



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ
ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΜΙΛΤΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΧΑΝΙΑ, Σεπτέμβριος, 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"



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ
ΜΕΣΩ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΜΙΛΤΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθηγητής Απόστολος Γιαννής (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Καθηγητής Νικόλαος Νικολαΐδης

Καθηγητής Κωνσταντίνος Χρυσικόπουλος

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	8
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή	11
Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό μέρος	12
2.1 Λυματολάσπη (Sewage Sludge)	12
2.1.1 Παραγωγή	12
2.1.2 Χαρακτηριστικά Λυματολάσπης	13
2.1.3 Κίνδυνοι για την Υγεία	13
2.1.4 Τρόποι Διάθεσης Λυματολάσπης	14
2.1.5 Ευρωπαϊκοί κανονισμοί	14
2.2 Μέθοδοι Επεξεργασίας Λάσπης	15
2.2.1 Συμβατικές μέθοδοι	16
2.2.2 Θερμικές μέθοδοι	17
2.3 Υδροθερμική επεξεργασία	18
2.3.1 Υδροθερμική Εξανθράκωση (Hydrothermal Carbonization)	19
2.4 Πιθανές εφαρμογές hydrochar	21
2.5 Βιομηχανικές εφαρμογές	22
Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία	23
3.1 Πρώτη ύλη	23
3.1.1 Χαρακτηρισμός ακατέργαστης ιλύος	23
3.2 Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας	25
3.3 Παρασκευή αντιδραστηρίων	27
3.4 Πειράματα έκπλυσης	27
3.5 Διήθηση πλυμένων chars	30
3.6 Στοιχειακή ανάλυση	31
3.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	32
3.8 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)	33
3.9 Βαρέα μέταλλα	33
3.10 XRF (Ash)	33
3.11 SEM/EDX	34
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και σχολιασμός	36
4.1 Χαρακτηρισμός ιλύος	36
4.2 Υδροθερμική επεξεργασία	36
4.3 Πλύσεις	37

4.4	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδροεξανθρακώματος και ιλύος.....	37
4.5	FTIR	40
4.6	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	42
4.7	Βαρέα μέταλλα	46
4.8	XRF	49
4.9	SEM	51
4.10	Φασματοσκοπία ακτινών Χ με ενεργειακή διασπορά (edx)	54
Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα και προτάσεις		56
Βιβλιογραφία.....		58

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1 Ονομασία δειγμάτων 200 °C	28
Πίνακας 3.2 Ονομασία δειγμάτων 250 °C	29
Πίνακας 3.3 Δείκτες και όρια σκωρίας, ρύπανσης τέφρας και ιξώδους σκωρίας	34
Πίνακας 4.1 Χαρακτηρισμός αρχικού υλικού.....	36
Πίνακας 4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδροεξανθρακωμάτων 200°C	38
Πίνακας 4.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδροεξανθρακωμάτων 250°C	39
Πίνακας 4.4 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο αρχικό υλικό και στα υδροεξανθρακώματα 200°C	47
Πίνακας 4.5 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο αρχικό υλικό και στα υδροεξανθρακώματα 250°C	47
Πίνακας 4.6 Συγκέντρωση οξειδίων μετάλλων και δείκτες σκωρίας και τέφρας	50
Πίνακας 4.7 Χαρακτηρισμός δεικτών	50
Πίνακας 4.8 Πίνακας μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 200°C	54
Πίνακας 4.9 Πίνακας μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 250°C.....	55

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4.1 Απόδοση υδροθερμικής επεξεργασίας	36
Διάγραμμα 4.2 Απόδοση πλύσεων.....	37
Διάγραμμα 4.3 Διάγραμμα Van Krevelen.....	40
Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα FTIR για ακατέργαστη ιλύ και υδροεξανθράκωμα 200°C	40
Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα FTIR για ακατέργαστη ιλύ και υδροεξανθράκωμα 250°C	41
Διάγραμμα 4.6 Ρυθμός απώλειας μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 200°C.....	43
Διάγραμμα 4.7 Απώλεια μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 200°C	44
Διάγραμμα 4.8 Ρυθμός απώλειας μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 250°C.....	45
Διάγραμμα 4.9 Απώλεια μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 250°C	46
Διάγραμμα 4.10 Απομάκρυνση μετάλλων μετά την επεξεργασία 200°C	48
Διάγραμμα 4.11 Απομάκρυνση μετάλλων μετά την επεξεργασία 250°C	49

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέπων καθηγητή μου για την εξαιρετική συνεργασία και την εμπιστοσύνη που έδειξε, για την εκπόνηση της εργασίας, κύριο Απόστολο Γιαννή. Οι συμβουλές και οι γνώσεις που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας ήταν πολύτιμες και σε γνωστικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο.

Να ευχαριστήσω επίσης την κυρία Ελένη Καστανάκη, ΕΔΙΠ για την πολύτιμη βοήθεια της και καθοδήγηση στο αναλυτικό σκέλος της εργασίας. Οι εργαστηριακές μου γνώσεις βελτιώθηκαν αισθητά στο διάστημα αυτό, μέσα από τις οδηγίες της για την εκτέλεση της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες επίσης στον Άγγελο Κολοσιώνη για την υπομονή του και τη βοήθεια που μου έδωσε για όλα τα μέρη της διπλωματικής.

Τέλος, να ευχαριστήσω τους κ. Νικόλαο Νικολαΐδη και κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο για την αξιολόγηση της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η ιλύς που παράγεται από τον καθαρισμό αστικών λυμάτων είναι ένα περίπλοκο μίγμα από πολλά υλικά όπως οργανικές ουσίες, ανόργανες ουσίες, άλλες ουσίες και μικροοργανισμούς. Επίσης, περιέχει πολύτιμα ανόργανα συστατικά, μαζί με ρύπους και πιθανές επικίνδυνες ουσίες. Η παγκόσμια παραγωγή ενεργού ιλύος λόγω της προβλεπόμενης αύξησης της παραγωγής της απαιτεί την βελτίωση των σημερινών πρακτικών διάθεσης. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και αξιολόγηση της υδροθερμικής επεξεργασίας σε συνδυασμό με πλύσεις των εξανθρακωμάτων για τη μετατροπή της ενεργού ιλύος σε καύσιμη ύλη. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την υδροθερμική επεξεργασία του υλικού σε 2 θερμοκρασίες, στους 200 °C και 250 °C με χρόνο παραμονής 4 ώρες. Έπειτα, έγινε πλύση του εξανθρακώματος με νερό, EDTA 0.5 M, κιτρικό οξύ (citric acid) 0.5 M και οξικό οξύ (acetic acid) 0.5 M υπό συνθήκες ανάδευσης. Ο στόχος των πλύσεων με οργανικά οξέα ήταν η απομάκρυνση τέφρας (ανόργανων συστατικών) και κυρίως βαρέων μετάλλων για να παρασκευαστεί ένα καθαρό καύσιμο. Το τελικό προϊόν (washed hydrochar) παρουσιάζει βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με το αρχικό εξανθράκωμα, μειωμένο περιεχόμενο σε τέφρα, χαμηλότερη συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα, υψηλότερο δείκτη καύσιμου, αυξημένη θερμογόνο δύναμη, και χαμηλότερους δείκτες σκωρίας και ρύπανσης τέφρας. Συγκρίνοντας την επίδραση των οξέων, το κιτρικό οξύ παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα άλλα οξέα στις φυσικοχημικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως η υδροθερμική επεξεργασία σαν τεχνολογία από μόνη της δεν είναι ικανή να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος για καύσιμο αλλά σε συνδυασμό με πλύσεις οξέων είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί να συμβάλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος της διαχείρισης της ενεργού ιλύος.

Abstract

Sewage sludge is a complex mixture of many materials such as organic matter, inorganic matter, other substances and microorganisms. It also contains valuable nutrients, along with pollutants and potentially carcinogenic substances. Global sludge production requires the improvement of current disposal practices due to the projected increase in its production. The purpose of this dissertation is to investigate the hydrothermal treatment of sewage sludge in combination with hydrochar washing, and the conversion of the waste into a clean fuel. The experimental procedure involved the hydrothermal treatment of the material at two temperatures (200 and 250 °C) with a residence time of 4 hours. Subsequently, the materials were washed with water, EDTA 0.5 M, citric acid 0.5 M and acetic acid 0.5 M under stirring conditions. The reason of acid washing was to remove ash and especially heavy metals in order to achieve a cleaner fuel. The final product (washed hydrochar) has improved characteristics compared to the original (raw sludge), reduced ash content, lower concentration of heavy metals, and higher fuel index, increased calorific value, lower slagging, fouling and slag viscosity indices. Among acids, citric acid showed better results in the physicochemical properties of washed hydrochar. The final results show that hydrothermal treatment as a single technology is not able to improve the characteristics of activated sludge as fuel but in combination with acid washing is a promising technology that can help to address the problem of sewage sludge management.

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

Η ενεργός ιλύς είναι το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές και ανόργανες ουσίες, άλλες ουσίες και μικροβιακό φορτίο καθώς και πολύτιμα ανόργανα συστατικά όπως άζωτο, φώσφορο, κάλιο, ασβέστιο, θείο και μαγνήσιο, μαζί με ρύπους και πιθανές καρκινογόνες ουσίες, όπως διοξίνες, βαρέα μέταλλα αλλά και παθογόνα μικρόβια ανάλογα με την προέλευση της. Με την οικονομική και πληθυσμιακή αύξηση, η παγκόσμια παραγωγή ενεργού ιλύος παρουσιάζει μεγάλη αύξηση, και χρειάζεται να αναπτυχθούν τρόποι διαχείρισης του αποβλήτου εκτός από την διάθεση του για να αποφευχθεί το περιβαλλοντικό κόστος που ενδέχεται να προκαλέσει. Για τον λόγο αυτό, χρειάζεται να αναπτυχθούν οικονομικές και περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες επεξεργασίας του αποβλήτου. Στην Ελλάδα σχεδόν όλη η παραγωγή καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων λόγω του χαμηλού κόστους. Για την επεξεργασία του συγκεκριμένου αποβλήτου χρησιμοποιούνται είτε συμβατικές είτε θερμικές τεχνολογίες. Οι συμβατικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν τη μετατροπή του αποβλήτου σε εδαφοβελτιωτικό και εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής. Οι θερμικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν την αποτέφρωση, την πυρόλυση και την υδροθερμική επεξεργασία. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η λύση του προβλήματος με την εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας, η οποία παρουσιάζει θετικά αποτελέσματα στην επεξεργασία του αποβλήτου με σκοπό να γίνει καθαρό καύσιμο. Συγκεκριμένα έγινε μελέτη για την μετατροπή του στερεού αποβλήτου σε καύσιμο με χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας, μια τεχνολογία που επιτρέπει την επεξεργασία βιομάζας υψηλή σε υγρασία όπως η ενεργός ιλύς. Η υδροθερμική επεξεργασία περιλαμβάνει τη θέρμανση του υλικού σε θερμοκρασίες από 180 °C μέχρι και πέραν των 375 °C σε κλειστό δοχείο έτσι ώστε να επιτευχθεί υψηλή πίεση και να γίνει αποσύνθεση του υλικού. Τα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας ανάλογα με το εύρος της θερμοκρασίας επεξεργασίας είναι στερεά (hydrochar), υγρά (biocrude oil) και αέρια (syngas). Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα ήταν 200 °C και 250 °C, στο εύρος θερμοκρασιών της υδροθερμικής εξανθράκωσης με χρόνο παραμονής 4 ώρες. Στο στερεό που προέκυψε έγιναν πλύσεις με νερό και οργανικά οξέα (EDTA, κιτρικό οξύ και οξικό οξύ) με σκοπό την απομάκρυνση της τέφρας και των βαρέων μετάλλων ώστε να μετατραπεί σε καθαρό καύσιμο. Τα αρχικά, ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα (SS, Hydrochar, Washed hydrochars) υποβλήθηκαν σε διάφορες αναλύσεις για να εντοπιστούν οι αλλαγές που έγιναν με την επεξεργασία. Η μελέτη που έγινε παρουσιάζει θετικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης θερμικής τεχνολογίας για την μετατροπή της ενεργού ιλύος σε στερεό καθαρό καύσιμο. Έγινε επίσης ερεύνα για την τύχη των μετάλλων στο τελικό προϊόν η οποία έδειξε να τα μετατρέπει σε πιο σταθερή μορφή. Ο συνδυασμός της τεχνολογίας με πλύσεις οξέων φαίνεται να είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία.

Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό μέρος

2.1 Λυματολάσπη (Sewage Sludge)

Η λυματολάσπη (ιλύς καθαρισμού λυμάτων) είναι παραπροϊόν της επεξεργασίας λυμάτων και παράγεται παγκοσμίως. Στη βιβλιογραφία, η λυματολάσπη ορίζεται ως ιλύς καθαρισμού λυμάτων που προκύπτει από τη διεργασία επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Λόγω της τεράστιας παραγωγής ιλύος σε όλο τον κόσμο, τα οργανικά αυτά απόβλητα πρέπει να διαχειρίζονται κατάλληλα.

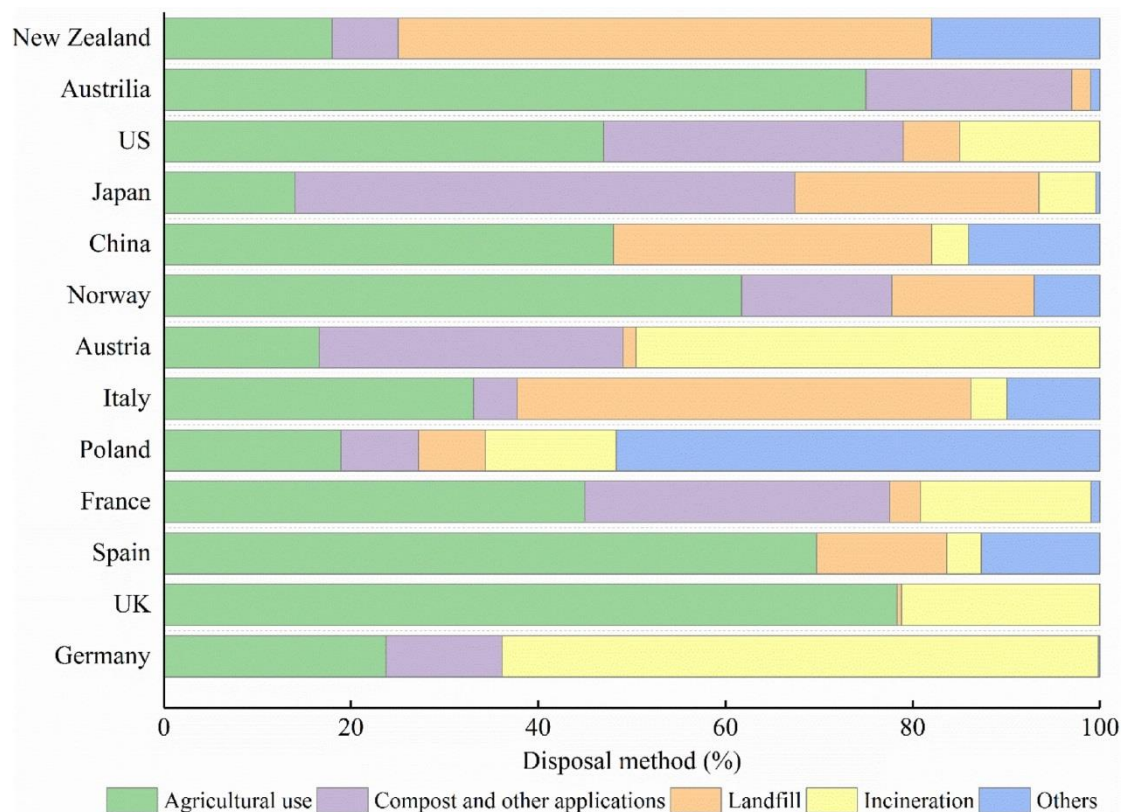
Η ιλύς καθαρισμού λυμάτων παράγεται στις δεξαμενές πρωτογενούς καθίζησης και δεξαμενές δευτερογενούς καθίζησης σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και αποτελείται από μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων ουσιών, συμπεριλαμβανομένης της περίσσειας μικροβιακής βιομάζας.

2.1.1 Παραγωγή

Σύμφωνα με στοιχεία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), η ετήσια παραγωγή ιλύος εκτιμάται σε 10 εκατομμύρια τόνους (ξηρά), 20 εκατομμύρια τόνους και 49 τρισεκατομμύρια λίτρα στην Ευρώπη, την Κίνα και τις Ηνωμένες Πολιτείες, αντίστοιχα, ενώ περαιτέρω αυξήσεις έχουν προβλεφθεί με την οικονομική και πληθυσμιακή αύξηση. Εκτιμάται ότι ένα άτομο μπορεί να παράγει από 10 έως 15 κιλά ξηρής μάζας λυματολάσπης ανά έτος (Eurostat). Υπολογίζεται ότι 38.354 εκατομμύρια λίτρα λυμάτων με ισοδύναμη ποσότητα ιλύος ανά ημέρα παράγονται στην Ινδία (Kaur et al., 2012).

Λόγω της προβλεπόμενης αύξησης της παραγωγής λάσπης, το περιβαλλοντικό κόστος της ακατάλληλης διάθεσης, την έλλειψη χώρων υγειονομικής ταφής και τους αυστηρότερους περιβαλλοντικούς κανονισμούς καθώς και το σύγχρονο ενδιαφέρον για τη μετάβαση στην κυκλική οικονομία απαιτεί την βελτίωση των σημερινών πρακτικών διάθεσης λυματολάσπης παγκοσμίως.

Μέχρι το 2008, σε μια προσπάθεια εξάλειψης της ρύπανσης των υδάτων, προστασίας του περιβάλλοντος και συμμόρφωσης με την οδηγία 271/91 της ΕΕ, κατασκευάστηκαν 211 μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στην Ελλάδα, που εξυπηρετούν περίπου το 85% του συνολικού πληθυσμού. Ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας λυμάτων η ετήσια παραγωγή ιλύος στην Ελλάδα υπολογίζεται επί του παρόντος περίπου 135.000 τόνοι ξηρής λάσπης. Η επεξεργασία ιλύος στις περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων περιλαμβάνει πάχυνση, σταθεροποίηση της ιλύος και αφυδάτωση. Η αερόβια σταθεροποίηση, κυρίως με μονάδες ενεργοποιημένης ιλύος με ενεργοποιημένο αερισμό, είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος, που αντιστοιχεί σε περίπου 80% των μονάδων. Το 76% της ετήσιας παραγωγής λάσπης εναποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής όπου είναι το υψηλότερο στις χώρες της ευρωπαϊκής ένωσης. [A.Karagiannidis et.al.,2011].



Εικόνα 2.1 Χρήσεις ενεργού ιλύος σε άλλες χώρες [Chang et al., 2020].

2.1.2 Χαρακτηριστικά Λυματολάσσης

Η σύνθεση της ιλύος είναι πολύ σύνθετη ως αποτέλεσμα διαφόρων πηγών εισόδου των αστικών λυμάτων και της τεχνολογίας επεξεργασίας. Η ιλύς καθαρισμού λυμάτων είναι ένα υγρό ή ημι-στερεό απόβλητο με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (55-80% για την αφυδατωμένη λάσπη) και η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη αντιστοιχεί συνήθως σε 60-80% σε ξηρά στερεά ιλύ που προκαλεί υψηλή απώλεια μάζας κατά την ανάφλεξη.

Η ιλύς είναι ένα πολύπλοκο μίγμα από πολλά υλικά όπως οργανικές ουσίες, ανόργανες ουσίες, άλλες ουσίες και μικροοργανισμούς. Περιέχει επίσης πολύτιμα ανόργανα συστατικά όπως άζωτο (N), φώσφορο (P), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), θείο (S) και μαγνήσιο (Mg), μαζί με ρύπους και πιθανές καρκινογόνες ουσίες, όπως διοξίνες, βαρέα μέταλλα (όπως μόλυβδος), φουράνια, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, και παθογόνα μικρόβια ανάλογα με την προέλευση της. Τα οργανικά συστατικά όπως πρωτεΐνες, λιπίδια, προϊόντα αποσύνθεσης σε συνδυασμό με ανόργανη ύλη και κυτταρίνη σχηματίζουν τη χημική δομή της τυπικής λυματολάσσης.

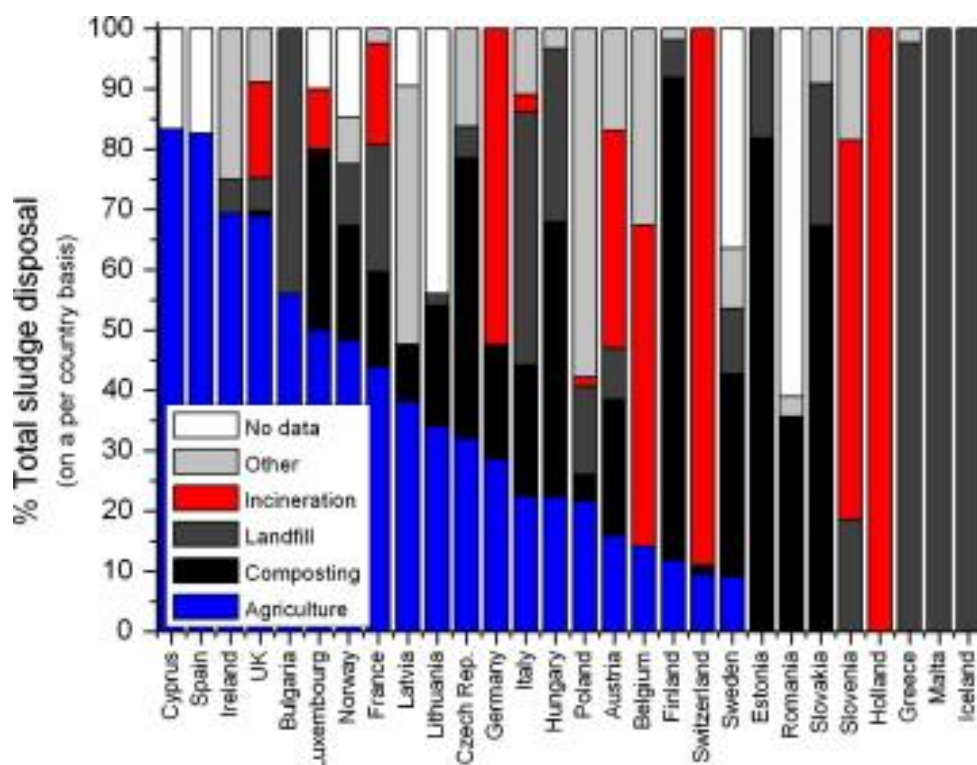
2.1.3 Κίνδυνοι για την Υγεία

Η ιλύς περιέχει πολύ υψηλό μικροβιακό φορτίο. Τα βακτήρια σε ανθρώπινα απόβλητα, όπως το E. coli, μπορούν να μολύνουν το νερό και να προκαλέσουν ασθένειες. Άλλα επιβλαβή στερεά και χημικές ουσίες στα λύματα μπορούν να

βλάβουν τα σώματα νερού που υποστηρίζουν την άγρια φύση όπως λίμνες και ποταμοί. Η συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα μπορεί να έχει τοξική επίδραση στα οικοσυστήματα. Επίσης η εκροή λυμάτων σε κλειστά οικοσυστήματα μπορεί να προκαλέσει ευτροφισμό και να επιφέρει πολλά άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα.

2.1.4 Τρόποι Διάθεσης Λυματολάσσης

Μετά την επεξεργασία και εξαρτώμενη από την ποιότητα της παραγόμενης ιλύος (για παράδειγμα όσον αφορά την περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα), η ιλύς καθαρισμού λυμάτων συνήθως απορρίπτεται είτε σε χώρους υγειονομικής ταφής, είτε βυθίζεται στον ωκεανό είτε εφαρμόζεται στη γη για τις ιδιότητες λίπανσης, σε ορισμένες περιπτώσεις, πωλείται λιανικώς ή παραδίδεται δωρεάν στο ευρύ κοινό. Επίσης χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό για την παραγωγή ενέργειας.



Εικόνα 2.2 Χρήσεις ενεργού ιλύος στην Ευρωπαϊκή Ένωση [Donatello et al.,2013].

2.1.5 Ευρωπαϊκοί κανονισμοί

Η οδηγία 86/278/ΕΟΚ για την ιλύ καθαρισμού λυμάτων επιδιώκει να ενθαρρύνει τη χρήση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία και να ρυθμίσει τη χρήση της κατά τρόπο που να αποτρέπει τις επιβλαβείς επιπτώσεις στο έδαφος, στη βλάστηση, στα ζώα και στον άνθρωπο.

Αν και σε κοινοτικό επίπεδο η επαναχρησιμοποίηση ιλύος αντιπροσωπεύει περίπου το 40% της συνολικής παραγωγής λάσπης, η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση σε ορισμένα κράτη μέλη είναι τα πλέον διαδεδομένα σημεία διάθεσης, παρά τα περιβαλλοντικά μειονεκτήματά τους (ec.europa.eu).

Η διάθεση της παραγόμενης από τους βιολογικούς καθαρισμούς ιλύος (λυματολάσπης) στους ΧΥΤΑ θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί και για το σκοπό αυτό, παράλληλα με την αξιοποίηση της ξηραμένης ιλύος από την Ψυττάλεια και σύντομα και από την ΕΕΛ Θεσσαλονίκης με τη μορφή καυσίμου, προωθείται η αξιοποίηση και πρόσθετων ποσοτήτων, κατά προτίμηση στη γεωργία. Για την εξυπηρέτηση του στόχου αυτού έχει καταστρωθεί ένα Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης της ιλύος, με βάση το οποίο έχει ολοκληρωθεί η προετοιμασία και βρίσκεται στο στάδιο υπογραφών από τους αρμόδιους υπουργούς σχετικής ΚΥΑ για τους όρους και τις προϋποθέσεις αξιοποίησης της ιλύος. Με την ΚΥΑ αυτή εκσυγχρονίζεται και επεκτείνεται το υφιστάμενο από το 1991 θεσμικό πλαίσιο (ypreka.gr).

2.2 Μέθοδοι Επεξεργασίας Λάσπης

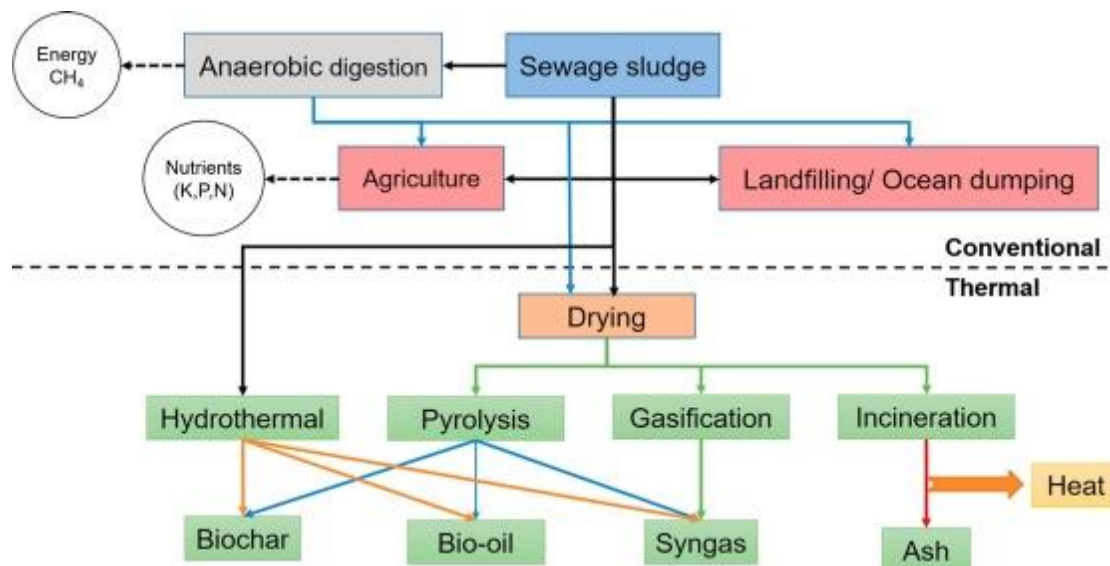
Οι μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε συμβατικές και θερμικές.

Συμβατικές μέθοδοι:

- αναερόβια χώνευση
- αερόβια χώνευση-κομποστοποίηση
- γεωργική χρήση
- εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής
- εναπόθεση στην θάλασσα

Θερμικές μέθοδοι:

- πυρόλυση
- αεριοποίηση
- αποτέφρωση
- υδροθερμική επεξεργασία



Εικόνα 2.3 Τρόποι επεξεργασίας ενεργού ιλύος [Udayanga et al., 2018].

2.2.1 Συμβατικές μέθοδοι

Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια ακολουθία διεργασιών στην οποία οι μικροοργανισμοί διασπούν την οργανική ύλη απουσία οξυγόνου. Η αναερόβια χώνευση, με τα τέσσερα στάδια της υδρόλυσης, της οξεογένεσης, της ακετογένεσης και της μεθανογένεσης, είναι μία από τις πιο κοινές και ευρέως αποδεκτές μεθόδους επεξεργασίας και σταθεροποίησης ενεργοποιημένης ιλύος. Πράγματι, πέραν της μείωσης της συνολικής ποσότητας βιοστερεών που πρόκειται να διατεθούν κατά περίπου 40% και την σταθεροποίηση της οργανικής ουσίας, η αναερόβια χώνευση παράγει βιοαέριο, τα δύο κύρια συστατικά του οποίου είναι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το μεθάνιο είναι ένα εύφλεκτο αέριο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση ενέργειας. Άλλα ευεργετικά χαρακτηριστικά της διεργασίας αναερόβιας χώνευσης περιλαμβάνουν την απενεργοποίηση, τη διάσπαση επικίνδυνων χημικών ουσιών, τη μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών και τη βελτίωση της ικανότητας αφυδάτωσης της ιλύος.

Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μια αερόβια διαδικασία ανάμειξης της ιλύος με γεωργικές πηγές άνθρακα, όπως πριονίδι, άχυρο ή αποκόμματα ξύλου. Με την παρουσία οξυγόνου, οι μικροοργανισμοί που χωνεύουν τόσο την ιλύ καθαρισμού λυμάτων όσο και το φυτικό υλικό παράγουν θερμότητα με αποτέλεσμα να εξοντώνουν μικροοργανισμούς και παράσιτα που προκαλούν ασθένειες. Το κομπόστ είναι πλούσιο σε θρεπτικό υλικό για τα φυτά και χρησιμοποιείται στην γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό.

Εναπόθεση στη θάλασσα

Ήταν κοινή πρακτική για την απόρριψη ιλύος λυμάτων στον ωκεανό, ωστόσο αυτή η πρακτική έχει σταματήσει σε πολλά έθνη λόγω περιβαλλοντικών ανησυχιών καθώς και σε εσωτερικούς και διεθνείς νόμους και συνθήκες (epa.gov).

Η Πράξη των Ηνωμένων Εθνών για την απαγόρευση της διάθεσης του 1988 τροποποίησε το MPRSA (Marine Protection, Research, and Sanctuaries Act of 1972) και τώρα απαγορεύει την απόρριψη των απορριμμάτων της λυματολάσπης μετά τις 31 Δεκεμβρίου 1991.

Η θαλάσσια εναπόθεση απαγορεύθηκε από το πρωτόκολλο της σύμβασης του Λονδίνου του 1996, προκειμένου να προστατευθεί το θαλάσσιο περιβάλλον

Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

Οι τρέχουσες μέθοδοι απόρριψης ιλύος περιλαμβάνουν την ανάμιξη της συμπυκνωμένης λάσπης με άλλα στερεά απόβλητα σε δημοτικούς χώρους υγειονομικής ταφής λόγω του χαμηλού κόστους. Ωστόσο, η αυστηρότερη νομοθεσία για τη διάθεση αποβλήτων και οι υψηλότεροι φόροι υγειονομικής ταφής αναγκάζουν τις μονάδες διαχείρισης να αναζητήσουν αποτελεσματικότερες στρατηγικές διάθεσης. Οι διαχειριστές των χώρων υγειονομικής ταφής είναι επίσης όλο και πιο απρόθυμοι να δεχτούν την ιλύ στην κατάσταση του πολτού εξαιτίας της πλήρωσης των χώρων υγειονομικής ταφής. Η υγειονομική ταφή περιορίζεται λόγω νέας νομοθεσίας, περιορισμένων εδαφικών πόρων και πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων.

2.2.2 Θερμικές μέθοδοι

Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας οι οργανικές ουσίες διασπώνται θερμικά σε ατμόσφαιρα χωρίς οξυγόνο, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 300 και 900 °C. Με άλλα λόγια, η πυρόλυση περιλαμβάνει τη θέρμανση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων σε μια αδρανή ατμόσφαιρα και την επακόλουθη απελευθέρωση της οργανικής ύλης και την πιθανή ανακύκλωσή της. Αυτή η τεχνική φαίνεται να είναι λιγότερο ρυπαντική από τις συμβατικές μεθόδους (αποτέφρωση, καύση), καθώς συγκεντρώνει τα βαρέα μέταλλα σε στερεό ανθρακικό υπόλειμμα, οπότε η έκπλυση δεν είναι τόσο κρίσιμη όσο αυτή της τέφρας από την αποτέφρωση.

Πρόσφατα, υπήρξε ενδιαφέρον για τεχνικές θερμικής επεξεργασίας, όπως η πυρόλυση, ως εναλλακτικές μέθοδοι για την αντιμετώπιση αυτού του ρεύματος αποβλήτων. Όσον αφορά την παραγωγή εξανθρακώματος από την πυρόλυση ιλύος καθαρισμού λυμάτων, μελέτες έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία της πυρόλυσης είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση του βιοεξανθρακώματος καθώς και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του. Η απόδοση, καθώς και το ποσοστό της ενέργειας που ανακτάται στο προϊόν μειώνεται με αύξηση της

θερμοκρασίας πυρόλυσης. Το προϊόν πυρόλυσης που παράγεται από ιλύ καθαρισμού λυμάτων παρουσιάζει πιθανά οφέλη ως βελτιωτικό του εδάφους.

Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια διαδικασία που μετατρέπει τα οργανικά σε μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντίδραση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 700^{\circ}\text{C}$), χωρίς καύση, με ελεγχόμενη ποσότητα οξυγόνου ή / και ατμού. Το προκύπτουν μείγμα αερίων ονομάζεται syngas (από αέριο σύνθεσης) ή αέριο παραγωγής και είναι το ίδιο καύσιμο. Η ενέργεια που προκύπτει από την αεριοποίηση και την καύση του αερίου θεωρείται πηγή ανανεώσιμη, εάν οι αεριοποιημένες ενώσεις αποκτήθηκαν από βιομάζα.

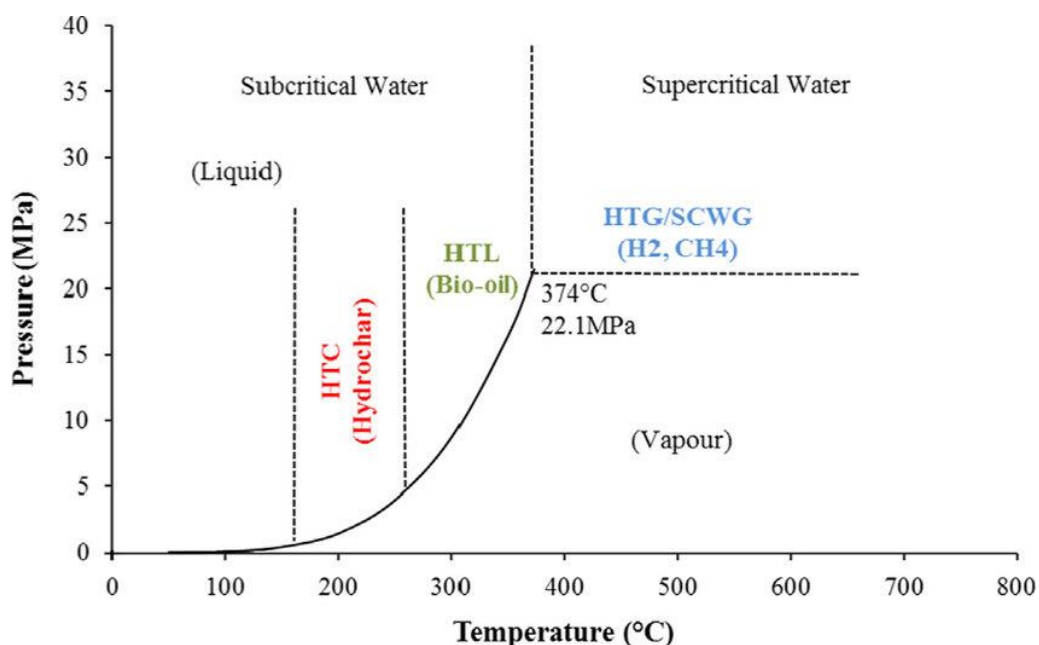
Αποτέφρωση

Η ενεργός ιλύς, λόγω των ενεργειακών της ιδιοτήτων μπορεί να καεί είτε ως καύσιμο είτε ως ενισχυτικό καύσιμο. Κατά την αποτέφρωση της ιλύος, η οργανική ύλη καίγεται σε διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια, με το νερό να αφαιρείται ως ατμός εάν δεν αφυδατωθεί. Η διαδικασία αυτή παράγει θερμική ενέργεια η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξυπηρέτηση των ενεργειακών αναγκών. Λόγω των σημαντικών ποσοτήτων ανόργανης αποτεφρωμένης ιλύος, των βαρέων μετάλλων και τη σύσταση των αερίων καύσης, η αποτέφρωση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως πλήρης επιλογή διάθεσης.

2.3 Υδροθερμική επεξεργασία

Η υδροθερμική επεξεργασία περιλαμβάνει την θέρμανση υδατικών πολτών βιομάζας ή οργανικών αποβλήτων σε αυξημένες πιέσεις για την παραγωγή ενός ενεργειακού φορέα με αυξημένη πυκνότητα ενέργειας. Οι πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και τέφρα είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για υδροθερμική επεξεργασία και περιλαμβάνουν πρώτες ύλες όπως κοπριά, ιλύ καθαρισμού λυμάτων, απορρίμματα τροφίμων, αστικά απόβλητα και υδρόβια βιομάζα όπως μικρο- και μακροφύκη. Είναι επίσης γνωστό ότι έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και λιγότερες εκπομπές από την πυρόλυση, δεν χρειάζεται αφυδάτωση της βιομάζας πριν την επεξεργασία καθώς η τεχνολογία μπορεί τυπικά να χειρίζεται πολτούς βιομάζας και αποβλήτων με συνολικά στερεά 10-30%, γι' αυτό και η ανάγκη σε ενέργεια είναι χαμηλότερη και εκμεταλλεύεται την μεγάλη ποσότητα ύδατος στην ιλύ καθαρισμού λυμάτων χρησιμοποιώντας το νερό ως μέσο αντίδρασης, εξαιλείοντας την δαπανηρή βαθμίδα ξήρανσης τροφοδοσίας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποσύνθεση των οργανικών ρύπων στην λυματολάσπη. Η υδροθερμική επεξεργασία μπορεί να χωριστεί σε τρεις χωριστές διαδικασίες, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας.

- Υδροθερμική εξανθράκωση (HTC). Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 180 °C και 250 °C και πίεση 20-40 bar και παράγει ένα στερεό υδρογονάνθρακα με παρόμοιες ιδιότητες με ένα χαμηλής ποιότητας άνθρακα. Αυτή είναι η πιο ήπια από τις τρεις περιπτώσεις υδροθερμικής επεξεργασίας.
- Η υδροθερμική υγροποίηση (HTL) συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ 250 °C και 375 °C και πιέσεις μέχρι 180 bar και παράγει ένα υγρό βιο-έλαιο (bio-crude).
Το bio-crude μπορεί να αναβαθμιστεί σε ολόκληρο το φάσμα αποσταγμάτων πετρελαιοειδών προϊόντων με καταλυτική επεξεργασία.
- Η υδροθερμική αεριοποίηση (HTG) ή η υπερκρίσιμη αεριοποίηση ύδατος (SCWG) συμβαίνει σε θερμοκρασίες άνω των 375 °C και υψηλότερες πιέσεις, πέραν των 200 bar, που παράγουν ένα syngas, δηλαδή ένα σύνθετο αέριο το οποίο είναι ένα μίγμα που περιλαμβάνει μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.



Εικόνα 2.4 Διάγραμμα θερμοκρασιών και πιέσεων υδροθερμικής επεξεργασίας.

2.3.1 Υδροθερμική Εξανθράκωση (Hydrothermal Carbonization)

Η υδροθερμική εξανθράκωση (HTC) είναι μια τεχνική θερμοχημικής μετατροπής, η οποία είναι ελκυστική λόγω της ικανότητάς της να μετασχηματίζει υγρή βιομάζα σε ενέργεια και χημικές ουσίες χωρίς αφυδάτωση. Το στερεό προϊόν, γνωστό ως υδροεξανθράκωμα (hydrochar), έχει ληφθεί υπόψη λόγω της ικανότητάς του να παρασκευάζει προϊόντα ενεργού άνθρακα για αποκατάσταση της ρύπανσης των λυμάτων, τις εφαρμογές αποκατάστασης του εδάφους, τα στερεά καύσιμα και άλλα ανθρακούχα υλικά.

Το προϊόν της HTC, είναι παρόμοιο με τη βιομηχανοποιημένη βιομάζα, καθώς έχει αυξημένη σταθερή περιεκτικότητα σε άνθρακα παράλληλα με μειωμένη περιεκτικότητα σε υγρασία και πτητική ύλη

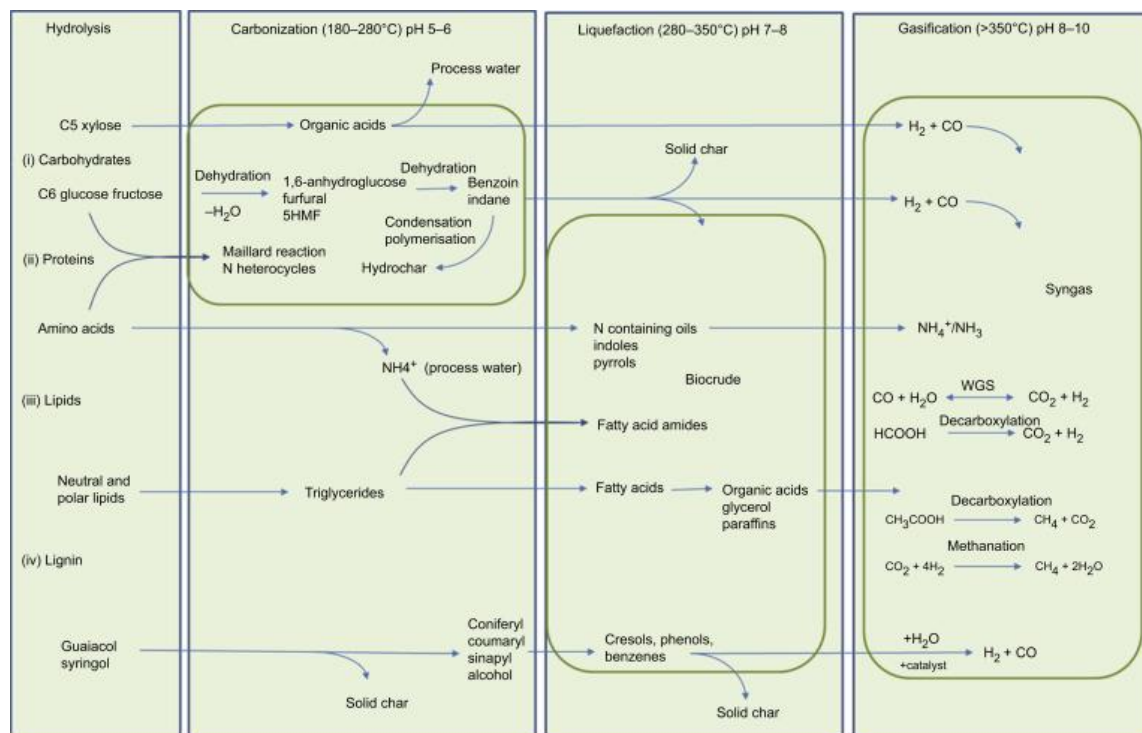
Η υδροθερμική επεξεργασία είναι επίσης αποτελεσματική στην απομάκρυνση των μετάλλων, αλκαλίων και αλκαλικών γαιών από τη βιομάζα και είναι ευκολότερο να στεγνώσει από την βιομάζα λόγω της υδρόφοβης κατάστασης του. Ένα σημαντικό ζήτημα που σχετίζεται με την καύση μόνο βιομάζας είναι το χαμηλό σημείο τήξης του. Έχει αναφερθεί ότι το εξανθράκωμα από HTC είναι σε θέση να επιτύχει ένα παρόμοιο σημείο τήξης τέφρας με τον λιγνίτη όταν υπάρχει προσεκτικός σχεδιασμός διεργασίας και επιλογή βιομάζας. Η υδροθερμική επεξεργασία μπορεί να μειώσει ακόμη και την περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά, επειδή πολλά μέταλλα σχηματισμού τέφρας διαλύονται στην υγρή φάση. Τα μεταλλικά στοιχεία που συγκρατούνται στο στερεό προϊόν δεν φαίνεται να αλλάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά τήξης της τέφρας. Παρά τα προκαταρκτικά αυτά αποτελέσματα, πρέπει να επισημανθεί ότι οι συστηματικές έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά των μετάλλων κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας και τη δυνατότητα ελέγχου τους με παραμέτρους διεργασίας εξακολουθούν να λείπουν από τη βιβλιογραφία.

Όταν θερμαίνεται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της HTC ή πυρόλυσης, η φυσική δομή μεταβάλλεται μέσω μηχανισμών αντίδρασης όπως η υδρόλυση, η αφυδάτωση, η αποκαρβοξυλίωση, η αρωματοποίηση και η επανασυμπύκνωση που έχουν ως αποτέλεσμα κυρίως τη μείωση της αναλογίας O/C όπως παρατηρείται στα διαγράμματα van Krevelen. Ενώ, αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν κατά τη διάρκεια τόσο της πυρόλυσης όσο και της HTC, η υδρόλυση είναι η κυρίαρχη αντίδραση κατά τη διάρκεια της HTC, η οποία έχει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τις άλλες αντιδράσεις αποσύνθεσης. Η θερμογόνο δύναμη (HHV) έχει βρεθεί ότι είναι συγκρίσιμη με εκείνη του λιγνίτη. Το στερεό προϊόν που προκύπτει είναι υδρόφοβο, πλούσιο σε άνθρακα παρόμοιο με τον λιγνίτη και μπορεί εύκολα να διαμορφωθεί σε πελλέτες.

Ανάλογα με την πρώτη ύλη βιομάζας, η απόδοση άνθρακα είναι μεταξύ 35% και 80%. Επιπροσθέτως, πρέπει να ληφθούν υπόψη αντιδράσεις των στερεών παρόμοιες με εκείνες που εμφανίζονται κατά τη φθορά, για παράδειγμα αποπολυμερισμός κυτταρίνης, λόγω παρόμοιων θερμοκρασιών επεξεργασίας. Η σύνθεση του προϊόντος εξαρτάται από την πρώτη ύλη, τη θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης. Ο βαθμός εξανθράκωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης.

Η διαδικασία υδροθερμικής εξανθράκωσης (HTC) περιγράφηκε αρχικά από τον Friedrich Bergius το 1913, αλλά η βιομηχανική εφαρμογή της δεν αναπτύχθηκε λόγω της αυξανόμενης σημασίας του πετρελαίου. Η εφαρμογή της διαδικασίας HTC για την επεξεργασία βιομάζας διερευνήθηκε και αναπτύχθηκε από τον καθηγητή M. Antonietti στο Ινστιτούτο Κολλοειδών και Διεπαφών του Max Planck (MPI) δημοσίευσε πρόσφατα τα συμπεράσματά τους το 2006. Μέχρι σήμερα, η διαδικασία αποδεικνύεται μια έγκυρη επιλογή για την επεξεργασία διαφόρων τύπων βιομάζας τόσο για όλους τους τύπους φυτικής βιομάζας (κηπουρική, δασοκομία, γεωργία), όσο και για επεξεργασία οργανικών αποβλήτων και ιλύος (ingelia.com). Η υδροθερμική

επεξεργασία της ιλύος καθαρισμού λυμάτων θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία η οποία μπορεί να μετατρέψει την οργανική ύλη στη λάσπη σε καθαρή ενέργεια.



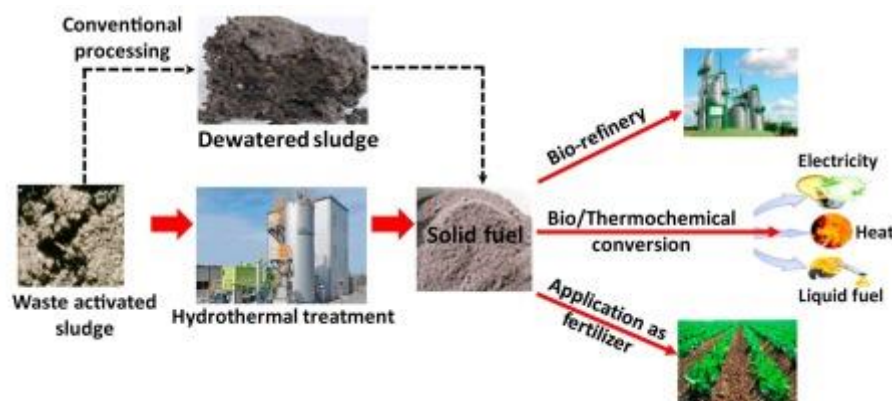
Εικόνα 2.5 Προϊόντα υδροθερμικής επεξεργασίας. [Biller et al., 2016]

2.4 Πιθανές εφαρμογές hydrochar

Πιο κάτω παρουσιάζονται οι πιθανές εφαρμογές του υδροεξανθρακώματος και των παραγώγων του, σε διάφορους τομείς όπως το περιβάλλον, για ενεργειακούς σκοπούς, ως προσροφητικό υλικό, ακόμη και για ιατρικές εφαρμογές [Fang et al., 2018].

- Φίλτρα δέσμευσης για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG)
- Γονιμότητα του εδάφους
- Κατακράτηση νερού
- Στερεό καύσιμο
- Πυκνωτές
- Προσροφητικό υλικό χαμηλού κόστους
- Χημική ενεργοποίηση
- Φυσική ενεργοποίηση
- Αφαίρεση βαρέων μετάλλων

- Αφαίρεση φωσφορικών
- Απομάκρυνση οργανικών ρύπων
- Αφαίρεση παθογόνων
- Ιατρικές εφαρμογές



Εικόνα 2.6 Χρήσεις υδροεξανθράκωματος.[Raheem et al., 2018]

2.5 Βιομηχανικές εφαρμογές

Στην Ευρώπη, το πρώτο εργοστάσιο HTC με ετήσια παραγωγική ικανότητα 8400 τόνων, τέθηκε σε λειτουργία το 2010 στην Καρλσρούη της Γερμανίας από ελβετική εταιρεία.

Το Σεπτέμβριο του 2010, η Ingelia ολοκλήρωσε την εγκατάσταση της πρώτης βιομηχανικής μονάδας HTC, η οποία μπορεί να επεξεργαστεί 6.000 τόνους βιολογικών αποβλήτων ετησίως, που βρίσκεται στη Βαλένθια της Ισπανίας. Από το 2010, η Ingelia εργάστηκε για τη βελτιστοποίηση και ανάπτυξη της πατενταρισμένης τεχνολογίας HTC, καθιστώντας την βιομηχανική μονάδα ελκυστική εμπορική ευκαιρία. Σήμερα η Ισπανική εταιρεία ολοκλήρωσε 3 εγκαταστάσεις HTC και πρόκειται να δημιουργηθούν ακόμα 4 στην Ευρώπη (ingelia.com).

Στην Κίνα, το καλοκαίρι του 2016 τέθηκε σε λειτουργία εργοστάσιο επεξεργασίας ενεργού ιλύος με υδροθερμική επεξεργασία για την παραγωγή ανανεώσιμου καύσιμου για ένα εργοστάσιο καύσης κάρβουνου για ηλεκτροπαραγωγή.

Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία

3.1 Πρώτη ύλη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ενεργός ιλύς από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του δήμου Χανίων. Η ιλύς είναι μείγμα κυρίως στερεών και βιομάζας, από την βιολογική επεξεργασία, που διαχωρίζονται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση.

Στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του δήμου Χανίων η ενεργός ιλύς ακολουθεί την εξής επεξεργασία:

Πάχυνση

Σε αυτό το στάδιο εισάγεται η λάσπη , από την προηγούμενη επεξεργασία, σε δεξαμενές με σκοπό να καθιζάνει και να συμπυκνωθεί. Στη συνέχεια συλλέγεται με ειδικό ξέστρο από τον πυθμένα της δεξαμενής και οδηγείται στις δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης.

Αναερόβια χώνευση

Στις δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης γίνεται αποσύνθεση της οργανικής και ανόργανης ύλης απουσία οξυγόνου και καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών. Μετά την ολοκλήρωση του χρόνου παραμονής στις δεξαμενές η ποιοτικά αναβαθμισμένη ιλύς περνά στο στάδιο της αφυδάτωσης.

Μεταπάχυνση - Αφυδάτωση

Στο στάδιο της μεταπάχυνσης και αφυδάτωσης γίνεται προσθήκη πολυηλεκτρολύτη, στην ιλύ και υφίσταται περεταίρω πάχυνση και αύξηση συγκέντρωσης των στερεών .

Ασβεστοποίηση

Τέλος, προστίθεται ασβέστης σε ποσοστό 10% για την μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών και των οσμών.

Η ιλύς συλλέχθηκε μετά το στάδιο της ασβεστοποίησης και μεταφέρθηκε σε αεροστεγώς κλεισμένο κουβά και διατηρήθηκε στους 4 °C έως ότου χρησιμοποιηθεί στα πειράματα.

3.1.1 Χαρακτηρισμός ακατέργαστης ιλύος

Υγρασία

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E790. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν προζυγισμένα μεταλλικά δοχεία και τοποθετήθηκε μέσα το υλικό. Έπειτα το μεταλλικό δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 102±5 °C για 24 ώρες και αργότερα σε ξηραντήρα μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος και ζυγίστηκε εκ νέου. Το ποσοστό της υγρασίας στο υλικό υπολογίστηκε σύμφωνα με τον πιο κάτω τύπο:

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

Όπου:

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

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

Τέφρα

Ο προσδιορισμός της τέφρας στο αρχικό μας δείγμα έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E830. Λόγω μειωμένης ποσότητας υλικού έγινε μια μικρή τροποποίηση της μεθόδου όπου αρχικά ζυγίστηκε ένα πορσελάνινο δοχείο και έγινε προσθήκη 0.25 g του δείγματος. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον κλίβανο στους $575 \pm 25^\circ\text{C}$ για 1 ώρα και αργότερα σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος ζυγίστηκε εκ νέου. Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε με τον πιο κάτω τύπο:

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

Όπου:

A= βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

B= βάρος χωνευτηρίου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g

Πτητική ύλη (VM)

Ο προσδιορισμός της πτητικής ύλης έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E897. Λόγω μειωμένης ποσότητας υλικού έγινε μια μικρή τροποποίηση της μεθόδου όπου αρχικά ζυγίστηκε ένα πορσελάνινο δοχείο με το καπάκι του και έγινε προσθήκη 0.25 g του δείγματος αντί 1 g. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον κλίβανο στους $950 \pm 20^\circ\text{C}$ για 7 λεπτά. Έπειτα τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος να ζυγιστεί το τελικό βάρος. Ο υπολογισμός της πτητικής ύλης έγινε με τον πιο κάτω τύπο:

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

Όπου:

A= βάρος του δείγματος πριν την καύση σε g

B= βάρος δείγματος μετά την καύση σε g

Μόνιμος άνθρακας (FC)

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα του δείγματος υπολογίστηκε με την βοήθεια του ποσοστού της τέφρας και της πτητικής ύλης σύμφωνα με τον πιο κάτω τύπο:

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

Αναλογία καυσίμου (FR)

Ο προσδιορισμός της αναλογίας καυσίμου υπολογίστηκε με την βοήθεια του ποσοστού μόνιμου άνθρακα και της πτητικής ύλης όπως παρουσιάζεται στον πιο κάτω τύπο:

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

3.2 Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η διαδικασία παραγωγής των εξανθρακωμάτων εφαρμόστηκε σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες στους 200 °C και 250 °C. Στην Εικόνα 3.1 φαίνεται ο αντιδραστήρας υδροθερμικής επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε τα παρακάτω βήματα:

Αρχικά ζυγίστηκαν 8 g ακατέργαστης ιλύος και τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα υδροθερμικής επεξεργασίας. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας ασφαλίστηκε μέσα στο μεταλλικό δοχείο προστασίας του και εισήχθη στον κλίβανο της εταιρείας Nabertherm controller b170 ανεβάζοντας από την θερμοκρασία περιβάλλοντος στην επιθυμητή θερμοκρασία με ρυθμό 5 °C/min και χρόνο παραμονής 4 ώρες αφότου ανέβηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία. Μετά από 4 ώρες επεξεργασίας, ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε αμέσως σε θερμοθάλαμο σε θερμοκρασία 10 °C για να ξεκινήσει η μείωση της θερμοκρασίας και να σταματήσει άμεσα η αντίδραση στο εσωτερικό του. Μετά τον απαιτούμενο χρόνο που χρειάστηκε για να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πάλι το δείγμα, έγινε διήθηση με αντλία κενού για τον διαχωρισμό της στερεής και υγρής φάσης. Τέλος, το προϊόν (εξανθράκωμα) που συλλέχθηκε πάνω στο προζυγισμένο φίλτρο χαρτιού από την διήθηση τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 24 ώρες και μετρήθηκε το τελικό βάρος.

Η απόδοση της υδροθερμικής διαδικασίας υπολογίστηκε ποσοστιαία από τον λόγο της μάζας εξανθρακώματος προς την ξηρή μάζα της αρχικής ακατέργαστης λάσπης όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω τύπο:

$$\text{hydrochar yield}(\%) = \frac{\text{Hydrochar weight}}{\text{Dry sludge weight}} * 100\%$$

Το τελικό υλικό αποθηκεύτηκε σε αεροστεγώς κλεισμένα σακουλάκια για το επόμενο στάδιο επεξεργασίας.

Υπολογισμός τέφρας hydrochar

Λόγω μειωμένης ποσότητας υλικού έγινε μια μικρή τροποποίηση της μεθόδου όπου αρχικά ζυγίστηκε ένα πορσελάνινο δοχείο σε ζυγό ακριβείας και έγινε προσθήκη 0.25 g του δείγματος αντί 1 g. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον κλίβανο στους 750 °C για 6 ώρες και αργότερα σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος ζυγίστηκε εκ νέου. Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε με τον πιο κάτω τύπο:

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

Όπου:

A= βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

B= βάρος χωνευτηρίου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g



Εικόνα 3.1 Αντιδραστήρας υδροθερμικής επεξεργασίας

3.3 Παρασκευή αντιδραστηρίων

Για την παρασκευή κιτρικού οξέος 0.5 M, ζυγιστήκαν 52.5 g κιτρικού οξέως (citric acid monohydrate) της εταιρείας sigma aldrich σε ζυγό ακριβείας και προστεθήκαν σε 0.5 L απιονισμένου νερού σε κωνική φιάλη όπου έγινε ανάδευση μέχρι να ομογενοποιηθεί το υλικό.

Για την παρασκευή οξικού οξέος 0.5 M, τοποθετήθηκαν 15 ml οξικού οξέος της εταιρείας carlo erba σε κωνική φιάλη και αραιώθηκαν με 485 ml απιονισμένο νερό όπου έγινε ανάδευση μέχρι να ομογενοποιηθεί το υλικό.

Για την παρασκευή EDTA οξέως 0.5 M, ζυγίστηκαν 93.06 g ($\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) της εταιρείας sigma aldrich σε ζυγό ακριβείας και προστέθηκαν σε 400 ml απιονισμένο νερό σε κωνική φιάλη 0.5 L. Έπειτα, η φιάλη τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και έγινε προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH) μέχρι το pH να φτάσει στο 8. Αφού έγινε η ομογενοποίηση του υλικού έγινε προσθήκη περεταίρω νερού ώστε ο όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 0.5 L.

Στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν για τις ανάγκες του πειράματος.

3.4 Πειράματα έκπλυσης

Το επόμενο στάδιο επεξεργασίας του υλικού και για τις δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ήταν η πλύση με απιονισμένο νερό και οργανικά οξέα (Εικόνα 3.2). Σκοπός των πλύσεων της επεξεργασμένης λάσπης ήταν η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και η μείωση της τέφρας.

➤ **Πλύση με απιονισμένο νερό**

Για την πλύση με απιονισμένο νερό η διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής. Αρχικά έγινε προσθήκη 1 g hydrochar σε μπουκαλάκι falcon των 40 ml. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 40 ml απιονισμένου νερού με σιφόνι και πιπέτα. Τέλος, ασφαλίστηκε και τοποθετήθηκε στην οριζόντια τράπεζα ανάδευσης για 24 ώρες με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό.

➤ **Πλύση με EDTA**

Για την πλύση με EDTA η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την προσθήκη 1 g hydrochar σε μπουκαλάκι falcon των 40 ml. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 40 ml του EDTA 0.5 M με σιφόνι και πιπέτα. Τέλος, σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στην οριζόντια τράπεζα ανάδευσης για 24 ώρες με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό.

➤ **Πλύση με κιτρικό οξύ**

Η διαδικασία πλύσης με κιτρικό οξύ που έγινε είχε ως εξής. Αρχικά έγινε προσθήκη 1 g hydrochar σε μπουκαλάκι falcon των 40 ml. Έπειτα έγινε η προσθήκη 40 ml του κιτρικού οξέως 0.5 M με σιφόνι και πιπέτα. Τέλος, σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στην οριζόντια τράπεζα ανάδευσης για 24 ώρες με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό.

➤ **Πλύση με οξικό οξύ**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την πλύση με οξικό οξύ περιλάμβανε την προσθήκη 1 g hydrochar σε μπουκαλάκι falcon των 40 ml. Στη συνέχεια έγινε η προσθήκη 40 ml του οξικού οξέος 0.5 M με σιφόνι και πιπέτα. Τέλος, σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στην οριζόντια τράπεζα ανάδευσης για 24 ώρες με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό.

Πίνακας 3.1 Ονομασία δειγμάτων 200 °C.

Ονομασίες δειγμάτων:	
DS	Dried Sludge
HC200	Hydrochar @200°C
HC200_H2O	Hydrochar @200°C H ₂ O washed
HC200_EDTA	Hydrochar @200°C EDTA washed
HC200_Ct	Hydrochar @200°C Citric acid washed
HC200_Ac	Hydrochar @200°C Acetic acid washed

Πίνακας 3.2 Ονομασία δειγμάτων 250 °C.

Ονομασίες δειγμάτων:	
DS	Dried Sludge
HC250	Hydrochar @250°C
HC250_H2O	Hydrochar @250°C H ₂ O washed
HC250_EDTA	Hydrochar @250°C EDTA washed
HC250_Ct	Hydrochar @250°C Citric acid washed
HC250_Ac	Hydrochar @250°C Acetic acid washed



Εικόνα 3.2 Πειράματα έκπλυσης υδροεξανθρακώματος.

3.5 Διήθηση πλυμένων chars

Αφού τελείωσε το στάδιο της ανάδευσης, στη συνέχεια έγινε συλλογή των πλυμένων chars όπως περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά έγινε κοπή διηθητικού χαρτιού στο επιθυμητό μέγεθος και ζυγίστηκε. Έπειτα έγινε διήθηση του κάθε δείγματος ξεχωριστά με τη βοήθεια αντλίας κενού. Το μπουκαλάκι falcon ξεπλύθηκε με επιπλέον 10 ml απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση προσκολλημένων σωματιδίων στα τοιχώματα. Έπειτα το φίλτρο συλλέχτηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο για 24 ώρες στους 100 °C. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για όλα τα hydrochars. Το υγρό που διαχωρίστηκε κατά την διήθηση συλλέχτηκε και αποθηκεύτηκε σε καθαρά μπουκαλάκια falcon και οξινίστηκε με πυκνό νιτρικό οξύ υψηλής καθαρότητας μέχρι το pH να είναι κάτω από 2 ώστε τα μέταλλα να παραμείνουν στη διαλυτή φάση.



Εικόνα 3.3 Αντλία κενού για διήθηση

➤ Απόδοση έκπλυσης

Η απόδοση των πλύσεων υπολογίστηκε με τον πιο κάτω τύπο:

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

Όπου:

A= βάρος φίλτρου και δείγματος μετά τον φούρνο σε g

B= βάρος φίλτρου σε g

C= αρχικό βάρος δείγματος σε g

3.6 Στοιχειακή ανάλυση

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

Αρχικά ζυγίστηκε μια κάψα κασσίτερου και τοποθετήθηκε στο εσωτερικό μικρή ποσότητα δείγματος περίπου 1.6 ± 0.1 mg. Στη συνέχεια διπλώθηκε σε μικρό κύβο και εισήχθη στον δειγματολήπτη. Ακολούθησε η καύση τους σε θερμοκρασία 1020°C και ο διαχωρισμός των αερίων σε στήλη χρωματογραφίας ώστε να προσδιοριστούν τα ποσοστά τους. Το πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η κυστίνη. Τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν εκφράζονται απευθείας σε συγκέντρωση % επί ξηρού βάρους.

➤ Προσδιορισμός οξυγόνου

Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο δεν προσδιορίζεται από το στοιχειακό αναλυτή έτσι υπολογίζεται από την διαφορά της τέφρας με το άθροισμα των στοιχείων από την στοιχειακή ανάλυση με τον πιο κάτω τύπο:

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

➤ Προσδιορισμός αρωματικών δακτυλίων

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

Για τον λόγο H/C δηλαδή ισχύει :

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

Για τον λόγο O/C ισχύει :

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

Για τον λόγο (O+N)/C ισχύει :

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

➤ Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

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

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

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

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

3.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) βασίζεται στην απορρόφηση μέρους υπέρυθρης ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα από το υλικό στο οποίο προσπίπτει. Για το λόγο ότι το υλικό δεν ήταν εφικτό να εισαχθεί απευθείας στην συσκευή χρειάστηκε να κατασκευαστούν «ταμπλέτες» με την βοήθεια καθαρού βρωμιούχου καλίου (KBr). Η διαδικασία παρουσιάζεται παρακάτω και συμπεριλαμβάνει δείγμα αρχικής ιλύος αλλά και δείγματα από τα hydrochars και washed hydrochars.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για την υπέρυθρη φασματοσκοπία ζυγίστηκαν 100 mg καθαρό KBr και 1 mg από το εκάστοτε δείγμα προς ανάλυση τηρώντας την αναλογία 100:1 (mg/mg). Το κάθε δείγμα με το KBr τοποθετήθηκε σε γουδί και κονιορτοποιήθηκε περαιτέρω ώστε τα δυο υλικά αρχικά να έχουν ίδιο μέγεθος κόκκων και να έχει επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Έπειτα το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε πρέσα όπου του ασκήθηκε πίεση 10 tn για 1 min. Το τελικό προϊόν είναι μια λεπτή στρογγυλή «ταμπλέτα» η οποία χρησιμοποιήθηκε στη συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας Perkin Elmer spectrum 1000. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό, μοντέλο Perkin – Elmer system 1000 όπου αναλύθηκε το εκάστοτε δείγμα σε μήκη κύματος από 4000 cm⁻¹ μέχρι 400 cm⁻¹.

3.8 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ή θερμική βαρυμετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – TGA), είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης κατά την οποία επιτυγχάνεται μέτρηση της μεταβολής των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας ή ως συνάρτηση του χρόνου. Η μεταβολή αυτή, οφείλεται στην απώλεια πτητικών στερεών ή υγρασίας, εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών ή τον σχηματισμό νέων προϊόντων.

Η ανάλυση, πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό TGAX της εταιρείας Perkin-Elmer, και η διαδικασία ήταν η ακόλουθη:

Τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα δείγματος σε ειδική κάψα, όπου ζυγίστηκε, αποθηκεύοντας στο πρόγραμμα το αρχικό βάρος. Η διαδικασία ξεκίνησε ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία να ανεβαίνει με ρυθμό 10 °C/min έως ότου φτάσει τους 900 °C, στους οποίους και παρέμεινε για 10 λεπτά. Τέλος, ακολούθησε ψύξη μέχρι την θερμοκρασία δωματίου. Για την διαδικασία της καύσης το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν συνθετικός αέρας.

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα. Τα θερμογραφήματα είναι διαγράμματα τα οποία απεικονίζουν την μάζα του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Στη συγκεκριμένη εργασία τα θερμογραφήματα που δημιουργήθηκαν για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ήταν διαγράμματα DTG, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της μάζας, στον άξονα-x, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C), στον άξονα-y.

3.9 Βαρέα μέταλλα

Για να γίνει προσδιορισμός βαρέων μετάλλων στα δείγματα χρειάστηκε να μετατραπεί το αρχικό δείγμα ακατέργαστης ιλύος σε υγρό. Συγκεκριμένα σε ένα μπουκάλι falcon προστέθηκαν 0.3 g υλικού σε 10 ml πυκνό νιτρικό οξύ (HNO₃) και αφού σφραγίστηκαν, τοποθετηθήκαν σε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης με ρυθμό 200 rpm για 3 ημέρες (72 ώρες) ώστε να μετακινηθούν τα μέταλλα από την στερεή στην υγρή φάση. Στη συνέχεια έγινε διήθηση με υαλόφιλτρα και το υγρό που διηθήθηκε τοποθετήθηκε σε καθαρό μπουκάλι falcon όπου αραιώθηκε με 35 ml υπερκάθαρο νερό. Από το τελικό αραιωμένο δείγμα χρησιμοποιήθηκε 1 ml για τον προσδιορισμό των ζητούμενων βαρέων μετάλλων με χρήση ICP-MS (Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος) της Agilent technologies 7500 series ICP-MS.

3.10 XRF (Ash)

Η συγκεκριμένη μέθοδος (Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σύστασης τέφρας από βιομάζα. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος και η ανάλυση του έγιναν όπως περιγράφεται πιο κάτω:

Αρχικά ζυγίστηκε ένα πορσελάνινο δοχείο σε ζυγό ακριβείας και έγινε προσθήκη τέφρας από την καύση του εκάστοτε δείγματος. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον κλίβανο στους 1050 °C για 1 ώρα και αργότερα σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος να ζυγιστεί εκ νέου. Έπειτα το υλικό κονιορτοποιήθηκε σε γουδί και τοποθετήθηκε μέσα σε δοχεία απουσίας οξυγόνου μέχρι την ανάλυση του.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αριθμητικά όρια χαρακτηρισμού της τέφρας για κάθε μεταβλητή. Ο δείκτης B/A ορίζει τις 10 όξινες ενώσεις οξειδίων μετάλλων που καθορίζουν την σκωρία. Ο δείκτης σκωρίας R_s χαρακτηρίζει την τάση σκωρίας της τέφρας, ο δείκτης ρύπανσης τέφρας F_u χαρακτηρίζει την τάση ρύπανσης της τέφρας και ο δείκτης ιξώδους σκωρίας S_R χαρακτηρίζει το ιξώδες της σκωρίας.

Πίνακας 3.3 Δείκτες και όρια σκωρίας, ρύπανσης τέφρας και ιξώδους σκωρίας.

Βασική αναλογία 10 όξινων ενώσεων	$\frac{B}{A} = \left(\frac{Fe_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \right)$	B/A<0.5 χαμηλή κλίση σκωρίας 0.5<B/A<1 μεσαία B/A=1 υψηλή B/A>1 πολύ υψηλή
Δείκτης σκωρίας	$R_s = \frac{B}{A} * S^d$ S^d : ποσοστό θείου στο στεγνό δείγμα	$R_s \leq 0.6$ χαμηλή τάση σκωρίας 0.6< R_s <2 μεσαία 2< R_s <2.6 υψηλή R_s >2.6 πολύ υψηλή
Δείκτης ρύπανσης τέφρας	$F_u = \frac{B}{A} * (Na_2O + K_2O)$	$F_u \leq 0.6$ χαμηλή τάση ρύπανσης τέφρας 0.6< F_u <40 υψηλή F_u >40 πολύ υψηλή
Δείκτης ιξώδους σκωρίας	$S_R = \left(\frac{SiO_2}{SiO_2 + MgO + CaO + Fe_2O_3} \right)$	S_R >72 χαμηλή τάση ιξώδους σκωρίας 65< S_R <72 μεσαία S_R <65 υψηλή

3.11 SEM/EDX

Τα δείγματα εξετάστηκαν με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης, SEM (Scanning Electron Microscopy) όπου η συγκεκριμένη ανάλυση παρέχει λεπτομερείς εικόνες υψηλής ανάλυσης με την ανάπτυξη μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων για να παράγει σύνθετες εικόνες υψηλής μεγέθυνσης της επιφανειακής τοπογραφίας ενός δείγματος.

Έγινε επίσης ανάλυση με φασματοσκοπία ακτινών Χ με ενεργειακή διασπορά, Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) η οποία είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση ή χημικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και σχολιασμός

4.1 Χαρακτηρισμός ιλύος

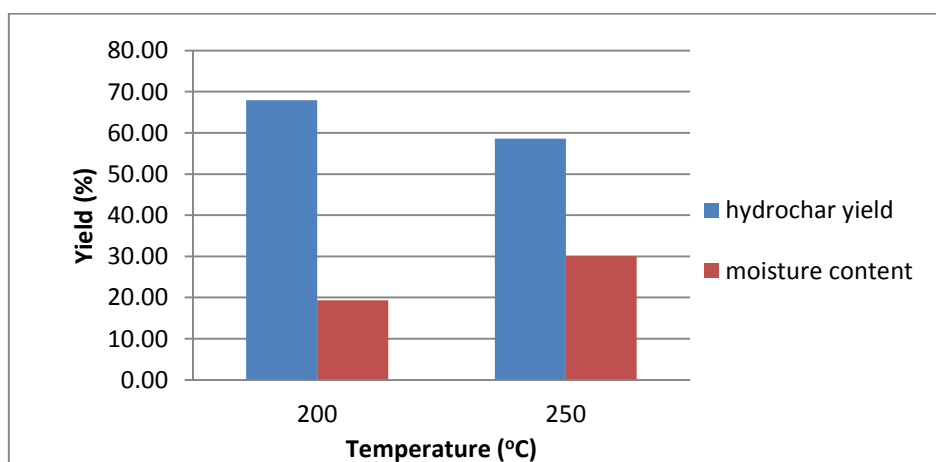
Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται τα υπολογισμένα χαρακτηριστικά του αρχικού υλικού, της λυματολάσπης από το βιολογικό Χανίων. Η υγρασία του υλικού βρέθηκε 85% ,η τέφρα περίπου 30%, η πτητική ύλη 66,5% και ο μόνιμος άνθρακας 3,6%. Η πτητική ύλη είναι αυξημένη σε σχέση με τον μέσο όρο διότι ο βιολογικός Χανίων εξυπηρετεί και κάποιες βιομηχανίες.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηρισμός αρχικού υλικού.

πρώτη ύλη	υγρασία(%)	τέφρα(%)	πτητική ύλη(%)	μόνιμος άνθρακας
SS	85	29,91	66,51	3,58

4.2 Υδροθερμική επεξεργασία

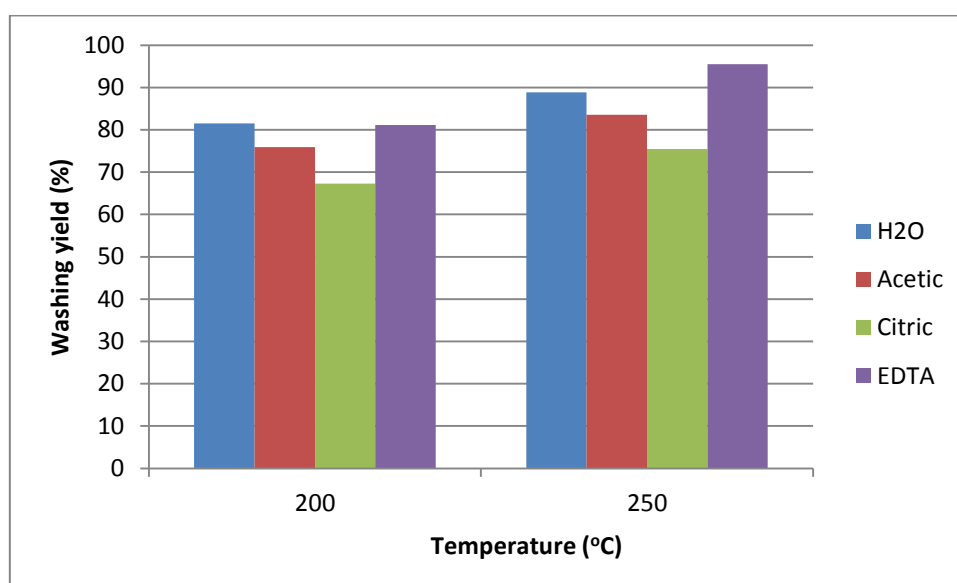
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις της υδροθερμικής επεξεργασίας στις δυο θερμοκρασίες, 200 και 250 °C. Όπως φαίνεται η θερμοκρασία των 200 °C δίνει μεγαλύτερη απόδοση (68%) από τους 250 °C (58,6%). Παρουσιάζεται επίσης η περιεκτικότητα σε υγρασία του υδροεξανθρακώματος όπου παρατηρείται στους 250 °C να είναι υψηλότερη (30%) αφού η θερμοκρασία αυτή είναι το κατώτατο όριο της υδροθερμικής υγροποίησης όπου το προϊόν είναι στην υγρή μορφή, σε αντίθεση με τους 200 °C όπου η περιεκτικότητα σε υγρασία (19,3%) είναι χαμηλότερη και η περιεκτικότητα σε στερεό υψηλότερη όπως αναμενόταν.



Διάγραμμα 4.1 Απόδοση υδροθερμικής επεξεργασίας.

4.3 Πλύσεις

Στο πιο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις των πλύσεων και για τις δυο θερμοκρασίες. Όσο μικρότερη είναι η απόδοση τόσο μεγαλύτερη η απώλεια μάζας, δηλαδή τέφρας, κατά την πλύση του υλικού με το υγρό. Σκοπός των πλύσεων ήταν η απομάκρυνση της τέφρας και των βαρέων μετάλλων από το hydrochar. Όπως παρατηρείται το κιτρικό οξύ έχει τη μικρότερη απόδοση πλύσης και για τις δυο θερμοκρασίες 200 °C και 250°C , δηλαδή αφαιρεί το μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας από το υλικό, 67,3% και 75,4%, αντίστοιχα. Στους 200 °C το νερό έχει την μεγαλύτερη απόδοση (81,5%), δηλαδή τη μικρότερη απομάκρυνση τέφρας από το υλικό, ενώ στους 250 °C το EDTA έχει την μεγαλύτερη απόδοση (95.5%), δηλαδή πολύ μικρή απομάκρυνση τέφρας.



Διάγραμμα 4.2 Απόδοση πλύσεων.

4.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδροεξανθρακώματος και ιλύος.

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.2, η περιεκτικότητα σε τέφρα στην αρχική ύλη ήταν περίπου 30%, όπου μετά την υδροθερμική επεξεργασία αυξήθηκε στο 40%. Οι πλύσεις που έγιναν στη συνέχεια μείωσαν την τέφρα και συγκεκριμένα το κιτρικό οξύ, με την καλύτερη απόδοση, στο 19.6%. Η πτητική ύλη μειώνεται επίσης στην επεξεργασία και πλύση μέχρι και 36% στο πλυμένο υλικό με κιτρικό οξύ. Ο μόνιμος άνθρακας αυξάνεται αισθητά, γεγονός που σημαίνει ότι το υλικό έχει υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

Στην στοιχειακή ανάλυση του υλικού τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση του ποσοστού του αζώτου μέχρι 2,3% (νερό) , ενώ το ποσοστό άνθρακα αυξήθηκε μέχρι και 13% (κιτρικό οξύ) σε σχέση με το αρχικό υλικό. Τα ποσοστά υδρογόνου και θείου δεν έδειξαν ιδιαίτερες μεταβολές κατά την επεξεργασία και πλύση και τέλος το ποσοστό σε οξυγόνο παρουσιάζει μείωση στις πλύσεις με οξικό οξύ και EDTA και αύξηση στις πλύσεις με κιτρικό οξύ και νερό.

Ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές κατά την επεξεργασία και πλύση. Ο λόγος οξυγόνου προς άνθρακα παρουσιάζει αύξηση στην πλύση με νερό και ελαφρά αύξηση στην πλύση με οξέα σε σχέση με το υδροεξανθράκωμα. Ο λόγος O+C/N παρουσιάζει αισθητή μείωση στο HC200 και HC200_Ac το οποίο σημαίνει πως το καύσιμο θα έχει μειωμένες εκπομπές σε NO_x.

Η θερμογόνο δύναμη παρουσιάζει μικρή άνοδο στην υδροθερμική επεξεργασία (1,3%) και στην πλύση με το κιτρικό οξύ 4,8% περεταίρω. Στον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης χωρίς την τέφρα τα νούμερα βγήκαν υψηλότερα όπως αναμενόταν εφόσον το υλικό έχει υψηλή συγκέντρωση σε τέφρα.

Πίνακας 4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδροεξανθρακώματος 200 °C.

Proximate Analysis (%)	DS	HC200	HC200_H2O	HC200_EDTA	HC200_Ct	HC200_Ac
Ash	29.91	41.72	44.72	28.2	19.61	38.95
VM	66.51	41.39	41.98	34.65	29.69	40.56
FC	3.58	16.88	13.3	37.15	50.7	20.49
FR	0.05	0.41	0.32	1.07	1.71	0.51
Ultimate Analysis						
N	5.45	4.11	3.15	4.21	3.83	3.4
C	36.25	36.83	35.03	42.33	49.46	37.17
H	6.36	6.6	6.42	7.14	8.78	6.57
S	2.79	2.5	2.51	3.29	3.17	2.84
O	19.24	4.65	52.45	14.84	34.56	11.07
Atomic Ratio						
H/C	2.11	2.15	2.2	2.02	2.13	2.12
O/C	0.4	0.17	1.12	0.26	0.52	0.22
(O+N)/C	1.33	0.61	3.36	1.01	2.23	0.77
Energy Analysis (MJ/kg)						
HHVs	17.8	19.14	13.67	21.38	23.93	19.03
HHVaf	25.39	32.85	24.72	29.77	29.77	31.17

Για τη θερμοκρασία των 250 °C , όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3 η περιεκτικότητα σε τέφρα αυξήθηκε σχεδόν 18% αλλά μετά τις πλύσεις παρατηρήθηκε μείωση με καλύτερη απόδοση αυτή του κιτρικού οξέος 16% όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4. Η πτητική ύλη μειώθηκε και ο μόνιμος άνθρακας αυξήθηκε καθώς και η αναλογία καυσίμου κάνοντας το έτσι πιο σταθερό θερμικά υλικό.

Στην στοιχειακή ανάλυση παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του αζώτου μέχρι 3% και αύξηση του άνθρακα μέχρι και 15%, κάτι που το καθιστά βελτιωμένο καύσιμο. Οι συγκέντρωση θείου και υδρογόνου δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες αλλαγές. Οι ατομικοί λόγοι παρουσιάζουν μικρές αλλαγές στη βελτίωση του υλικού.

Τέλος η θερμογόνος δύναμη παρουσιάζει μικρή αύξηση με καλύτερη απόδοση αυτή του κιτρικού οξέως. Η θερμογόνος δύναμη ελεύθερη από τέφρα παρατηρείται να έχει πιο μεγάλες τιμές κάτι που αναμενόταν λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε τέφρα του υλικού.

Πίνακας 4.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδροεξανθρακώματος 250 °C.

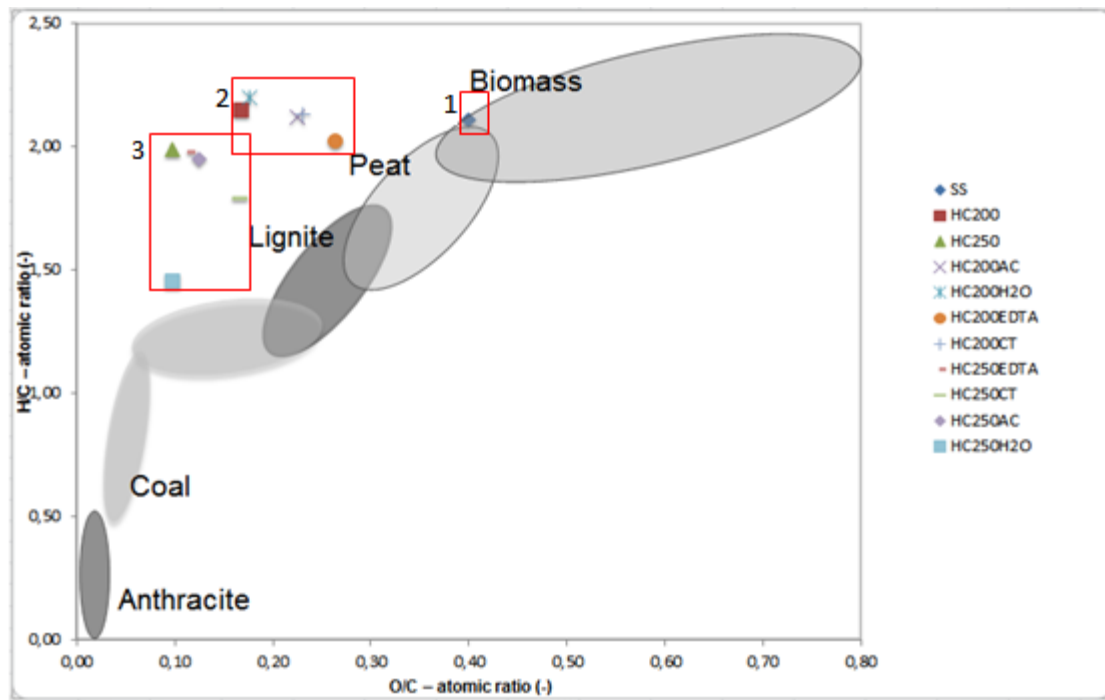
Proximate Analysis	DS	HC250	HC250_H2O	HC250_EDTA	HC250_Ct	HC250_Ac
Ash	29.91	47.56	49.28	37.21	21.92	44.36
VM	66.51	47.93	50.14	41.69	32.25	48.33
FC	3.58	4.51	0.58	21.1	45.83	7.31
FR	0.05	0.09	0.01	0.51	1.42	0.15
Ultimate Analysis						
N	5.45	3.21	2.72	3.74	3.69	2.98
C	36.25	36.16	35.5	42.25	51.76	37.13
H	6.36	5.99	4.3	6.96	7.72	6.03
S	2.79	2.43	3.59	3.41	3.47	3.36
O	19.24	4.65	4.6	6.42	11.44	50.05
Atomic Ratio						
H/C	2.11	1.99	1.45	1.98	1.79	1.95
O/C	0.4	0.1	0.1	0.11	0.17	1.01
(O+N)/C	1.33	0.37	0.35	0.48	0.78	3.2
Energy Analysis (MJ/kg)						
HHVs	17.8	18.43	16.3	21.84	25.85	14.29
HHVaf	25.39	35.15	32.14	34.78	33.11	25.68

Ο αρχικός λόγος οξυγόνου προς άνθρακα (O/C) και υδρογόνου προς άνθρακα (H/C) της αποξηραμένης ιλύος την κατατάσσει στην περιοχή της βιομάζας στο διάγραμμα van krevelen (Διάγραμμα 4.3).

Όπως φαίνεται στην εικόνα οι αριθμοί αναφέρονται όπως περιγράφεται πιο κάτω:

1. αποξηραμένη ιλύς
2. υδροθερμική επεξεργασία στους 200°C και τα πλυμένα δείγματα
3. υδροθερμική επεξεργασία στους 250°C και τα πλυμένα δείγματα

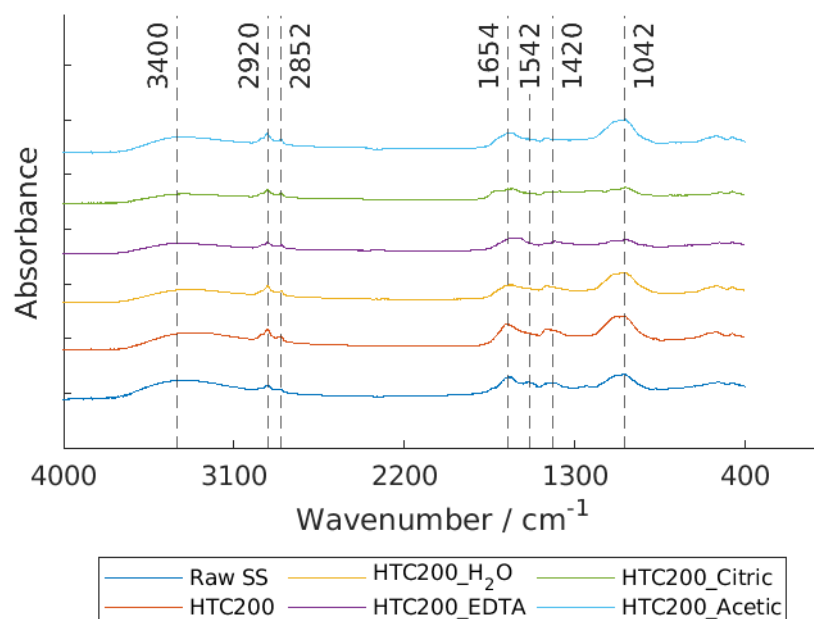
Όπως ήταν αναμενόμενο ο λόγος οξυγόνου προς άνθρακα (O/C) παρατηρείται να μειώνεται από την υδροθερμική επεξεργασία και για τις 2 θερμοκρασίες 200 και 250°C. Ο λόγος H/C δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μείωση μετά την υδροθερμική επεξεργασία αλλά μετά τις πλύσεις με οξέα παρατηρείται μικρή μείωση του λόγου, με καλύτερο αποτέλεσμα το HC250_H2O όπου προσεγγίζει την περιοχή του κάρβουνου.



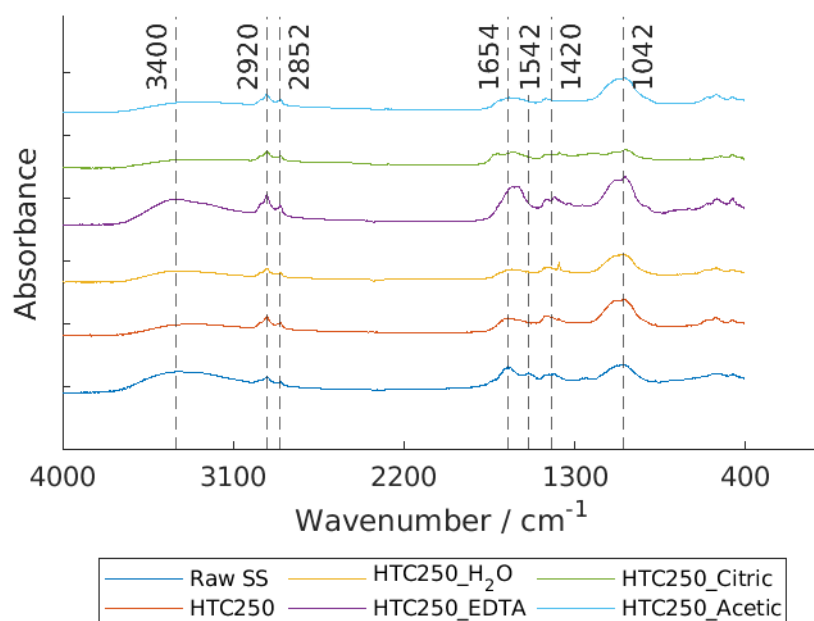
Διάγραμμα 4.3 Διάγραμμα Van Krevelen

4.5 FTIR

Στα Διαγράμματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για τους 200 και 250 °C αντίστοιχα. Στον οριζόντιο άξονα αναγράφονται τα μήκη κύματος που εκπέμπει το όργανο και στον κάθετο άξονα η απορρόφηση από το υλικό. Οι κορυφές δηλώνουν την ύπαρξη χημικών ομάδων οι οποίες ερμηνεύονται πιο κάτω.



Διάγραμμα 4.4 Διάγραμμα FTIR για ακατέργαστη ιλύ και υδροεξανθράκωμα 200 °C



Διάγραμμα 4.5 Διάγραμμα FTIR για ακατέργαστη ιλύ και υδροεξανθράκωμα 250 °C

- i. Η πρώτη κορυφή που βρίσκεται στα 3400 cm⁻¹ αντιστοιχεί στις –OH κορυφές, δηλαδή του υδροξυλίου και του καρβοξυλίου. Ενδεχομένως σχετίζεται με την αφυδάτωση της ακατέργαστης ιλύος κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας. Οι κορυφές κιτρικού και EDTA παρατηρείται να είναι πιο χαμηλές σε σχέση με την ακατέργαστη ιλύ στους 200 °C, ενώ το κιτρικό και οξικό στους 250 °C. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αφυδάτωση της ιλύς κατά την επεξεργασία.
- ii. Η κορυφές μεταξύ 3000 cm⁻¹ και 2800 cm⁻¹ συσχετίζονται με την παρουσία αλειφατικού άνθρακα –CHx. Συγκεκριμένα παρατηρούνται κορυφές αλειφατικών ομάδων στα 2920 cm⁻¹ και 2852 cm⁻¹ και για τις 2 θερμοκρασίες.
- iii. Οι κορυφές στα 1654 cm⁻¹ και 1542 cm⁻¹ παρατηρείται να σημειώνουν μικρή μείωση σε σχέση με το αρχικό δείγμα με εξαίρεση το απλό εξανθράκωμα (το EDTA είχε αύξηση στους 250 °C). Η ζώνη αυτή συσχετίζεται με κετονικές και αμιδικές ομάδες. Η κορυφή στα 1542cm⁻¹ δείχνει ότι εμφανίστηκαν αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης –C=O, εφόσον η κορυφή δεν εμφανίζεται παρά μόνο στην ακατέργαστη ιλύ, η οποία επιβεβαιώθηκε από την στοιχειακή ανάλυση αποκαλύπτοντας την απελευθέρωση άνθρακα με τη μορφή CO₂.
- iv. Η κορυφή στα 1420 cm⁻¹ συσχετίζεται με την παρουσία άνθρακα αρωματικών δακτυλίων (–C=C) όπου παρουσιάζει μικρή μείωση εκτός από το απλό εξανθράκωμα και για τις 2 θερμοκρασίες. Μεταβολές σε αυτή τη ζώνη υποδεικνύουν ότι η διαδικασία υδροθερμικής εξανθράκωσης είναι υψηλή σε αρωματικούς άνθρακες.

- v. Στα 1042 cm^{-1} παρατηρείται μεγάλη άνοδος, εκτός από τα EDTA και citric στους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στο citric στους $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, η οποία οφείλεται στην παρουσία σε αλειφατικούς εθέρους (C-O-R) και αλκοόλες (-C-O). Μπορεί επίσης να συσχετίζεται με ενώσεις θείου -Si-O που αποδεικνύει την παρουσία SiO_2 , κάτι που επιβεβαιώνει η ανάλυση τέφρας (He et al., 2013).

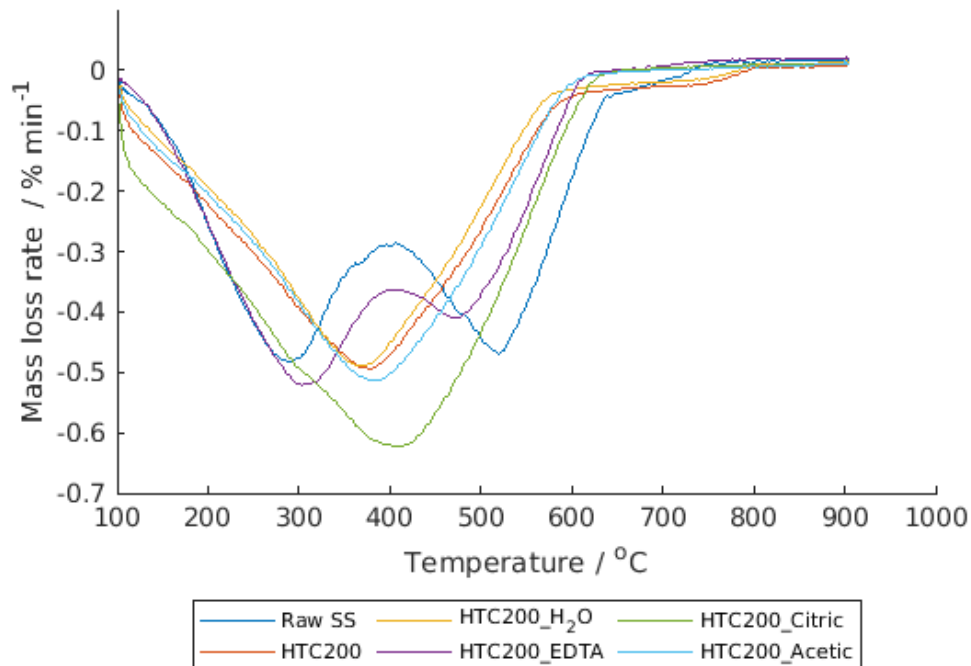
4.6 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Στα πιο κάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης: i) θερμοκρασίας συναρτήσεως απώλειας μάζας και ii) θερμοκρασίας συναρτήσεως ρυθμού απώλειας μάζας. Η ανάλυση έγινε σε περιβάλλον προσομοίωσης ατμοσφαιρικού αέρα (80% άζωτο, 20% οξυγόνο) για την ακατέργαστη ιλύ, τα hydrochars και τα πλυμένα hydrochars.

Στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται ο ρυθμός απώλειας μάζας συναρτήσεως της θερμοκρασίας όπου μπορούν να διαχωριστούν τα παρακάτω στάδια.

- i) Μέχρι τους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου παρατηρείται μόνο η αφυδάτωση του υλικού.
- ii) Από περίπου $150\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι το στάδιο καύσης και απομάκρυνσης των πτητικών για τα SS, HTC200_EDTA και μέχρι $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ τα HTC200, HTC200_Acetic και HTC200_ H_2O . Σε αυτό το στάδιο συμβαίνουν αντιδράσεις αποπολυμερισμού.
- iii) Από $300\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ το στάδιο της καύσης του μόνιμου άνθρακα για SS, HTC200_EDTA και $400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ τα HTC200, HTC200_Acetic και HTC200_ H_2O . Σε αυτό το στάδιο τα δείγματα φτάνουν τον μέγιστο ρυθμό αποδόμησης μέχρι την ολοκληρωτική τους καύση.
- iv) Από $600\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ το στάδιο της εξάντλησης όπου ο ρυθμός απώλειας μάζας ελαχιστοποιείται μέχρι τους $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου μηδενίζεται.

Ο μέγιστος ρυθμός που επετεύχθη ήταν από το πλυμένο με κιτρικό οξύ char με $0.6\%/min$ απώλεια μάζας και έγινε ομοιόμορφη μείωση της μάζας του όπου αυτό αποδίδεται στην υψηλή συγκέντρωση μόνιμου άνθρακα, το ίδιο συμβαίνει και για HTC200, HTC200_Acetic και HTC200_ H_2O με ρυθμό απώλειας περίπου $0.5\%/min$. Ενώ τα SS και HTC200_EDTA δεν καίγονται σταθερά, δημιουργούν 2 κορυφές στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου όπου αυτό αποδίδεται στην περεταίρω απομάκρυνση της πτητικής ύλης και του μόνιμου άνθρακα.



Διάγραμμα 4.6 Ρυθμός απώλειας μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 200°C

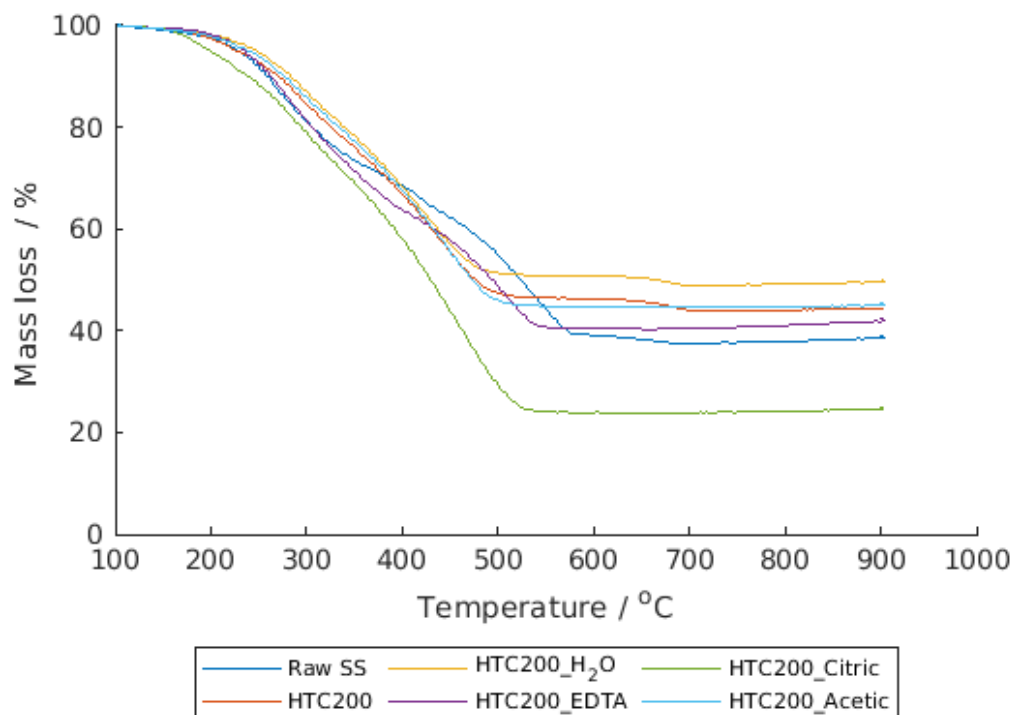
Στο διάγραμμα 4.7 παρουσιάζεται η απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Το διάγραμμα μπορεί να χωριστεί σε 3 φάσεις όπως περιγράφεται πιο κάτω:

100-200 °C: Σε αυτό το στάδιο δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της μάζας των δειγμάτων.

200-550 °C: Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται η αποδόμηση των δειγμάτων. Είναι το εύρος των θερμοκρασιών όπου η μείωση της μάζας αρχίζει (~200 °C), κορυφώνεται (~400 °C) και μηδενίζεται (~550 °C). Στους 450 °C παρατηρείται το 50% της αποδόμησης του υλικού.

550-900 °C: Δεν παρουσιάζεται σημαντική μείωση της μάζας όπου αυτό σημαίνει ότι έχει απομακρυνθεί η πτητική υλη και ο μόνιμος άνθρακας. Το τελικό ποσοστό μάζας που απομένει είναι τα ανόργανα, η τέφρα δηλαδή, του υλικού όπου μπορεί να επιβεβαιωθεί από τα αποτελέσματα τέφρας του κάθε υλικού.

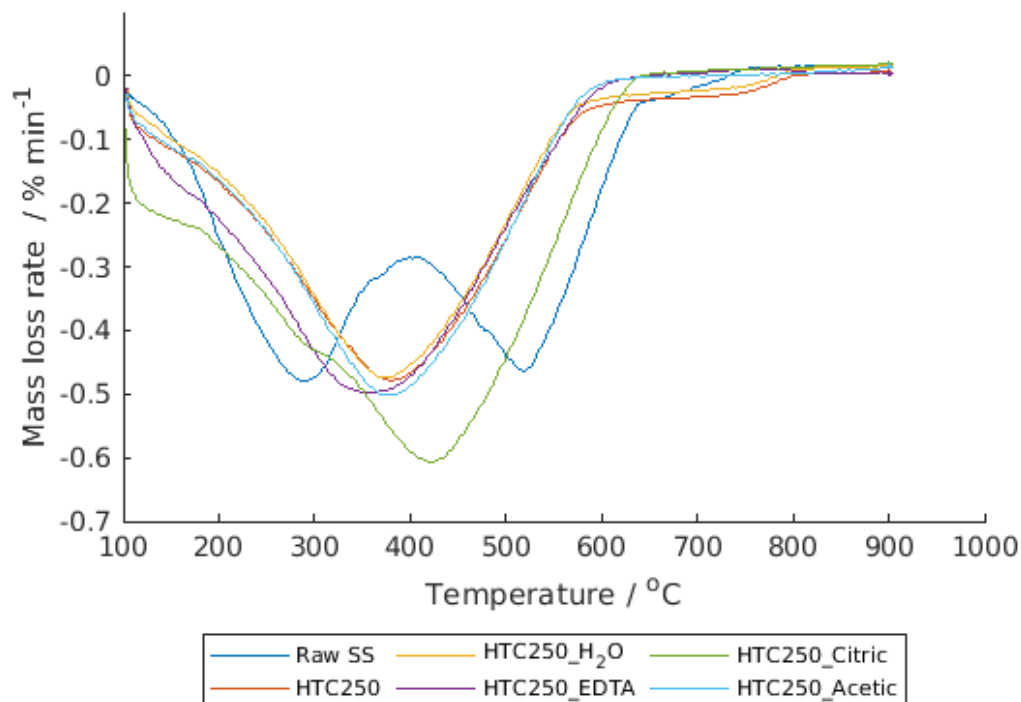


Διάγραμμα 4.7 Απώλεια μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 200 °C

Στο διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται ο ρυθμός απώλειας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας όπου μπορούν να διαχωριστούν τα παρακάτω στάδια.

- i) Η καύση ξεκινά από τους 100°C , όπου είναι το στάδιο της αφυδάτωσης.
- ii) Από περίπου 150-400 °C είναι το στάδιο της καύσης και η απομάκρυνση των πτητικών. Μέχρι 400 °C για το HTC250_Citric, 350 °C για τα HTC250, HTC250_H₂O, HTC250_EDTA και HTC250_Acetic. Το SS στους 300 °C και 500 °C περίπου παρουσιάζει δυο κορυφές, η πρώτη προκαλείται από αντιδράσεις αποπολυμερισμού και η δεύτερη από την περεταίρω απομάκρυνση της πτητικής ύλης και του μόνιμου άνθρακα.
- iii) Από 350-650 °C, το στάδιο της καύσης του μόνιμου άνθρακα, μέχρι 650 °C SS και HTC250_Citric και τα υπόλοιπα μέχρι 600 °C. Σε αυτό το στάδιο τα δείγματα φτάνουν τον μέγιστο ρυθμό αποδόμησης μέχρι την ολοκληρωτική τους καύση.
- iv) Από 600-800 °C το στάδιο της εξάντλησης όπου ο ρυθμός απώλειας μάζας ελαχιστοποιείται μέχρι τους 900 °C όπου μηδενίζεται .

Ο μέγιστος ρυθμός ήταν από το πλυμένο με κιτρικό οξύ char με 0.6%/min απώλεια μάζας και έγινε ομοιόμορφη μείωση της μάζας του όπου αυτό αποδίδεται στην υψηλή συγκέντρωση πτητικής ύλης, το ίδιο συμβαίνει και για τα υπόλοιπα όπου παρουσιάζουν μια κορυφή, με ρυθμό απώλειας περίπου 0.5%/min



Διάγραμμα 4.8 Ρυθμός απώλειας μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 250°C

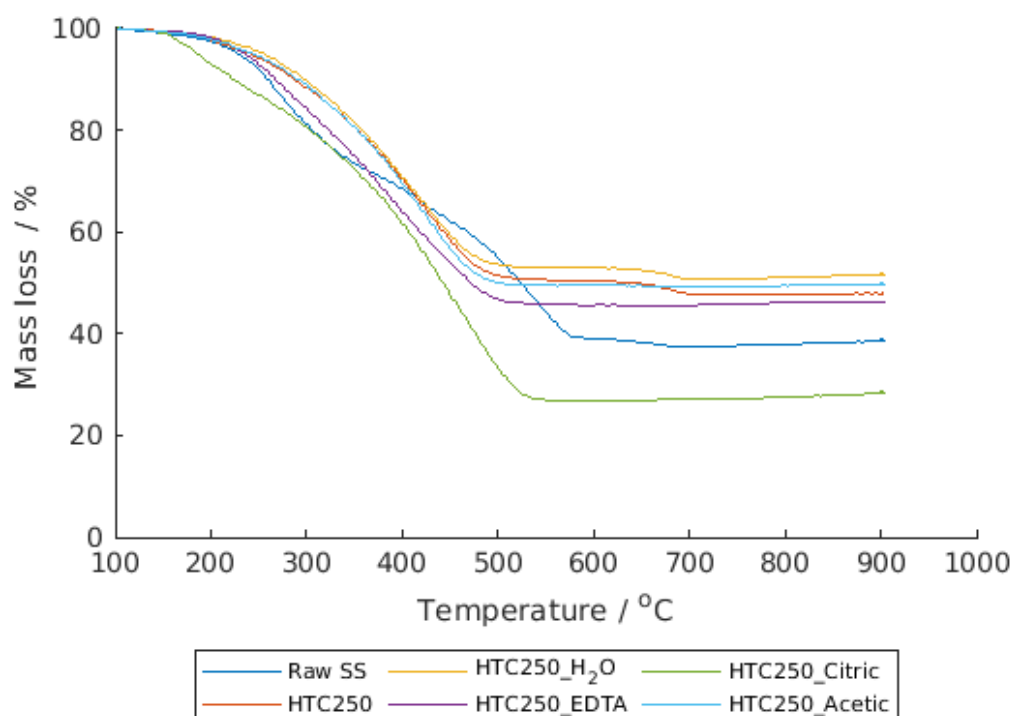
Στο διάγραμμα 4.9 παρουσιάζεται η απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Το διάγραμμα μπορεί να χωριστεί σε 3 φάσεις όπως περιγράφεται πιο κάτω:

100-250 °C: Σε αυτό το στάδιο δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της μάζας των δειγμάτων εκτός από το HTC250_Citric όπου ξεκινά στους 150 °C.

250-500 °C: Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται η αποδόμηση των δειγμάτων. Είναι το εύρος των θερμοκρασιών όπου η μείωση της μάζας αρχίζει (~250 °C) , κορυφώνεται (~400 °C) και μηδενίζεται (~500 °C). Στους 450 °C περίπου παρατηρείται το 50% της αποδόμησης του υλικού.

500-900 °C: Δεν παρουσιάζεται σημαντική μείωση της μάζας όπου αυτό σημαίνει ότι έχει απομακρυνθεί η πτητική ύλη και ο μόνιμος άνθρακας εκτός από HTC250_Citric και SS όπου σταματά η μείωση μετά τους 500 °C. Το τελικό ποσοστό μάζας που απομένει είναι τα ανόργανα, η τέφρα δηλαδή, του υλικού όπου μπορεί να επιβεβαιωθεί από τα αποτελέσματα τέφρας του κάθε υλικού (Yao et al., 2017).



Διάγραμμα 4.9 Απώλεια μάζας κατά την καύση ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 250°C

4.7 Βαρέα μέταλλα

Στους πίνακες 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο αρχικό και στα επεξεργασμένα δείγματα. Όπως παρατηρείται η υδροθερμική επεξεργασία φαίνεται να προκάλεσε αύξηση στις συγκεντρώσεις των μετάλλων, το ίδιο και οι πλύσεις με τα οξέα όπως ήταν αναμενόμενο [W.D.Chanaka et al.,2018]. Αυτό συμβαίνει γιατί η αποσύνθεση του υλικού και η μέθοδος της πλύσης μειώνει σημαντικά την τέφρα του biochar και επομένως την μάζα του. Γι αυτό η συγκέντρωση των μετάλλων δείχνει να ανεβαίνει εφόσον η μάζα του υλικού μειώνεται. (Huang and Yuan, 2016)

Πίνακας 4.4 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο αρχικό υλικό και στα υδροεξανθρακώματα 200 °C

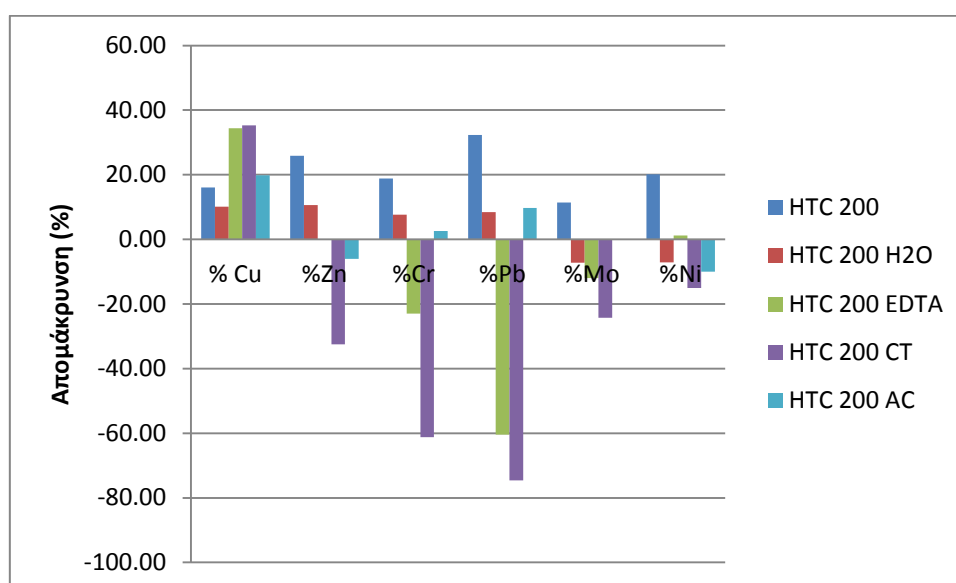
	SS	HTC 200	HTC 200 H ₂ O	HTC 200 EDTA	HTC 200 CT	HTC 200 AC	
Na	2436	1392.6	1049.7	28230	782.85	770.85	mg/Kg
Mg	7792.5	10590	9765	3270	180	5685	mg/Kg
Al	2496	3481.5	3654	1394.1	599.55	3559.5	mg/Kg
K	2498.25	751.5	402	193.2	153.45	281.7	mg/Kg
Ca	81337.5	119430	119220	17790	4037.4	57030	mg/Kg
Ti	171.3	243.3	232.05	56.16	3.9	200.1	mg/Kg
Cr	40.63	50.09	54.24	40.73	31.07	51.41	mg/Kg
Mn	103.64	136.34	134.31	28.73	1.41	86.43	mg/Kg
Fe	27900	40020	41940	11160	7005	40815	mg/Kg
Ni	16.47	20.63	19.26	20.88	17.93	18.75	mg/Kg
Cu	172.2	205.05	228.15	312.45	316.8	255.75	mg/Kg
Zn	730.28	985.35	1102.8	985.65	743.55	928.95	mg/Kg
Mo	9.91	11.18	10.43	9.98	9	11.19	mg/Kg
Cd	0.79	27.44	1.47	1.68	1.25	28.16	mg/Kg
Sn	6.85	32.04	34.83	38.88	28.64	33.3	mg/Kg
Pb	91.79	135.66	148.11	84.59	77.72	150.3	mg/Kg

Πίνακας 4.5 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο αρχικό υλικό και στα υδροεξανθρακώματα 250 °C

	SS	HTC 250	HTC 250 H ₂ O	HTC 250 EDTA	HTC 250 CT	HTC 250 AC	
Na	2436	1581	848.55	23910	820.95	746.7	mg/Kg
Mg	7792.5	11565	10680	6570	915	8820	mg/Kg
Al	2496	3699	3639	2496	1222.05	4146	mg/Kg
K	2498.25	708.15	340.65	273.6	210	309	mg/Kg
Ca	81337.5	126165	119430	62880	5584.5	88395	mg/Kg
Ti	171.3	255.75	235.5	153.3	19.88	258.15	mg/Kg
Cr	40.63	56.64	56.24	54.14	50.27	65.3	mg/Kg
Mn	103.64	140.51	124.77	65.46	7.79	115.49	mg/Kg
Fe	27900	44610	44310	24585	11940	50700	mg/Kg
Ni	16.47	23.3	20.21	24.83	24.41	22.86	mg/Kg
Cu	172.2	207	198.75	306	429	254.25	mg/Kg
Zn	730.28	983.25	965.4	1102.95	1153.65	1014.6	mg/Kg
Mo	9.91	10.49	9	9.66	9.27	11.28	mg/Kg
Cd	0.79	13.83	3.09	2.24	1.76	23.54	mg/Kg
Sn	6.85	36.62	33.54	48.21	43.28	42.77	mg/Kg
Pb	91.79	143.03	148.34	124.41	116.49	177.75	mg/Kg

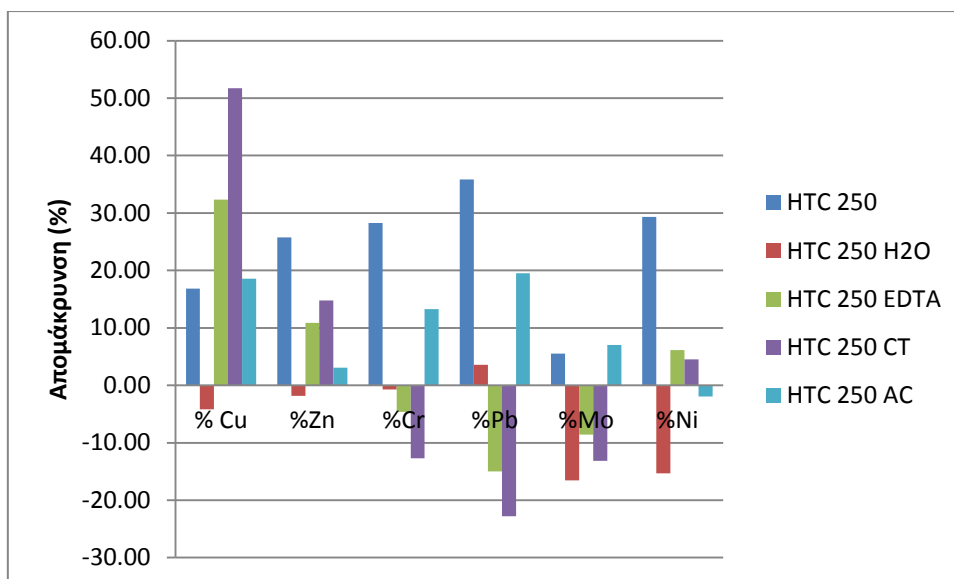
Στις γραφικές παραστάσεις 4.10 και 4.11 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα υδροεξανθρακώματα. Η θετική στήλη εκφράζει εμπλουτισμό και η αρνητική, απομάκρυνση. Η σύγκριση έγινε α) υδροεξανθράκωμα με ενεργό ιλύ και β) πλυμένα με υδροεξανθράκωμα.

Το υδροεξανθράκωμα των 200 °C δίνει να υπάρχει εμπλουτισμός μετάλλων συγκρίνοντας το με το αρχικό υλικό όμως κατά την έκπλυση με το κιτρικό οξύ, παρουσιάζοντας την καλύτερη απόδοση, παρατηρείται μείωση για τον ψευδάργυρο (33%), το χρώμιο (62%), τον μόλυβδο (75%), το μολυβδαίνιο (24%) και το νικέλιο (15%). Επίσης η πλύση με EDTA έδειξε μείωση στη συγκέντρωση του χρωμίου και μολύβδου 23% και 60% αντίστοιχα. Οι πλύσεις με απιονισμένο νερό και οξικό οξύ δεν είχαν ικανοποιητική απόδοση.



Διάγραμμα 4.10 Απομάκρυνση μετάλλων μετά την επεξεργασία 200 °C

Στο το υδροεξανθράκωμα των 250 °C παρουσιάζεται εμπλουτισμός μετάλλων σε σχέση με την ενεργό ιλύ. Οι πλύσεις του υδροεξανθρακώματος με κιτρικό οξύ δεν είχαν τόση απόδοση όση στους 200 °C αλλά πάλι δείχνει να δούλεψε περισσότερο από τα άλλα οξέα. Οι πλύσεις με απιονισμένο νερό δείχνουν μια μικρή μείωση στις συγκεντρώσεις μολυβδαίνιου και νικελίου 17% και 16% αντίστοιχα και οι πλύσεις με EDTA μείωσαν τις συγκεντρώσεις μολυβδαίνιου και μολύβδου περίπου 10%.



Διάγραμμα 4.11 Απομάκρυνση μετάλλων μετά την επεξεργασία 250 °C

4.8 XRF

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF μαζί με τους δείκτες σκωρίας και ρύπανσης τέφρας για τις συγκεντρώσεις των οξειδίων μετάλλων μετά την καύση του υλικού στους 1000 °C για τα υδροεξανθρακώματα και για τα πλυμένα. Οι δείκτες αυτοί έχουν σημαντικό ρόλο διότι μπορεί να υπολογιστεί η τέφρα και σκωρία που αφήνει μετά την καύση το υλικό, και η διάβρωση που ενδέχεται να προκαλεί στα τοιχώματα του κλιβάνου.

Όπως παρατηρείται για το υδροεξανθράκωμα των 200 °C οι δείκτες είναι υψηλοί έως πολύ υψηλοί εκτός από τον δείκτη σκωρίας, R_s , που βγαίνει χαμηλός για όλα τα δείγματα. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό ποσοστό θείου στο ξηρό δείγμα, S_d . Ο δείκτης ρύπανσης τέφρας, F_u , για τους 200 °C είναι υψηλός όπου αυτό δείχνει ότι το ποσοστό τέφρας που θα παραμένει στον κλιβάνο μετά την καύση θα είναι υψηλό. Για τον δείκτη ιξώδους σκωρίας, S_R , φαίνεται να υπάρχει υψηλή τάση για όλα τα δείγματα. Τα πλυμένα με νερό και οξέα δείγματα δεν έδειξαν να βελτιώνουν ιδιαίτερα το υλικό εφόσον δεν αλλάζουν κατά πολύ τον χαρακτηρισμό όπως φαίνεται στον πίνακα 4.6.

Αντίθετα το υδροεξανθράκωμα των 250 °C παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα με όλους τους δείκτες να είναι χαμηλοί. Τα πλυμένα με νερό, EDTA και οξικό οξύ δεν δείχνουν να βελτιώνουν τους δείκτες αλλά το πλυμένο με κιτρικό οξύ παρουσιάζει μια μικρή βελτίωση των δεικτών. Για το υδροεξανθρακωμα των 250 °C και το πλυμένο με κιτρικό οξύ υπάρχει χαμηλή τάση σκωρίας και ρύπανσης τέφρας επομένως το ποσοστό τέφρας που θα παραμένει στον πυθμένα του κλιβάνου θα είναι χαμηλό και θα έχει χαμηλή τάση σκωρίας και ιξώδες. Η θερμική επεξεργασία από μόνη της έδειξε βελτίωση του αρχικού υλικού και περεταίρω η πλύση με το κιτρικό οξύ.

Πίνακας 4.6 Συγκέντρωση οξειδίων μετάλλων και δείκτες σκωρίας και τέφρας

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Sd	B/A	Rs	Fu	Sr
HC200	8.61	0.34	12.31	2.28	0.60	0.39	7.62	3.62	0.11	1.79	0.19	1.30	27.95
HC200_H₂O	6.61	0.30	9.27	1.76	0.46	0.28	5.89	2.78	0.08	1.78	0.14	1.02	28.08
HC200_EDTA	17.76	5.91	6.28	1.67	1.05	0.65	4.31	5.14	0.06	0.79	0.05	5.15	59.17
HC200_Ct	13.82	0.36	19.02	3.45	1.05	0.52	13.29	5.66	0.12	1.79	0.21	1.57	27.87
HC200_Ac	10.80	0.16	7.59	1.74	0.76	0.34	8.95	4.79	0.01	1.42	0.01	0.71	37.14
HC250	42.92	0.56	1.69	1.91	2.69	1.34	6.81	11.45	0.01	0.22	0.00	0.41	80.48
HC250_H₂O	6.96	0.18	9.44	1.77	0.49	0.27	6.29	2.91	0.13	1.73	0.22	0.78	28.45
HC250_EDTA	15.15	5.68	7.94	1.81	0.87	0.65	5.58	4.77	0.08	1.04	0.09	6.59	49.70
HC250_Ct	23.62	0.32	0.93	1.10	1.50	0.81	4.34	6.38	0.01	0.24	0.00	0.27	78.74
HC250_Ac	9.78	0.19	7.66	1.75	0.61	0.32	7.23	4.09	0.00	1.18	0.01	0.61	37.03

Πίνακας 4.7 Χαρακτηρισμός δεικτών

	HC200	HC200_H₂O	HC200_EDTA	HC200_Ct	HC200_Ac	HC250	HC250_H₂O	HC250_EDTA	HC250_Ct	HC250_Ac
B/A	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή	μεσαία	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή	χαμηλή	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή	χαμηλή	πολύ υψηλή
Rs	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή	χαμηλή
Fu	υψηλή	υψηλή	υψηλή	υψηλή	υψηλή	χαμηλή	υψηλή	υψηλή	χαμηλή	υψηλή
Sr	υψηλή	υψηλή	υψηλή	υψηλή	υψηλή	χαμηλή	υψηλή	υψηλή	χαμηλή	υψηλή

4.9 SEM

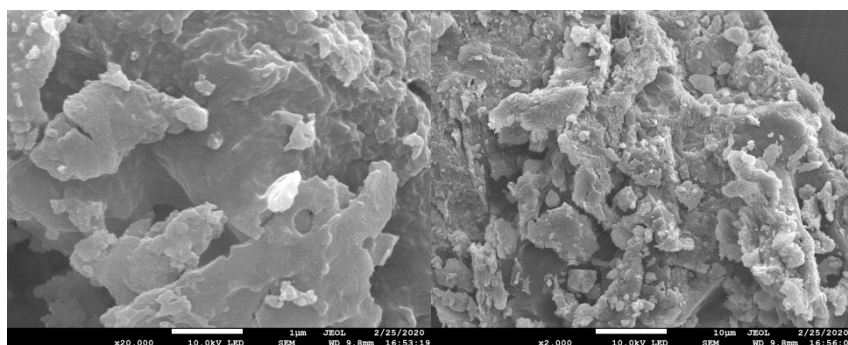
Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε εξέταση SEM (Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης) για να μελετηθεί η μορφολογία της επιφάνειας μετά την επεξεργασία.

Όπως φαίνεται στην εικόνα α) στο αρχικό δείγμα, την ακατέργαστη ιλύ, δεν υπάρχουν πόροι ή μονοπάτια. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν μπορεί να εισέλθει νερό μέσα στη μήτρα και στην επιφάνεια.

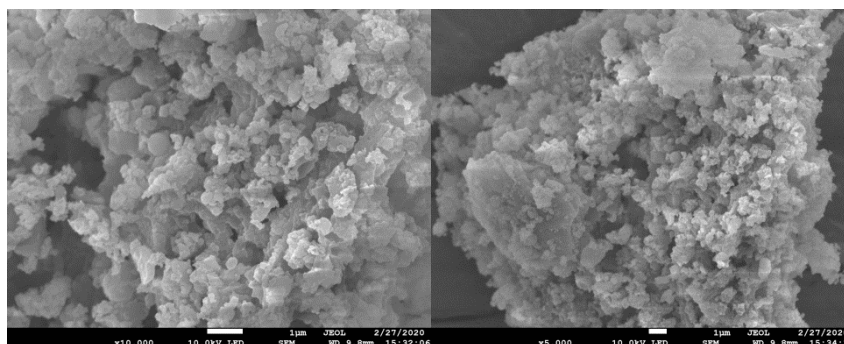
Μετά την θερμική επεξεργασία, η μορφολογία του υλικού παρουσιάζει αλλαγή όπως φαίνεται στις εικόνες β-λ) και αυξάνεται το πορώδες καθώς και στην επεξεργασία με οξέα στις υπόλοιπες εικόνες. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση πτητικών αερίων και στην αποσύνθεση των χημικών δεσμών που αποτελούν τη μήτρα λάσπης.

Επίσης η δημιουργία μη σφαιρικών μικροσωματιδίων προέρχεται από την αποσύνθεση της κυτταρίνης. Τέλος η αύξηση του πορώδους κάνει πιο εύκολη την ξήρανση του υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

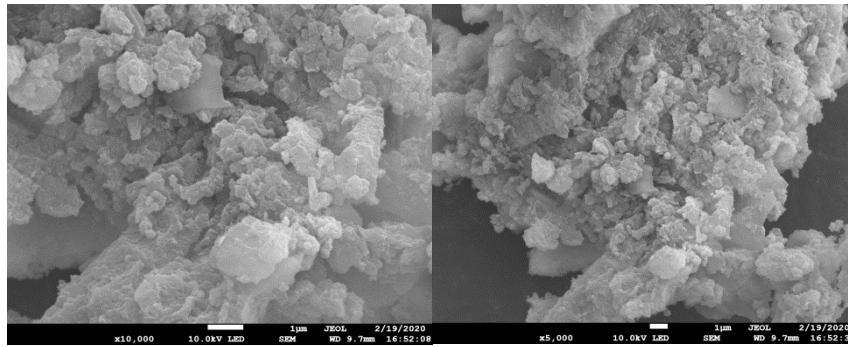
(α)



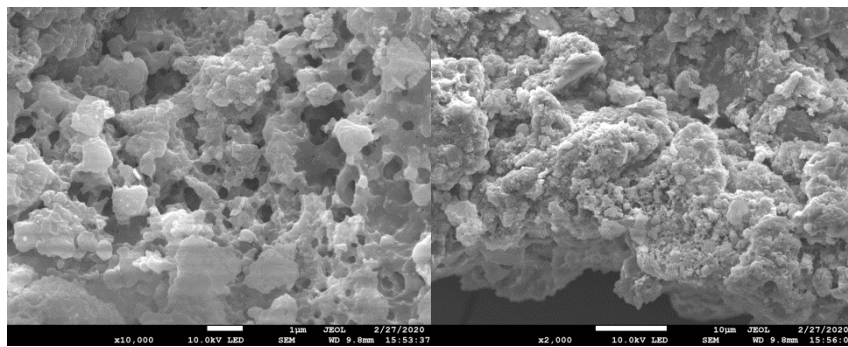
(β)



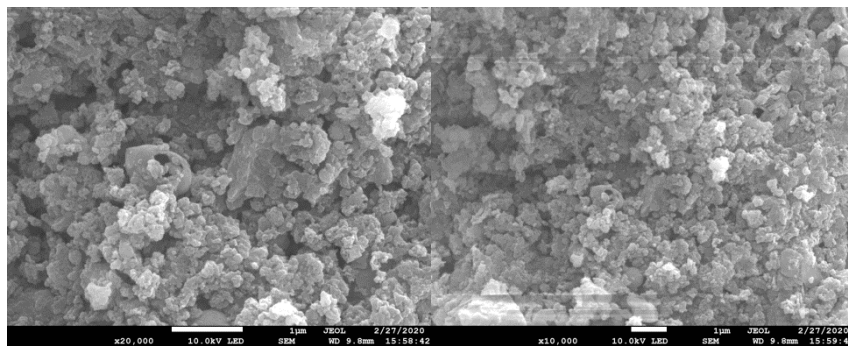
(γ)



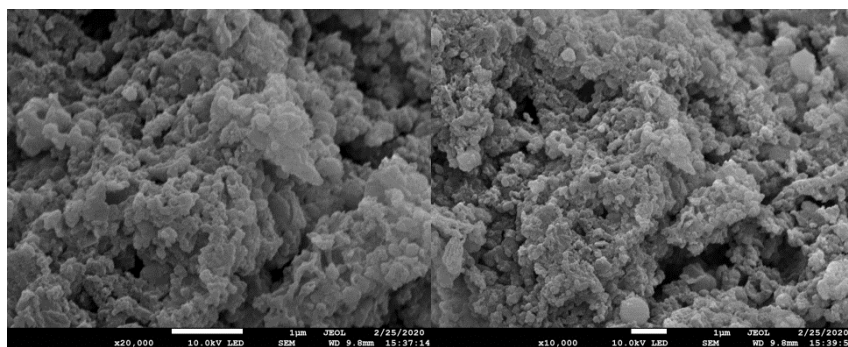
(δ)



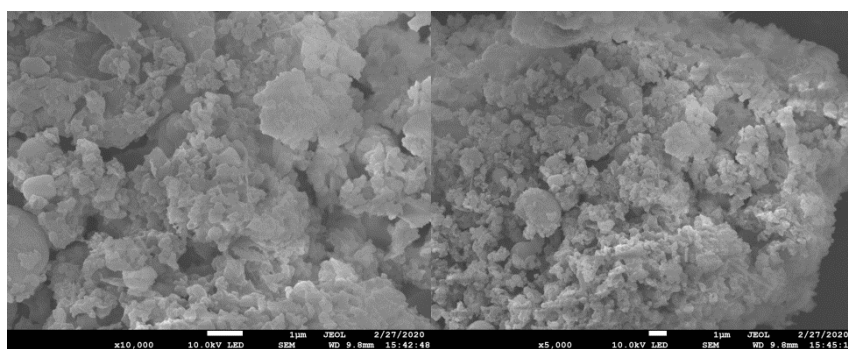
(ε)



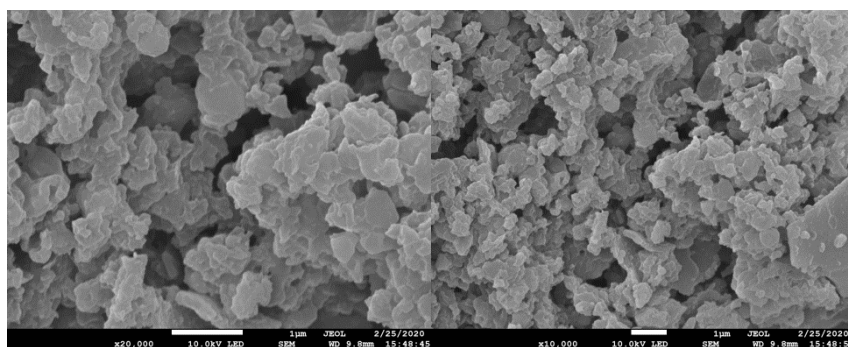
(ζ)



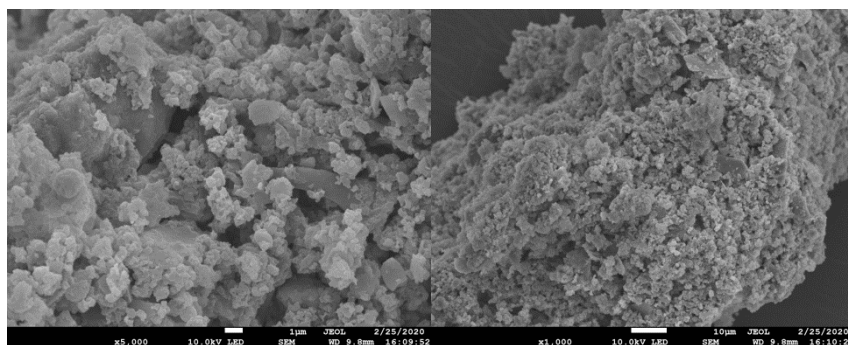
(η)



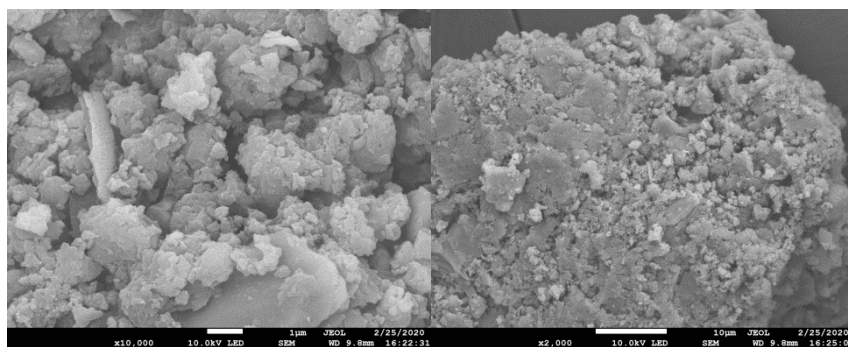
(θ)



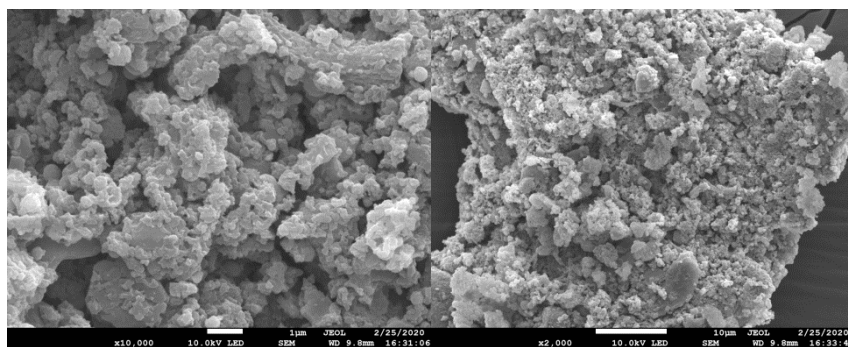
(i)



(κ)



(λ)



Εικόνα 4.1 Μορφολογική απεικόνιση SEM, (α)SS, (β) hc200, (γ) hc200citric, (δ) hc200edta, (ε) hc200h2o, (ζ) hc200acetic, (η) hc250, (θ) hc250edta, (ι) hc250acetic, (κ) hc250citric, (λ) hc250h2o

4.10 Φασματοσκοπία ακτινών Χ με ενεργειακή διασπορά (edx)

Η ακατέργαστη ιλύς και τα δείγματα εξετάστηκαν με edx φάσμα για την μελέτη παρουσίας των χημικών στοιχείων στην επιφάνειά τους. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8 δείχνουν την κατανομή των στοιχείων και καταγράφονται ποσοτικά. Όπως παρατηρείται τα στοιχεία με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι ο άνθρακας (C) και το οξυγόνο (O).

Στην θερμική επεξεργασία στους 200 °C παρουσιάζεται μείωση του άνθρακα και αύξηση του οξυγόνου, ενώ στους 250 °C αύξηση του άνθρακα και μείωση του οξυγόνου. Επίσης στα επεξεργασμένα δείγματα με οξέα όπου υπάρχει αύξηση σε ποσοστό άνθρακα υπάρχει μείωση του οξυγόνου, και το αντίθετο. Η συγκέντρωση μετάλλων παρατηρείται να είναι σε πολύ χαμηλά ποσοστά.

Τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου ενδεχομένως να προέρχονται από την διάσπαση δεσμών που τα περιέχουν όπως καρβοξυλικά οξέα -COOH ή αλκοόλες -OH αλλά και άλλες ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο.

Πίνακας 4.8 Πίνακας μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια ιλύος και υδροξανθρακωμάτων 200°C

Στοιχείο	SS	hc200	hc200_H2O	hc200_edta	hc200_citric	hc200_acetic
C	70.2	53.7	63	80.1	83.6	70.4
O	24.6	35.9	28.9	16.2	14.5	22.8
P	1.4	1.6	2.4	-	-	2
Ca	1.4	6.4	2	0.2	-	1.2
Fe	0.6	1.1	1.3	0.2	0.3	1.6
S	0.7	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5
Al	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.5
Mg	0.3	0.4	0.6	0.1	-	0.3
Si	0.4	0.3	0.8	0.7	0.7	0.5
Na	-	-	-	1.5	-	-
K	-	-	-	0.1	-	-

Ti	-	-	-	-	0.2	0.1
-----------	---	---	---	---	-----	-----

Πίνακας 4.9 Πίνακας μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια ιλύος και υδροεξανθρακωμάτων 250°C

Στοιχείο	SS	hc250	hc250_H2O	hc250_edta	Hc250_citric	hc250_acetic
C	70.2	77.9	65.1	75.5	81.9	78.3
O	24.6	18.4	23.5	16.9	13.2	16.6
P	1.4	1.2	3.8	0.9	-	0.6
Ca	1.4	1	3.7	1	-	0.7
Fe	0.6	0.7	1.8	1.1	1.7	0.6
S	0.7	0.3	0.5	0.8	0.8	0.5
Al	0.4	0.2	0.5	0.6	1	0.6
Mg	0.3	0.3	0.6	0.3	-	0.2
Si	0.4	-	0.4	0.9	1.3	0.8
Na	-	-	-	1.7	0.2	1.1
K	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	0.3	-	-

Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα και προτάσεις

Με χρήση υδροθερμικής επεξεργασίας έγινε προσπάθεια μετατροπής ενεργού ιλύος σε στερεό καθαρό καύσιμο σε θερμοκρασίες 200 °C και 250 °C και χρόνο παραμονής 4 ώρες, σε συνδυασμό με πλύσεις με οργανικά οξέα. Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν βελτίωση του υλικού μετά την επεξεργασία. Συγκεκριμένα η πτητική υλη μειώθηκε μέχρι 34% στα πλυμένα υδροεξανθρακώματα, ο μόνιμος άνθρακας σημείωσε αύξηση και η αναλογία καυσίμου αυξήθηκε από 0.05 στην ιλύ μέχρι 1.7 στα πλυμένα. Επίσης, η τέφρα παρουσίασε αύξηση μετά την υδροθερμική επεξεργασία, γεγονός που αποδόθηκε στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης, αλλά μετά τις πλύσεις το ποσοστό μειώθηκε μέχρι και 10%. Η θερμογόνος δύναμη έδειξε βελτίωση στα επεξεργασμένα δείγματα και η συγκέντρωση του θείου δεν παρουσίασε σημαντική μείωση αλλά του αζώτου μειώθηκε καθιστώντας το καθαρότερο καύσιμο. Οι αναλογίες O/C και H/C παρουσίασαν μείωση με τον λόγο O/C να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη, γεγονός που υποδεικνύει ότι κατά την επεξεργασία έγιναν αντιδράσεις αφυδάτωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Οι αλλαγές που παρουσιάστηκαν στα TGA και FTIR δείχνουν ότι έγινε μετατροπή του υλικού σε μια πιο σταθερή δομή. Η υδροθερμική επεξεργασία παρουσιάζει εμπλουτισμό μετάλλων αλλά μετά τις πλύσεις απομάκρυνση. Οι δείκτες σκωρίας έδειξαν βελτίωση μετά τις πλύσεις.

Συγκριτικά, τα υδροεξανθρακώματα είχαν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μετά τις πλύσεις με τα οξέα, με το υδροεξανθράκωμα των 200 °C να δείχνει μεγαλύτερη απόδοση στην υδροθερμική επεξεργασία σε σχέση με των 250 °C, χαμηλότερη συγκέντρωση σε τέφρα και μεγαλύτερη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Από την άλλη μεριά το υδροεξανθράκωμα των 250 °C με υψηλότερη τέφρα έχει υψηλότερη θερμογόνο δύναμη, καλύτερα αποτελέσματα στους δείκτες του XRF και μεγαλύτερο πορώδες το οποίο βοηθά στην φυσική αποξήρανση του υλικού. Συμπερασματικά, μπορεί να φαίνεται ότι το υδροεξανθράκωμα των 200 °C έχει καλύτερα χαρακτηριστικά αλλά με μια μικρή βελτίωση στην επεξεργασία του υδροεξανθρακώματος των 250 °C έτσι ώστε να έχει χαμηλότερη συγκέντρωση σε τέφρα, το υλικό θα παρουσιάζει πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτό των 200 °C..

Συγκρίνοντας τις πλύσεις που έγιναν με οξέα, το κιτρικό οξύ παρουσιάζει την καλύτερη επίδοση στη βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υδροεξανθρακωμάτων (FC, VM, τέφρα, βαρέα μέταλλα, στοιχειακή ανάλυση) και για τους δείκτες σκωρίας και στα δυο υδροεξανθρακώματα με καλύτερη απόδοση στο υδροεξανθράκωμα 250 °C ξεπλυμένο με κιτρικό οξύ.

Εν τέλει μπορεί να γίνει κατάληξη στο συμπέρασμα ότι η υδροθερμική επεξεργασία από μόνη της δεν μπορεί να φέρει σημαντική βελτίωση στο αρχικό υλικό για να προοριστεί ως καύσιμο αλλά σε συνδυασμό με τις πλύσεις με οξέα αποτελεί υποσχόμενη τεχνολογία για την μετατροπή της ενεργού ιλύος σε καθαρό στερεό καύσιμο με βελτιωμένα χαρακτηριστικά και καλύτερη επίδοση καύσης.

Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρειάζεται περεταίρω εμβάθυνση για την κατανόηση της λειτουργίας της. Πιθανές ερεύνες στο μέλλον θα μπορούσαν να ασχοληθούν με τον μηχανισμό λειτουργίας του κιτρικού οξέως έτσι ώστε να εξακριβωθεί γιατί και αν έχει την καλύτερη απόδοση στη βελτίωση του υλικού και να γίνει ερέυνα στο ενεργειακό

ισοζύγιο της επεξεργασίας, δηλαδή κατά πόσο οικονομικά και ενεργειακά συμφέρουσα μπορεί να είναι η υδροθερμική επεξεργασία.

Βιβλιογραφία

Anna Grobelak, Karolina Czerwińska, Aneta Murtaś, 2019. General considerations on sludge disposal, industrial and municipal sludge, *Industrial and Municipal Sludge*, Pages 135-153.

Zhiyang Chang, Guangcheng Long, John L. Zhou, Cong Ma, Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 154, 2020.

Oladejo, J.; Shi, K.; Luo, X.; Yang, G.; Wu, T. A Review of Sludge-to-Energy Recovery Methods. *Energies* 2019, 12, 60.

Abdul Raheem, Vineet Singh Sikarwar, Jun He, Wafa Dastyar, Dionysios D. Dionysiou, Wei Wang, Ming Zhao, Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review, *Chemical Engineering Journal*, Volume 337, 2018, Pages 616-641.

Lesław Świerczek, Bartłomiej Michał Cieślik, Piotr Konieczka, The potential of raw sewage sludge in construction industry – A review, *Journal of Cleaner Production*, Volume 200, 2018, Pages 342-356.

Barbara Ruffino, Giuseppe Campo, Giuseppe Genon, Eugenio Lorenzi, Daniel Novarino, Gerardo Scibilia, Mariachiara Zanetti, Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: Performance, energy and economical assessment, *Bioresource Technology*, Volume 175, 2015, Pages 298-308.

Shane Donatello, Christopher R. Cheeseman, Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review, *Waste Management*, Volume 33, Issue 11, 2013, Pages 2328-2340.

D. Fytili, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 12, Issue 1, 2008, Pages 116-140.

Devon Barry, Chiara Barbiero, Cedric Briens, Franco Berruti, Pyrolysis as an economical and ecological treatment option for municipal sewage sludge, *Biomass and Bioenergy*, Volume 122, 2019, Pages 472-480.

Soon Kay Teoh, Loretta Y. Li, Feasibility of alternative sewage sludge treatment methods from a lifecycle assessment (LCA) perspective, *Journal of Cleaner Production*, Volume 247, 2020.

D. Chanaka Udayanga, Andrei Veksha, Apostolos Giannis, Grzegorz Lisak, Victor W.-C. Chang, Teik-Thye Lim, Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge, *Fuel*, Volume 226, 2018, Pages 721-744.

Chenyu Wang, Yujie Fan, Ursel Hornung, Wei Zhu, Nicolaus Dahmen, Char and tar formation during hydrothermal treatment of sewage sludge in subcritical and supercritical water: Effect of organic matter composition and experiments with model compounds, *Journal of Cleaner Production*, Volume 242, 2020.

Xiangyu Gu, Liang Yu, Na Pang, Jose Salomon Martinez-Fernandez, Xiao Fu, Shulin Chen, Comparative techno-economic analysis of algal biofuel production via hydrothermal liquefaction: One stage versus two stages, *Applied Energy*, Volume 259, 2020.

Tengfei Wang, Yunbo Zhai, Yun Zhu, Caiting Li, Guangming Zeng, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 90, 2018, Pages 223-247.

Robert J. Stirling, Colin E. Snape, Will Meredith, The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass, *Fuel Processing Technology*, Volume 177, 2018, Pages 152-158.

Ran Xiong, Li Dong, Jian Yu, Xiaofang Zhang, Ling Jin, Guangwen Xu, Fundamentals of coal topping gasification: Characterization of pyrolysis topping in a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 8, 2010, Pages 810-817.

June Fang, Lu Zhan, Yong Sik Ok, Bin Gao, Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 57, 2018, Pages 15-21.

Tingting Liu, Zhengang Liu, Qingfu Zheng, Qianqian Lang, Yu Xia, Nana Peng, Chao Gai, Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis, *Bioresource Technology*, Volume 247, 2018, Pages 282-290.

Chao He, Apostolos Giannis, Jing-Yuan Wang, Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior, *Applied Energy*, Volume 111, 2013, Pages 257-266 .

Zhengang Liu, S. Kent Hoekman, Rajasekhar Balasubramanian, Fu-Shen Zhang, Improvement of fuel qualities of solid fuel biochars by washing treatment, *Fuel Processing Technology*, Volume 134, 2015, Pages 130-135.

Αξιώτης Δημοσθένης, «Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου» Χανιά 2009

Διαδικτυακή βιβλιογραφία

<https://ec.europa.eu>

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov>

<https://www.epa.gov>

<https://ingelia.com>