

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

**Δ Ι Π Λ Ω Μ Α Τ Ι Κ Η Ε Ρ Γ Α Σ Ι Α**

---

**Αξιοποίηση υποπροϊόντων πυρόλυσης για  
εξωηλεκτρικές χρήσεις. Επίδραση της ποσότητας  
βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικών εδάφους σε  
συνδυασμό με κομπόστα**

---

Εξεταστική επιτροπή

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Επίκουρη Καθ. Πεντάρη Δέσποινα

Δρ. Κρητικάκη Άννα (ΕΔΙΠ)

**ΑΔΑΜΑΝΤΙΑ ΡΑΥΤΟΓΙΑΝΝΗ**

XANIA, 2022

## ***ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ***

Πρωτίστως θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Δέσποινα Βάμβουκα για τη συμβολή της στην επιλογή του θέματος της εργασίας, την καθοδήγησή της, όπως επίσης και για την υπομονή που κατέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διεκπεραίωσης της Διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη Καθηγήτρια κα. Δέσποινα Πεντάρη και την Διδάκτωρ κα. Άννα Κρητικάκη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και τη διάθεση του εξοπλισμού των εργαστηρίων τους.

Τέλος, αφιερώνω την παρούσα εργασία στους γονείς μου Γεώργιο και Ανδριανή για τη στήριξη τους σε κάθε μου προσπάθεια, καθώς και στην αδερφή μου Ματθίλδη για την ενθάρρυνση και τη συμπαράστασή της.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας Διπλωματικής εργασίας, αξιολογήθηκε η ποιότητα βιοεξανθρακωμάτων, τα οποία παράχθηκαν μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, με σκοπό τη δυνατότητα χρήσης τους ως τροποποιητικών εδάφους. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν στήλες εκχύλισης, οι οποίες περιείχαν βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, υπολειμμάτων βάμβακος, λυματολάσπης βιολογικού καθαρισμού, κομπόστας ζωικών αποβλήτων και έδαφος, σε διαφορετικές ποσότητες και συνδυασμούς. Κάθε στήλη διαβρέχτηκε περιοδικά σε διάστημα δύο μηνών με συγκεκριμένη ποσότητα απιονισμένου νερού, προκειμένου να αντιστοιχεί στη μέση ετήσια βροχόπτωση της περιοχής της Κρήτης. Στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκαν φυσικές και χημικές αναλύσεις, όπως μέτρηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των φαινολών, των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, καθώς και των ανόργανων στοιχείων και βαρέων μετάλλων.

Διαπιστώθηκε ότι, η επώαση στα μίγματα κομπόστας και βιοεξανθρακωμάτων, βελτίωσε τις ιδιότητες του εδάφους, μειώνοντας σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα και αυξάνοντας την ικανότητα συγκράτησης νερού. Η προσθήκη κομπόστας στο έδαφος αύξησε τις συγκεντρώσεις των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων, καθώς και του COD στα υδατικά εκχυλίσματα. Η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων στέμφυλων και υπολειμμάτων βάμβακος στο έδαφος συγκράτησε μέρος των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων και μείωσε την τιμή του COD. Η προσθήκη κομπόστας αύξησε σημαντικά τις ποσότητες των θρεπτικών στοιχείων, όπως του μαγνησίου και του ασβεστίου, ενώ το κάλιο αυξήθηκε με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας βιοεξανθρακώματος. Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος μείωσε την εκχύλιση των βαρέων μετάλλων και η μείωση κυμάνθηκε περίπου από 50-100% σε σχέση με την κομπόστα. Οι συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων στα εκπλύματα ήταν χαμηλές και κάτω από τα όρια της νομοθεσίας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° – ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
2.1 Αγροτοβιομηχανικά και Δημοτικά Απόβλητα .....	9
2.1.1 Διαθεσιμότητα και μέθοδοι αξιοποίησης .....	9
2.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες .....	15
2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων και Εφαρμογές .....	18
2.2.1 Πυρόλυση – Ιδιότητες προϊόντων .....	19
2.2.2 Χρήσεις στη γεωργία.....	20
2.2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις .....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	25
3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Προεπεξεργασία .....	26
3.2 Πυρόλυση Δειγμάτων Βιομάζας .....	26
3.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	28
3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	28
3.3.2 Ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις.....	31
3.4 Έκπλυση Δειγμάτων μέσω Εδάφους.....	35
3.4.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία .....	35
3.4.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	38
4.1 Ιδιότητες Εδάφους.....	39
4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων και Κομπόστας.....	40
4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.....	40
4.2.2 Χημική ανάλυση .....	41
4.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Δειγμάτων πριν και μετά την Επώαση.....	42
4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους και Κομπόστας .....	43
4.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα .....	43
4.4.2 Ανόργανα στοιχεία .....	46
4.5 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους με Βιοεξανθρακώματα και Κομπόστα .....	48
4.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα .....	48
4.5.2 Ανόργανα στοιχεία .....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	60
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	63

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	67
-----------------	----

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1 Βασικά αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα (dt/yr). <sup>26</sup> .....	10
Διάγραμμα 4.1 - Ακτινοδιάγραμμα XRD κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ .....	39
Διάγραμμα 4.2 - pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης .....	44
Διάγραμμα 4.3 - Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	45
Διάγραμμα 4.4 - Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	46
Διάγραμμα 4.5 - Συγκέντρωση στροντίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	47
Διάγραμμα 4.6 - pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης.....	50
Διάγραμμα 4.7 - pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης.....	50
Διάγραμμα 4.8 - Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	51
Διάγραμμα 4.9 - pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης.....	53
Διάγραμμα 4.10 - pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης.....	53
Διάγραμμα 4.11 - Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	54
Διάγραμμα 4.12 - Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	55
Διάγραμμα 4.13 - Συγκέντρωση στροντίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	55
Διάγραμμα 4.14 - Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	57
Διάγραμμα 4.15 - Συγκέντρωση στροντίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης .....	58

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 Εκτίμηση δυναμικού αγροτο - βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα. <sup>8</sup> .....	11
Πίνακας 2.2 Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους. <sup>2</sup> .....	16
Πίνακας 2.3 Τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας <sup>27</sup> .....	17
Πίνακας 2.4 Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων <sup>28</sup> .....	19
Πίνακας 3.1 Όρια ανίχνευσης της μεθόδου ICP-MS .....	34
Πίνακας 4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους.....	39
Πίνακας 4.2 Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στο έδαφος .....	40
Πίνακας 4.3 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση κομπόστας και βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού) .....	41
Πίνακας 4.4 Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων σε κύρια στοιχεία(g/kg) και ιχνοστοιχεία(mg/kg) ....	42
Πίνακας 4.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση .....	43
Πίνακας 4.6 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστας .....	46

Πίνακας 4.7 Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστα .....	48
Πίνακας 4.8 Χημική ανάλυση υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, λυματολάσπης και κομπόστα .....	49
Πίνακας 4.9 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα βαμβακιού και λυματολάσπης και κομπόστα .....	52
Πίνακας 4.10 Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, λυματολάσπης και κομπόστα .....	56
Πίνακας 4.11 Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα βαμβακιού, λυματολάσπης και κομπόστα .....	59

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 Οφέλη από τη χρήση των βιοεξανθρακωμάτων <sup>23</sup> .....	24
Εικόνα 3.1 Διάταξη σταθερής κλίνης <sup>1</sup> .....	27
Εικόνα 3.2 Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή <sup>47</sup> .....	29
Εικόνα 3.3 Περίθλαση ακτινών Χ.....	32
Εικόνα 3.4 Τα στάδια λειτουργίας του οργάνου <sup>1</sup> .....	33
Εικόνα 3.5 Στήλες εκχύλισης .....	36

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παγκόσμιες προκλήσεις, όπως η κλιματική αλλαγή, η διάβρωση του εδάφους και η αυξανόμενη ανάγκη για ενέργεια, στρέφουν το παγκόσμιο ενδιαφέρον στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η βιομάζα αποτελεί σημαντικό ανανεώσιμο πόρο, λόγω της οργανικής της προέλευσης και της διαθεσιμότητάς της. Γενικά, θεωρείται ως μια πηγή ενέργειας, η οποία είναι ουδέτερη ως προς το ισοζύγιο του CO<sub>2</sub>. Με τις κατάλληλες τεχνολογίες θερμικής μετατροπής της βιομάζας παράγεται το βιοεξανθράκωμα. Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα οργανικό υλικό που παράγεται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης. Οι συνθήκες πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής της βιομάζας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για τη σύνθεση και την απόδοση του βιοεξανθρακώματος. Το βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας, ως βελτιωτικό εδάφους, ως προσροφητικό μέσο ρύπων και ως μέσο αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος καθορίζουν τις επιδράσεις του στις ιδιότητες του εδάφους. Η εφαρμογή του στο έδαφος βελτιώνει τις ιδιότητες του και συντελεί στην ανάπτυξη των φυτών, στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, στη δέσμευση άνθρακα και κατ' επέκταση στη μείωση των εκπομπών του αερίου του θερμοκηπίου.

Ο σκοπός της παρούσας Διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της αξιοποίησης των υποπροϊόντων πυρόλυσης για εξωηλεκτρικές χρήσεις. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικών εδάφους σε συνδυασμό με κομπόστα. Για τα πειράματα παράχθηκαν βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, υπολειμμάτων βάμβακος και λυματολάσπης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, μέσω πυρόλυσης σε θερμοκρασίες 350 °C και μίγματα στέμφυλων και υπολειμμάτων βάμβακος με λυματολάσπη σε αναλογίες 70:30 κ.β.. Τα δείγματα αναμίχθηκαν σε διάφορες αναλογίες με κομπόστα από ζωικά απόβλητα της βιομηχανίας Creta Farm και έδαφος και τοποθετήθηκαν σε στήλες εκχύλισης. Κάθε στήλη διαβρέχτηκε σε διάφορα διαστήματα σε περίοδο δύο μηνών με συνολική ποσότητα νερού ίση με τη μέση ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή της Κρήτης. Μετά από κάθε έκπλυση, λήφθηκαν μετρήσεις των διαλυμάτων για το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα EC, το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο COD, των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, των φαινολών, καθώς και των ανόργανων στοιχείων και βαρέων μετάλλων. Από τις φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις αξιολογήθηκε η ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## 2.1 Αγροτοβιομηχανικά και Δημοτικά Απόβλητα

### 2.1.1 Διαθεσιμότητα και μέθοδοι αξιοποίησης

Ο όρος «βιομάζα» αναφέρεται στο σύνολο των ζώντων οργανισμών από τα πέντε βασίλεια της βιολογίας: φυτά, ζώα, μονήρη. Οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα που προέρχεται από οργανική ύλη καλείται «βιομάζα».<sup>1</sup> Η αντίδραση της φωτοσύνθεσης μετατρέπει την ενέργεια του φωτός σε χημική ενέργεια, η οποία εμπεριέχεται στα συστατικά της βιομάζας και εκφράζεται από αυτήν την εξίσωση:



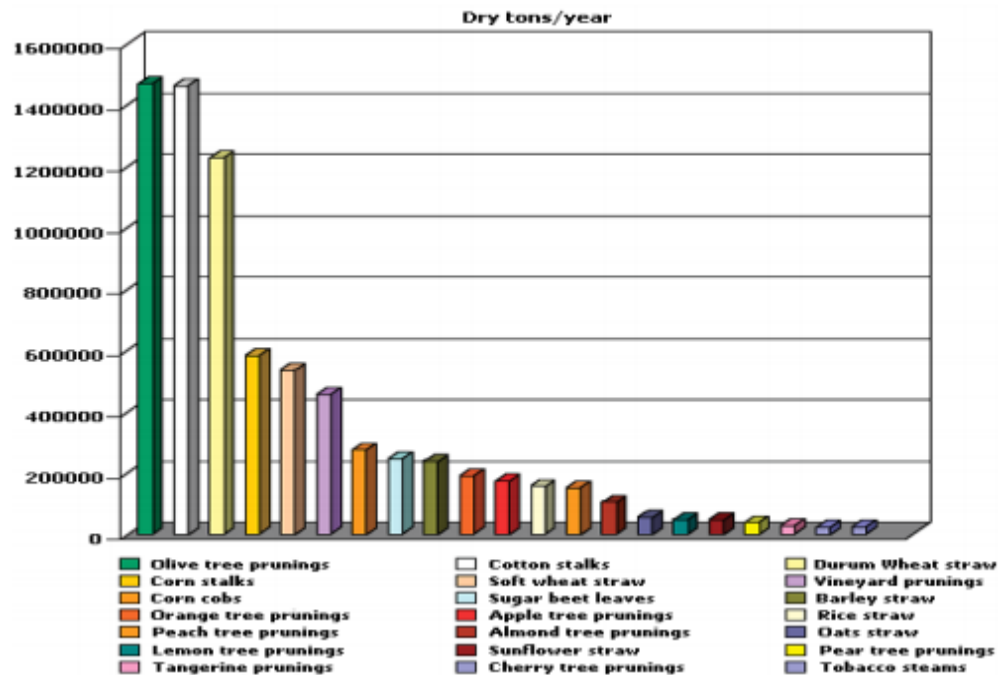
Η βιομάζα διακρίνεται σε δύο τύπους, τις ενεργειακές καλλιέργειες και τις υπολειμματικές μορφές (αγροτικά, δασικά, βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα). Υπολειμματικές μορφές βιομάζας καλούνται τα απορριπτόμενα υλικά, τα οποία προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα.

- **Αγροτικά υπολείμματα**

Τα αγροτικά υπολείμματα παράγονται σε φυσικές εκτάσεις γης και περιλαμβάνουν όλα τα μη βρώσιμα τμήματα φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στις αγροτικές περιοχές μετά τη συγκομιδή σοδειάς και το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών. Συνήθως είναι ογκώδη και η μεταφορά τους από το σημείο παραγωγής τους καθίστανται δύσκολη. Τα υπολείμματα είναι διαθέσιμα για ένα διάστημα του έτους γι' αυτό απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης.<sup>2</sup>

Επιπρόσθετα στην κατηγορία των αγροτικών υπολειμμάτων εντάσσονται και τα υπολείμματα κοπριάς. Η κοπριά αποτελεί πηγή απόβλητης βιομάζας από εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά και η χρήση της έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τις ιδιότητες του εδάφους, με αποτέλεσμα να αυξάνει την απόδοση των καλλιεργειών.<sup>3</sup>

Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί σε 3-4 δις τόνους ετησίως.<sup>53</sup> Στην Ελλάδα σύμφωνα με την Eurostat το έτος 2014 εκτιμάται ότι, το σύνολο των υπολειμμάτων αγροτικής παραγωγής ήταν 4.4 εκ τόνοι. Ενεργειακά, οι διαθέσιμες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων ισοδυναμούν με 1.7-2 Mtoe <sup>54</sup>, ενώ το ενεργειακό ισοδύναμο από την κοπριά ζώων κυμαίνεται από 1.2-2.3 Mtoe.<sup>55</sup> Τα βασικά αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα, απεικονίζονται στο Διάγραμμα 2.1.



Διάγραμμα 2.1 Βασικά αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα (dt/yr).<sup>26</sup>

- **Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα**

Τα βιομηχανικά απόβλητα (φλοιοί, πυρήνες κλπ.) παράγονται από γεωργικές βιομηχανίες όπως βιομηχανίες ρυζιού, αραβοσίτου, οινοποιεία, εκκοκκιστήρια βάμβακος, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων και σπορελαιουργεία.<sup>6</sup>

Είναι γνωστό, πως στην Ελλάδα οι αγροτο – βιομηχανίες, όπως τα ελαιοτριβεία και τα εκκοκκιστήρια βαμβακιού αποτελούν την κυριότερη εξαγωγική δραστηριότητα. Οι περιοχές, όπου βρίσκονται τα περισσότερα αγροτο – βιομηχανικά απόβλητα είναι η Καλαμάτα, η Φθιώτιδα, η Φωκίδα και η Κρήτη. Στην περίπτωση των ελαιοτριβείων, τα παραγόμενα υγρά απόβλητα αποθηκεύονται σε χωμάτινες δεξαμενές, όπου εξατμίζονται και παραμένει το στέρεο υπόλειμμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του εργοστασίου.<sup>49</sup> Στην περίπτωση του βαμβακιού, τα στελέχη του είτε ξηραίνονται και χρησιμοποιούνται ως καύσιμο, είτε τοποθετούνται σε χωράφια, τα οποία οργώνονται και προκύπτει φυσικό λίπασμα.<sup>7</sup>

Στην Ελλάδα, το σύνολο της ενέργειας από αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα ανέρχεται σε 3 TWh ετησίως. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται το δυναμικό των κυριότερων αγροτο – βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα.

**Πίνακας 2.1** Εκτίμηση δυναμικού αγροτο - βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα.<sup>8</sup>

	<b>Ποσότητα (t)</b>	<b>Εκτιμώμενη Κατ. Θερμογόνος Δύναμη (GJ/t)</b>	<b>Ενέργεια (Mtoe)</b>
<b>Πυρηνόξυλο</b>	423110	19	0.19
<b>Υπολείμματα εκκοκιστηρίων βάμβακος</b>	132079	17	0.05
<b>Φλοιός Ρυζιού</b>	30311	16	0.01
<b>Πυρήνες ροδάκινου</b>	6400	19	0.03
<b>Κελύφη καρυδιών</b>	1842	18	0.0008
<b>Σύνολο</b>			0.261

- **Δημοτικά απόβλητα**

Τα δημοτικά απόβλητα προσφέρουν την ευκαιρία για συνδυασμένη απόθεση αποβλήτων και ανάκτηση ενέργειας. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, οι οποίες είναι τα στερεά (αστικά απορρίμματα, σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη). Τα στερεά προέρχονται από ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και από βιομηχανικές περιοχές, ενώ τα βιο-στερεά συλλέγονται σε δημοτικά συστήματα αποβλήτων υδάτων. Τα δημοτικά απορρίμματα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι το χαρτί, τα πλαστικά, τα σκουπίδια, το ξύλο και τα υπολείμματα τροφών.

Σε παγκόσμιο επίπεδο, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των οργανικών αποβλήτων εκτιμάται μεταξύ 1 και 3 EJ ετησίως.<sup>52</sup> Στην Ευρωπαϊκή Ένωση το εύρος παραγωγής ενέργειας κυμαίνεται 850 PJ ανά έτος και για τις προσχωρήσασες χώρες 110 PJ ανά έτος. Στην Ελλάδα, με βάση τα δεδομένα του ΚΑΠΕ για το έτος 2016, οι μονάδες βιοαερίου παρήχθησαν ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας σε ετήσια βάση περίπου ίση με 253 GWh, ενώ η ενέργεια που παρήχθη για θέρμανση ήταν περίπου 200 GWh.

Το δυναμικό των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να προσδιοριστεί θεωρητικά, τεχνικά και οικονομικά. Η θεωρητική σκοπιά περιγράφει σε ετήσια βάση την ποσότητα βιομάζας που θα μπορούσε να αναπτυχθεί. Η τεχνική σκοπιά μεταβάλλεται ανάλογα με τις διαθέσιμες τεχνολογίες, ενώ η οικονομική μεταβάλλεται ανάλογα με τις οικονομικές συνθήκες.

Ένα από τα μείζονα θέματα παγκόσμιας ανησυχίας είναι η περιβαλλοντική ρύπανση που οφείλεται στην απελευθέρωση αέριων, υγρών και στερεών αποβλήτων. Η συνεχόμενη ζήτηση για ενέργεια και η ανάγκη εκμετάλλευσης πόρων πιο φιλικών στο περιβάλλον οδήγησε στην αξιοποίηση της βιομάζας. Γενικότερα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν τη σημαντικότερη μελλοντική επιλογή, λόγω της μη εξαντλησιμότητάς τους, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα που τα αποθέματα τους εξαντλούνται.<sup>5</sup> Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης που εφαρμόζονται διεθνώς είναι οι εξής:

- **Καύση**

Η καύση αποτελεί θερμική διάσπαση της καύσιμης ύλης παρουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Από αυτή τη διαδικασία παράγονται θερμά αέρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης είναι οι εξής:

**Αμιγής καύση** σε εστίες με εσχάρες, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση.

Η καύση της βιομάζας σε εστίες με εσχάρες χρησιμοποιείται εκτενώς σε βιομηχανικούς ατμοπαραγωγούς. Η καύση σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης αποτελεί τους καταλληλότερους τρόπους καύσης χαμηλών τάξεων καυσίμων. Οι καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση δεν εφαρμόζονται συχνά, διότι θεωρείται ασύμφορη και δαπανηρή τεχνολογία.

**Μικτή καύση** βιομάζας με γαιάνθρακα σε μονάδες καύσης συμβατικών καυσίμων.

Η μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα αποτελεί οικονομική προοπτική για τη θερμική αξιοποίηση μεγάλων ποσοτήτων βιοκαυσίμου. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται ευρέως στις Σκανδιναβικές χώρες.

- **Αεριοποίηση**

Η αεριοποίηση είναι η διαδικασία μετατροπής που πραγματοποιείται με μερική οξείδωση, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση αέρα, οξυγόνου, ατμού ή μίγμα αυτών και έχει σκοπό την μεγιστοποίηση των αέριων προϊόντων. Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε λέβητες, μηχανές καύσης αερίου, ατμοπαραγωγούς κτλ. για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

- **Πυρόλυση**

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι μια θερμοχημική διεργασία κατά την οποία αποσυντίθεται η οργανική μήτρα με θέρμανση απουσία οξυγόνου. Παράγονται διάφορα αέρια, υγρά (βιοέλαιο) και στερεές ενώσεις (εξανθράκωμα). Η αξιοποίηση των αερίων της πυρόλυσης απαιτεί εκτεταμένη

αναμόρφωση και συχνά δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα.<sup>8</sup> Τα υγρά προϊόντα αξιοποιούνται στη βιομηχανία για την εκμετάλλευση του ενεργειακού τους περιεχομένου, αλλά και για την ανάκτηση χημικών προϊόντων με πιο υψηλή αξία.<sup>8</sup> Το εξανθράκωμα είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα στερεό υλικό, το οποίο χρησιμοποιείται<sup>8</sup> (α) για την παραγωγή ενέργειας, (β) ως βελτιωτικό εδάφους, (γ) ως προσροφητικό μέσο και (δ) ως μέσο αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος.

Άλλοι τρόποι ενεργειακής αξιοποίησης είναι:

- **Οικιακή χρήση** (θέρμανση-ψύξη)
- **Θέρμανση των θερμοκηπίων**

Σε περιοχές όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες διαθέσιμης βιομάζας, χρησιμοποιείται η βιομάζα σαν καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες για τη θέρμανση θερμοκηπίων. Πιο συχνή μέθοδος αποτελεί η θέρμανση ελαιοπυρηνόξυλου.<sup>10</sup> Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η αυτοματοποίηση των συστημάτων και ο πλήρης έλεγχος της θερμοκρασίας του θερμοκηπίου. Από πολλές έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στην κομπόστα περιορίζει την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου και βελτιώνει την ποιότητα του εδάφους.<sup>3</sup>

- **Τηλεθέρμανση**

Είναι η θέρμανση χώρων καθώς και θερμού νερού σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μια πόλη, από έναν κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας. Αν προορίζεται για βιομηχανική ή γεωργική χρήση χαρακτηρίζεται ως αγροτοβιοτεχνική θερμότητα.<sup>29</sup> Η θερμότητα μεταφέρεται με μονωμένο δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια. Αυτή η μέθοδος είναι διαδεδομένη στη Βόρεια Ευρώπη, όπως στη Σουηδία και στη Φινλανδία. Στην Ελλάδα έχει εφαρμοστεί στην Πτολεμαΐδα με τρεις λέβητες ζεστού νερού που χρησιμοποιούν βιομάζα, συνολικής ισχύος 21 MWth.

- **Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες**

Η βιομάζα χρησιμοποιείται από γεωργικές βιομηχανίες (εκκοκικιστήρια, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες ρυζιού κτλ.), από τις οποίες προκύπτουν υπολείμματα βιομάζας ή υποπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας. Για την κάλυψη λοιπόν των θερμικών τους αναγκών και των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια καίνε τα υπολείμματά τους. Ακόμη, οι βιομηχανίες ξύλου χρησιμοποιούν για την κάλυψη των θερμικών τους αναγκών τα υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου (πριονίδι, πούδρα).

- **Παραγωγή βιοκαυσίμων**

Βιοκαύσιμα ονομάζονται τα υγρά ή αέρια καύσιμα, τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα και διακρίνονται σε βιοαιθανόλη και βιοντίζελ. Όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον εκδηλώνεται για την παραγωγή βιοκαυσίμων με στόχο την παραγωγή ενός υγρού καυσίμου πιο φιλικό προς το περιβάλλον.<sup>31</sup>

- **Χρήση βιοεξανθρακωμάτων**

Τα τελευταία χρόνια προωθείται η χρήση της κομπόστας από οργανικά απόβλητα ως βελτιωτικό εδάφους. Όμως η εφαρμογή της είναι πιθανό να προκαλεί μόλυνση του εδάφους ή ευτροφισμό. Κατά συνέπεια, οι επιστήμονες έστρεψαν την προσοχή τους στη θερμική επεξεργασία αποβλήτων μέσω της πυρόλυσης, με σκοπό να παράγουν ένα προϊόν πλούσιο σε άνθρακα.<sup>11</sup> Αυτό το προϊόν συμβάλλει στην αποθήκευση άνθρακα. Η υψηλή ικανότητα απορρόφησης του βιοεξανθρακώματος μπορεί να μειώσει την απώλεια αζώτου από την κομπόστα<sup>30</sup> και το βιοεξανθράκωμα μπορεί να συγκρατήσει βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης. Επίσης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στην κομπόστα μπορεί να μειώσει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου.<sup>3</sup>

- **Χρήση τέφρας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές**

Η μεγάλη διαθεσιμότητα και το χαμηλό κόστος της ιπτάμενης τέφρας παίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιοποίηση της, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα εναλλακτικό προϊόν όπου η χρήση του συμβάλλει στο περιβάλλον. Η ιπτάμενη τέφρα, η οποία μπορεί να είναι όξινη ή αλκαλική, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ρυθμίσει το pH του εδάφους.<sup>4</sup> Η εφαρμογή της αυξάνει το pH των όξινων εδαφών και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους.<sup>4</sup> Ο ασβέστης που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα αντιδρά εύκολα με τα όξινα συστατικά του εδάφους και απελευθερώνει θρεπτικά συστατικά, τα οποία είναι ευεργετικά για τα φυτά. Η προσθήκη της τέφρας μειώνει την πυκνότητα όγκου των εδαφών με αποτέλεσμα την βελτιωμένη ικανότητα συγκράτησης νερού. Επιπρόσθετα, τα προϊόντα από την καύση μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά, όπως τούβλα και τσιμεντόλιθοι.<sup>4</sup>

### 2.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το είδος του βιοκαυσίμου, καθώς και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν τη συνολική διεργασία της βιομάζας. Ο Πίνακας 2.2 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και τις κύριες επιδράσεις τους.

Τα καύσιμα βιομάζας είναι διαθέσιμα είτε χύδην είτε σε τεμάχια. Το μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή των μεγεθών τους προσδιορίζει το κατάλληλο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου και την τεχνολογία της καύσης. Η πυκνότητα του υλικού χύδην κυμαίνεται από 150-200 kg/m<sup>3</sup> για το άχυρο και το σιτάρι και για το ξηρό ξύλο μεταξύ 600-900 kg/m<sup>3</sup>. Η ενεργειακή πυκνότητα καθορίζεται από το συνδυασμό της θερμογόνου δύναμης και της πυκνότητας ενός βιοκαυσίμου και επηρεάζει τη μεταφορά και την αποθήκευση του, καθώς και τον έλεγχο της διεργασίας του συστήματος τροφοδοσίας του κλιβάνου.

Η βιομάζα κατά τη διάρκεια ανάπτυξης της υφίσταται αλλαγές στη σύνθεσή της και μη ομοιόμορφη κατανομή των οργανικών συστατικών της σε διάφορα μέρη του φυτού (φύλλα, στελέχη). Γενικά, οι κύριες οργανικές ενώσεις στην ξυλώδη βιομάζα, σε ξηρή βάση ελεύθερη τέφρας, αποτελούνται περίπου κατά 50 % κ.β. από κυτταρίνες, 25 % κ.β. από ημι-κυτταρίνες και 25 % κ.β. από λιγνίνες.<sup>2</sup>

- Η κυτταρίνη (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) είναι το βασικό δομικό στοιχείο και ένα κύριο συστατικό πολλών ειδών βιομάζας. Έχει χαρακτηριστική ινώδη δομή με απαλή επιφάνεια και οι πόροι της είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι, με το μέγεθός τους να κυμαίνεται από 0,05-0,2 μm.
- Η ημικυτταρίνη (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub> έχει άμορφη δομή 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.
- Η λιγνίνη [(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>·(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.9-1.7</sub>)<sub>n</sub>] έχει πολύπλοκη δομή και απαντάται σαν τριδιάστατο ημισφαιρικό πολυμερές. 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.

**Πίνακας 2.2** Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους.<sup>2</sup>

<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ</b>	<b>ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ</b>
<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	
Υγρασία	Αντοχή κατά την αποθήκευση και απώλειες ξηρού υλικού, ΚΘΔ, αυτανάφλεξη, σχεδιασμό μονάδας
ΑΘΔ, ΚΘΔ	Χρήση καυσίμου, σχεδιασμό μονάδας
Πτητικά	Συμπεριφορά θερμικής αποσύνθεσης
Τέφρα	Εκπομπές σκόνης, διαχείριση τέφρας, χρήση τέφρας/απόθεση, τεχνολογία καύσης
Συμπεριφορά τήξης τέφρας	Ασφάλεια λειτουργίας, τεχνολογία καύσης, σύστημα ελέγχου διεργασίας
Μύκητες	Κίνδυνοι υγείας
Ολική πυκνότητα	Εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμου(αποθήκευση, μεταφορά, χειρισμός)
Πυκνότητα σωματιδίων	Θερμική αγωγιμότητα, θερμική αποσύνθεση
Φυσικές διαστάσεις, σχήμα, κατανομή μεγεθών	Ανύψωση και μεταφορά, τεχνολογία καύσης, γεφύρωση, ασφάλεια λειτουργίας, ξήρανση, σχηματισμό σκόνης
Λεπτόκοκκα(πεπιεσμένο ξύλο)	Όγκο αποθήκευσης, απώλειες μεταφοράς, σχηματισμό σκόνης
Αντοχή στην τριβή(πεπιεσμένο ξύλο)	Αλλαγές ποιότητας, διαχωρισμό, λεπτόκοκκα
<b>ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ:</b>	
-Ανθρακας (C)	ΑΘΔ
-Υδρογόνο (H)	ΑΘΔ, ΚΘΔ
-Οξυγόνο (O)	ΑΘΔ
-Χλώριο (Cl)	Εκπομπές HCl-, PCDD/F, διάβρωση
-Άζωτο (N)	Εκπομπές NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O
-Θείο (S)	Εκπομπές SO <sub>x</sub> , διάβρωση
-Φθόριο (F)	HF, διάβρωση
-Κάλιο (K)	Διάβρωση(εναλλάκτες θερμότητας, υπερθερμαντήρες), μείωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, σχηματισμό αερολυμάτων, χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών)
-Νάτριο (Na)	Διάβρωση (εναλλάκτες θερμότητας, υπερθερμαντήρες), μείωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, σχηματισμό αερολυμάτων
-Μαγνήσιο (Mg)	Αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών)
-Ασβέστιο (Ca)	Αύξηση θερμοκρασίας τήξης τέφρας, χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών)
-Φώσφορος (P)	Χρήση τέφρας (θρεπτικό φυτών)



## Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση αντιπροσωπευτικών τύπων και ειδών βιομάζας δείχνει το εύρος ορισμένων παραμέτρων όπως η υγρασία, ο μόνιμος άνθρακας, η τέφρα και τα πτητικά συστατικά. Η τιμή της υγρασίας προσεγγίζεται πειραματικά με τη ξήρανση του δείγματος σε θερμοκρασία 100-110° C σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα πτητικά συστατικά απελευθερώνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 200°C. Η βιομάζα χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, συνεπώς αν η καύση είναι ταχεία, αναφλέγεται και καίγεται ευκολότερα συγκριτικά με τους γαιάνθρακες. Το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας στη βιομάζα είναι χαμηλό και μέσα σε αποδεκτά όρια σε σχέση με τους γαιάνθρακες. Πιο συγκεκριμένα, η βιομάζα έχει το ένα τρίτο της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε τέφρα.<sup>1</sup> Τέλος, το υλικό που απομένει μετά την απομάκρυνση της υγρασίας, των πτητικών συστατικών και της τέφρας είναι ο μόνιμος άνθρακας.

## Στοιχειακή ανάλυση

Οι παράμετροι της στοιχειακής ανάλυσης περιλαμβάνουν τις μέσες τιμές περιεκτικότητας άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και χλωρίου στα καύσιμα βιομάζας. Ο άνθρακας αποτελεί το κυριότερο στοιχείο και υπάρχει στις αλειφατικές και τις αρωματικές ενώσεις. Ένας συνοπτικός πίνακας για τη στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας είναι ο κάτωθι. Από τον Πίνακα 2.3 κρίνεται ιδιαίτερα υψηλή η τιμή του οξυγόνου, καθώς οφείλεται στη λιγνοκυτταρική δομή των φυτικών ιστών και είναι η αιτία της χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης της βιομάζας έναντι των ορυκτών καυσίμων. Πρέπει να επισημανθεί, πως η βιομάζα περιέχει ελάχιστες ποσότητες θείου, επομένως η εκπομπή των ρύπων είναι χαμηλή.<sup>12</sup>

**Πίνακας 2.3** Τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας<sup>27</sup>

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

## Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη είναι η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση της μονάδας μάζας ενός καυσίμου και αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Τα συστατικά της βιομάζας διαθέτουν διαφορετικές τιμές θερμότητας καύσης λόγω των διαφορετικών χημικών τους δομών και της διαφορετικής περιεκτικότητας τους σε άνθρακα. Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε:

**Ανώτερη(GCV)**, όπου το νερό είναι σε υγρή μορφή και

**Κατώτερη(NCV)**, όπου το παραγόμενο νερό απαντάται σε αέρια μορφή(υδρατμοί).

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη μπορεί να υπολογισθεί από την ανώτερη θερμογόνο δύναμη βάσει του τύπου:

$$NCV = GCV \left(1 - \frac{w}{100}\right) - 2.447 \frac{w}{100} - 2.447 \frac{h}{100} 9.01 \left(1 - \frac{w}{100}\right) \quad (2.2)$$

Όπου w: περιεκτικότητα σε υγρασία του καυσίμου κατά βάρος

h: περιεκτικότητα σε υδρογόνο του καυσίμου κατά βάρος

## 2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων και Εφαρμογές

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά μέσω ποικίλων διεργασιών. Τα φυσικά χαρακτηριστικά, η χημική σύνθεση και οι τεχνοοικονομικοί παράγοντες αποτελούν σημαντικό ρόλο για τον καθορισμό της διεργασίας.<sup>43</sup> Αυτές οι διεργασίες, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- **Θερμοχημική επεξεργασία**

Στη θερμοχημική επεξεργασία περιλαμβάνεται η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση, οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω.

- **Βιοχημική επεξεργασία**

Στη βιοχημική επεξεργασία, τα μόρια των ενώσεων που αποτελούν τη βιομάζα, διασπώνται σε μικρότερα μόρια με τη βοήθεια βακτηρίων ή ενζύμων. Η συγκεκριμένη μέθοδος δαπανά περισσότερο χρόνο συγκριτικά με τη θερμοχημική διεργασία και απαιτεί χαμηλή προσφορά ενέργειας.<sup>44</sup> Οι διεργασίες της βιοχημικής μεθόδου, είναι: (α) η υδρόλυση, (β) αλκοολική ζύμωση, (γ) αναερόβια χώνευση.

### 2.2.1 Πυρόλυση – Ιδιότητες προϊόντων

Η πυρόλυση, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε υγρά προϊόντα (βιοέλαιο), αέρια και στερεά (βιοεξανθράκωμα), απουσία οξυγόνου σε θερμοκρασία 350-700°C. Με βάση τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής, η διαδικασία διακρίνεται σε αργή πυρόλυση, ενδιάμεση και γρήγορη.<sup>13</sup> Για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος προτιμάται η διεργασία της αργής πυρόλυσης, διότι παράγει υψηλή απόδοση σε στερεό προϊόν, σύμφωνα με τον Πίνακα 2.4.

**Πίνακας 2.4** Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων<sup>28</sup>

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (βιοέλαιο)	Στερεό (Εξανθράκωμα)	Αέριο ("syngas")
Γρήγορη πυρόλυση	~500°C	μικρός (~1s)	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500°C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	~400°C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%

- Τα **αέρια προϊόντα** αποτελούνται από τα ελαφριά πτητικά συστατικά, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο και αιθυλένιο, καθώς και μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες και υδρατμούς.<sup>2</sup> Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη είναι περίπου 11 MJ/m<sup>3</sup> και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη είναι περίπου 20 MJ/m<sup>3</sup>. Ο σχεδιασμός των συστημάτων πυρόλυσης προβλέπει την αξιοποίηση των αερίων πυρόλυσης για παραγωγή ενέργειας. Εντούτοις, η χρήση των αερίων ως αέρια σύνθεσης δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα διαδικασία, αφού απαιτείται εκτεταμένη αναμόρφωση και μετάπτωση.<sup>15-17</sup>
- Τα **υγρά προϊόντα** είναι σύνθετα μείγματα νερού και οργανικών χημικών ενώσεων, όπως εγγενείς ρητίνες, ενδιάμεσοι υδρογονάνθρακες, φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπύκνωσης τους και άλλα παράγωγα. Στην υγρή φάση ή στο βιοέλαιο υπάρχει η πιθανότητα να περιέχονται λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης, των οποίων η περιεκτικότητα σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα τους σε εξανθράκωμα. Η θερμογόνο δύναμη των βιοελαίων αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του οξυγόνου και του νερού.
- Το **στερεό προϊόν** της πυρόλυσης καλείται εξανθράκωμα ή βιοεξανθράκωμα, το οποίο είναι πλούσιο σε άνθρακα. Αποτελείται από δύο μέρη το οργανικό και το ανόργανο. Το πρώτο περιλαμβάνει ανθρακούχα υπολείμματα που είναι πιο πλούσια σε άνθρακα (μόνιμος άνθρακας)

από την αρχική βιομάζα, ενώ το δεύτερο έχει μετατραπεί σε τέφρα έπειτα από την καύση του βιοεξανθρακώματος. Το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από την κοκκομετρία της τροφοδοσίας. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη των βιοεξανθρακωμάτων είναι περίπου 32 MJ/kg και η περιεκτικότητα τους σε πτητικά κυμαίνεται μεταξύ 15 και 45 % κ. β..

### 2.2.2 Χρήσεις στη γεωργία

Η ζήτηση για καλλιεργειες καθοδηγείται από την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Ως εκ τούτου, απαιτούνται κατάλληλες εφαρμογές για τη μείωση της διάβρωσης του εδάφους και τη διατήρηση της ποιότητας του. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο έδαφος δύναται να αυξήσει τη γονιμότητα του και την απόδοση των καλλιεργειών.<sup>1</sup> Η χρήση του συμβάλλει επίσης στην ακινητοποίηση πολλών ρύπων, στη συγκράτηση θρεπτικών συστατικών, στη δέσμευση του άνθρακα, στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, στη βελτίωση αγροτικών προϊόντων και στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Ορισμένες εφαρμογές βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι οι εξής :

- **Τροποποιητικό εδάφους.** Το pH είναι μία σημαντική παράμετρος που σχετίζεται με τη γονιμότητα του εδάφους. Οι μεταβολές του έχουν την ικανότητα τροποποίησης της βιοχημικής συμπεριφοράς του εδάφους, με αποτέλεσμα τη συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών και την ανάπτυξη των φυτών. Η εφαρμογή αυτή είναι κατάλληλη για τα όξινα εδάφη, λόγω της αλκαλικής φύσης πολλών εξανθρακωμάτων.<sup>18</sup> Η τροποποίηση του εδάφους ενεργοποιεί τη μικροβιακή δραστηριότητα και επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις στη ριζόσφαιρα.<sup>32</sup>
- **Μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος.** Η δέσμευση άνθρακα έχει προταθεί ως ένας τρόπος για την ελαχιστοποίηση εκπομπής του διοξειδίου του άνθρακα από το έδαφος.<sup>33</sup> Αρχικά, τα φυτά απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης. Η διεργασία αντιστρέφεται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, με την απελευθέρωση ενός μέρους του άνθρακα στα αερία, τα οποία δεσμεύονται για την παραγωγή βιοενέργειας, ενώ ένα μεγάλο μέρος της ποσότητας του άνθρακα αποθηκεύεται για αρκετές εκατοντάδες χρόνια στο έδαφος.<sup>7,21</sup> Ο περιεχόμενος άνθρακας στο βιοεξανθράκωμα ορίζεται ως σταθερός άνθρακας και μη σταθερός άνθρακας.<sup>34</sup> Η δέσμευση του άνθρακα επιτυγχάνει τη σταδιακή βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και κατά συνέπεια την ανάπτυξη των φυτών<sup>2</sup>, τα οποία στη συνέχεια απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, προσφέρει βελτιωμένη ικανότητα συγκράτησης νερού και παροχή θρεπτικών ουσιών, καθώς και σταθεροποίηση της αύξησης του αζώτου<sup>20</sup> και την ενίσχυση της μικροβιακής δραστηριότητας.<sup>19,22</sup>
- **Λιπάσματα.** Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους περιλαμβάνει την εφαρμογή τους ως λιπάσματα άνθρακα, σαν υποκατάστατα τύρφης σε γλάστρες, ως

φυτοπροστατευτικά προϊόντα και σαν αντισταθμιστικά λιπάσματα ιχνοστοιχείων<sup>21</sup>. Τα προϊόντα της αποσύνθεσης της λιγνίνης και τα προϊόντα της αντίδρασης αυτών με αμινοενώσεις είναι καλές πηγές χουμικού υλικού για τη βελτίωση του εδάφους. Όσον αφορά τα χουμικά υλικά, ελέγχουν την οξύτητα του εδάφους, βελτιώνουν τις επιδράσεις της περίσσειας αλουμινίου και σιδήρου στην αύξηση της διαθεσιμότητας των φωσφορικών ενώσεων, καθώς και ενισχύουν την αύξηση της εσοδείας.<sup>2</sup> Κατά τη διάρκεια της λιπασματοποίησης, το βιοεξανθράκωμα επηρεάζει θετικά τα ακόλουθα: (1) ταχύτερη επίτευξη ωρίμανσης λιπασματοποίησης, (2) αύξηση pH, (3) μείωση των απωλειών των θρεπτικών ουσιών (Ca, Mg, N κλπ.) , (4) σχηματισμό σταθερών χουμικών ουσιών, (5) ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων και (6) μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.<sup>3,23</sup> Πρέπει να επισημανθεί, πως στην Ευρώπη υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για το συνδυασμό οργανικών και ανόργανων λιπασμάτων αζώτου, φωσφόρου και καλίου, για τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και της παραγωγικότητας των καλλιεργειών.<sup>19</sup>

### 2.2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η περιβαλλοντική αποκατάσταση είναι μία από τις πρωταρχικές εφαρμογές του βιοεξανθράκωματος. Τα χαρακτηριστικά των βιοεξανθράκωμάτων (θερμοκρασία πυρόλυσης και τύπος πρώτης ύλης) παίζουν κρίσιμο ρόλο για την απομάκρυνση των ρύπων.<sup>14</sup> Όσον αφορά τους τύπους πρώτων υλών, το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από ξυλώδη βιομάζα και υπολείμματα καλλιεργειών διαθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια συγκριτικά με την επιφάνεια των στερεών αστικών αποβλήτων που προέρχονται από κοπριά ζώων, τα οποία παράγονται σε υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης.<sup>35</sup> Η χρήση των βιοεξανθράκωμάτων είναι ωφέλιμη για τον περιβάλλον, λόγω της άμβλυνσης της κλιματικής αλλαγής, της βελτίωσης της γονιμότητας και των ιδιοτήτων των εδαφών και της μείωσης της περιβαλλοντικής ρύπανσης.<sup>1,18</sup> Η μεγάλη επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος είναι γνωστό ότι ευνοεί την προσρόφηση.<sup>18</sup> Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα όταν μία στερεή επιφάνεια εκτίθεται σε ένα αέριο ή υγρό και ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται πάνω στη στερεή επιφάνεια. Δύο είδη δυνάμεων είναι δυνατόν να αναπτυχθούν, οι οποίες οδηγούν είτε στη φυσική προσρόφηση είτε στη χημική προσρόφηση (ή χημειορόφηση). Στη φυσική προσρόφηση οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ της επιφάνειας και της προσροφημένης ουσίας οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals και είναι σχετικά ασθενείς δεσμοί της τάξεως των 20-50 kJ/mole. Αντίθετα, στη χημική προσρόφηση αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις-δυνάμεις που είναι ουσιαστικά υπεύθυνες για το σχηματισμό χημικών ενώσεων, με αποτέλεσμα οι δεσμοί που δημιουργούνται να είναι πολύ πιο ισχυροί (της τάξεως των 200- 400 kJ/mole).<sup>24</sup> Άλλοι μηχανισμοί λειτουργίας των εξανθράκωμάτων είναι η απορρόφηση, κατά την οποία η χημική ουσία εισέρχεται στο εσωτερικό των στερεών σωμάτων και η ιοντοανταλλαγή κατά την οποία ανταλλάσσονται ιόντα μεταξύ

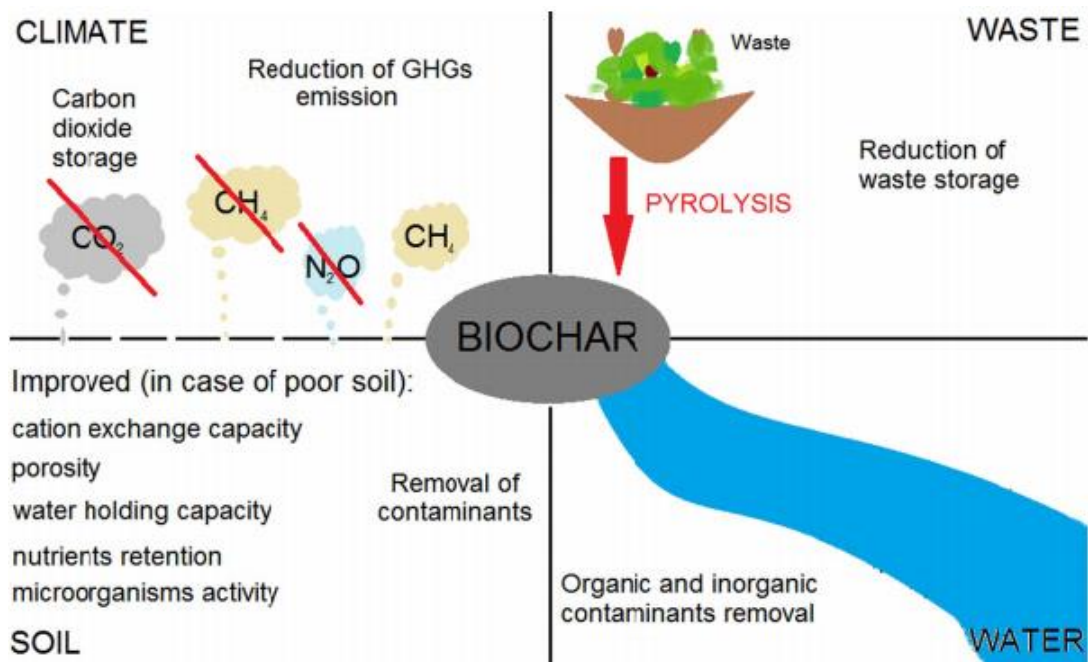
των ρυπαντών και του εδαφικού υλικού. Η προσρόφηση και η απορρόφηση αποτελούν δύο κατηγορίες της ρόφησης. Η προσρόφηση θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και οι επιφανειακές φυσικές και χημικές ιδιότητες (επιφάνεια, μέγεθος πόρων, όγκος των πόρων, λειτουργικές ομάδες, παρουσία αλκαλικών γαιών, υδροφοβικότητα, πολικότητα και αρωματικότητα)<sup>14</sup> του προσροφητικού μέσου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Ο όγκος των πόρων και το μέγεθος των πόρων διαδραματίζουν επίσης ζωτικό ρόλο στην απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Η ικανότητα απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα του εξανθρακώματος μπορεί να ενισχυθεί αυξάνοντας την αλκαλικότητα της επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων. Εξαιτίας της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων, μειώνεται η συγκέντρωση των οργανικών ρύπων του περιβάλλοντος με τη δράση τριών διεργασιών: (1) της προσρόφησης των οργανικών ρύπων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, (2) της αυξημένης βιοδιάσπασης, λόγω της ενίσχυσης των μικροοργανισμών στην επιφάνεια τους και (3) της έμμεσης φωτοδιάσπασης.<sup>21</sup>

**Προσροφητικά υλικά.** Είναι γνωστό ότι το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό, δεδομένου ότι μπορεί να απορροφήσει νερό, μολυσματικούς παράγοντες από το έδαφος, καθώς και αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Παραδείγματα τέτοιων μολυσματικών ουσιών είναι τα βαρέα μέταλλα (Pb, Hg, Ag), τα αντιβιοτικά, τα λύματα, τα φυτοφάρμακα κτλ.<sup>1,14,18</sup> Ο σκοπός της προσρόφησης είναι η ελαχιστοποίηση του κινδύνου της περιβαλλοντικής ρύπανσης, με άμεσο όφελος την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Η προσρόφηση των οργανικών ρύπων από το βιοεξανθράκωμα συμβαίνει μέσω δύο μηχανισμών: (1) την επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα και (2) το διαχωρισμό στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί. Αντιθέτως, για την προσρόφηση των ανόργανων ρύπων και των βαρέων μετάλλων απαιτείται μία πιο περίπλοκη διαδικασία έως την απομάκρυνση τους. Τα ανόργανα μέταλλα είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και είναι τοξικά για τα έμβια όντα σε υψηλές συγκεντρώσεις, συνεπώς αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.<sup>36</sup> Τα βαρέα μέταλλα είναι από τους πιο τοξικούς και καρκινογόνους ανόργανους ρύπους,<sup>36</sup> ωστόσο άλλοι ρύποι όπως τα  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  συνήθως περιλαμβάνονται σε βιομηχανικά και αστικά λύματα. Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (<500 °C) έχει ελκυστικά χαρακτηριστικά για την αποκατάσταση ανόργανων ρύπων, διότι διαθέτει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και ειδική πορώδη δομή.<sup>25</sup> Ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων είναι η απορρόφηση μέσω ανταλλαγής ιόντων.<sup>37</sup> Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος είναι επίσης ιδανική για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα λύματα διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών και από αέρια

ρεύματα.<sup>25</sup> Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος επηρεάζουν την προσρόφηση και διευκολύνουν τη μείωση των μετάλλων στα εδάφη.<sup>38</sup>

**Μέσο αποθήκευσης του Άνθρακα στο Έδαφος.** Οι παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα έχουν αυξηθεί κατά 35 % από το 1990 έως το 2010, φθάνοντας σχεδόν 50 Gt.<sup>39</sup> Τα GHG (αέρια θερμοκηπίου), όπως CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και N<sub>2</sub>O απελευθερώνονται κυρίως στην ατμόσφαιρα μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων, της αποψύλωσης και της υποβάθμισης των εδαφών, συμβάλλοντας ενδεχομένως στην κλιματική αλλαγή. Το έδαφος, ως κύριο απορροφητικό μέσο άνθρακα, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον παγκόσμιο κύκλο άνθρακα, ο οποίος επηρεάζει άμεσα την αλλαγή του κλίματος.<sup>40</sup> Η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στη γεωργία έχει αντίκτυπο στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, διότι το βιοεξανθράκωμα δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι άμεση (δέσμευση του άνθρακα από τον κύκλο του) ή έμμεση, βελτιώνοντας σταδιακά τη γονιμότητα του εδάφους που οδηγεί στην ανάπτυξη των φυτών, τα οποία απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα.<sup>1,25</sup> Επιπλέον, οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος και οι πρακτικές διαχείρισης του εδάφους τείνουν να μειώσουν τις εκπομπές του οξειδίου του αζώτου έως και 80 %.<sup>41</sup> Το οξείδιο του αζώτου παράγεται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους μέσω της νιτροποίησης και της απονοτροποίησης και είναι τριακόσιες φορές πιο ισχυρό από το διοξείδιο του άνθρακα στην απορρόφηση της θερμικής ακτινοβολίας που ενισχύει την υπερθέρμανση του πλανήτη.<sup>14</sup>

Το βιοεξανθράκωμα λοιπόν, σύμφωνα με την Εικόνα 2.2, αποτελεί ένα μοναδικό ανανεώσιμο πόρο, ο οποίος έχει τη δυνατότητα αντιμετώπισης αρκετών περιβαλλοντικών ζητημάτων που αντιμετωπίζουμε τα τελευταία χρόνια, συμπεριλαμβανομένης της αποκατάστασης ρύπων στο έδαφος, το νερό και του αέρα. Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στα εδάφη συνίσταται ως ένα σημαντικό στοιχείο, συμβάλλοντας ενεργά στις πρακτικές διαχείρισης του κλίματος - εδάφους στη σύγχρονη παγκόσμια γεωργία.<sup>42</sup> Δεδομένου ότι η ποιότητα και η απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τους τύπους πρώτων υλών και τις συνθήκες πυρόλυσης, η μελλοντική πρόοδος στην ανάπτυξη του βιοεξανθρακώματος αναμένεται να επικεντρωθεί στη «ρύθμιση» των ιδιοτήτων για προσαρμοσμένες εφαρμογές.<sup>25</sup>



**Εικόνα 2.1** Οφέλη από τη χρήση των βιοεξανθρακωμάτων<sup>23</sup>



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### 3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Προεπεξεργασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής δείγματα υπολειμματικής βιομάζας :

- Αγροτικά απόβλητα, όπως στελέχη βάμβακος, στέμφυλα και ζωικά απόβλητα, όπως κοπριά.
- Δημοτικά απόβλητα, όπως λύματα

Τα στελέχη βάμβακος παραχωρήθηκαν από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ).

Τα στέμφυλα προήλθαν από ένα οινοποιείο στη περιοχή του Αποκορώνου Χανίων. Τα στέμφυλα είναι τα στερεά υπολείμματα που παραμένουν κατά την επεξεργασία των σταφυλιών για την παραγωγή κρασιού και τσικουδιάς και περιλαμβάνουν τη φλούδα, τα γίγαρτα (κουκούτσια) και τους βόστρυχους (κοτσάνια). Γενικότερα, τα οινοποιεία παράγουν σημαντική ποσότητα αποβλήτων καθ' όλη τη διάρκεια της οινοποίησης.<sup>46</sup>

Τα ζωικά απόβλητα προήλθαν από την χοιροτροφική μονάδα της βιομηχανίας αλλαντικών Creta Farm (Ρέθυμνο Κρήτης).

Τέλος, τα λύματα συλλέχθηκαν από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων των Χανίων. Η συλλογή της έγινε κατά τα στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Για όλα τα παραπάνω δείγματα απαιτείται μία προεπεξεργασία για την περαιτέρω χρήση τους. Αρχικά, τα δείγματα τροφοδοτήθηκαν στον διαχωριστή Jones της εταιρίας Fritsch, ώστε να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η άλεση τους σε μαχαιρόμυλο Pulverisette 15, επίσης της εταιρίας Fritsch. Τα τελικά προϊόντα κοσκινίστηκαν σε δονούμενα κόσκινα με σκοπό το κοκκομετρικό κλάσμα να είναι μικρότερο των 500μm.

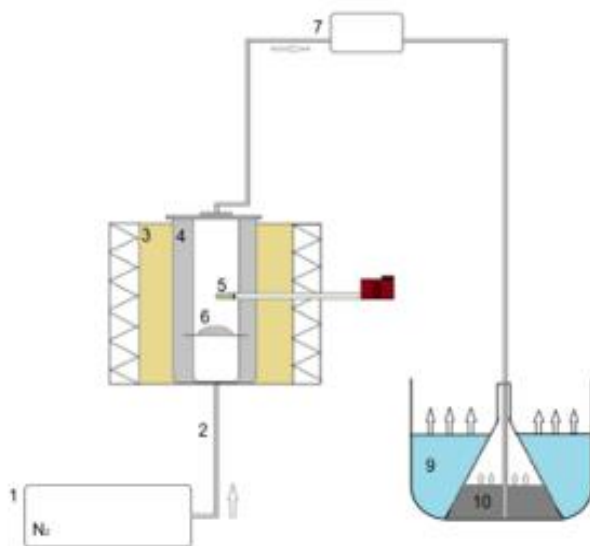
### 3.2 Πυρόλυση Δειγμάτων Βιομάζας

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η πυρόλυση των δειγμάτων βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης. Η διάταξη αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα, με εσωτερική διάμετρο 7cm και ύψος 13cm, σφραγισμένο με καπάκι και ειδική πυράντοχη φλάντζα.

Ο αντιδραστήρας διαθέτει δύο οπές, στην πρώτη συνδέεται ο σωλήνας εισόδου του αερίου ( $N_2$ ), ενώ στη δεύτερη το στέλεχος του θερμοστοιχείου, επιτρέποντας το συνεχή έλεγχο της εσωτερικής θερμοκρασίας

της κλίνης. Το καπάκι, το οποίο σφραγίζει τον αντιδραστήρα διαθέτει μια οπή, από την οποία διαφεύγουν τα πτητικά συστατικά. Στην Εικόνα 3.1 απεικονίζονται τα αριθμημένα τμήματα της συσκευής της πυρόλυσης.



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

**Εικόνα 3.1** Διάταξη σταθερής κλίνης<sup>1</sup>

Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα εξής:

- Συλλογή αντιπροσωπευτικής ποσότητας βιομάζας της τάξεως των 15-20g και τοποθέτησή της σε μία διάτρητη επιφάνεια, πάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα.
- Μετέπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο.
- Σαν αέριο πυρόλυσης επιλέχτηκε το άζωτο ( $N_2$ ) και η εισαγωγή του έγινε με ρύθμιση σταθερής ροής στα 200 mL/min.

- Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της πυρόλυσης απαιτείται απουσία οξυγόνου, επομένως διοχετεύτηκε άζωτο στον αντιδραστήρα για 30 λεπτά πριν την εκκίνηση του πειράματος.
- Αφού πέρασαν τα 30 λεπτά, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, το οποίο ήταν βυθισμένο σε πάγο και ταυτόχρονα ξεκίνησε η πυρόλυση.
- Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τέθηκε σε 10 °C/min, με τελική θερμοκρασία τους 350 °C, στην οποία παρέμεινε για 30 λεπτά μέχρι το σβήσιμο του φούρνου.
- Τέλος, τα τελικά εξανθρακώματα συλλέχθηκαν από τον αντιδραστήρα, ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στον ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση.

### 3.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

#### 3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

##### Προσεγγιστική ανάλυση

Οι παράμετροι της προσεγγιστικής ανάλυσης περιλαμβάνουν το εύρος των τιμών της περιεκτικότητας της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα.

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335 προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα της περιεχόμενης τέφρας, όπου κάθε παραγόμενο βιοεξανθρακώμα από τη διαδικασία ξήρανσης, καιγόταν σε προγραμματιζόμενο κλίβανο στους 550 °C και η παραγόμενη τέφρα παρέμενε για 1 ώρα στον κλίβανο μέχρι η θερμοκρασία να σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όσον αφορά τα πτητικά συστατικά που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας, προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το θερμοζυγό TCA-6 της εταιρίας Perkin Elmer, σε ροή αζώτου 35 mL/min. Πρώτα, το δείγμα τοποθετήθηκε στο θερμοζυγό και στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110 °C και παρέμεινε 15 min, έως ότου η περιεχόμενη υγρασία εξατμιστεί. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και χρόνο παραμονής 10 min. Τα πτητικά υπολογίστηκαν βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} (x) 100 \quad (3.1)$$

όπου:  $W_{110}$  το βάρος του δείγματος στους 110°C (σε g)

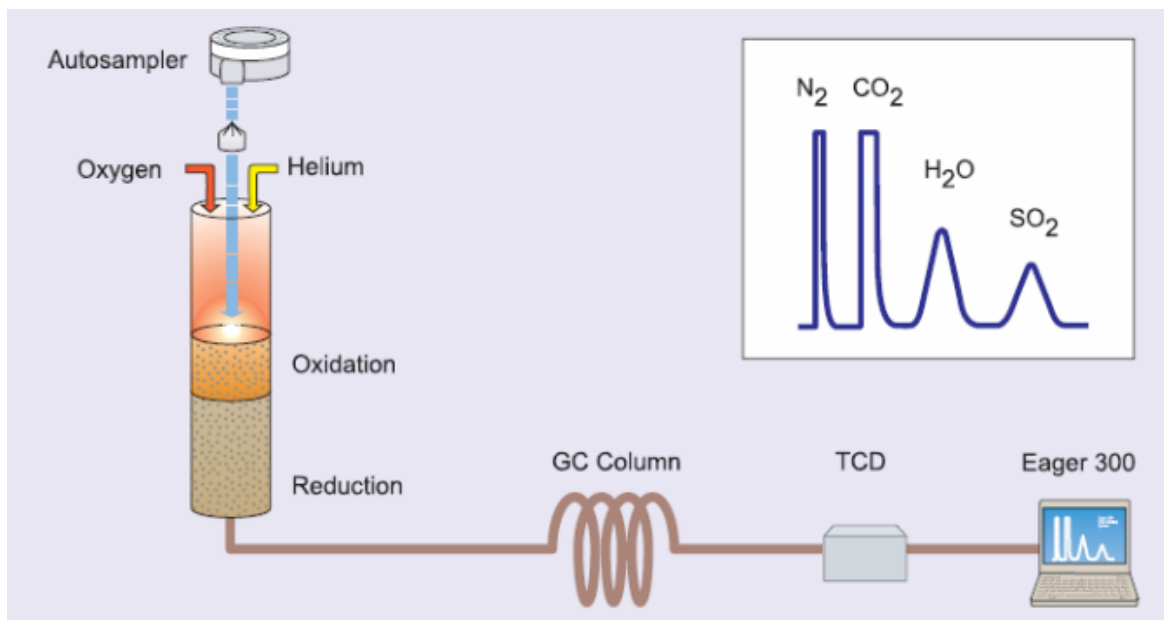
$W_{950}$  το βάρος του δείγματος στους 950°C (σε g)

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

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} + \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)}] \quad (3.2)$$

### Στοιχειακή ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S και O των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε από έναν αυτόματο αναλυτή δεδομένων τύπου Flash 2000 Series της Thermo Fisher Scientific στο εργαστήριο ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπόγειων δεξαμενών στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289. Ο αναλυτής (Εικόνα 3.2) αποτελείται από στήλη χαλαζία, στην οποία είναι συνδεδεμένος ο αυτόματος δειγματολήπτης και από έναν αναλυτικό ζυγό. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης-καύσης ενός δείγματος με την προσθήκη οξυγόνου. Τα συστατικά της καύσης ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) διαχωρίζονται στο χρωματογράφο, πριν ανιχνευθούν και ταυτοποιηθούν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας παράγει ηλεκτρικά σήματα που αναλύονται με κατάλληλο λογισμικό, με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό του ποσοστού άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου και θείου στα υπό μελέτη δείγματα (ποσοστό επί ξηρού δείγματος).



**Εικόνα 3.2** Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή<sup>47</sup>

Ακόμη πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω φυσικοχημικές αναλύσεις για τα δείγματα, οι μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων λήφθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

### **Μέτρηση pH**

Το pH εκφράζει τη συγκέντρωση των ιόντων του υδρογόνου σε ένα υδατικό διάλυμα. Μετρήθηκε, εισάγοντας το ηλεκτρόδιο ενός ψηφιακού μετρητή pH (precision pH/ort meter 920), της εταιρίας BENCHTOPMETER στο έδαφος, στα δείγματα πριν και μετά την επώαση σε αναλογία 1:5 στερεού – υγρού (βιοεξανθράκωμα - απιονισμένο νερό) και σε κάθε εκχύλισμα που συλλέχθηκε. Πριν από κάθε μέτρηση, τα δείγματα ανακινήθηκαν στο μηχανήμα της εταιρίας PHOENIX τύπου RS-OS 20, ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια. Το ηλεκτρόδιο έπειτα από κάθε μέτρηση ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα.

### **Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)**

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους, των δειγμάτων πριν και μετά την επώαση και όλων των εκπλυμάτων, προσδιορίστηκε με τη χρήση του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου HANNA Instruments Benchcontactivity EC215. Το ηλεκτρόδιο, μετά από κάθε μέτρηση διαβρεχόταν με απιονισμένο νερό για να εξαιρεθούν μικροί κόκκοι, που μπορεί να είχαν προσκολληθεί στην επιφάνειά του, προκαλώντας σφάλμα στις ακόλουθες μετρήσεις. Οι μετρήσεις των στερεών δειγμάτων έγιναν με διαλυτοποίηση σε απιονισμένο νερό με αναλογία 1:5 στερεού-υγρού.

### **Μέτρηση ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)**

Για την μέτρηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων πραγματοποιήθηκε κορεσμός του εδάφους με οξικό αμμώνιο. Αρχικά, 1g δείγματος τοποθετήθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο, αφού πρώτα ξηράνθηκε για 2 ώρες στους 110 ° C, και στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml οξικού αμμωνίου (pH =7). Προκειμένου να αναμιχθεί σωστά, το δείγμα ανακινήθηκε για 5 λεπτά, ακολουθούμενο από φυγοκέντρηση και αφαίρεση του υγρού. Κατόπιν, η διαδικασία επανελήφθη και μετά το πέρας της ανακίνησης το υλικό παρέμεινε σε ηρεμία για 8 ώρες. Το δείγμα μεταφέρθηκε προσεκτικά σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλύθηκε 5 φορές με 10 ml ισοπροπυλικής ή μεθυλικής ή αιθυλικής αλκοόλης για την απομάκρυνση του οξικού αμμωνίου. Ακολούθως, το υλικό μεταφέρθηκε σε σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl, το αιώρημα θερμάνθηκε και προστέθηκε ποσότητα 5N NaOH. Το προϊόν της απόσταξης τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη, η οποία περιλάμβανε 25 ml διαλύματος βορικού οξέος, 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου και 5 σταγόνες δείκτη της βρωμοκρεζόλης. Η αρχική απόχρωση του διαλύματος ήταν κόκκινη, αλλά με την προσθήκη αμμωνίας μετατράπηκε σε κυανούν-πράσινο. Τέλος, το διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με

θεικού οξύ και το χρώμα του διαλύματος κατέληξε σε ροζ. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων δίδεται από τον τύπο:

$$CEC = (A \cdot V) / W \cdot 100 \quad (3.4)$$

Όπου CEC : ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A: κανονικότητα του θεικού οξέος σε N

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

W: μάζα ξηρού δείγματος σε g

### **Μέτρηση ικανότητας συγκράτησης νερού (WHC)**

Ο προσδιορισμός της ικανότητας συγκράτησης νερού πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα του εδάφους και για τα δείγματα πριν και μετά την επώαση. Το έδαφος αναμίχθηκε με τα βιοεξανθρακώματα και τοποθετήθηκαν σε ποτήρια διαμέτρου 1 cm, με οπές διαμέτρου 0.5 mm. Στη συνέχεια προστέθηκε νερό για να κορεστεί το μίγμα σε νερό. Τα ποτήρια τοποθετήθηκαν σε ατμόσφαιρα σταθερής θερμοκρασίας 25 °C για μία εβδομάδα και με τη ζύγιση των μιγμάτων κάθε 24 ώρες υπολογίστηκε η απώλεια του νερού.<sup>51</sup>

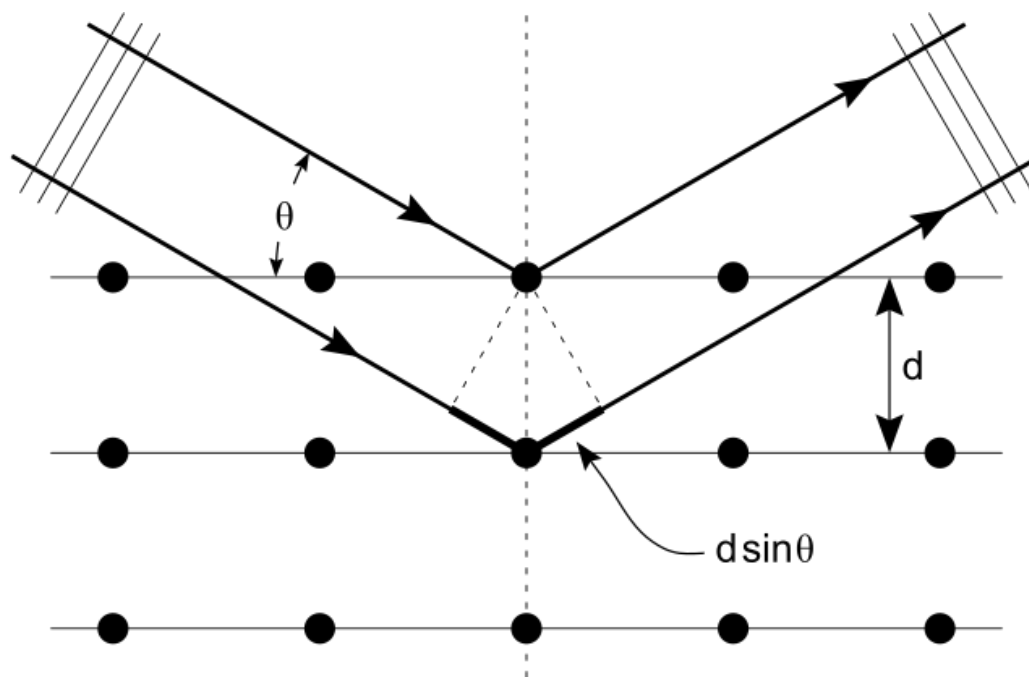
### **3.3.2 Ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις**

Η ορυκτολογική ανάλυση του εδάφους πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction-XRD) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), της εταιρίας Bruker, τύπου D-8 Advance, με εφαρμογή ακτινοβολίας Cu-Kα και καταμέτρηση Lynxeye με φίλτρο νικελίου.

Το δείγμα παρασκευάστηκε με βάση τη διαδικασία της λειοτρίβησης σε αχάτη και στη συνέχεια η παραγόμενη σκόνη εισήχθη στην κοιλότητα ενός κατάλληλου πλαστικού δοχείου με επιφάνεια μερικών εκατοστών, ώστε να δημιουργηθεί μια λεία και επίπεδη επιφάνεια. Ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου, ο οποίος τοποθετήθηκε με τέτοιο τρόπο, ώστε να βρίσκεται πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφεται από τον απαριθμητή ακτίνων X σε κάθε μέτρηση.

Ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2/min, ενώ το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ/min, προκειμένου ο απαριθμητής να δημιουργήσει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος. Μετέπειτα εφαρμόστηκε η εξίσωση Bragg για σταθερό μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία θ. Αφού, προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των πλεγματικών επιπέδων, στα οποία εμφανίστηκαν οι ανακλάσεις (Εικόνα 3.3). Τέλος, πραγματοποιήθηκε η αντιστοιχία των

αποστάσεων  $d$  με τα κατάλληλα ορυκτά και συνεπώς, προσδιορίστηκαν τα ορυκτά των κρυσταλλικών φάσεων της τέφρας.



Εικόνα 3.3 Περίθλαση ακτίνων X

Για τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι ανάλυσης:

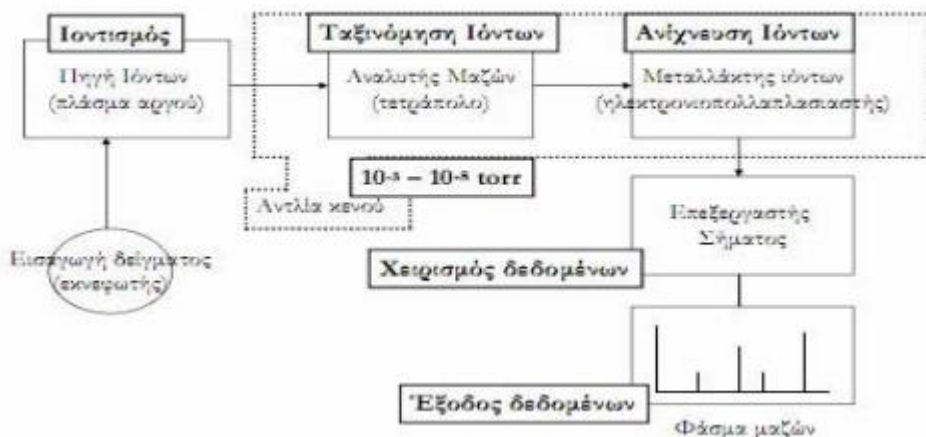
- (1) Η μέθοδος της φασματοσκοπίας των ακτίνων X- φθορισμού (X-Ray Fluorescence, XRF), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων. Η Μονάδα Φασματοσκοπίας XRF στεγάζεται στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η συγκεκριμένη μέθοδος πραγματοποιήθηκε στα βιοεξανθρακώματα για τον προσδιορισμό των κύριων ανόργανων στοιχείων με φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS, με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd). Πιο συγκεκριμένα, η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με το σύστημα διασποράς της ενέργειας (EDS). Στην περίπτωση του EDXRF, η δευτερογενής ακτινοβολία εκπέμπεται από το ενεργοποιημένο άτομο εντός του δείγματος και θεωρείται ως ένα σωματίδιο (φωτόνιο ακτίνων X), του οποίου η ενέργεια είναι χαρακτηριστική του ατόμου, από το οποίο προέρχεται.
- (2) Η μέθοδος φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) πραγματοποιήθηκε στα εξανθρακώματα και στα εκπλύματα των δειγμάτων μέσω εδάφους για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Η συγκεκριμένη μέθοδος έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών



Περιβάλλοντος. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αποτελεί μία άριστη πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματοσκοπία μάζας, με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του, διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομα τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Σχεδόν όλα τα στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Η διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a. Έπειτα, τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στην οβίδα εσωτερικά του χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Στη συνέχεια, ακολούθησε η διήθηση τους για να προσδιοριστούν τα στοιχεία στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP-MS και τα παραγόμενα ιόντα οδηγήθηκαν στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο  $m/z$ .

Σε κάθε τιμή  $m/z$  αντιστοιχούσε ένα φάσμα μάζας, όπου ο ανιχνευτής ιόντων κατέγραφε τις εντάσεις του ρεύματος αυτών, με αποτέλεσμα να υπολογιστούν τα ανόργανα συστατικά και τα ιχνοστοιχεία των δειγμάτων, τα όρια ανίχνευσης τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Τα παραπάνω στάδια της διαδικασίας απεικονίζονται στην Εικόνα 3.4.

### Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Inductively coupled plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)



Εικόνα 3.4 Τα στάδια λειτουργίας του οργάνου<sup>1</sup>

**Πίνακας 3.1** Όρια ανίχνευσης της μεθόδου ICP-MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης(ppm)	Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης(ppb)
Na	40.95	Mn	0.41
Mg	63.68	Cu	41.85
Al	0.01	Zn	6.37
K	17.17	As	1.18
Ca	1.63	Se	56.48
Fe	0.03	Sr	34.20
		Cd	3.26
		Hg	10.76
		Pb	1.96

#### **Μέτρηση COD (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο)**

Το COD πρακτικά, αποτελεί την ποσότητα του οξυγόνου, η οποία απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών μιας ουσίας. Ο προσδιορισμός του COD έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό δείκτη και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Για να προσδιοριστεί, αρχικά προστέθηκαν 10 ml από κάθε εκχύλισμα που συλλέχθηκε στα αντιδραστήρια του COD. Συγκεκριμένα, το αντιδραστήριο ήταν COD High Range, με όριο 0-15000 ppm<sup>48</sup> και κωδικό 0077-SC, της εταιρίας La Motte. Στη συνέχεια, τα μίγματα θερμάνθηκαν για 30 λεπτά στους 160 °C σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, στο θερμοαντιδραστήριο της WEALTEC και ψύχθηκαν σε λουτρό. Τέλος, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο 7315 της εταιρίας JENWAY και επιλέχθηκε το μήκος κύματος των 600 nm, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωσή τους.

#### **Μέτρηση νιτρικών ιόντων**

Για τη μέτρηση των νιτρικών ιόντων στα εκπλύματα, χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα μπουκάλια των 20 ml για κάθε εκχύλισμα και προστέθηκε μία ταμπλέτα, η οποία περιείχε ψευδάργυρο, με σκοπό να μεταβάλλει τα νιτρικά άλατα του δείγματος σε νιτρώδη. Τα μίγματα ανακινήθηκαν αρκετά καλά για 20 sec και αφέθηκαν σε ηρεμία για 2 λεπτά, για να διαλυθεί πλήρως η ταμπλέτα. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο 3689-SC, τα όρια της οποίας κυμαίνονται από 0-60 mg/L και με τη χρήση του χρωματογράφου Smart 3 Colorimeter της εταιρίας LaMotte.<sup>48</sup>

#### **Μέτρηση φωσφορικών ιόντων**

Η περιεκτικότητα σε φώσφορο των εκπλυμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο 3655-SC, τα όρια της οποίας κυμαίνονται 0.0-70.0 mg/L και με τη χρήση του χρωματογράφου Smart 3 Colorimeter της εταιρίας LaMotte.<sup>48</sup> Αρχικά, τοποθετήθηκαν 10 ml τυφλού δείγματος στο χρωματογράφο και στη συνέχεια προστέθηκαν 2 ml VM φωσφορικού αντιδραστήριου. Το μείγμα ανακινήθηκε καλά και παρέμεινε σε

ηρεμία 5 λεπτά μέχρι την πλήρη αλλαγή χρώματος. Μετά το πέρας των 5 λεπτών, ανακινήθηκε ακόμη μία φορά και εισήχθη στο χρωματογράφο.

### **Μέτρηση φαινόλων**

Οι φαινόλες των εκπλυμάτων προσδιορίστηκαν, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 3652-SC, τα όρια της οποίας κυμαίνονται από 0.00-6.00 mg/L, και το χρωματογράφο Smart 3 Colorimeter της εταιρίας LaMotte.<sup>48</sup> Με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων στα δείγματα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός χρωματισμένου συμπλόκου. Αναλυτικά, προστέθηκαν σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, 0,1 g αμινοαντιπυρίνη, 4 σταγόνες διαλύματος υδροξειδίου του αμμωνίου και 2 ml διαλύματος του σιδηροκυανιούχου καλίου.

## **3.4 Έκπλυση Δειγμάτων μέσω Εδάφους**

### **3.4.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία**

Το πείραμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως των 50 ml και των 500ml, χωνιά, φίλτρα διήθησης, πλαστικοί σωλήνες διαμέτρου 2,5 cm και ύψους 25 cm, υαλοβάμβακας, βάση στήριξης, ογκομετρικοί κύλινδροι και πλαστικά δοχεία.

Πριν τη διαδικασία της εκχύλισης, παράχθηκαν μίγματα εδάφους και βιοεξανθρακωμάτων σε διαφορετικές αναλογίες, τα οποία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά κύπελλα. Αφού, αναμίχθηκαν, παρέμειναν στα πλαστικά κύπελλα για έναν μήνα περίπου στους 25 °C στο σκοτάδι. Κατά τη διάρκεια της επώασης, τα μίγματα υποβλήθηκαν σε ήπια ανάδευση και σε περιοδική διαβροχή με απιονισμένο νερό για τη διατήρηση της περιεκτικότητας της υγρασίας. Μετά το πέρας του ενός μήνα, τα μίγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 105 °C, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν περίπου 100 g από αυτά στις στήλες εκχύλισης.

Αρχικά, τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας στη βάση των στηλών εκχύλισης, ο οποίος πακτώθηκε στα τοιχώματα και στη συνέχεια προστέθηκε χαλαζιακή άμμος, ώστε τα εκχυλίσματα να μην περιέχουν κόκκους. Τέλος, σε κάθε στήλη προστέθηκαν σε διαφορετικό συνδυασμό τα ακόλουθα συστατικά: έδαφος από την περιοχή της Διαδημοτικής Επιχείρισης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων το νομού Χανίων (ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ), κομπόστα από ζωϊκά απόβλητα της εταιρίας Creta Farm και βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα, στελέχη βάμβακος και λυματολάσπη. Η αναλογία των μιγμάτων στέμφυλα/λύμα και βαμβάκι/λύμα ήταν 70/30 αντιστοίχως. Οι συνδυασμοί ήταν οι εξής:

- Στήλη 1<sup>η</sup>: κομπόστα Creta Farm / έδαφος: 50 g/kg
- Στήλη 2<sup>η</sup>: βιοεξανθράκωμα στέμφυλα-λύμα / έδαφος: 100 g/kg

- Στήλη 3<sup>η</sup>: βιοεξανθράκωμα βαμβάκι-λύμα / έδαφος: 100 g/kg
- Στήλη 4<sup>η</sup>: βιοεξανθράκωμα στέμφυλα-λύμα / κομπόστα Creta Farm / έδαφος: 100g / 50g /kg
- Στήλη 5<sup>η</sup>: βιοεξανθράκωμα βαμβάκι-λύμα / κομπόστα Creta Farm / έδαφος: 100g / 50g /kg

Αφού ετοιμάστηκαν οι στήλες (Εικόνα 3.5), περίπου 300 mL απιονισμένου νερού προστέθηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 500 ml και ξεκίνησε η εκχύλιση. Πιο συγκεκριμένα, κάθε στήλη διαβρεχόταν με απιονισμένο νερό σε ποσότητα ίση με τη μέση ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή της Κρήτης (~ 600.8 mm) για τα έτη 2015-2019. Η στάθμη του απιονισμένου νερού σε κάθε στήλη έπρεπε να παραμένει σταθερή για να υπάρχει η σωστή αναλογία στερεού - υγρού.

Η διαδικασία της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε πέντε φορές σε διάστημα δύο μηνών, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες βροχόπτωσης. Η πρώτη εκχύλιση με τη δεύτερη είχαν μια βδομάδα διαφορά, ενώ οι υπόλοιπες είχαν μεταξύ τους δύο βδομάδες διαφορά. Περίπου 50 ml νερό προστέθηκαν σε κάθε στήλη κάθε φορά. Για κάθε στήλη καταγραφόταν ο χρόνος που έπεφτε η πρώτη σταγόνα και ο χρόνος που έπεφτε η τελευταία. Τα εκπλύματα συλλέγονταν σε ποτήρια ζέσεως, μεταφέρονταν σε ογκομετρικούς σωλήνες, για να μετρηθεί ο όγκος τους και μετέπειτα πραγματοποιούνταν σε κάθε έκπλυμα διήθηση μέσω φίλτρου μεμβράνης μικροπόρων.<sup>50</sup> Τέλος, αποθηκεύονταν σε αποστειρωμένα πλαστικά δοχεία σε θερμοκρασία ψυγείου.



**Εικόνα 3.5** Στήλες εκχύλισης

### **3.4.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων**

Κάθε φορά τα εκπλύματα αποθηκεύονταν σε πλαστικά δοχεία, όπου υλοποιούνταν άμεσα οι μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας EC, η εύρεση του COD (χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου), καθώς και οι συγκεντρώσεις σε νιτρικά, φωσφορικά ιόντα και φαινόλες.

Τέλος, προστέθηκαν 10 ml κάθε εκχυλίσματος σε γυάλινα μπουκάλια και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο, για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των μετάλλων στα διαλύματα με το φασματόμετρο ICP-MS.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

## 4.1 Ιδιότητες Εδάφους

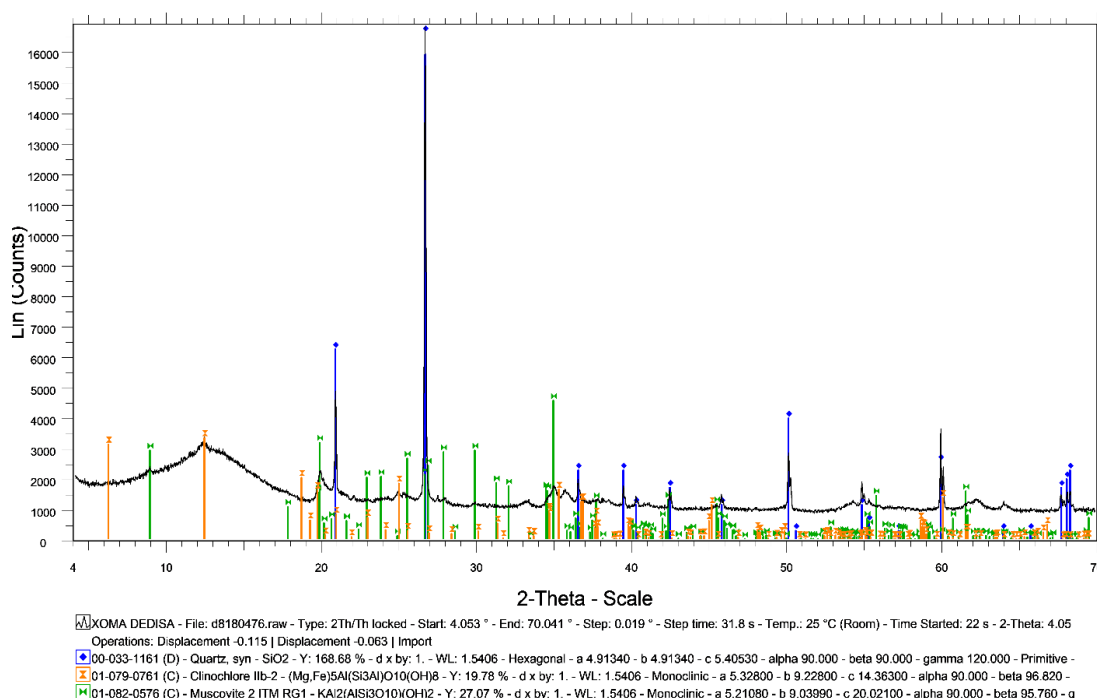
Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Το pH του εδάφους είναι ελαφρώς βασικό. Γενικά οι υψηλές τιμές του pH επηρεάζουν θετικά τις ιδιότητες του εδάφους και μειώνουν την έκπλυση των μετάλλων. Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των συνολικών διαλυμένων αλάτων σε ένα δείγμα είναι χαμηλή, καθώς το ίδιο ισχύει και για την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

**Πίνακας 4.1** Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	pH	EC (mS/cm)	WHC (g <sub>H2O</sub> /g)	CEC (mmol/kg)
1.06	7.8	1.05	0.92	7.6

Στο Διάγραμμα 4.1 απεικονίζεται η ορυκτολογική ανάλυση του εδάφους. Παρατηρείται, ότι το έδαφος είναι πλούσιο σε χαλαζία, ενώ το μαγνήσιο και ο σίδηρος απαντώνται σε μικρότερη ποσότητα υπό μορφή κλινόχλωρου. Ακόμη σε χαμηλότερη ποσότητα βρίσκονται το κάλιο και το αργίλιο που εντοπίζονται στο έδαφος ως μοσχοβίτης. cm<sup>3</sup>

## XOMA DEDISA



**Διάγραμμα 4.1** Ακτινοδιάγραμμα XRD κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.2, η ποσότητα πυριτίου του εδάφους είναι υψηλή καθώς το κύριο ορυκτό του εδάφους ήταν ο χαλαζίας (Διάγραμμα 4.1). Ο εμπλουτισμός του εδάφους σε σίδηρο οφείλεται στην περιεκτικότητα του σε κλινόχλωρο. Από τα ιχνοστοιχεία το μαγγάνιο εντοπίζεται σε αυξημένη συγκέντρωση σε σχέση με το αρσενικό που είναι ελάχιστο.

**Πίνακας 4.2** Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στο έδαφος

<b>Κύρια στοιχεία (g/kg)</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	
	0.17	2.0	16.9	1.3	7.3	23.8	173.7	1.4	
<b>Ιχνοστοιχεία (mg/kg)</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>As</b>
	1158.3	51.0	23.3	18.0	29.2	51.4	22.8	15.9	6.7

## 4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων και Κομπόστας

### 4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων και της κομπόστας. Η κομπόστα έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα και πτητική ύλη, ενώ την χαμηλότερη σε μόνιμο άνθρακα. Τα δείγματα των στέμφυλων και των υπολειμμάτων βαμβακιού διαθέτουν παραπλήσιες τιμές πτητικών, σε αντίθεση με τη λυματολάσπη, η οποία παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό σε μόνιμο άνθρακα. Γενικά, το εύρος της περιεκτικότητας σε τέφρα πρέπει να κυμαίνεται περίπου στο 30% στην περίπτωση εφαρμογών ως βελτιωτικών.<sup>50</sup>

Σχετικά με τη στοιχειακή ανάλυση, παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα στα βιοεξανθρακώματα, με τα στέμφυλα να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τιμή. Επίσης, το άζωτο της λυματολάσπης και των στέμφυλων είναι υψηλό, ευνοώντας τη χρήση του βιοεξανθρακώματος ως τροποποιητικό εδάφους. Το οξυγόνο βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα στέμφυλα και στη λυματολάσπη, έχοντας γραμμομοριακή αναλογία O/C μεταξύ 0.2-0.6. Είναι γνωστό ότι τα βιοεξανθρακώματα με τέτοια αναλογία O/C μπορούν να παραμείνουν στο έδαφος για 100-1000 έτη. Τέλος, το ποσοστό του θείου είναι γενικά χαμηλό και κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα σε όλα τα δείγματα με το υψηλότερο να αποδίδεται στην κομπόστα.



**Πίνακας 4.3** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση κομπόστας και βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	50.9	20.6	28.5	56.2	5.5	3.0	20.3	0.3
Υπολείμματα βάμβακος (ΒΑ)	49.0	31.5	19.5	49.8	5.1	1.3	34.8	0.17
Λυματολάσπη (ΛΥΜ)	33.4	35.5	31.1	43.3	3.8	8.0	13.4	0.44
Κομπόστα Creta Farm (ΚΟΜ CF)	51.9	16.5	31.6	35.8	5.3	3.6	22.2	1.50

#### 4.2.2 Χημική ανάλυση

Με βάση τη χημική ανάλυση, στον Πίνακα 4.4, διακρίνεται ότι η ποσότητα του καλίου στα στέμφυλα και στο βαμβάκι είναι υψηλή. Τα κύρια ανόργανα στοιχεία που υπερισχύουν στη λυματολάσπη είναι ο σίδηρος και ο φώσφορος, ενώ στην κομπόστα το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, στην κομπόστα παρατηρείται ότι είναι πλούσια σε μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο, αλλά περιέχει σημαντική ποσότητα αρσενικού. Επίσης, η λυματολάσπη είναι πλούσια σε ψευδάργυρο. Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα αυτών των θρεπτικών ουσιών στο έδαφος καθορίζεται από τη διαλυτότητα των διαφόρων θρεπτικών συστατικών.

**Πίνακας 4.4** Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων σε κύρια στοιχεία(g/kg) και ιχνοστοιχεία(mg/kg)

<b>Κύρια Στοιχεία (g/kg)</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	
ΣΤΕ	0.83	5.57	4.97	80.64	34.71	1.57	5.57	12.05	
BA	5.92	14.84	4.13	61.40	8.63	0.14	18.44	1.69	
ΛΥΜ	2.54	13.27	6.92	18.35	38.51	30.97	22.53	39.73	
KOM CF	9.40	80.90	27.10	19.80	230.60	8.80	165	13.20	
<b>Ιχνοστοιχεία (mg/kg)</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sr</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>As</b>
ΣΤΕ	108.47	293.86	68.19	64.48	5.51	10.10	-	9.08	-
BA	58.42	50.67	62.44	102.24	2.53	1.30	1.73	12.72	-
ΛΥΜ	143.33	236.78	822.89	235.50	51.88	45.84	1.97	27.73	-
KOM CF	2129.90	559.70	4735.00	345.00	6.10	34.10	8.90	69.20	56.70

### 4.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Δειγμάτων πριν και μετά την Επώαση

Στο Πίνακα 4.5 παρατηρείται η μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων διαφόρων δειγμάτων πριν και μετά την επώαση. Παρατηρείται ότι, η πυκνότητα μειώθηκε καθώς αυξήθηκε ο όγκος. Αυτή η ιδιότητα είναι γνωστό ότι διευκολύνει τον αερισμό του εδάφους. Αυτό ενισχύεται και από την αύξηση του WHC, διότι το νερό που αποθηκεύεται στους πόρους θα μπορούσε να βελτιώσει τη διατήρηση της υγρασίας του εδάφους και την ανάπτυξη των φυτών στην περίπτωση μείγματος εδάφους και βιοεξανθρακωμάτων. Επιπλέον, φαίνεται ότι τα άλατα των βιοεξανθρακωμάτων διαλυτοποιήθηκαν στο νερό και ήταν ελαφρώς αλκαλικά, μειώνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα και το pH μετά την επώαση των δειγμάτων.

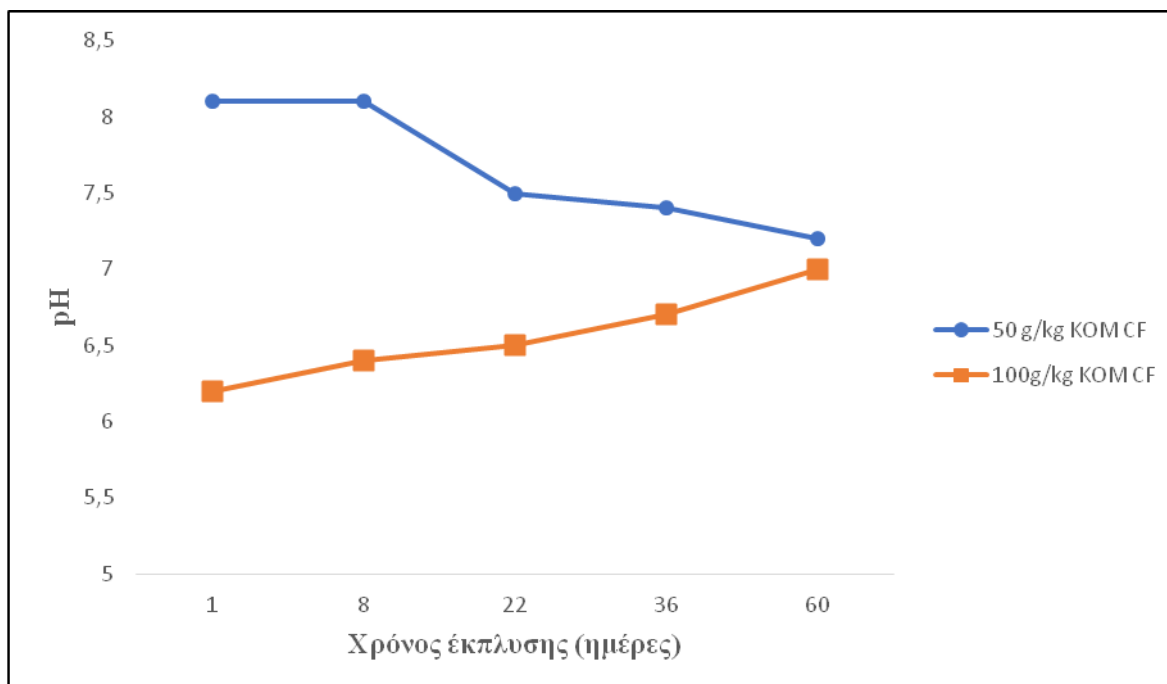
**Πίνακας 4.5** Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση

Δείγμα	Πριν την επώαση				Μετά την επώαση			
	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	pH	EC (mS/cm)	WHC (gH <sub>2</sub> O/g)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	pH	EC (mS/cm)	WHC (gH <sub>2</sub> O/g)
Έδαφος	1.06	7.80	1.05	0.92	-	-	-	-
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ	1.02	7.83	1.02	0.93	0.69	7.03	0.30	1.28
Έδαφος+100g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ	1.01	7.84	1.01	0.93	0.63	7.10	0.10	1.30
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ CF	0.99	7.68	1.06	0.94	0.66	6.62	0.29	1.16
Έδαφος+100g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +50g/kg ΚΟΜ CF	1.0	7.78	1.06	0.94	0.62	6.74	0.10	1.18
Έδαφος+50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ	1.01	7.81	1.0	0.93	0.65	6.53	0.61	1.32
Έδαφος+100g/kg ΒΑ/ΛΥΜ	-	7.82	1.0	0.93	0.61	6.55	0.30	1.34
Έδαφος+50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ CF	1.01	7.68	1.06	0.94	0.64	6.38	0.45	1.18
Έδαφος+100g/kg ΒΑ/ΛΥΜ +50g/kg ΚΟΜ CF	1.0	7.79	1.05	0.94	0.61	6.41	0.20	1.20

## 4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους και Κομπόστας

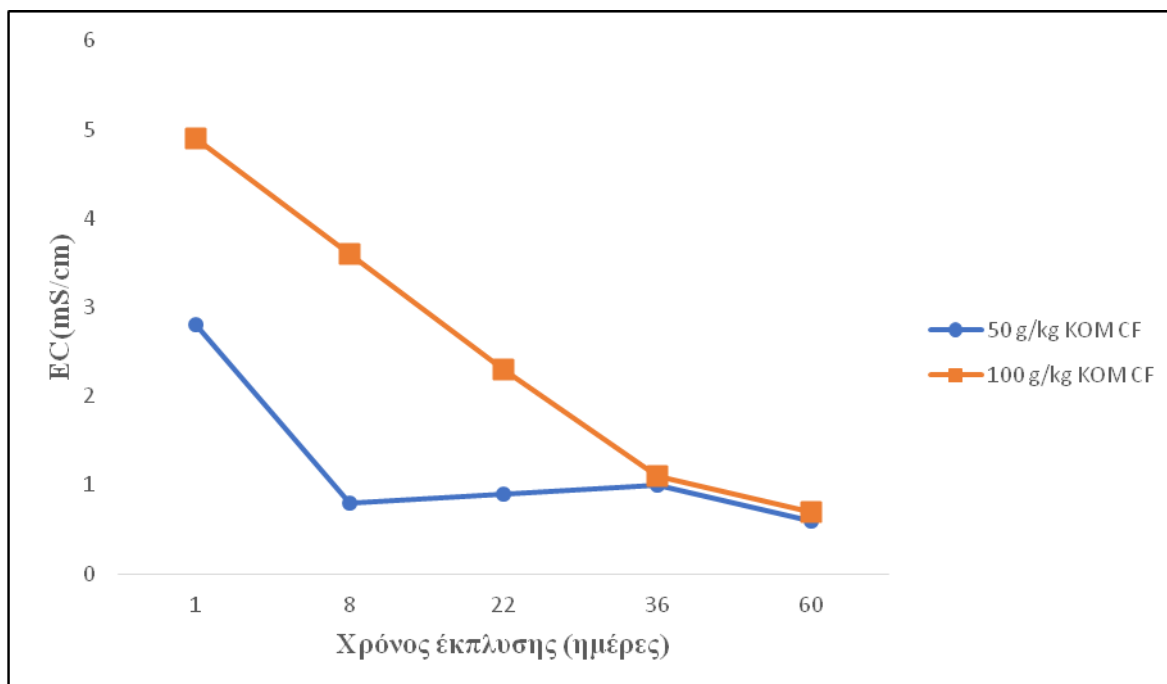
### 4.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα

Στο Διάγραμμα 4.2 απεικονίζεται η διακύμανση του pH με την πάροδο του χρόνου διαφόρων εκχυλισμάτων που προέρχονται από την ανάμιξη του χώματος και της κομπόστας με διαφορετική σύσταση το καθένα. Όπως φαίνεται, το pH του δείγματος με ΚΟΜCF 50 g/kg μειώθηκε από αλκαλικό σε ουδέτερο, ενώ όταν η ποσότητα της κομπόστας στο χώμα διπλασιάστηκε αρχικά, συμπεραίνοντας την απελευθέρωση αλκαλικών ουσιών κατά τη διάρκεια των δοκιμών.



**Διάγραμμα 4.2** pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Στο Διάγραμμα 4.3 παρατηρείται σημαντική μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά τη συλλογή του πρώτου εκχυλίσματος, που σημαίνει ότι υπήρχαν μερικά ευδιάλυτα άλατα από το μείγμα του εδάφους. Είναι γνωστό ότι, η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών, ιόντων και ιχνοστοιχείων επηρεάζονται από το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα.



**Διάγραμμα 4.3** Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

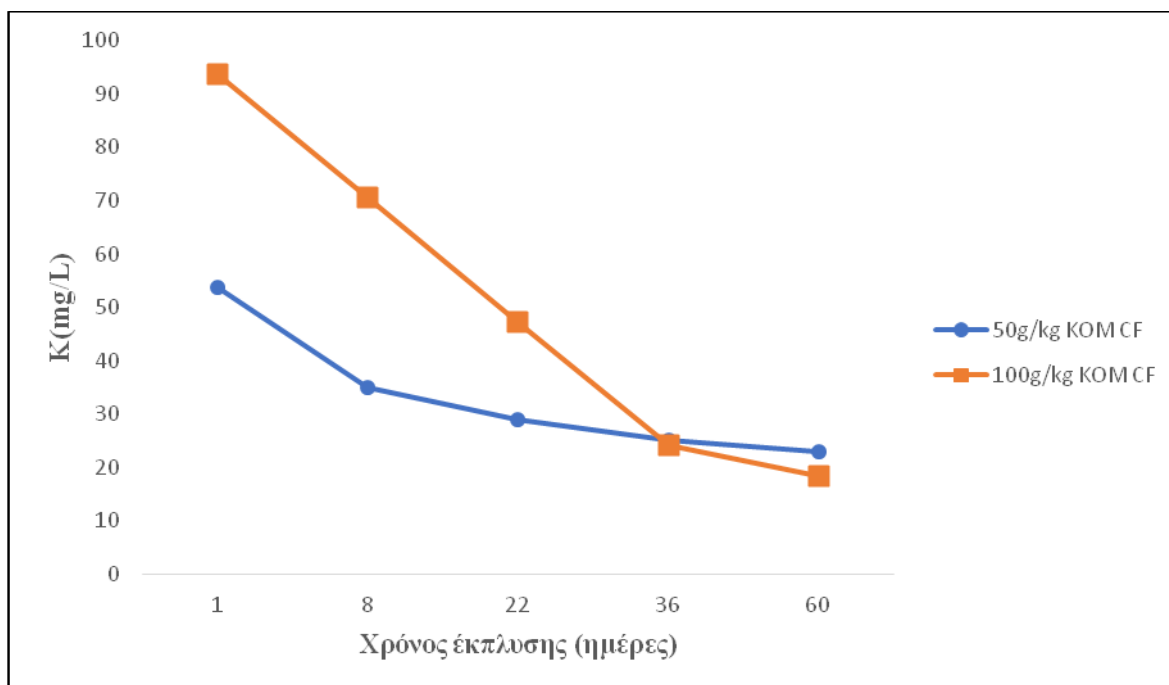
Από τον Πίνακα 4.6 παρατηρείται ότι όταν αυξήθηκε η ποσότητα της κομπόστας στο έδαφος, οι τιμές των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, καθώς και του COD αυξήθηκαν. Με την πάροδο του χρόνου, το COD ελαττώθηκε σημαντικά, σε αντίθεση με τα φωσφορικά ιόντα, τα οποία αυξήθηκαν, ενώ τα νιτρικά ιόντα παρέμειναν περίπου στις ίδιες τιμές. Μικρή μείωση σημειώθηκε στις τιμές του pH με τη μεγαλύτερη ποσότητα κομπόστας, ενώ η τιμή της EC αυξήθηκε ελαφρώς. Ακόμη ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι το ποσοστό των φαινολών που εκπλύθηκαν ήταν αρκετά χαμηλό.

**Πίνακας 4.6** Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστας

Δείγμα	Έδαφος					Έδαφος +50g/kg KOM CF					Έδαφος +100g/kg KOM CF				
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
pH	8.4	8.5	8.7	8.8	9	8.1	8.1	7.5	7.4	7.2	6.2	6.4	6.5	6.7	7
EC (mS/cm)	0.5	0.35	0.12	0.04	0.02	2.8	0.8	0.9	1	0.6	4.9	3.6	2.3	1.1	0.7
COD (mg/L)						660	347	305	273	232	1050	808	566	324	312
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)						26	45	38	32	25	43	42	41	40	30
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)						6	31	33	34	36	62	68.7	75.3	82	85
Φαινόλες(mg/L) (αντιπροσωπευτικό)						1.73					2.4				

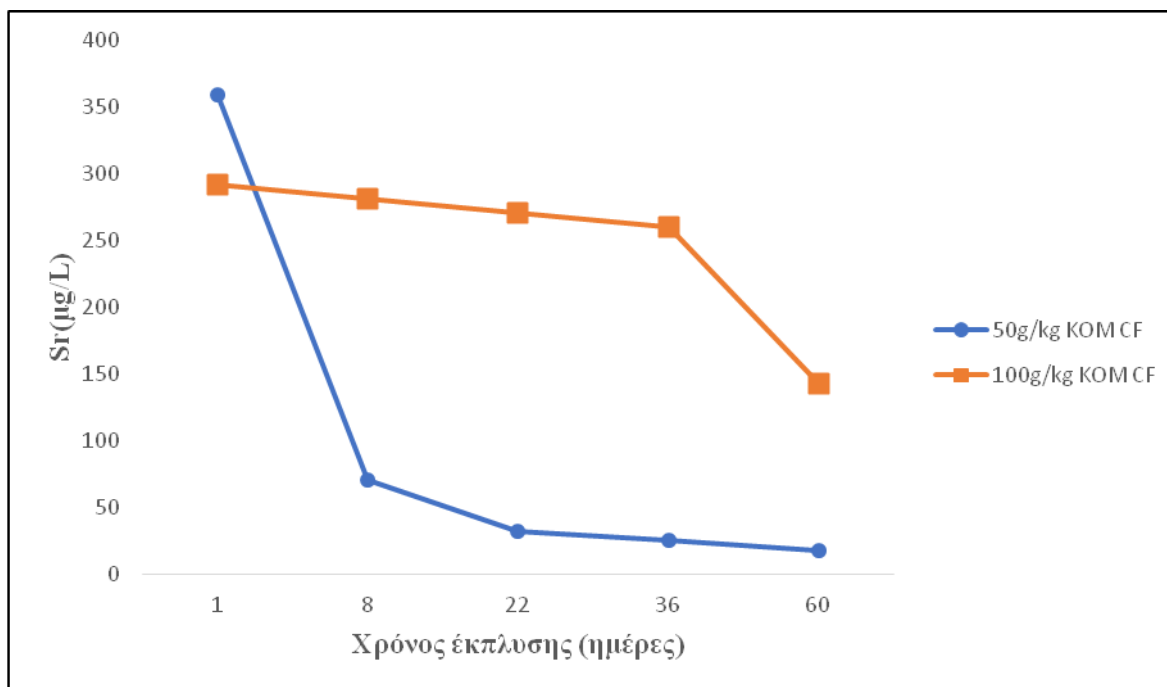
#### 4.4.2 Ανόργανα στοιχεία

Στο Διάγραμμα 4.4 αποτυπώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του καλίου στα εκχυλίσματα με 50g/kg KOM CF και 100g/kg KOM CF σε συνάρτηση με το χρόνο. Μετά το πρώτο εκχύλισμα, η συγκέντρωση του καλίου ελαττώθηκε σημαντικά και στις δύο περιπτώσεις.



**Διάγραμμα 4.4** Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.5, η συγκέντρωση του στροντίου με την πάροδο του χρόνου μειώθηκε και στα δύο εκχυλίσματα. Αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί, είναι ότι στο δείγμα με 50g/kg KOM CF η μείωση ήταν αρκετά απότομη.



**Διάγραμμα 4.5** Συγκέντρωση στροντίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι αναλύσεις των υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Παρατηρείται πως με την προσθήκη κομπόστας στο έδαφος οι τιμές των κύριων στοιχείων και συγκεκριμένα του νατρίου και του ασβεστίου αυξήθηκαν, καθώς και του στροντίου για τα ιχνοστοιχεία. Σύμφωνα με προηγούμενες αναλύσεις στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, το ασβέστιο στην κομπόστα ήταν υπό μορφή ασβεστίτη και δολομίτη, που παρουσιάζουν υδατοδιαλυτότητα. Με το διπλασιασμό της ποσότητας της κομπόστας παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές του μαγνησίου και ασβεστίου, όπως επίσης και στις τιμές του ψευδαργύρου και στροντίου. Τέλος το χρώμιο, κοβάλτιο και το αρσενικό δεν ανιχνεύθηκαν στα εκχυλίσματα όπου το χώμα αναμίχθηκε με την κομπόστα.

**Πίνακας 4.7** Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστας

Δείγμα	Έδαφος	Έδαφος+50g/kgKOMCF	Έδαφος+100g/kgKOMCF
<b>Κύρια στοιχεία(mg/kg)</b>			
<b>Na</b>	0.2	230.4	278.0
<b>Mg</b>	2.0	165.7	457.1
<b>Al</b>	16.9	-	0.1
<b>K</b>	1.3	179.1	120.7
<b>Ca</b>	7.3	309.1	675.4
<b>Fe</b>	0.02		0.06
<b>Ιχνοστοιχεία (μg/kg)</b>			
<b>Cr</b>	51.0		
<b>Mn</b>	1158.3	-	461.8
<b>Co</b>	23.3		-
<b>Ni</b>	18.0		89.3
<b>Cu</b>	29.2	92.0	111.1
<b>Zn</b>	51.4	-	487.0
<b>As</b>	6.7		-
<b>Sr</b>	15.9	504.5	1144.9
<b>Pb</b>	22.8	7.3	-

## 4.5 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους με Βιοεξανθρακώματα και Κομπόστα

### 4.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα

Με βάση τον Πίνακα 4.8 παρατηρείται ότι όταν προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα βιοεξανθρακώματος ΣΤΕ/ΛΥΜ στο έδαφος, το pH αυξάνεται από ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό (6.8-8) σε αλκαλικό (7.7-9.2), ενώ με την προσθήκη κομπόστας το pH μειώνεται ελαφρά. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα φωσφορικά ιόντα αυξάνονται ελαφρώς, μετά το διπλασιασμό της ποσότητας της κομπόστας στο έδαφος και στο βιοεξανθράκωμα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα φωσφορικά ιόντα εκπλύθηκαν μόνο την πρώτη μέρα έκπλυσης. Οι τιμές του COD αυξήθηκαν με την προσθήκη της κομπόστας, ενώ μειώθηκαν σε σχέση με το χρόνο έκπλυσης. Όσον αφορά στις τιμές των νιτρικών ιόντων, φαίνεται πως το μίγμα εδάφους +100g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ + 50g/kg KOM CF συγκρατεί μέρος αυτών. Διακρίνεται επίσης πως με την προσθήκη κομπόστας εκχυλίζονται πιο πολλά νιτρικά ιόντα, αλλά όταν αυξάνεται η ποσότητα του

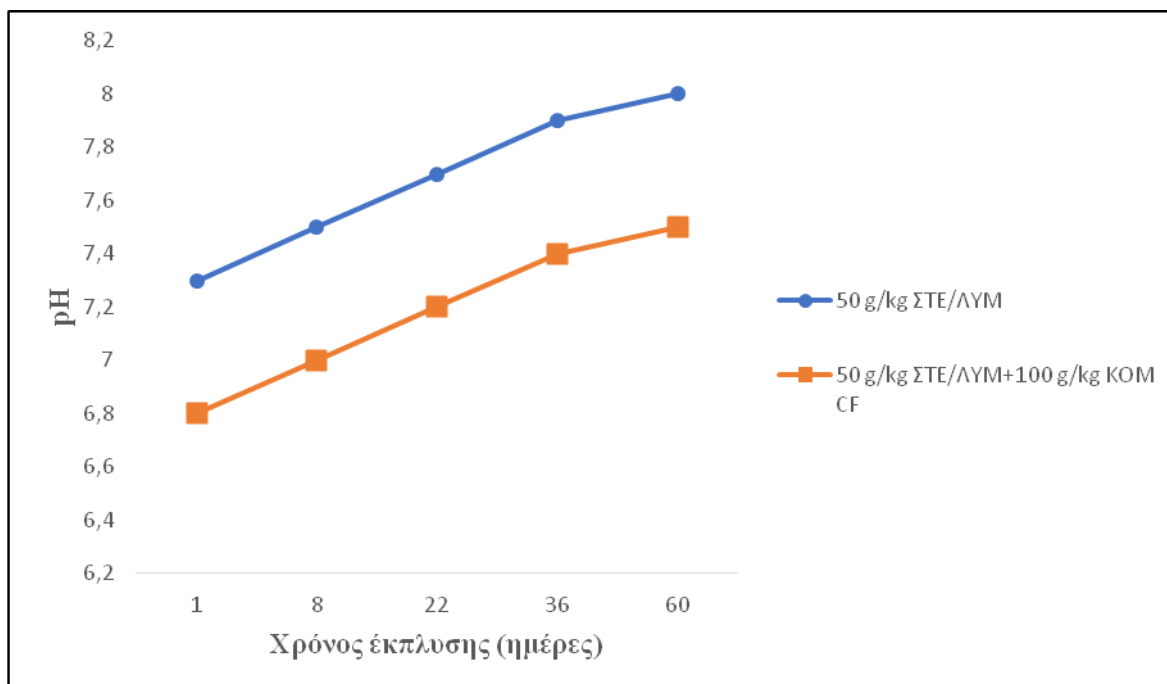


βιοεξανθρακώματος αυτά μειώνονται. Ενδιαφέρον παρουσιάζει πως η συγκέντρωση των φαινολών παρέμεινε σχετικά χαμηλή σε όλα τα εκπλύματα.

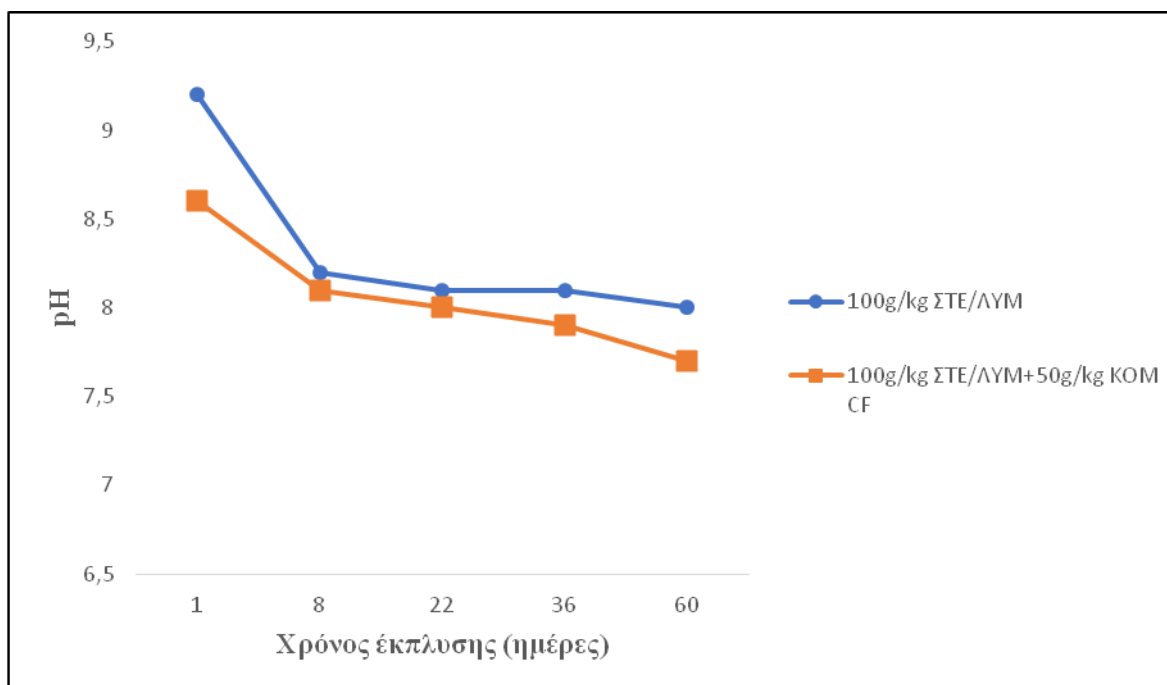
**Πίνακας 4.8** Χημική ανάλυση υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, λυματολάσπης και κομπόστα

Δείγμα	Έδαφος +50g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ					Έδαφος +50g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg KOMCF					Έδαφος +100g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ					Έδαφος +100g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ +50g/kg KOM CF				
	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
pH	7.3	7.5	7.7	7.9	8	6.8	7.0	7.2	7.4	7.5	9.2	8.2	8.1	8.1	8	8.6	8.1	8.0	7.9	7.7
EC (mS/cm)	0.7	0.6	0.4	0.3	0.4	4.6	3.3	2.1	0.8	1	1.4	1.1	1.1	0.7	0.5	3.5	1.7	1	0.7	1.3
COD (mg/L)	147	127	107	87	69	838	645	452	259	213	557	501	405	302	167	1072	849	462	344	186
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	26	29.3	32.7	36	22	62	55.7	49.3	43	32	21	19.7	24	15.8	12	19	17	16	11	5.2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-
Φαινόλες(mg/L) (αντιπροσωπευτικό)	2.1					3.9					2					2.5				

Η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.6 για δύο διαφορετικά μείγματα. Πιο συγκεκριμένα το πρώτο μείγμα 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ προέρχεται από την ανάμιξη εδάφους και βιοεξανθρακώματος των στεμφύλων και της λυματολάσπης και το δεύτερο 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ + 100g/kg KOM CF από την ανάμιξη όλων των παραπάνω και της κομπόστας. Σύμφωνα με το διάγραμμα προκύπτει ότι το pH αυξήθηκε ελαφριά με το χρόνο, στο μίγμα 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ από 7.2-8 και στο μίγμα 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ + 100g/kg KOM CF από 6.8-7.2, λόγω πιθανής απελευθέρωσης αλκαλικών ουσιών στο διάλυμα. Η μεγαλύτερη αύξηση του pH από την εκχύλιση του βιοεξανθρακώματος μόνο, προέκυψε επειδή το βιοεξανθράκωμα είναι πιο αλκαλικό από την κομπόστα σύμφωνα με τον Πίνακα 4.5. Από το Διάγραμμα 4.7 παρατηρείται ότι με την αύξηση της ποσότητας του βιοεξανθρακώματος ΣΤΕ/ΛΥΜ σε 100g/kg αυξήθηκε το pH των εκπλυμάτων, διότι το βιοεξανθράκωμα ήταν αλκαλικό, όπως ειπώθηκε προηγουμένως. Αρχικά εκπλύθηκαν υδατοδιαλύτες και αλκαλικές ενώσεις, οι οποίες με την πάροδο του χρόνου μειώθηκαν στα εκπλύματα. Όταν προστέθηκε κομπόστα στο βιοεξανθράκωμα παρατηρείται μείωση του pH, όπως και πριν, καθώς η κομπόστα είναι λιγότερο αλκαλική.

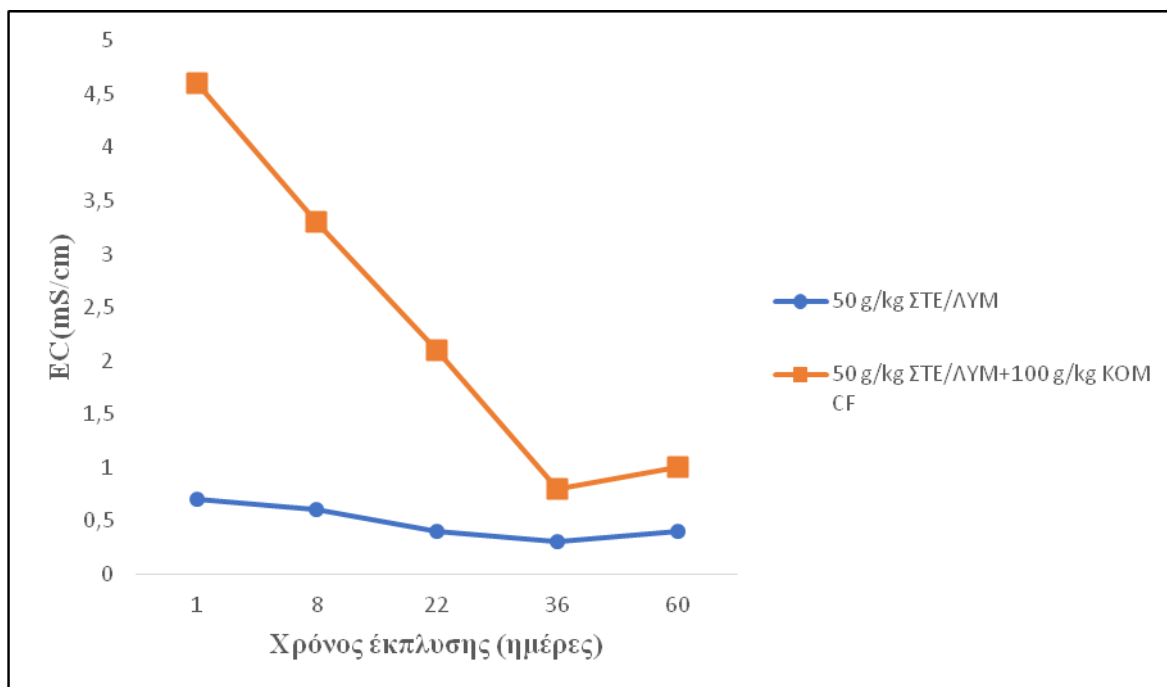


**Διάγραμμα 4.6** pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



**Διάγραμμα 4.7** pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Όσο αναφορά το Διάγραμμα 4.8, παρατηρείται ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου στα μίγματα 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ και 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ + 100g/kg ΚΟΜ CF. Επίσης στο δεύτερο μίγμα παρουσία της κομπόστας εκπλύνονται πιο πολλά άλατα με το χρόνο.



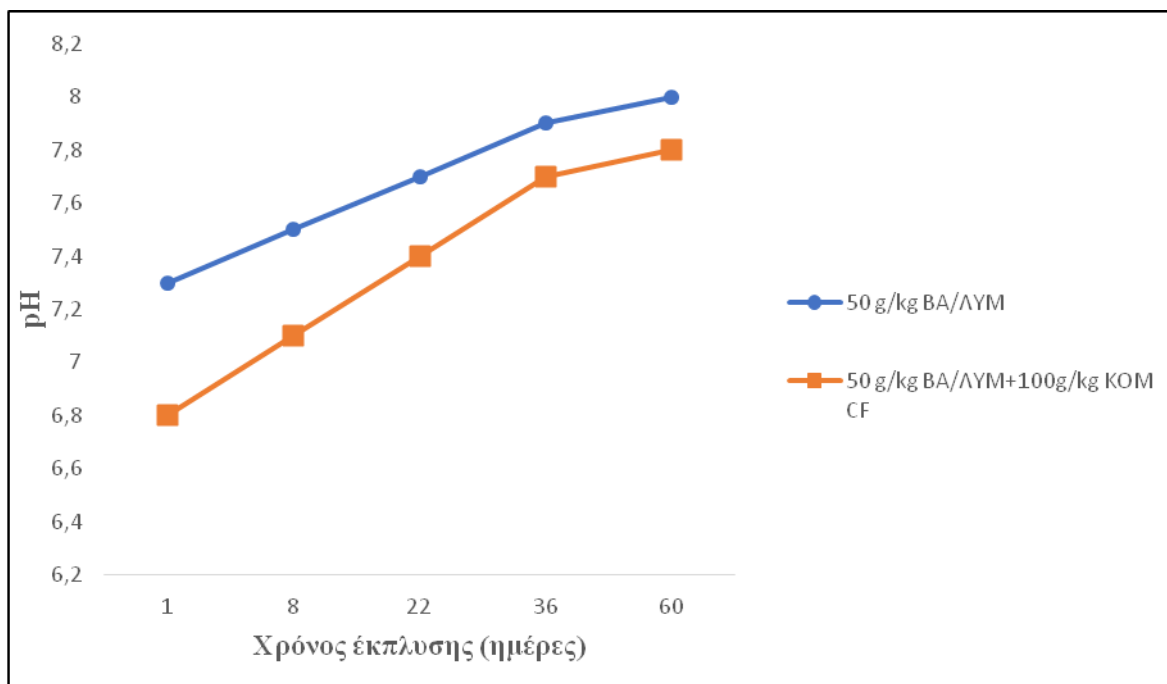
**Διάγραμμα 4.8** Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Ο Πίνακας 4.9 παρουσιάζει τις χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα ΒΑ/ΛΥΜ και κομπόστας. Παρατηρείται ότι, η προσθήκη κομπόστας στο μίγμα ΒΑ/ΛΥΜ αύξησε σημαντικά την συγκέντρωση του COD και των φαινολών και ελαφρά την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Διακρίνεται πως το μίγμα ΒΑ/ΛΥΜ συγκρατεί σε μικρό βαθμό τα νιτρικά ιόντα κατά την έκπλυση του μίγματος. Επίσης, παρατηρείται ότι η εκχύλιση των φωσφορικών ιόντων ήταν αμελητέα.

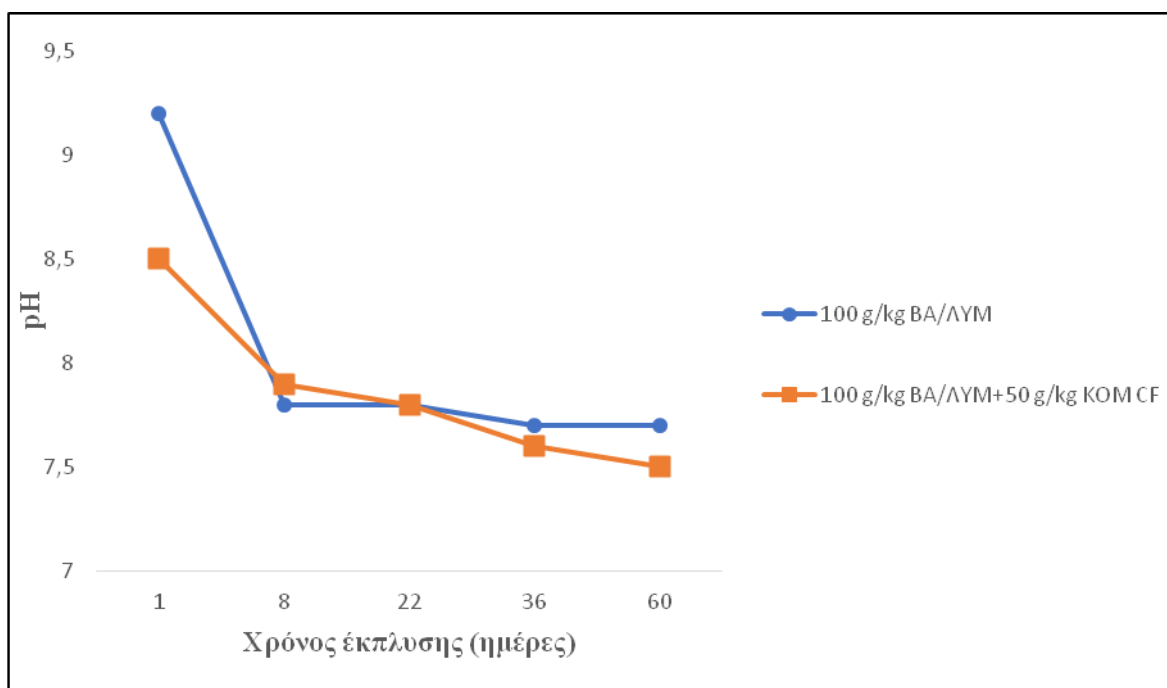
**Πίνακας 4.9** Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα βαμβακιού και λυματολάσπης και κομπόστα

Δείγμα	Έδαφος +50g/kgBA/ΛΥΜ					Έδαφος +50g/kgBA/ΛΥΜ +100g/kg KOMCF					Έδαφος +100g/kgBA/ΛΥΜ					Έδαφος +100g/kgBA/ΛΥΜ +50g/kg KOM CF				
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
pH	7.3	7.5	7.7	7.9	8	6.8	7.1	7.4	7.7	7.8	9.2	7.8	7.8	7.7	7.7	8.5	7.9	7.8	7.6	7.5
EC (mS/cm)	0.7	0.8	0.8	0.9	0.8	2.6	2.1	1.53	1	1	2.1	1.1	0.7	0.5	0.4	3.8	1.4	0.7	0.6	0.5
COD (mg/L)	176	160	144	128	113	851	712.7	574.3	436	362	587	540	461	382	272	1062	650	327	202	162
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	26	25.3	24.7	24	21	27	26	25	24	20	15	14	13	12	13	22	20	17	13	10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	-				-	21				-	-					5	-			
Φαινόλες(mg/L) (αντιπροσωπευτικό)	0.8					2.9					0.9					1.7				

Η μεταβολή του pH αποτυπώνεται ανάλογα με το χρόνο έκπλυσης σε δύο μείγματα 50g/kg BA/ΛΥΜ και 50g/kg BA/ΛΥΜ + 100g/kg KOM CF, που προέκυψαν από την ανάμιξη βαμβακιού, λυματολάσπης και κομπόστας. Είναι εμφανές ότι το pH ύστερα από το πρώτο εκχύλισμα αυξήθηκε, χαρακτηρίζοντας τα εκχύλιστα από ουδέτερα ελαφρώς βασικά. Η έκπλυση αλκαλικών ενώσεων από το βιοεξανθράκωμα BA/ΛΥΜ ήταν μεγαλύτερη συγκριτικά με το μίγμα όπου περιείχε κομπόστα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.9. Όταν αυξήθηκε η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος BA/ΛΥΜ στο έδαφος από 50 σε 100g/kg, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 4.10, το pH των εκπλυμάτων αυξήθηκε σε 9.2 και μειώθηκε σταδιακά με το χρόνο έκπλυσης. Με την προσθήκη κομπόστας σε αυτό το μίγμα (100g/kg BA/ΛΥΜ) το pH μειώθηκε ελαφρώς.

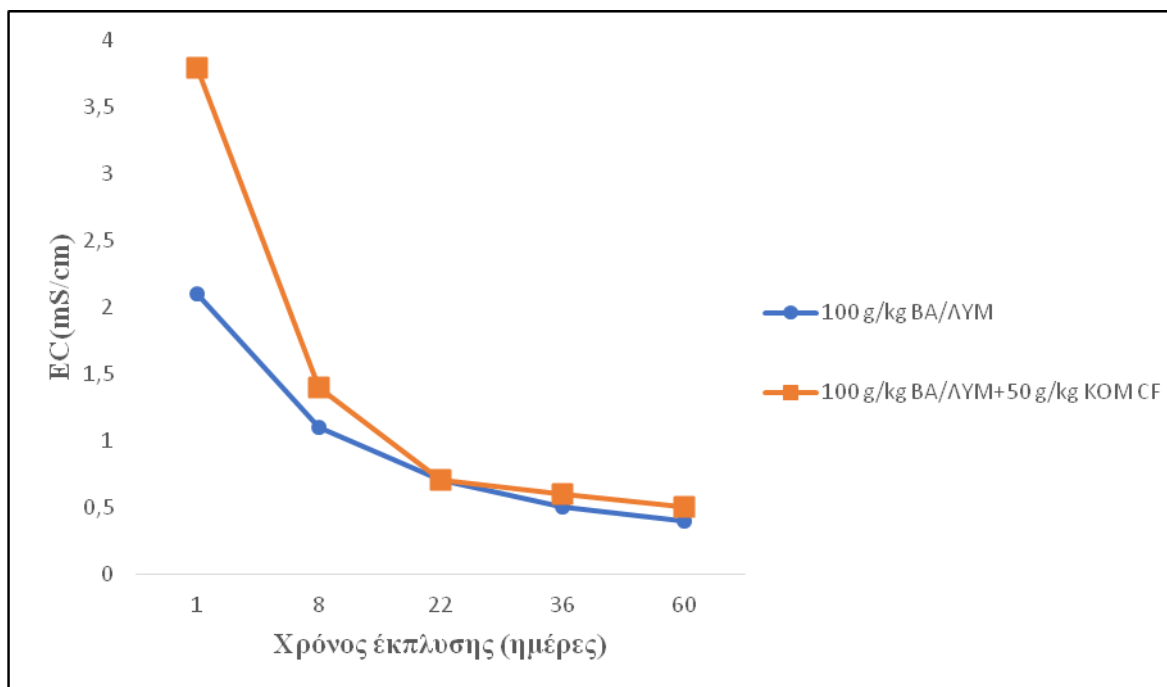


**Διάγραμμα 4.9** pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης



**Διάγραμμα 4.10** pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

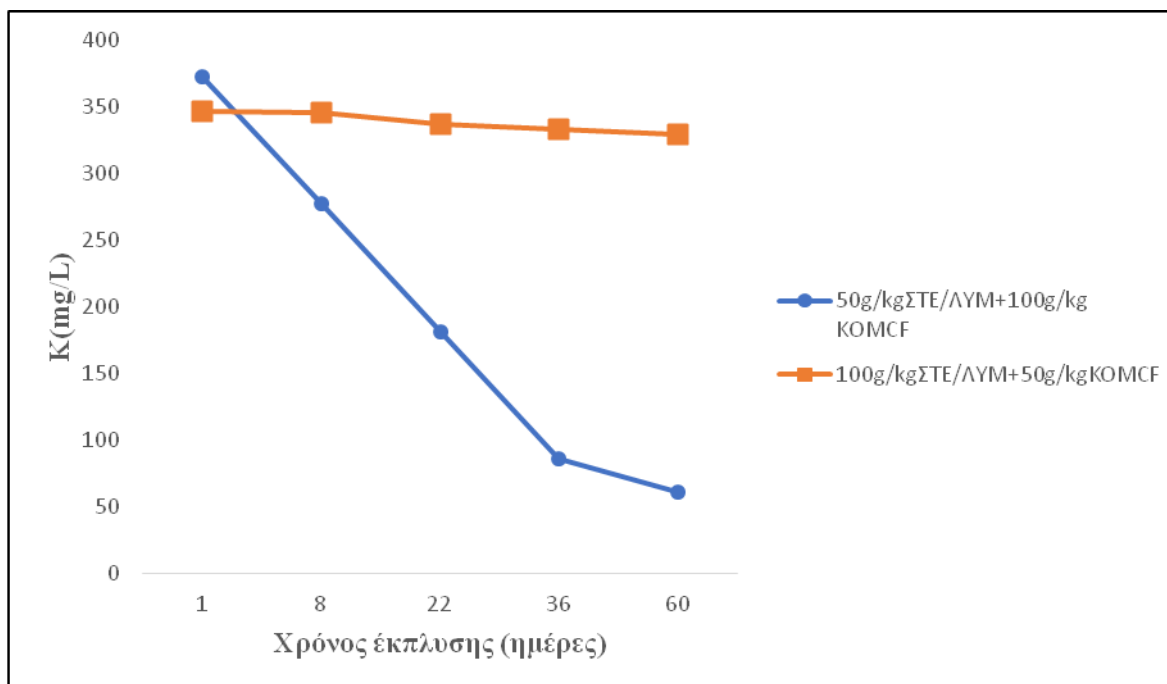
Το Διάγραμμα 4.11 παρουσιάζει τη μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την πάροδο του χρόνου για τα ίδια εκχυλίσματα με το Διάγραμμα 4.10. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα δύο μείγματα.



**Διάγραμμα 4.11** Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

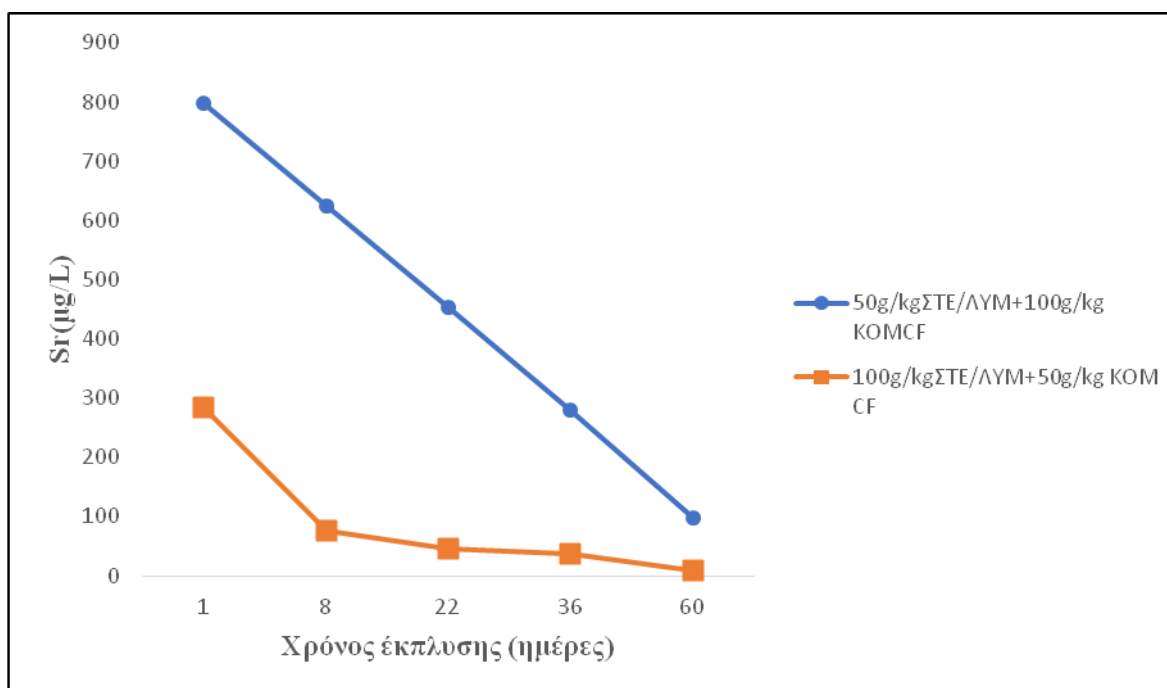
#### 4.5.2 Ανόργανα στοιχεία

Στο Διάγραμμα 4.12 αποτυπώνεται η συγκέντρωση του καλίου στα μίγματα 50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ + 100g/kg KOM CF και 100g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ + 50g/kg KOM CF συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης. Όταν προστέθηκε διπλάσια ποσότητα βιοεξανθρακώματος ΣΤΕ/ΛΥΜ στο έδαφος και μειώθηκε η ποσότητα της κομπόστας, η συγκέντρωση του καλίου στα εκπλύματα παρέμεινε σχεδόν σταθερή με το χρόνο.



**Διάγραμμα 4.12** Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του στροντίου που ανιχνεύθηκε στα δείγματα σε σχέση με το χρόνο έκπλυσης, παρατηρείται ότι το βιοεξανθράκωμα ΣΤΕ/ΛΥΜ συγκράτησε αυτό το ιχνοστοιχείο στο μίγμα του εδάφους.



**Διάγραμμα 4.13** Συγκέντρωση στροντίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

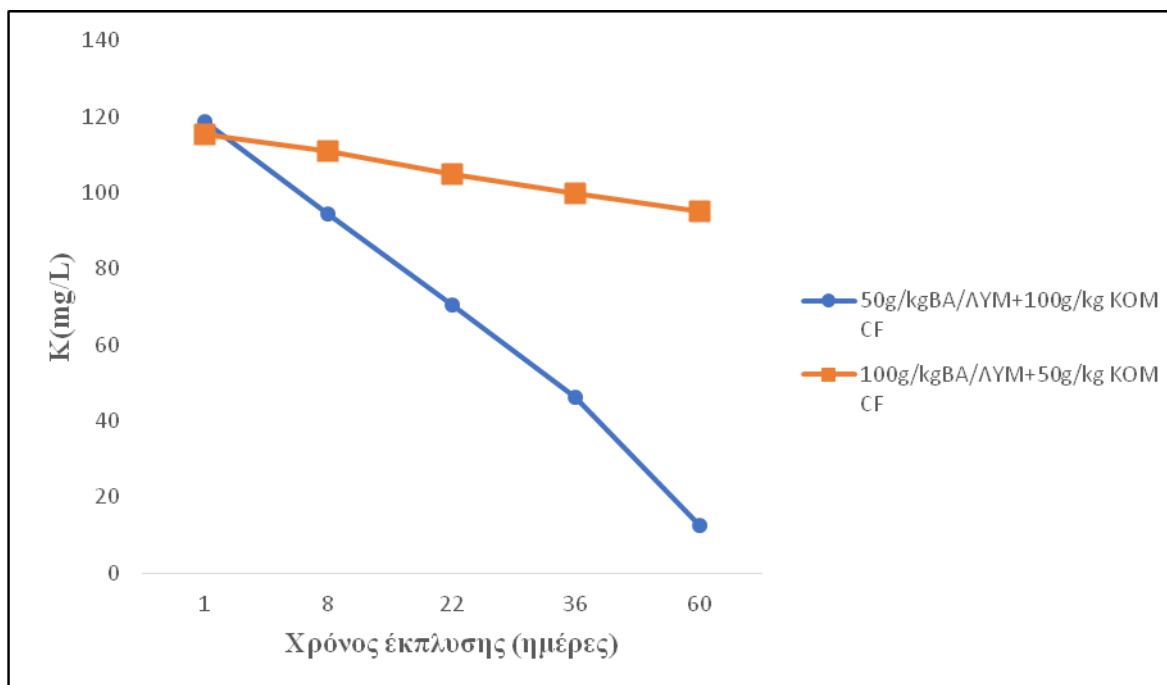
Στον Πίνακα 4.10 απεικονίζεται η ανάλυση των εκπλυμάτων του εδάφους με βιοεξανθράκωματα ΣΤΕ/ΛΥΜ και κομπόστας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Με την προσθήκη κομπόστας παρατηρείται αύξηση του ασβεστίου, νατρίου και μαγνησίου στα εκπλύματα για τα κύρια στοιχεία, ενώ από τα ιχνοστοιχεία αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου και στροντίου. Με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας βιοεξανθρακώματος, παρατηρείται αύξηση του καλίου στα εκπλύματα. Τα τοξικά στοιχεία, όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο και το αρσενικό δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα εκχύλισμα. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ήταν χαμηλές και κάτω από τα όρια της νομοθεσίας για εφαρμογές σε εδάφη.<sup>56,57</sup>

**Πίνακας 4.10** Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, λυματολάσπης και κομπόστα

Δείγμα	Έδαφος +50g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ	Έδαφος +50g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg KOMCF	Έδαφος +100g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ	Έδαφος +100g/kgΣΤΕ/ΛΥΜ +50g/kg KOM CF
<b>Κύρια στοιχεία (mg/kg)</b>				
<b>Na</b>	59.8	265.6	143.4	288.7
<b>Mg</b>	26.8	432.0	39.3	144.5
<b>Al</b>	5.0	0.04	0.5	-
<b>K</b>	129.7	405.0	1164.1	1462.9
<b>Ca</b>	47.8	563.3	98.6	190.6
<b>Fe</b>	2.3	0.06	-	-
<b>Ιχνοστοιχεία(μg/kg)</b>				
<b>Cr</b>	-	-	-	-
<b>Mn</b>	-	394.5	-	43.1
<b>Co</b>	-	-	-	-
<b>Ni</b>	39.1	160.0	-	-
<b>Cu</b>	-	99.0	80.4	189.9
<b>Zn</b>	47.0	161.0	-	38.8
<b>As</b>	-	-	-	-
<b>Sr</b>	365.8	987.0	207.6	397.0
<b>Pb</b>	-	-	5.4	5.2

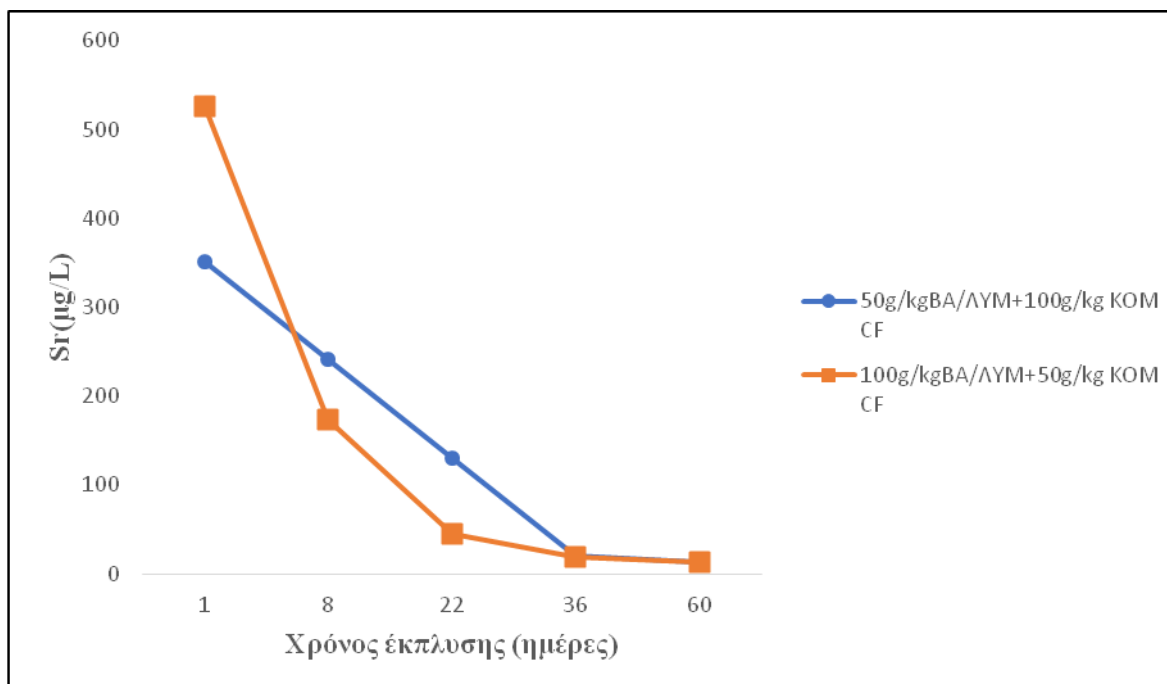


Στο Διάγραμμα 4.14 διακρίνεται η συγκέντρωση του καλίου στα μίγματα 50g/kg BA/ΛΥΜ + 100g/kg KOM CF και 100g/kg BA/ΛΥΜ + 50g/kg KOM CF σε σχέση με το χρόνο έκπλυσης. Με την προσθήκη της διπλάσιας ποσότητας του βιοεξανθρακώματος BA/ΛΥΜ στο έδαφος και τη μείωση της ποσότητας της κομποστάς παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του καλίου στα εκπλύματα μειώθηκε ελαφρώς.



**Διάγραμμα 4.14** Συγκέντρωση καλίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Αντίθετα, το Διάγραμμα 4.15 δείχνει ότι η συγκέντρωση του στροντίου στα εκπλύματα ήταν μεγαλύτερη με την αύξηση του βιοεξανθρακώματος BA/ΛΥΜ, ενώ και δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση του στροντίου μειώθηκε κατακόρυφα με το χρόνο έκπλυσης.



**Διάγραμμα 4.15** Συγκέντρωση στροντίου συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης

Στον Πίνακα 4.11 παρατίθενται οι αναλύσεις των υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα βαμβακιού, λυματολάσπης και κομπόστας. Με την προσθήκη της κομπόστας αυξάνεται η συγκέντρωση του νατρίου, μαγνησίου και ασβεστίου στα εκπλύματα. Όταν αυξήθηκε η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος αυξήθηκε κυρίως η συγκέντρωση του καλίου και ασβεστίου από τα κύρια στοιχεία και μαγγανίου, στροντίου από τα ιχνοστοιχεία. Τέλος τα τοξικά στοιχεία όπως το αρσενικό, χρώμιο και κοβάλτιο δεν ανιχνεύθηκαν στα εκχυλίσματα.

**Πίνακας 4.11** Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα βαμβακιού, λυματολάσπης και κομπόστα

<b>Δείγμα</b>	<b>Έδαφος +50g/kgBA/ΛΥΜ</b>	<b>Έδαφος +50g/kgBA/ΛΥΜ +100g/kg KOMCF</b>	<b>Έδαφος +100g/kgBA/ΛΥΜ</b>	<b>Έδαφος +100g/kgBA/ΛΥΜ +50g/kg KOM CF</b>
	<b>Κύρια στοιχεία (mg/kg)</b>			
<b>Na</b>	97.8	269.6	306.4	375.0
<b>Mg</b>	59.6	299.6	109.6	238.0
<b>Al</b>	0.16	0.33	-	-
<b>K</b>	148.8	175.5	300.7	490.3
<b>Ca</b>	173.8	229.1	300.0	340.7
<b>Fe</b>	0.06	0.21	-	-
	<b>Ιχνοστοιχεία(μg/kg)</b>			
<b>Cr</b>				
<b>Mn</b>	-	214.6	862.5	-
<b>Co</b>	-	-	-	-
<b>Ni</b>	-	136.0	-	-
<b>Cu</b>	-	119.8	12.1	137.8
<b>Zn</b>	36.8	144.8	-	-
<b>As</b>	-	-	-	-
<b>Sr</b>	710.5	413.3	859.4	703.4
<b>Pb</b>	-	-	4.6	4.0

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

- Το έδαφος ήταν χαλαζιακής σύστασης. Το pH του εδάφους ήταν ελαφρώς βασικό, με χαμηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Η κομπόστα είχε υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (~ 32 %) και ήταν πλούσια σε άζωτο, ασβέστιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο. Τα βιοεξανθρακώματα από στέμφυλα και λυματολάσπη ήταν πλούσια σε άνθρακα και άζωτο. Η λυματολάσπη ήταν επίσης πλούσια σε σίδηρο, φώσφορο και ψευδάργυρο. Η συγκέντρωση του καλίου ήταν αυξημένη στα υπολείμματα βάμβακος και στα στέμφυλα.
- Στα δείγματα μετά την επώαση μειώθηκε η πυκνότητα τους, καθώς αυξήθηκε ο όγκος τους, ενώ το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκαν λόγω της διαλυτοποίησης των αλάτων των βιοεξανθρακωμάτων στο νερό, τα οποία ήταν ελαφρώς αλκαλικά. Αντίθετα, η ικανότητα συγκράτησης του νερού αυξήθηκε. Οι ιδιότητες αυτές έχουν θετικές επιδράσεις στην ανάπτυξη των φυτών, σε περίπτωση εφαρμογής των δειγμάτων στο έδαφος.
- Με την προσθήκη της κομπόστας (50g/kg) στο έδαφος και με την αύξηση της ποσότητάς της (100g/kg), οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων, καθώς και του COD στα εκπλύματα αυξήθηκαν. Επίσης αυξήθηκε ελαφρώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ το pH παρουσίασε σταδιακή μείωση όσο αυξανόταν η ποσότητα της κομπόστας. Τα επίπεδα των φαινολών ήταν πολύ χαμηλά.  
Στο έδαφος όταν προστέθηκε η κομπόστα αυξήθηκε η συγκέντρωση του νατρίου και του ασβεστίου στα εκπλύματα, καθώς και του στροντίου από τα ιχνοστοιχεία. Με το διπλασιασμό της ποσότητας της κομπόστας παρατηρήθηκε αύξηση του μαγνησίου και ασβεστίου, όπως επίσης του ψευδαργύρου και του στροντίου. Στα δείγματα, όπου το έδαφος αναμίχθηκε με την κομπόστα δεν ανιχνεύθηκαν χρώμιο, κοβάλτιο και αρσενικό στα διαλύματα που εκπλύθηκαν.
- Με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας βιοεξανθρακώματος ΣΤΕ/ΛΥΜ στο έδαφος, το pH των εκπλυμάτων αυξήθηκε από ουδέτερο σε αλκαλικό και τα νιτρικά ιόντα μειώθηκαν. Όταν προστέθηκε κομπόστα στο μίγμα βιοεξανθρακώματος ΣΤΕ/ΛΥΜ και εδάφους η συγκέντρωση του COD και των φωσφορικών ιόντων, αλλά και η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα υδατικά διαλύματα αυξήθηκαν. Συνεπώς, το βιοεξανθράκωμα συγκράτησε μέρος των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων. Η συγκέντρωση των φαινολών παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα.  
Περαιτέρω, από τις αναλύσεις των υδατικών εκπλυμάτων του παραπάνω μίγματος παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας βιοεξανθρακώματος αυξήθηκε η εκχυλισιμότητα του καλίου.

- Όταν προστέθηκε βιοεξανθράκωμα BA/ΛΥΜ στο μίγμα κομπόστας και εδάφους μειώθηκαν στα εκπλύματα η συγκέντρωση του COD και των φαινολών και ελαφρώς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ αυξήθηκε το pH. Επιπλέον, το βιοεξανθράκωμα BA/ΛΥΜ φάνηκε να συγκρατεί τα νιτρικά ιόντα κατά την έκπλυση. Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων ήταν αμελητέες.

Στις αναλύσεις των υδατικών εκπλυμάτων του παραπάνω μίγματος παρατηρήθηκε ότι όταν αυξήθηκε η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων καλίου και ασβεστίου αυξήθηκε.

- Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων ΣΤΕ/ΛΥΜ και BA/ΛΥΜ στα μίγματα εδάφους και κομπόστας μείωσε σε μεγάλο βαθμό την εκχύλιση των βαρέων μετάλλων. Η μείωση κυμάνθηκε από 50-100% για το βιοεξανθράκωμα ΣΤΕ/ΛΥΜ και από 75-100% για το βιοεξανθράκωμα BA/ΛΥΜ (εκτός του Sr) σε σχέση με την κομπόστα. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα ήταν χαμηλές και κάτω από τις τιμές του επιτρεπτού ορίου για εφαρμογές σε εδάφη.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Δερμιτζάκης, Σ., 2017.** Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων Από Αγροτικά Υπολείμματα Της Κρήτης Και Μελέτη Προσρόφησης Μολύβδου ( $Pb^{2+}$ ), Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
2. **Βάμβουκα, Δ., 2009.** Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
3. **Xiao-xia Guo, 'et al.', 2020.** The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. Waste Management, Volume 102, Pages 884-899.
4. **Jala S, Goyal D., 2006.** Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production: A review. Bioresource Technology 97, p. 1136.
5. **Γραμμέλης Π., 2003.,** Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.
6. **Τεφτίκη, Α., 2020.,** Πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από συστήματα καύσης για αεριοποίηση αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων με βιομηχανικά απόβλητα- Κινητική μελέτη, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
7. **Έσσερ, Κ., 2019.,** Εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
8. **Στυλιανός Ι. Σφακιωτάκης., 2016.** Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της κρήτης για παραγωγή ενέργειας-θερμικές και κινητικές αναλύσεις, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
9. **Κατρός, Κ. Π., 2019.** Μελέτη λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας απορριμμάτων για παραγωγή βιοαερίου, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
10. **Γιαγκλής, Κ., 2015.** Βιομάζα και η χρήση της στη γεωργία ως πηγή ενέργειας, Πτυχιακή εργασία, Α.Τ.Ε.Ι. Καλαμάτας.
11. **Vamvuka, D., & Esser, K., 2020.** Experimental Study on the Effectiveness of an Untreated Animal Sludge Biochar to Release/Retain Nutrients and Heavy Metals from Soil Amended with Compost. Volume 2, Pages 0242-0249.
12. **Παππά, Ε., & Χρυσανθακόπουλος, Σ. Α. 2012.** Θεωρητική και αριθμητική διερεύνηση αντικατάστασης λεβητα πετρελαίου με φυσικό αέριο και βιομάζα, Πτυχιακή εργασία, Τ.Ε.Ι Πειραιά, Αθήνα.
13. **Bolan, N.S., 'et al.', 2013.** Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. Bioresource Technology. 135, 578-587

14. **Στάμου, Α., 2020.,** Εφαρμογή πυρολυτικού βιο-εξανθρακώματος στη γεωργία με σκοπό τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και ταυτόχρονα την ελαχιστοποίηση κλιματικής αλλαγής, Διπλωματική εργασία, Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ..
15. **Klass D.L., 1998.,** Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, p. 225.
16. **Diebold J.P., Bridgwater A.V., 1997.,** Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels, In: Bridgwater A.V. and Boocock G.B., Editors, Developments in thermochemical biomass conversion, Blackie Academic & Professional, UK, p. 5.
17. **Diebold J.P., 1985.,** The cracking of polymerized biomass vapors in a continuous tubular reactor, Thesis T-3007, Colorado School of Mines, CO.
18. **Palansooriya, K. N., ‘et al.’, 2019.,** Impacts of biochar application on upland agriculture: A review. Journal of environmental management, 234, 52-64.
19. **Ξενίδης, Α., 2018.,** Επεξεργασία- διάθεση αγροτικών αποβλήτων στο έδαφος και αξιολόγηση επιπτώσεων, Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΕΑΠ Πάτρα.
20. **Augustenborg, C. A., ‘et al.’, 2012.,** Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. Journal of environmental quality, 41(4), 1203-1209.
21. **Σέρελης, Κ. Γ., 2019.,** Μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin σε υδατικά διαλύματα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα.
22. **Cheng, C. H., ‘et al.’, 2006.,** Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. Organic geochemistry, 37(11), 1477-1488.
23. **Godlewska, P., ‘et al.’, 2017.,** Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review. Bioresource Technology, 246, 193-202.
24. **Αραβαντινός, Κ. 2016.,** Προσθήκη πυρολυμένης βιομάζας (biochar) για τη βελτίωση αστικών εδαφών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα.
25. **Oliveira, F. R., ‘et al.’, 2017.,** Environmental application of biochar: Current status and perspectives. Bioresource technology, 246, 110-122.
26. **D. Vamvuka and T.D. Tsoutsos, 2002.,** Energy exploitation of agricultural residues in Crete, Energy Exploration and Exploitation 20(1), p. 113- Anon. European bioenergy networks.
27. **Φούντη Μ, Γιαννόπουλος Α,** «Θεωρία καύσης & Συστήματα καύσης», ΕΜΠ, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.
28. **International Energy Agency, 2007.** Annual report 2006 – IEA Bioenergy.



29. **Λασποπούλου, Τ. Α. 2008.,** Μελέτη τηλεθέρμανσης της πόλης των Γρεβενών με ενεργειακή αξιοποίηση της δασικής βιομάζας της περιοχής (Bachelor's thesis), Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.
30. **Zhang, J., 'et al.', 2014.,** The use of biochar-amended composting to improve the humification and degradation of sewage sludge. *Bioresource technology*, 168, 252-258.
31. **Ζουμπούλης, Α.,'κ.ά.', 2015.,** Ανανεώσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών και καυσίμων-ενέργειας.
32. **Hinsinger, P., 'et al.', 2006.,** Rhizosphere: a new frontier for soil biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 210-213.
33. **Kuhlbusch, T. A. (1998),** Black carbon and the carbon cycle. *Science*, 280(5371), 1903-1904.
34. **Crombie, K., 'et al.', (2015),** Biochar–synergies and trade-offs between soil enhancing properties and C sequestration potential. *GCB bioenergy*, 7(5), 1161-1175.
35. **Ahmad, M., 'et al.', 2014.,** Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
36. **Zhang, X., 'et al.', 2013.,** Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12), 8472-8483.
37. **Uchimiya, M., 'et al.', 2012.,** Retention of heavy metals in a Typic Kandudult amended with different manure-based biochars. *Journal of environmental quality*, 41(4), 1138-1149.
38. **Xie, T., 'et al.', 2015.,** Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(9), 939-969.
39. **Woodward, A., 'et al.', 2014.,** Climate change and health: on the latest IPCC report. *The Lancet*, 383(9924), 1185-1189.
40. **Bond-Lamberty, B., & Thomson, A. 2010.,** Temperature-associated increases in the global soil respiration record. *Nature*, 464(7288), 579-582.
41. **Zheng, H., 'et al.', 2013.,** Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. *Geoderma*, 206, 32-39.
42. **Paustian, K., 'et al.', 2016.,** Climate-smart soils. *Nature*, 532(7597), 49-57.

43. **Chenlin Li, ‘et al.’, 2016.,** Impact of feedstock quality and variation on biochemical and thermochemical conversion, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 65, Pages 525-536.
44. **Κουγιουμτζής, Μ. Α. Π., 2014.,** Τεχνο-Οικονομική Μελέτη Βιοδιύλιστηρίου, Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.
45. **Καλαντζή, Κ. 2019.,** Καταλυτική Παραγωγή Βιοκαυσίμων μέσω Αεριοποίησης Βιομάζας παρουσία Υπερκρίσιμου Νερού, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα.
46. **Πέτρου, Μ., 2020.,** Αξιολόγηση αντιδιαβητικών ιδιοτήτων πολυφαινόλων από Στέμφυλα Κουμανδαρίας, Διπλωματική Εργασία, Department of Agricultural Science, Biotechnology and Food Science, Faculty of Geotechnical Science and Environmental Management, Cyprus.
47. **Κομίλης, Δ. Π., 2008.,** Εργαστήρια Στερεών Αποβλήτων, Μηχανικοί Περιβάλλοντος, Ξάνθη.
48. **Manual Smart 3 Colorimeter LaMotte,** του Εργαστηρίου Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2018.
49. **Ζαρκάδας, Ι., 2012.,** Επεξεργασία αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων με αναερόβια χώνευση στην περιοχή της Ηλείας, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Επιστημών και Τεχνολογιών, Τμήμα Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών.
50. **Vamvuka, D., ‘κ.ά.’, 2020.,** Investigating the Suitability of Grape Husks Biochar, Municipal Solid Wastes Compost and Mixtures of Them for Agricultural Applications to Mediterranean Soils. Resources, 9(3), 33.
51. **Ye, L, ‘et al.’, 2015.,** Properties of biochar obtained from pyrolysis of bamboo shoot shell. Journal of analytical and applied pyrolysis, 114, 172-178.
52. **Hoogwijk M., ‘et al.’, 2003.,** Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, Biomass and Bioenergy, vol. 25, p. 119 – 133.
53. **World Energy Council,** [www.worldenergy.org](http://www.worldenergy.org).
54. **Panoutsou C., ‘et al.’, 2009.,** Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030.
55. **Vlyssides A., Mai S., Barampouti E.M., 2014.,** Energy generation potential in Greece from agricultural residues and livestock manure, 2nd International Conference on Sustainable Solid Waste Management.
56. Απόφαση ΕΚ 2003/33/ΕΚ για το WAC-EUR-Lex, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:011:0027:0049:EN:PDF>.
57. <http://www.european-biochar.org/>.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας Π1**

Δείγμα	50g/kg KOM CF					100g/kg KOM CF				
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
Συγκέντρωση K(mg/L)	53.8	35	29	25	23	93.8	70.5	47.2	24.0	18.4
Συγκέντρωση Sr(μg/L)	359.4	70	32	25	17	292.2	281.5	270.8	260	143

**Πίνακας Π2**

Δείγμα	50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ+100g/kg KOM CF					100g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ+50g/kg KOM CF				
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
Συγκέντρωση K(mg/L)	373.3	277.3	181.4	85.4	60.7	347	346	337	333	330
Συγκέντρωση Sr(μg/L)	797	624.7	452.3	280	97.1	283.9	77	46.5	37	8.2

**Πίνακας Π3**

Δείγμα	50g/kg BA/ΛΥΜ +100g/kg KOM CF					100g/kg BA/ΛΥΜ+50g/kg KOM CF				
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
Συγκέντρωση K(mg/L)	118.8	94.6	70.5	46.3	12.6	115.2	111	105	100	95
Συγκέντρωση Sr(μg/L)	351.4	240.8	130.3	19.7	13.6	526.6	173	45	19	13