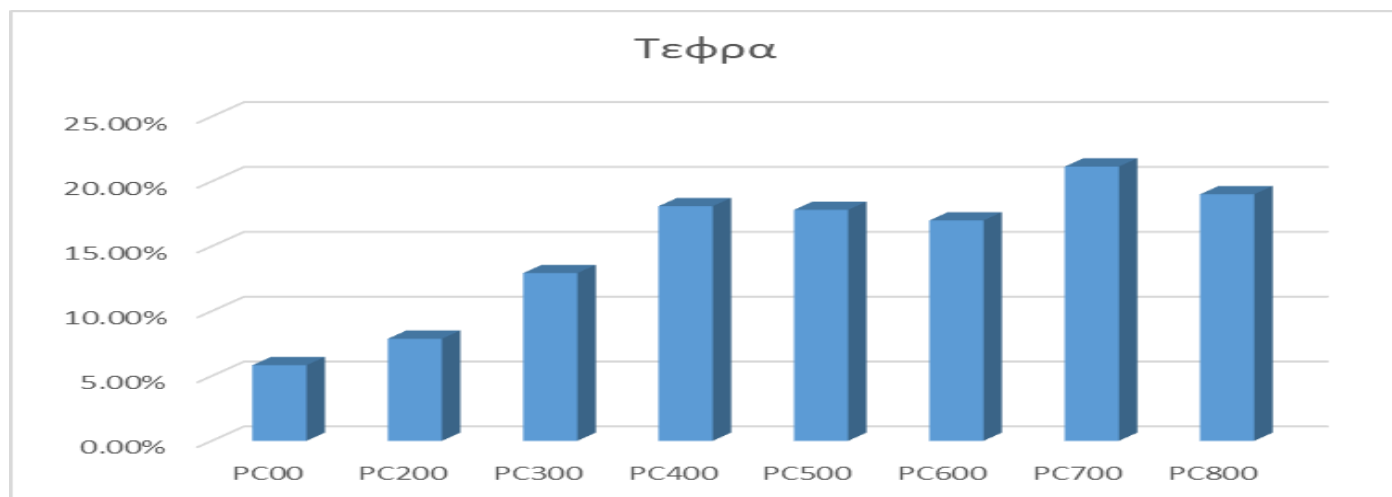
Τέλος, σχετικά με τις τιμές του pH παρατηρείται αύξηση ανάλογη της θερμοκρασίας πυρόλυσης όπως αναμενόταν η οποία οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης ανόργανων στοιχείων (Ca, Mg) που κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης διαχωρίζονται από το οργανικό υλικό αλλά και στην αυξημένη περιεκτικότητα του biochar σε τέφρα. (Rehrah et al, 2014; Novak et al, 2009; Tomczyk et al, 2020)

Τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος που προήλθε από πυρόλυση σε φύλλα φοίνικα είναι τα εξής:

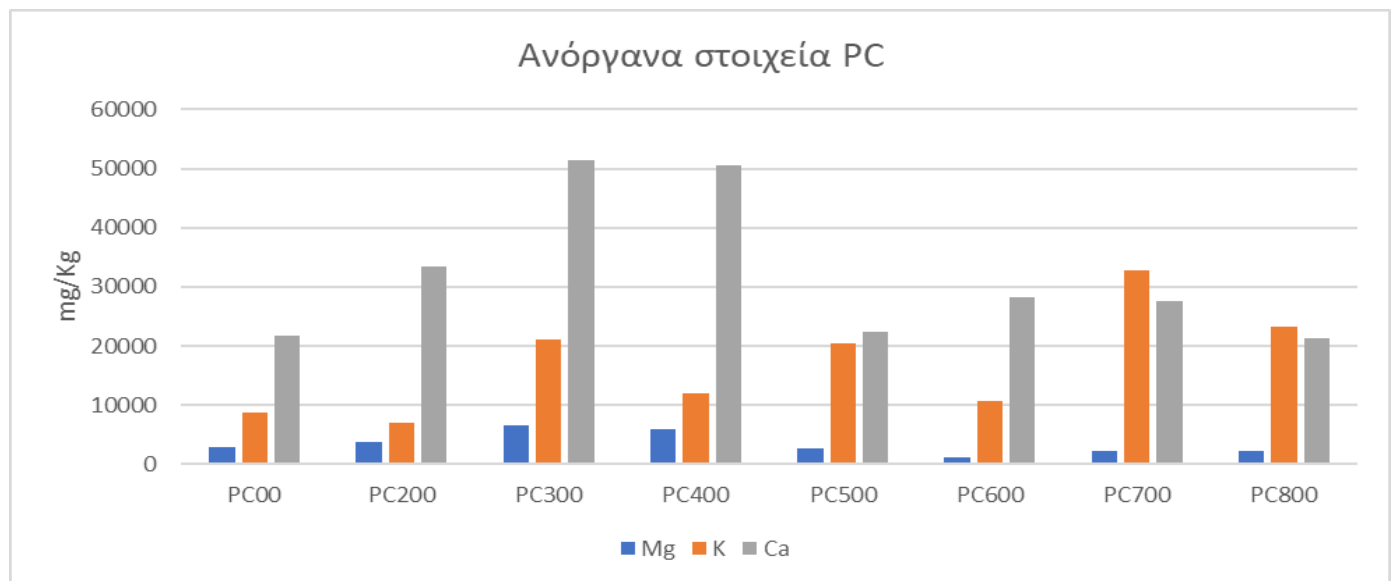
Θερμοκρασία(°C)	200	300	400	500	600	700	800
Τέφρα % ^{ξβ}	7,87±0,27	12,93±0,13	18,09±0,75	17,81±0,57	16,99±0,81	21,14±0,56	19,01±1,63
Βιβλιογραφία τέφρας(Usman et al,2018)		14,4	16,3	19,7	20,7	21,1	21,4
B(mg/kg)	35,62±1,09	40,20±1,39	43,05±0,82	22,44±0,23	15,24±0,13	19,56±0,24	12,03±0,37
Na(mg/kg)	2295,77±73,24	3648,95±18,96	3253,61±103,79	1893,13±18,93	2210,86±22,99	1747,86±24,47	1802,92±47,42
Mg(mg/kg)	3681,32±115,23	6630,04±214,81	5680,81±175,82	2545,79±35,90	1043,96±10,34	2289,38±41,21	2307,69±61,85
Si(mg/kg)	996,43±24,81	642,86±20,31	546,43±14,64	53,57±1,46	385,71±5,21	675±10,13	1050±30,77
K(mg/kg)	6923,38±141,24	21166,77±698,50	12077,85±307,99	20507,09±127,14	10742,20±90,23	32837,41±164,19	23292,41±388,98
Ca(mg/kg)	33460,71±970,36	51375,00±1659,41	50667,86±1094,43	22328,57±169,70	28275±412,82	27578,57±421,95	21257,14±614,33
Cr(mg/kg)	4,48±0,12	5,81±0,13	4,20±0,11	4,06±0,04	3,61±0,3	3,63±1,48	4,08±0,9
Mn(mg/kg)	54,20±1,37	91,75±2,56	85,75±1,68	37,54±0,36	25,61±0,43	36,50±1,57	23,63±1,19
Fe(mg/kg)	309,82±46,84	327,03±14,39	421,69±9,02	206,54±2,04	301,21±3,13	189,33±10,22	550,78±11,62
Ni(mg/kg)	3,11±0,23	6,33±0,26	5,24±0,25	3,43±0,04	8,27±0,39	10,59±1,49	60,73±1,93
Cu(mg/kg)	8,41±0,83	14,14±0,35	11,21±0,32	6,88±0,04	7,27±0,37	13,13±1,79	15,18±1,34
Zn(mg/kg)	55,20±1,74	97,15±2,03	75,76±1,57	62,54±0,36	39,33±0,96	29,66±4,40	79,26±3,73
Hg(mg/kg)	4,59±0,06	0,71±0,07	0,54±0,01	2,54±0,06	12,04±0,09	0,43±0,01	0,39±0,04
Pb(mg/kg)	0,25±0,20	1,14±0,11	1,00±0,08	0,21±0,01	0,32±0,19	2,69±1,42	3,59±0,88
N%	0,90±0,14	0,71±0,17	0,68±0,09	BDL	0,21	BDL	BDL
C%	52,89±1,31	57,01±1,77	64,54±3,02	70,65±3,21	66,83±2,98	65,20±1,89	70,93±5,74
H%	6,07±0,84	5,41±0,51	4,13±0,47	1,65±0,34	1,45±0,22	1,31±0,17	BDL
O%	32,27±1,56	23,94±2,01	12,56±3,62	9,89±2,47	14,52±1,98	12,35±0,94	10,06±1,06
Βιβλιογραφία N% (Usman et al,2018)		0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3
Βιβλιογραφία C% (Usman et al,2018)		58	66,9	72,3	72,9	73,4	74,6
Βιβλιογραφία H% (Usman et al,2018)		4,1	3,5	2,1	1,7	1,1	0,9
Βιβλιογραφία O% (Usman et al,2018)		20,8	11,4	4,5	3,3	3,2	2,3
pH	5,84	8,13	8,61	8,59	10,26	10,53	10,55

Βιβλιογραφία pH(Usman et al,2018)		8,32	9,25	9,59	9,57	11,5	11,49
pH _{ZPC}	5,79	8,28	9,4	9,75	11,15	11,25	11,75
Βιβλιογραφία pH _{ZPC} (Usman et al,2018)		7,4	9,2	9,9	10,2	11,3	11,3

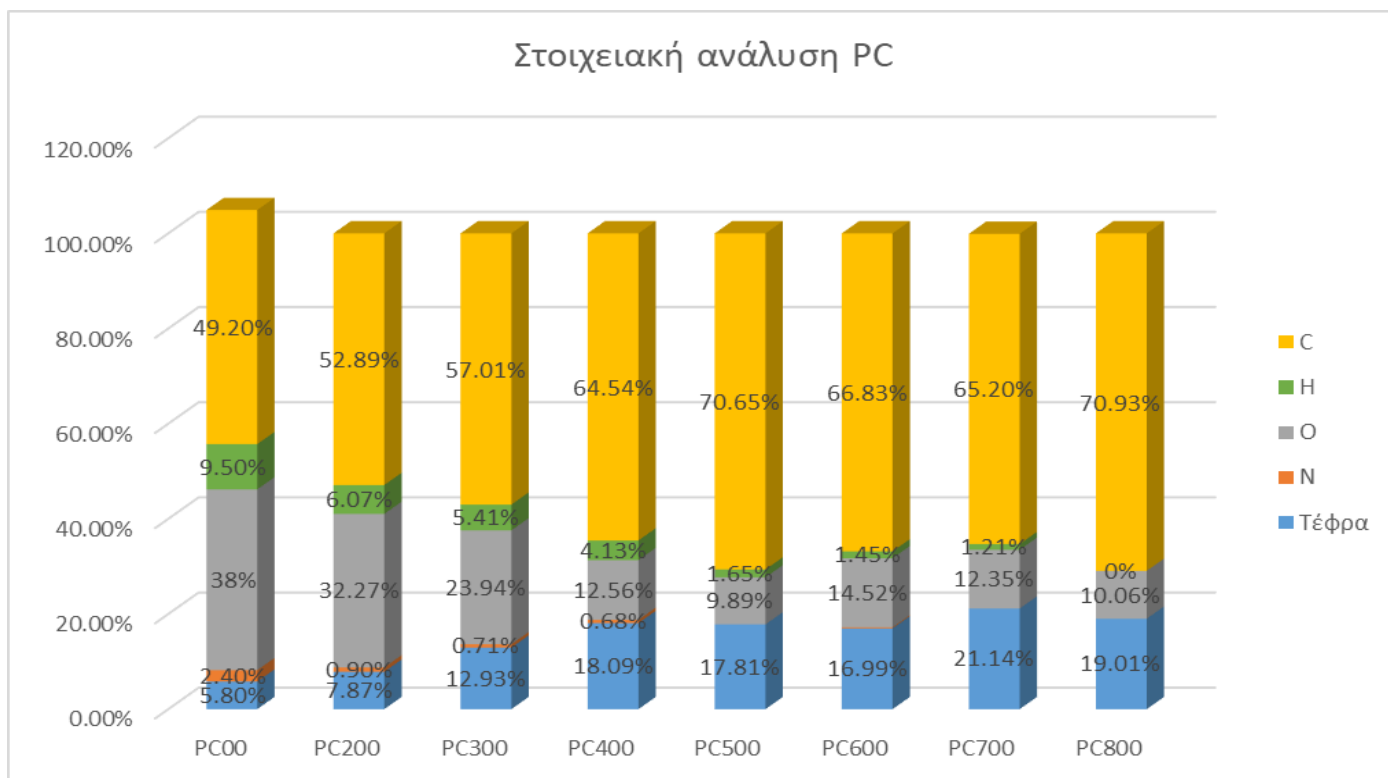
Πίνακας 10 : Αναλύσεις PC



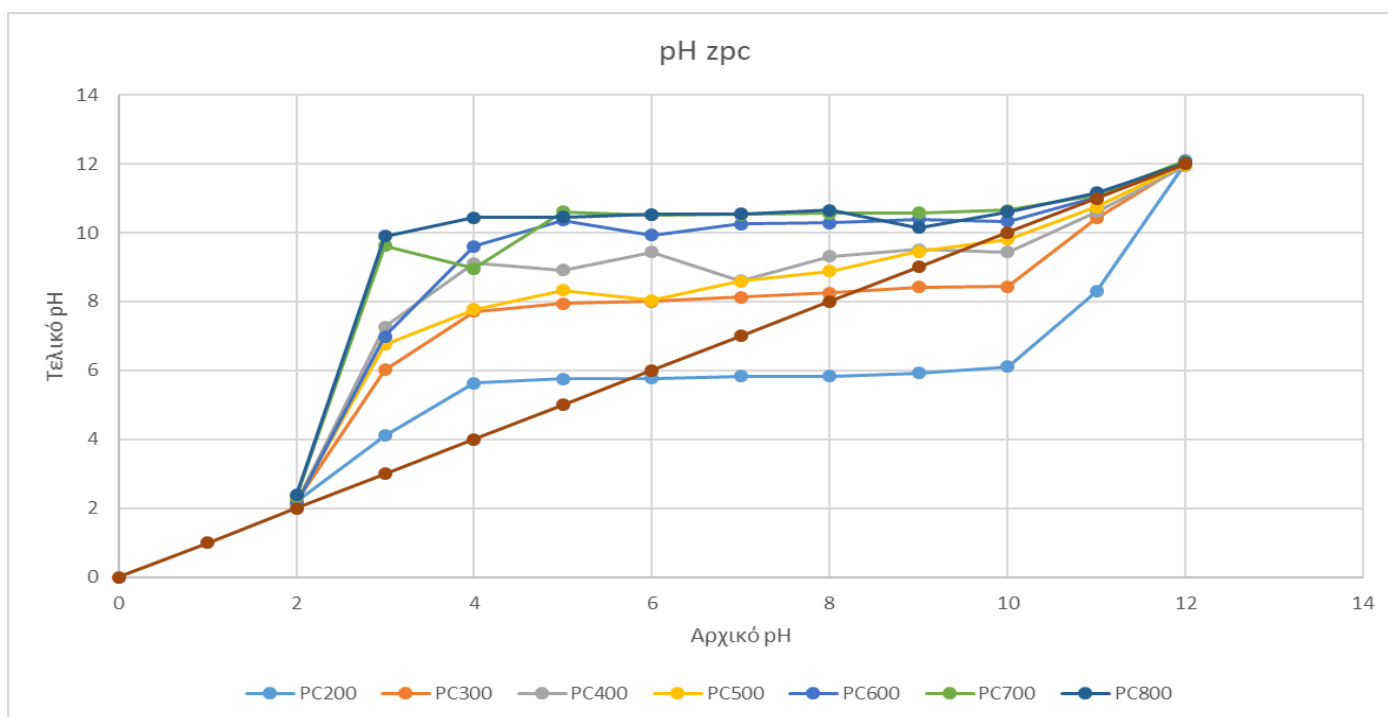
Διάγραμμα 8 : Ποσοστό τέφρας PC



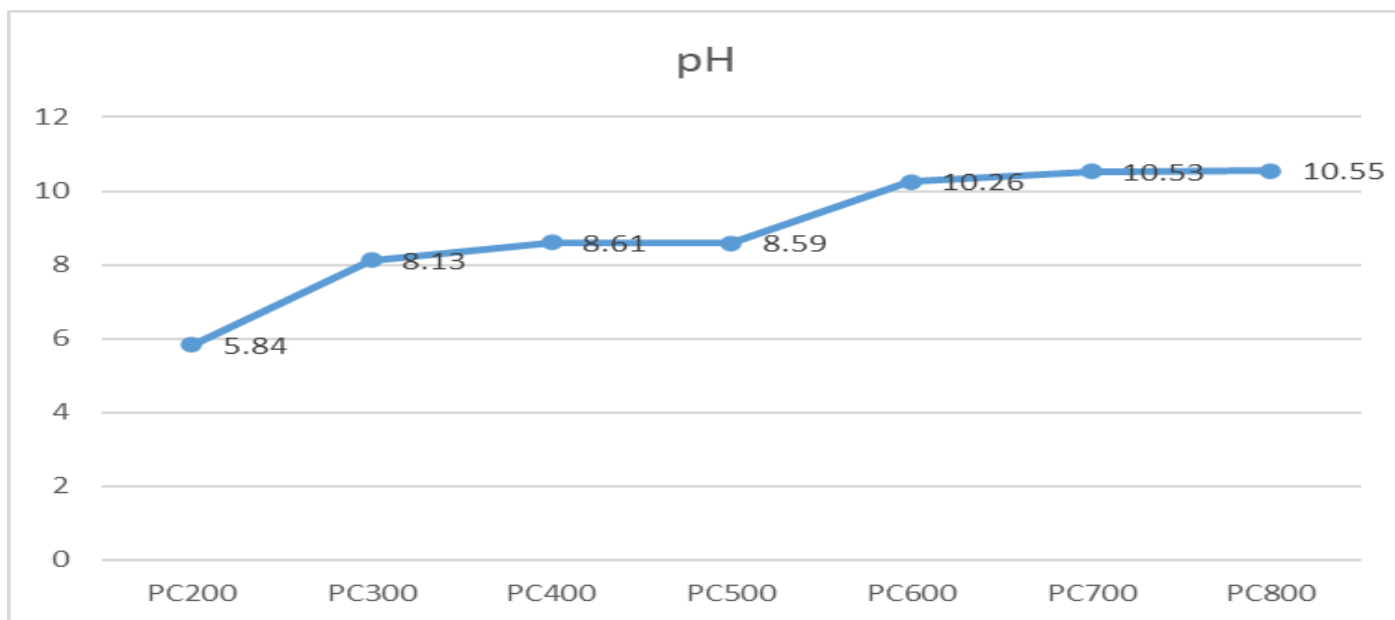
Διάγραμμα 9 : Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων PC



Διάγραμμα 10 : Στοιχειακή ανάλυση PC



Διάγραμμα 11 : pH Drift Method PC



Διάγραμμα 12 : pH PC

Παρατηρούμε ότι το ποσοστό τέφρας στο βιοεξανθράκωμα, αρχικά αυξάνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης αλλά από θερμοκρασία πυρόλυσης 400°C και πάνω παρουσιάζει μία σταθεροποίηση και για θερμοκρασία πυρόλυσης 800°C εμφανίζεται μία μικρή μείωση σε σχέση με το PC700. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, μικρότερες από τις αντίστοιχες του RF με το Ca και το K να είναι, και πάλι, τα στοιχεία που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αξίζει να σημειωθεί, πάντως, η σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του Ca στα biochar που παρήχθησαν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C.

Σχετικά με τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, παρατηρείται σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης άνθρακα λόγω της ανθρακοποίησης που συμβαίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το άζωτο εμφανίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και παρουσιάζει περαιτέρω μείωση ανάλογη της θερμοκρασίας. Το υδρογόνο ενώ στο αρχικό υλικό είχε μια σημαντική συγκέντρωση μειώνεται ανάλογα της θερμοκρασίας πυρόλυσης και στο PC800 έχει σχεδόν μηδενική συγκέντρωση. Πολύ μεγάλη μείωση παρουσιάζεται, επίσης, στη συγκέντρωση του οξυγόνου το οποίο από 32.3% στο PC200 μειώθηκε σε 10.1% στο PC800 κάτι που οφείλεται στους ίδιους λόγους με τις αντίστοιχες μειώσεις που σημειώθηκαν στο RF.

Τέλος, παρατηρούμε μία ικανοποιητική σύγκλιση στις τιμές που προέκυψαν από τα πειράματα και στις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Usman et al, 2018) για το ποσοστό τέφρας, το pH, το pH_{ZPC} και τις συγκεντρώσεις αζώτου, άνθρακα και υδρογόνου. Οι τιμές της βιβλιογραφίας και των πειραμάτων που διενεργήθηκαν σχετικά με τη συγκέντρωση του οξυγόνου παρουσιάζουν μια μικρή απόκλιση παρ' ότι οι συγκεντρώσεις οξυγόνου στα δύο αρχικά υλικά αλλά και στις αντίστοιχες χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης ήταν παρόμοιες.

3.4 Τεστ φυτοτοξικότητας

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα τεστ φυτοτοξικότητας που εκτελέστηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η βλάστηση σπόρων αφορά τον αριθμό σπόρων που βλάστησαν από το σύνολο των 10 σπόρων που τοποθετήθηκαν σε κάθε τεστ. Το μήκος ριζών υπολογίζεται από το μέσο όρο των 10 σπόρων του κάθε τεστ. Ο συντελεστής αναστολής βλάστησης υπολογίστηκε από τον τύπο

$$\Sigma. A. B. \% = \frac{\text{Μήκος ριζών SOIL} - \text{Μήκος ριζών SOS}}{\text{Μήκος ριζών SOIL}}.$$

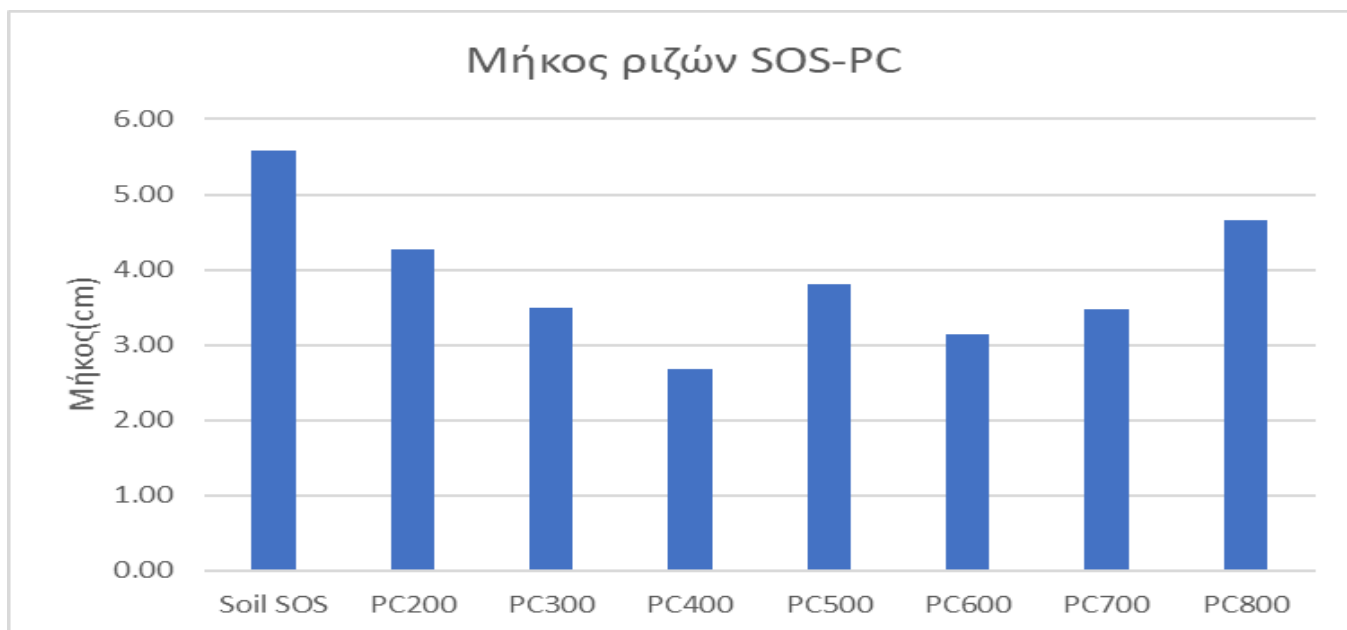
Για τον χαρακτηρισμό της φυτοτοξικής δράσης της προσθήκης βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω κλίμακα (Nalimi and Parthasarathi, 2017):

Συντελεστής αναστολής βλάστησης %	Επίδραση
1-30	Μη φυτοτοξική
31-50	Φυτοτοξική
>50	Ισχυρά φυτοτοξική

Τα βιοεξανθρακώματα που μετά την προσθήκη τους στο χώμα εμφάνισαν αρνητικό συντελεστή αναστολής βλάστησης χαρακτηρίζονται ως φυτοδιεγερτικά.

Υλικό	Soil SOS	PC200	PC300	PC400	PC500	PC600	PC700	PC800
Βλάστηση σπόρων(n=10)	9	10	8	10	8	8	9	6
Μήκος ριζών(cm)	5,57±1,65	4,26±1,57	3,49±1,05	2,68±1,02	3,8±2,2	3,14±2,07	3,47±1,48	4,66±0,68
Συντελεστής αναστολής βλάστησης		23.52%	37.34%	51.89%	31.78%	43.63%	37.70%	16.34%

Πίνακας 11: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας PC για σπόρο SOS



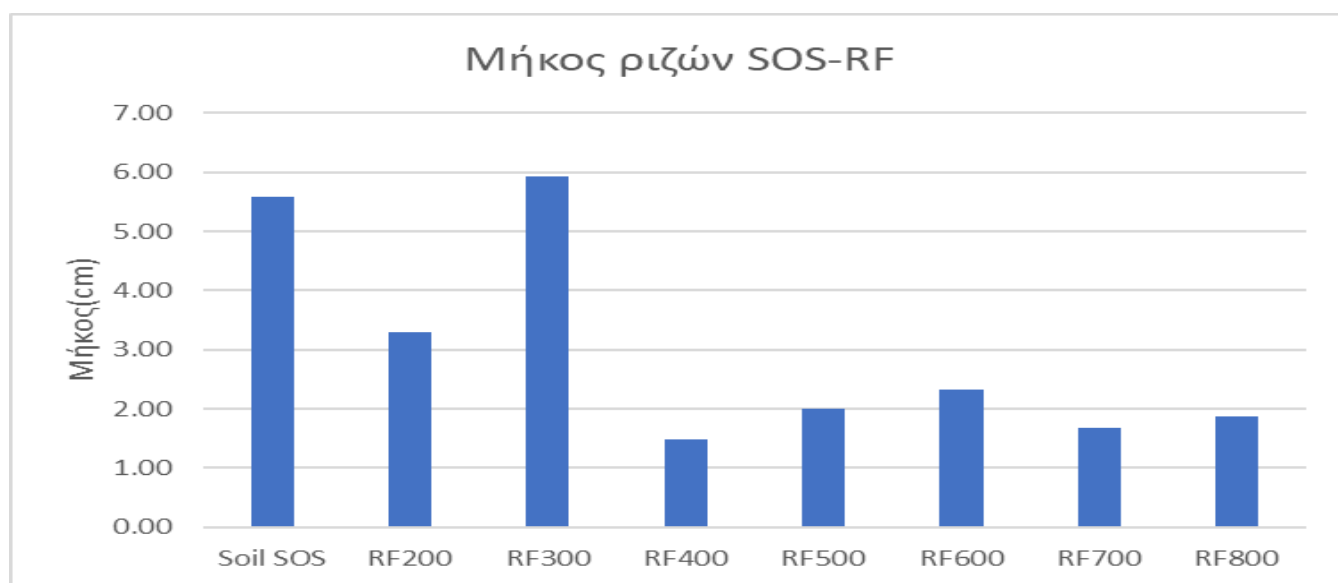
Διάγραμμα 13 : Μήκος ριζών για τον σπόρο SOS και προσθήκη PC



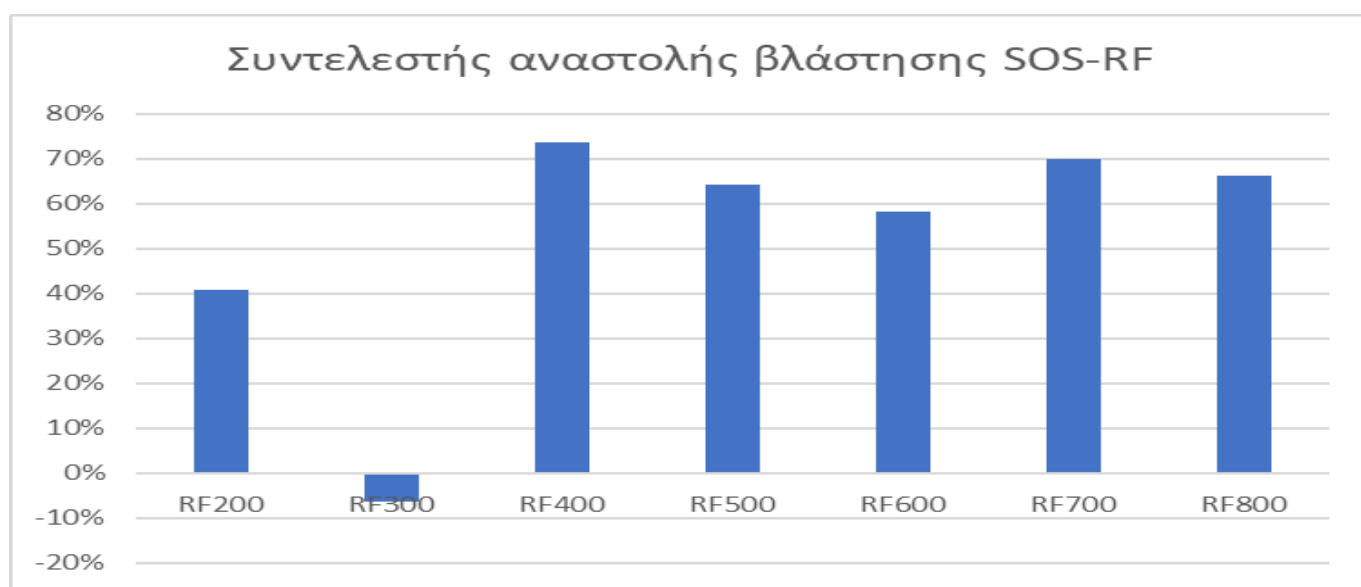
Διάγραμμα 14: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο SOS και προσθήκη PC

Υλικό	Soil SOS	RF200	RF300	RF400	RF500	RF600	RF700	RF800
Βλάστηση σπόρων(n=10)	9	8	10	5	8	8	7	7
Μήκος ριζών	5,57±2,43	3,3±1,42	5,93±1,27	1,47±1,21	2±1,12	2,33±1,75	1,67±0,92	1,88±1,12
Συντελεστής αναστολής βλάστησης		40.75%	-6.46%	73.61%	64.09%	58.17%	70.02%	66.25%

Πίνακας 12: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας RF για σπόρο SOS



Διάγραμμα 15 : Μήκος ριζών για τον σπόρο SOS και προσθήκη RF

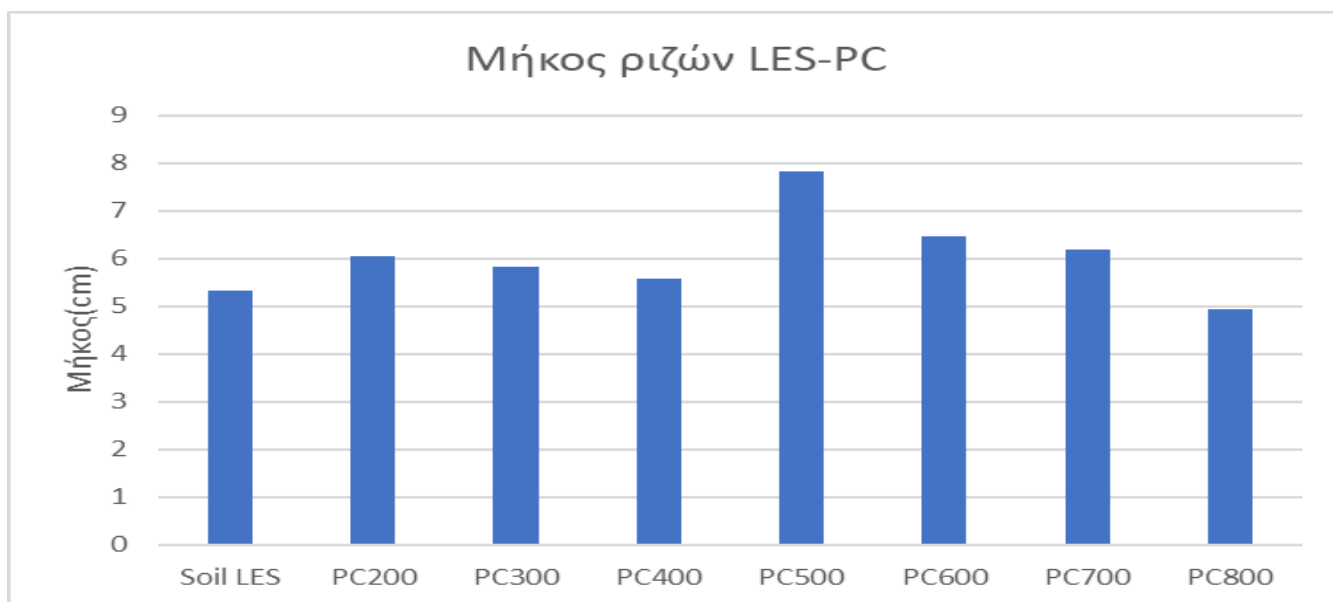


Διάγραμμα 16: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο SOS και προσθήκη RF

Για το σπόρο SOS η προσθήκη και των δυο βιοεξανθρακωμάτων κρίνεται ως φυτοτοξική καθώς ο συντελεστής αναστολής βλάστησης ξεπέρασε το 30% στις περισσότερες περιπτώσεις . Η προσθήκη PC προκάλεσε σημαντική αναστολή στην ανάπτυξη των ριζών έως και 51.9% με προσθήκη PC400 σε σχέση με την ανάπτυξη που παρατηρήθηκε από το αντίστοιχο τεστ που διενεργήθηκε χωρίς την προσθήκη biochar. Σχετικά με την προσθήκη RF, τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι ακόμα πιο αποθαρρυντικά καθώς εκτός του συντελεστή αναστολής βλάστησης που ξεπέρασε το 60% για RF400, RF500 και RF700 παρατηρήθηκε και σημαντική μείωση του αριθμού σπόρων που βλάστησαν καθώς με προσθήκη RF400 υπήρξε βλάστηση μόνο των 5 σπόρων από τους 10 που τοποθετήθηκαν στο τεστ φυτοτοξικότητας.

Υλικό	Soil LES	PC200	PC300	PC400	PC500	PC600	PC700	PC800
Βλάστηση σπόρων(n=10)	9	10	10	10	10	10	10	10
Μήκος ριζών(cm)	5,32±1,46	6,03±2,28	5,83±2,04	5,56±2,04	7,83±1,76	6,45±1,95	6,19±1,21	4,94±2,32
Συντελεστής αναστολής βλάστησης		-13.35%	-9.59%	-4.51%	-47.18%	-21.24%	-16.35%	7.14%

Πίνακας 13: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας PC για σπόρο LES



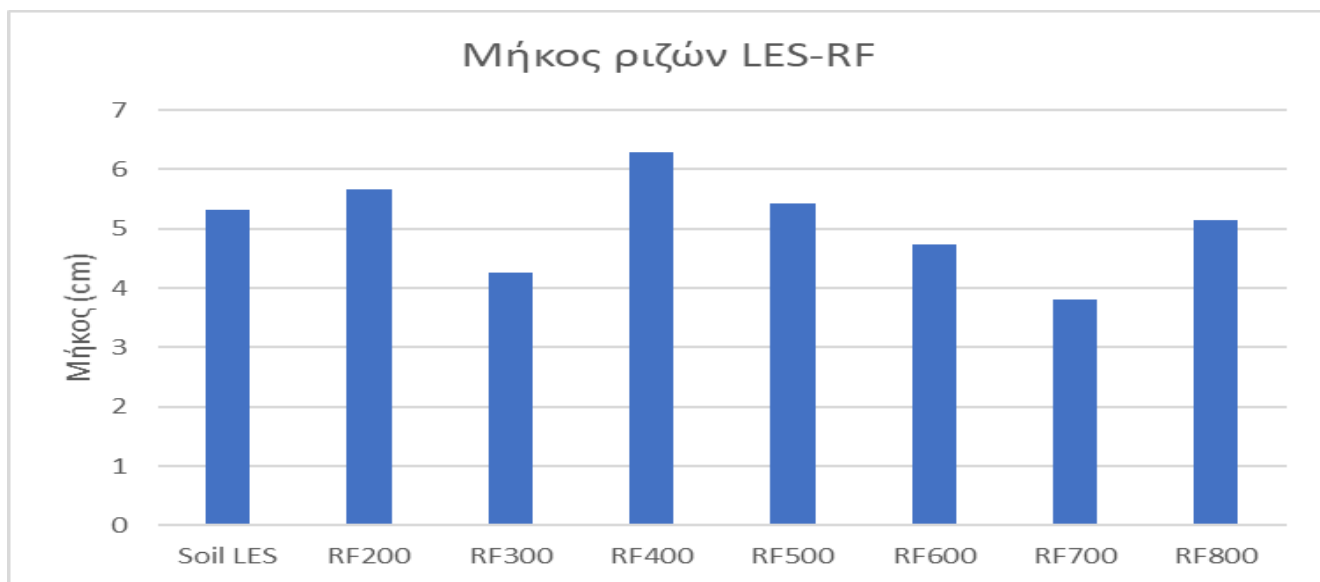
Διάγραμμα 17: Μήκος ριζών για το σπόρο LES και προσθήκη PC



Διάγραμμα 18: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο LES και προσθήκη PC

Υλικό	Soil LES	RF200	RF300	RF400	RF500	RF600	RF700	RF800
Βλάστηση σπόρων(n=10)	9	10	10	10	9	9	9	10
Μήκος ριζών(cm)	5,32±1,46	5,66±1,89	4,25±1,20	6,29±0,70	5,42±1,96	4,73±0,70	3,80±1,31	5,14±1,76
Συντελεστής αναστολής βλάστησης		-6.39%	20.11%	-18.23%	-1.88%	11.09%	28.57%	3.38%

Πίνακας 14: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας RF για σπόρο LES



Διάγραμμα 19 : Μήκος ριζών για το σπόρο LES και προσθήκη RF



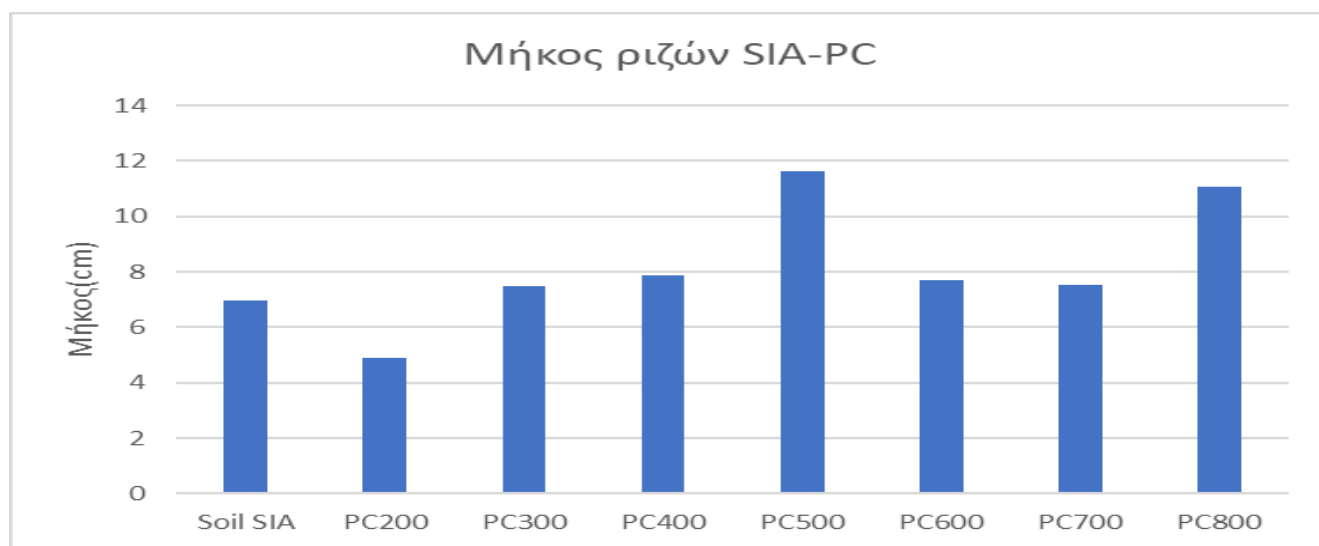
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο LES και προσθήκη RF

Τα αποτελέσματα των τεστ φυτοτοξικότητας για το σπόρο LES έδειξαν ότι η προσθήκη biochar στη συγκεκριμένη καλλιέργεια μπορούν να έχουν φυτοδιεγερτική δράση και ειδικότερα η προσθήκη PC. Παρατηρείται ότι μετά από προσθήκη PC οποιασδήποτε θερμοκρασίας πυρόλυσης είχαμε βλάστηση και των 10 σπόρων ενώ χωρίς την προσθήκη biochar υπήρξε βλάστηση των 9 από τους 10 σπόρους. Επίσης, σημειώθηκε σημαντική αύξηση του μήκους ριζών από την προσθήκη όλων των biochar εκτός του PC800. Μετά την προσθήκη PC500 η αύξηση της βλάστησης ήταν πολύ υψηλή με τον συντελεστή αναστολής βλάστησης να είναι -47.2% ενώ και η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων που παράχθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης είχαν φυτοδιεγερτική δράση(PC600 και PC700 με -21.2% και -16.4% αντίστοιχα).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την προσθήκη RF δεν είναι τόσο ξεκάθαρα όσο των PC. Ένα θετικό στοιχείο που εξάγεται είναι ότι η βλάστηση σπόρων παρέμεινε υψηλή κι ότι παρατηρήθηκε φυτοδιεγερτική δράση από την προσθήκη RF400(-18.2%). Τα biochar υψηλότερων θερμοκρασιών, όμως, οδήγησαν σε μείωση του μήκους ριζών ενώ το ίδιο συνέβη και μετά την προσθήκη RF300(20.1%). Παρ' όλα αυτά, όμως, η δράση του biochar από υπόλειμμα ραφιναρίας στην καλλιέργεια καρδάμου δεν μπορεί να θεωρηθεί φυτοτοξική καθώς ο αριθμός σπόρων που βλάστησαν παρέμεινε ίδιος ή αυξήθηκε σε σχέση με τον αντίστοιχο που παρατηρήθηκε χωρίς την προσθήκη biochar και η μέγιστη αναστολή βλάστησης που σημειώθηκε ήταν 28.6% για το RF700 που θεωρείται στο όριο της μη φυτοτοξικής δράσης.

Υλικό	Soil SIA	PC200	PC300	PC400	PC500	PC600	PC700	PC800
Βλάστηση σπόρων(n=10)	10	10	10	10	10	7	8	10
Μήκος ριζών(cm)	6,97±2,78	4,89±1,29	7,47±1,73	7,89±1,63	11,63±2,82	7,71±2,83	7,54±1,62	11,07±2,94
Συντελεστής αναστολής βλάστησης		29.84%	-7.17%	-13.20%	-66.86%	-10.62%	-8.18%	-58.82%

Πίνακας 15: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας PC για σπόρο SIA



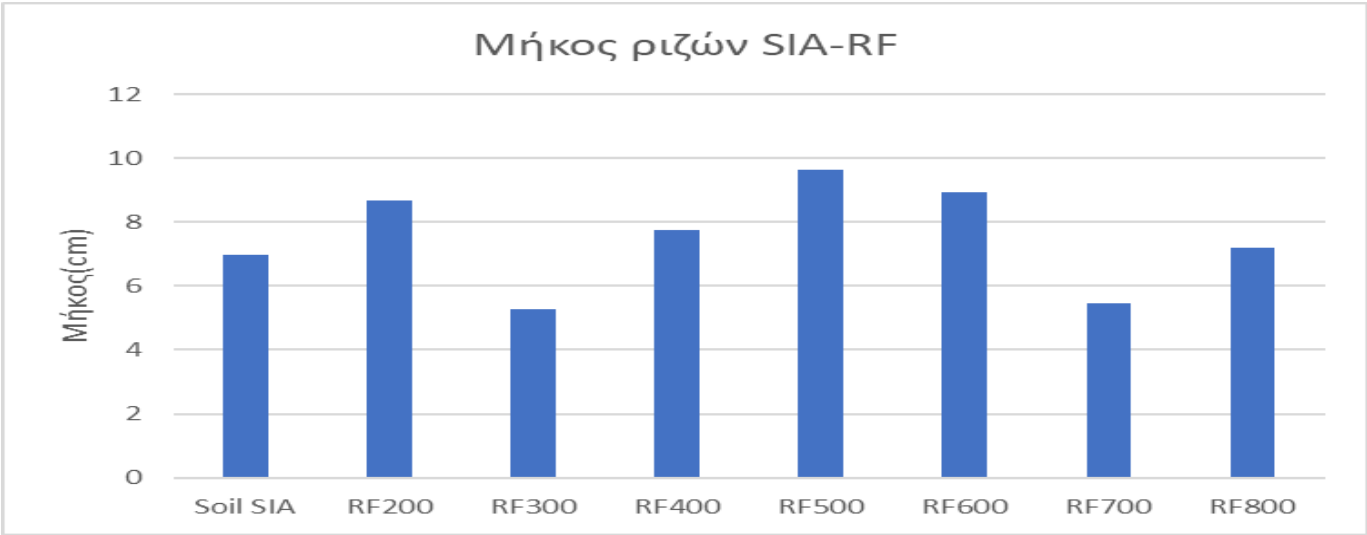
Διάγραμμα 21: Μήκος ριζών για το σπόρο SIA και προσθήκη PC



Διάγραμμα 22: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο SIA και προσθήκη PC

Υλικό	Soil SIA	RF200	RF3000	RF400	RF500	RF600	RF700	RF800
Βλάστηση σπόρων(n=10)	10	10	9	10	10	10	9	10
Μήκος ριζών(cm)	6,97±2,78	8,68±0,79	5,27±1,98	7,77±2,50	9,62±2,57	8,92±1,41	5,47±2,18	7,21±2,19
Συντελεστής αναστολής βλάστησης		-24.53%	24.39%	-11.48%	-38.02%	-27.98%	21.52%	-3.44%

Πίνακας 16: Αποτελέσματα τεστ φυτοτοξικότητας RF για σπόρο SIA



Διάγραμμα 23: Μήκος ριζών για το σπόρο SIA και προσθήκη RF



Διάγραμμα 24: Διάγραμμα συντελεστή αναστολής βλάστησης για τον σπόρο SIA και προσθήκη RF

Άκρως ενθαρρυντικά για τη χρήση βιοεξανθρακώματος από φύλλα φοίνικα με στόχο την βελτίωση των συνθηκών καλλιέργειας SIA είναι τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Η

προσθήκη PC500 οδήγησε στον χαμηλότερο συντελεστή αναστολής βλάστησης που παρατηρήθηκε σε σχέση με όλα τα τεστ φυτοτοξικότητας ο οποίος έφτασε στο -66.9% με βλάστηση όλων των σπόρων που τοποθετήθηκαν. Παράλληλα, άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν θετικότερη επίδραση από τα αντίστοιχα χαμηλών θερμοκρασιών πυρόλυσης κάτι που δεν είχε συμβεί στα υπόλοιπα τεστ φυτοτοξικότητας που εκτελέστηκαν(PC200 και PC800 με 29.8% και -58.9% αντίστοιχα).

Εξίσου ενθαρρυντικά είναι και τα αποτελέσματα των τεστ φυτοτοξικότητας που διενεργήθηκαν με προσθήκη RF και ειδικότερα τα biochar μέσω των θερμοκρασιών πυρόλυσης(400-600 °C) στα οποία παρατηρείται βλάστηση όλων των σπόρων και συντελεστές αναστολής βλάστησης έως και -38% μετά από προσθήκη RF500. Η βλάστηση σπόρων που σημειώθηκε μετά από προσθήκη και των 7 βιοεξανθρακωμάτων είναι ,επίσης , πολύ θετική.

4. Συμπεράσματα και προτάσεις

4.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με τη διαδικασία της πυρόλυσης και ως βιομάζα επιλέχθηκε υπόλειμμα ραφιναρίας από τη μονάδα κομποστοποίησης της Ε.Μ.Α.Κ Χανίων και φύλλα φοίνικα. Το υπόλειμμα ραφιναρίας επιλέχθηκε ως ένα υλικό το οποίο προοριζόταν ως εδαφοβελτιωτικό και εξετάστηκε αν η πυρόλυση μπορεί να του προσδώσει περισσότερα ευεργετικά για τα εδάφη χαρακτηριστικά και τα φύλλα φοίνικα ως ένα υλικό με μεγάλη κι αξιοποιητήτα μάζα αποβλήτων.

Στην αρχική φάση των πειραμάτων εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά των δύο υλικών και η επίδραση που μπορεί να έχουν οι διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης σε αυτά τα χαρακτηριστικά και την απόδοση βιοεξανθρακώματος. Το υπόλειμμα ραφιναρίας χαρακτηρίστηκε από υψηλή συγκέντρωση C(35.5%), O(38%) και ουδέτερο pH(7.04). Τα φύλλα φοίνικα παρουσίασαν χαμηλή υγρασία(8.85%) και τέφρα(5.8%) ενώ εξίσου υψηλές ήταν οι συγκεντρώσεις C(49.2%) και O(33.1%).

Σχετικά με τη διαδικασία της πυρόλυσης, όπως αναμενόταν η θερμοκρασία ήταν ο βασικός παράγοντας για την απόδοση της πυρόλυσης σε biochar καθώς αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούσε σε μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα λόγω της αύξησης της παραγόμενης ποσότητας αέριων προϊόντων. Η υψηλότερη παραγωγή στερεών προϊόντων που εμφανίστηκε στο RF σε σχέση με το PC, πιθανότατα, οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των δύο αρχικών υλικών και την υψηλότερη παρουσία υγρασίας και τέφρας στο υπόλειμμα ραφιναρίας σε σχέση με τα φύλλα φοίνικα.

Παρόμοια επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και στους δύο τύπους βιομάζας παρατηρείται στην περιέχομενη τέφρα, στο pH και την συγκέντρωση άνθρακα τα οποία αυξάνονταν ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης ενώ οι συγκεντρώσεις O και H παρουσίασαν μείωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες

πυρόλυσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα θεωρούνται αλληλένδετα μεταξύ τους καθώς η αυξημένη περιεκτικότητα σε τέφρα και συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων των biochar οδηγεί σε αύξηση του pH τους. Σχετικά με τη συγκέντρωση O, προέκυψε πολύ μεγαλύτερη μείωση στο RF σε σύγκριση με το PC κάτι που οφείλεται στην υψηλότερη υγρασία των δύο ειδών βιομάζας.

Αντικρουόμενα αποτελέσματα προέκυψαν για την συγκέντρωση N η οποία ενώ στην πυρόλυση υπολείμματος ραφιναρίας σημείωσε μικρή αλλά σταθερή αύξηση, κατά την διάρκεια των πυρολύσεων σε φύλλα φοίνικα παρατηρήθηκε σημαντική μείωση φτάνοντας σε συγκεντρώσεις κατω από το όριο ανίχνευσης του αναλυτή. Εφ' όσον το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα προοριζόταν για εφαρμογή στο έδαφος αξίζει να αναφερθεί η επίδραση που είχε η διαδικασία της πυρόλυσης σε ορισμένα σημαντικά στοιχεία για την ανάπτυξη φυτών εκτός του N που αναλύθηκε παραπάνω.

- Το Κάλιο(K) παρουσίασε αύξηση ανάλογη της θερμοκρασίας και για τις δύο βιομάζες
- Το Θείο(S) δεν είχε σημαντική συγκέντρωση στα biochar αλλά παρουσιάζε μηδενική συγκέντρωση και στα αρχικά υλικά.
- Το μαγνήσιο(Mg) στα βιοεξανθράκωματα του υπολείμματος ραφιναρίας παρουσίασε σημαντική αύξηση. Το ίδιο συνέβη και στα biochar από φύλλα φοίνικα σε θερμοκρασίες έως 400°C αλλά σημειώθηκε μείωση του σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Ο υδράργυρος(Hg) που η παρουσία του στο έδαφος αποτελεί σημαντική απειλή για τον ανθρώπινο οργανισμό σημείωσε σημαντική μείωση στα RF. Στα PC παρατηρήθηκε ,σε κάποιες περιπτώσεις, αύξηση της συγκεντρώσής του σε σχέση με τη βιομάζα αλλά παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα που δεν προκαλούν ανησυχία.

Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας, τα παραγόμενα biochar εξετάστηκαν ως προς την επίδραση που θα μπορούσαν να έχουν στην βελτίωση των συνθηκών καλλιέργειας συγκεκριμένων σπόρων.

- Για τον σπόρο SOS παρατηρήθηκε έντονη φυτοτοξική δράση και από τα δυο βιοεξανθράκωματα. Οι υψηλότερες τιμές συντελεστή αναστολής βλάστησης για κάθε biochar σημειώθηκαν μετά την προσθήκη PC400(51.9%) και RF400(73.6%). Ένα επιπλέον δείγμα φυτοτοξικότητας είναι ο μειωμένος αριθμός σπόρων που βλάστησαν όπως οι 6 από τους 10 σπόρους με προσθήκη PC800 και οι 5 σπόροι με προσθήκη RF400. Μία πιθανή αιτία της φυτοτοξικής δράσης που εμφανίστηκε είναι ότι ο συγκεκριμένος σπόρος απαιτεί μικρότερες τιμές pH για να αναπτυχθεί πλήρως και τα παραγόμενα βιοεξανθράκωματα σε συνδυασμό με την τιμή pH του χώματος που χρησιμοποιήθηκε(6.50) δεν καλύπταν αυτή τη συνθήκη.
- Για τον σπόρο LES και προσθήκη PC τα αποτελέσματα της βλάστησης σπόρων και της ανάπτυξης των ριζών ήταν πολύ ενθαρρυντικά καθώς παρατηρήθηκε βλάστηση όλων των σπόρων και αύξηση του μήκους ριζών για όλα τα biochar εκτός του PC800 που παρουσίασε μικρή αναστολή. Σημαντικό στοιχείο, επίσης, αποτελεί το γεγονός ότι στο τεστ φυτοτοξικότητας του σπόρου LES με προσθήκη μόνο χώματος δεν υπήρξε βλάστηση όλων των σπόρων που τοποθετήθηκαν. Η προσθήκη RF δεν προκάλεσε την ίδια επίδραση καθώς εμφανίστηκε αναστολή βλάστησης από την προσθήκη κάποιων βιοεξανθράκωμάτων(RF300, RF600, RF700, RF800) όμως δεν σημειώθηκε μείωση της βλάστησης σπόρων και η προσθήκη RF400 παρουσίασε αρνητικό συντελεστή αναστολής βλάστησης(-18.2%). Ως εκ τούτου η δράση του δεν μπορεί να χαρακτηριστεί φυτοτοξική. Τα παραπάνω αποτελούν σημαντικά στοιχεία καθώς σε παλιότερη μελέτη(Buss and Masek, 2014) για τον συγκεκριμένο σπόρο είχε προκληθεί φυτοτοξική δράση από την προσθήκη βιοεξανθράκωματος

διαφορετικής βιομάζας(πέλετ) με θερμοκρασία πυρόλυσης 550 °C. Οι καλλιέργειες LES έχουν ιδιαίτερη απαίτηση για εδάφη που έχουν αυξημένη κατακράτηση υγρασίας και η συγκεκριμένη ικανότητα αυξάνεται με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος κάτι που αποτελεί έναν σημαντικό λόγο για την φυτοδιεγερτική δράση που σημειώθηκε.

- Για τον σπόρο SIA και προσθήκη PC παρατηρήθηκε ισχυρή φυτοδιεγερτική δράση με προσθήκη PC500(-66.9%) και PC800(-58.8%). Μοναδικό αρνητικό στοιχείο αποτελεί η βλάστηση, μόλις, 7 και 8 σπόρων για προσθήκη PC600 και PC700 αντίστοιχα. Παρ' όλα αυτά, και για τα συγκεκριμένα βιοεξανθρακώματα σημειώθηκε αρνητικός συντελεστής αναστολής βλάστησης. Για τα biochar υπολείμματος ραφιναρίας και το σπόρο SIA παρατηρήθηκε θετική επίδραση μετά την προσθήκη biochar που παράχθηκαν σε μέσες θερμοκρασίες πυρόλυσης με το RF500 να εμφανίζει συντελεστή αναστολής βλάστησης -38% και βλάστηση όλων των σπόρων μετά την προσθήκη των RF400, RF500 και RF600 που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Οι καλλιέργειες Σιναπιού μπορούν να αυξήσουν την αποδοσή τους σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο το οποίο εμφανιζόταν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα και αποτελεί μία αιτία της ισχυρής φυτοδιεγερτικής δράσης που εμφανίστηκε.

Συγκρίνοντας τα τεστ φυτοτοξικότητας συνολικά παρατηρείται ότι πιο έντονη φυτοδιεγερτική δράση προκλήθηκε από βιοεξανθρακώματα παραγόμενα σε μέσες θερμοκρασίες 400 και 500°C. Οι λόγοι, πιθανότατα, είναι οι τιμές pH που εμφανίζονται στα συγκεκριμένα βιοεξανθρακώματα σε σχέση με τα biochar υψηλότερων θερμοκρασιών αλλά και η αυξημένη συγκέντρωση C σε συνδυασμό με την παρουσία O και H τα οποία μειώνονται κατά πολύ σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έναν επιπλέον λόγο μπορεί να αποτελεί η περιεκτικότητα σε τέφρα των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων. Η τέφρα αν και έχει θετική επίδραση στην ποιότητα του εδάφους σε υψηλές δόσεις μπορεί να προκαλέσει τα αντίθετα αποτελέσματα.(Bang-Andreasen et al, 2017). Η πιο σταθερή περιεκτικότητα σε τέφρα των PC(7.9-21.1%) σε σχέση με τα RF(24.4-62.9%), ίσως, να είναι μία εξήγηση της θετικότερης επίδρασης που είχαν τα PC που παράχθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες(>600°C) σε σχέση με τα αντίστοιχα RF.

4.2 Προτάσεις

Από την παρούσα διπλωματική προέκυψαν αρκετές προτάσεις για περαιτέρω μελέτη και έρευνα σχετικά με την παραγωγή και χρήση βιοεξανθρακωμάτων.

- Στο συγκεκριμένο πείραμα παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις στη βλαστικότητα του ίδιου σπόρου από την προσθήκη είτε βιοεξανθρακωμάτων από διαφορετική βιομάζα είτε βιοεξανθρακωμάτων ίδιας βιομάζας αλλά διαφορετικής θερμοκρασίας πυρόλυσης. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες οι συνθήκες πυρόλυσης και η επιλογή της πρώτης ύλης επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος που παράγεται.

- Ένα ζήτημα που χρήζει διερεύνησης είναι η συσχέτιση των χαρακτηριστικών και των αναγκών της κάθε καλλιέργειας με τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος. Αποτέλεσμα αυτής της μελέτης θα είναι η εύρεση της πιο αποτελεσματικής βιομάζας και θερμοκρασίας πυρόλυσης για κάθε είδος καλλιέργειας.
- Αντικείμενο έρευνας θα μπορούσε να αποτελέσει η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από μείγμα διαφορετικών ειδών βιομάζας, η μελέτη των χαρακτηριστικών του και η εύρεση των πιθανών χρήσεων για τις οποίες θα ήταν κατάλληλα τα συγκεκριμένα βιοεξανθρακώματα.

5. Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αγραφιώτη Ε.,(2014). Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Διδακτορική διατριβή, Μηχανικοί Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης
- Βάμβουκα Δ., (2009). Βιομάζα: Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα.
- Γιδαράκος Ε.,(2015). Στερεά απόβλητα: Διαχείριση και σχεδιασμός συστημάτων. Επιστημονικές σημειώσεις Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Καμπούρης Μ, Καμπούρης Ν., (2018). Πυρόλυση προς ενέργεια, Διπλωματική εργασία, Ηλεκτρολόγοι και ηλεκτρονικοί μηχανικοί Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής.
- Πελλέρα Φ. Μ. ,(2011). Χρήση βιοεξανθρακώματος για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών, Μεταπτυχιακή διατριβή, Μηχανικοί Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Πέλλερα Φ. Μ. ,(2010). Προσρόφηση από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλητών Διπλωματική εργασία, Μηχανικοί Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Χαζιράκης Π., (2007) Παράμετροι επιρροής στην συν-κομποστοποίηση ιλύος και οργανικού κλάσματος αστικών στερεών απορριμάτων, Μεταπτυχιακή διατριβή, Μηχανικοί Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ξένα Βιβλιογραφία

Abiven, Samuel & Hund, Andreas & Martinsen, Vegard & Cornelissen, Gerard. (2015). Biochar amendment increases maize root surface areas and branching: a shovelomics study in Zambia. *Plant and Soil*. 395. 1-2

Agar, David & Kwapinska, Marzena & Leahy, James. (2018). Pyrolysis of wastewater sludge and composted organic fines from municipal solid waste: laboratory reactor characterisation and product distribution. *Environmental Science and Pollution Research*. 25. 35874-35882

Agegehu, Getachew & Srivastava, Anoop & Bird, Michael. (2017). The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Applied Soil Ecology*. 119. 156-170.

Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman AR. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour Technol*. 2013 131 374–379

Asai, Hidetoshi & Samson, Benjamin & Haefele, Stephan & Songyikhangsuthor, Khamdok & Homma, Koki & Kiyono, Yoshiyuki & Inoue, Yoshio & Tatsuhiko, Shiraiwa & Horie, Takeshi. (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*. 111. 81–84.

Brown K, and Lemon J (2016) Fact Sheets Cations and Cation Exchange Capacity

Bang-Andreasen, Toke & Nielsen, Jeppe & Voriskova, Jana & Heise, Janine & Rønn, Regin & Kjøller, Rasmus & Hansen, Hans & Jacobsen, Carsten. (2017). Wood Ash Induced pH Changes Strongly Affect Soil Bacterial Numbers and Community Composition. *Frontiers in Microbiology*. 8. 1400.

Buss, Wolfram & Masek, Ondrej. (2014). Mobile organic compounds in biochar - A potential source of contamination - Phytotoxic effects on cress seed (*Lepidium sativum*) germination. *Journal of Environmental Management*. 10. 111-119

C. Ste-Marie, D. Pare (1999). Soil, pH and N availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology and Biochemistry* Volume 31, Issue 11 1579-1589

Cantrell, Keri & Hunt, P.G. & Uchimiya, Minori & Novak, Jeff & Ro, Kyoung. (2012). Impact of Pyrolysis Temperature and Manure Source on Physicochemical Characteristics of Biochar. *Bioresource technology*. 107. 419-28.

Carter, Sarah & Shackley, Simon & Sohi, Saran & Tan, Boun & Haefele, Stephan. (2013). The Impact of Biochar Application on Soil Properties and Plant Growth of Pot Grown Lettuce (*Lactuca sativa*) and Cabbage (*Brassica chinensis*). *Agronomy*. 3. 404-418.

- Chan K. Y., Van Zwieten L., Meszaros I., Downie A., Joseph S. (2007) Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* 45, 629-634.
- Chan, K.Y. & Van Zwieten, L. & Meszaros, I. & Downie, Adriana & Joseph, S. (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Australian Journal of Soil Research - AUST J SOIL RES.* 46. 437-444
- Deenik, Jonathan & Maaz, Tai & Uehara, Goro & Antal, Michael & Campbell, Sonia. (2010). Charcoal Volatile Matter Content Influences Plant Growth and Soil Nitrogen Transformations. *Soil Science Society of America Journal - SSSAJ.* 74. 1259-1270
- Dunlop, Samuel & Camps Arbestain, Marta & Bishop, Peter & Wargent, Jason. (2015). Closing the Loop: Use of Biochar Produced from Tomato Crop Green waste as a Substrate for Soilless, Hydroponic Tomato Production. *HortScience: a publication of the American Society for Horticultural Science.* 50. 1572-1581
- Elmay, Yassine & Dorge, Sophie & Jeguirim, Mejdí & Trouve, Gwenaëlle & Said, Rachid. (2012). Measurement of Gaseous and Particulate Pollutants during Combustion of Date Palm Wastes for Energy Recovery. *Aerosol and Air Quality Research.* 12. 814-825.
- Gai X, Wang H, Liu J, Zhai L, Liu S, Ren T, et al. (2014) Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PLoS ONE* 9(12)
- Gaunt, J. and Cowie, A. (2009) Biochar, Greenhouse Gas Accounting and Emissions Trading. In: Lehmann, J. and Joseph, S., Eds., *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London, 317-340.
- Glaser, Bruno & Lehmann, Johannes & Zech, Wolfgang. (2002). Ameliorating Physical and Chemical Properties of Highly Weathered Soils in the Tropics with Charcoal – a Review. *Biology and Fertility of Soils.* 35. 219-230
- Graber, Ellen & Meller Harel, Yael & Kolton, Max & Cytryn, Eddie & Silber, Avner & David, Dalia & Tsechansky, Ludmilla & Borenshtein, Menahem & Elad, Yigal. (2010). Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and Soil.* 337. 481-496.
- Harter, R D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. United States: N. p., 1983
- Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Nelson PF. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere.* 2010 Feb;78(9):1167-71
- International Energy Agency, IEA Bioenergy Annual Report 2006,2006
- James Weifu Lee, Bob Hawkins, Danny M. Day and Donald C. Reicosky (2010). Sustainability: the capacity of smokeless biomass pyrolysis for energy production, global carbon capture and sequestration. *Energy Environ. Sci.*, 2010,3, 1695-1705
- Jia, Junxiang & Li, Bo & Chen, Zhaozhi & Xie, Zubin & Xiong, Zhengqin. (2012). Effects of biochar application on vegetable production and emissions of N₂O and CH₄. *Soil Science and Plant Nutrition - SOIL SCI PLANT NUTR.* 58. 1-7.

Kebrom, T.H., Woldeesenbet, S., Bayabil, H.K. et al. (2019) Evaluation of phytotoxicity of three organic amendments to collard greens using the seed germination bioassay. *Environ Sci Pollut Res* 26, 5454–5462

Lehmann, J., Gaunt, J. and Rondon, M. (2006) Bio-Char Sequestration in Terrestrial Ecosystems—A Review. 11, 403-427

Mangrich, Antonio & Cardoso, Estela & Doumer, Marta & Romao, Luciane & Vidal, M. & Rigol, Anna & Novotny, Etelvino. (2015). Improving the Water Holding Capacity of Soils of Northeast Brazil by Biochar Augmentation. *Water Challenges and Solutions on a Global Scale* 339-354

Nabeela, Farhat & Murad, Waheed & Khan, Imran & Mian, Ishaq Ahmad & Rahman, Hazir & Adnan, Muhammad & Azizullah, Azizullah. (2015). Effect of wood ash application on the morphological, physiological and biochemical parameters of *Brassica napus* L. *Plant Physiology and Biochemistry*. 95. 15-25

Nalini S., Parthasarathi R., 2017. Optimization of rhamnolipid biosurfactant production from *Serratia rubidaea*. *Annals of Agrarian Science*, November 2017. 1-8.

Novak, Jeffrey M. Busscher, Warren J. Laird, David L. Ahmedna, Mohamed Watts, Don W. Niandou, Mohamed A. S. (2009). Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil, 105-112

Novak J., Lima I., Gaskin J., Steiner C., 2009. Characterization of Designer Biochar Produced at Different Temperatures and Their Effects on a Loamy Sand. *Annals of Environmental Science* Vol. 3 195-206

S Planton, M Déqué, F Chauvin, L Terray Expected impacts of climate change on extreme climate events *Geoscience* 340 (9-10), 564-574

Prahas, Devarly & Kartika, Y. & Indraswati, N. & Ismadji, Suryadi. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*. 140. 32-42.

Rafiq MK, Bachmann RT, Rafiq MT, Shang Z, Joseph S, Long R (2016) Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. *PLoS ONE* 11

Rajkovich, Shelby & Enders, Akio & Hanley, Kelly & Hyland, Charles & Zimmerman, Andrew & Lehmann, Johannes. (2011). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*. 48. 271–284.

Rees, Frédéric & Simonnot, Marie-Odile & Morel, Jean-Louis. (2013). Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science*. 65.

Rehrah, Djaafar & Reddy, M.R. & Novak, Jeff & Bansode, Rishipal & Schimmel, Keith & Yu, Jianmei & Watts, D.W. & Ahmedna, Mohamed. (2014). Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108. 301-309

- Rondon, M.A., Molina, D., Hurtado, M., Ramirez, J., Lehmann, J., Major, J., Amezquita, E., 2006. Enhancing the productivity of crops and grasses while reducing greenhouse gas emissions through bio-char amendments to unfertile tropical soils. In: 18th World Congress of Soil Science. Philadelphia, USA. pp. 9–15.
- Salazar Velásquez, Luis & Nobre, Carlos & Oyama, Marcos. (2007). Climate change consequences on the biome distribution in tropical South America. *Geophysical Research Letters - GEOPHYS RES LETT.* 34.
- Sohi, Saran & Krull, E. & Lopez-Capel, Elisa & Bol, Roland. (2010). A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. *Advances in Agronomy - ADVAN AGRON.* 105. 47-82.
- Seader J.D., Henley E.J., Keith Roper D., 2011 Separation Process Principles, Chemical and Biochemical Operations 3rd edition
- Solaiman, Zakaria & Murphy, Daniel & Abbott, Lynette. (2011). Biochars influence seed germination and early growth of seedlings. *Plant and Soil.* 353. 273-287
- Tom L. Richard. (1992.) Municipal solid waste composting: Physical and biological processing. *Biomass and Bioenergy* Vol. 3. 163-180
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z. & Boguta, P. (2020) Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev Environ Sci Biotechnol* 19, 191–215
- Tripathi D. K, S. Singh, S. Singh, R. Pandey, V. P. Singh, N. C. Sharma, S. M. Prasad, N. K. Dubey, D. K. Chauhan. 2017. An overview on manufactured nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity *Plant Physiology and Biochemistry* 110 2-12
- Tryon, E. H. (1948). Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils. *Ecological Monographs*, 18, 81-115
- Usman A.R.A., A. Abduljabbar, M. Vithanage, Y.S. Ok, M. Ahmad, M. Ahmad, J. Elfaki, S.S. Abdulazeem, M.I. Al-Wabel, 2015. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115 392–400
- Uzoma, K. & Inoue, Mitsuhiro & Heninstoa, Andry & Fujimaki, Haruyuki & Ahmad, Zahoor & Nishihara, E. (2011). Effect of Cow Manure Biochar on Maize Productivity under Sandy Soil Condition. *Soil Use and Management.* 27. 205 - 212.
- Vaccari, F.P. & Baronti, Silvia & Lugato, Emanuele & Genesio, Lorenzo & Castaldi, Simona & Fornasier, Flavio & Miglietta, F. (2011). Biochar as a Strategy to Sequester Carbon and Increase Yield in Durum Wheat. *European Journal of Agronomy.* 34. 231-238
- Van Zwieten, L. & Kimber, Steve & Morris, Stephen & Chan, KY & Downie, Adriana & Rust, Josh & Joseph, S. & Cowie, Annette. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant & Soil.* 327. 235-246.
- Yaman, Serdar. (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management.* 35. 651-671

Yamato, M., Okimori, Y., Wibowo, I.F., Anshori, S., Ogawa, M., 2006. Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Sci. Plant Nutr.* 52, 489–495.

Yanai, Yosuke & Toyota, Koki & OKAZAKI, Masanori. (2007). Effects of Charcoal Addition on N₂O Emissions from Soil Resulting from Rewetting Air Dried Soil in Short Term Laboratory Experiments. *Soil Science & Plant Nutrition*. 53. 181 - 188.

Yogeshwari Rago , Surroop D, Mohee R. Assessing the potential of biofuel (biochar) production from food wastes through thermal treatment. *Bioresour Technol.* 2018 Jan;248(Pt A):258-264

Yi Y, Yang Z, Zhang S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environ Pollut.* 2011 Oct;159(10):2575-85.

Zhao, Jiankun & Ren, Tusheng & Zhang, Qingzhong & Du, Zhangliu & Wang, Yiding. (2016). Effects of Biochar Amendment on Soil Thermal Properties in the North China Plain. *Soil Science Society of America Journal*. 80.