



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ
ΠΥΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΩΣ
ΜΕΣΩΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ
ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ
ΓΕΛΑΔΑΡΗ ΕΛΕΝΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΤΡΟΠΗ

κ.α. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)
κ.α. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΕΠΙΚ.ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
κ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	3
2.1 Υπολειμματική Βιομάζα	3
2.1.1 Αφθονία και διαθεσιμότητα	3
2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	5
2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων	8
2.2.1 Διεργασία πυρόλυσης	8
2.2.2 Ιδιότητες προϊόντων πυρόλυσης	9
2.3 Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων στη Γεωργία	10
2.3.1 Επίδραση στις ιδιότητες του εδάφους	10
2.3.2 Επίδραση στις καλλιέργειες	11
2.3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	13
3.1 Προεπεξεργασία Εδάφους και Δειγμάτων	13
3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων	13
3.2.1 Περιγραφή συστήματος πυρόλυσης	13
3.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	15
3.3 Προεπεξεργασία Μυγμάτων πριν την Έκπλυση.....	15
3.3.1 Μεθοδολογία.....	15
3.3.2 Χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις εδάφους και αρχικών δειγμάτων	17
3.3.3 Μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων πρίν και μετά την επώαση των δειγμάτων	19
3.4.1 Περιγραφή διάταξης.....	21
3.4.2 Πειραματική διαδικασία.....	21
3.4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις και συγκέντρωση ιόντων στα υδατικά εκπλύματα	23
3.4.4 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλύματων σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	27
4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους	27
4.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	27
4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση	28
4.1.3 Χημική ανάλυση	28
4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων και Κομποστών	29
4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	29
4.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση.....	30
4.2.3 Χημική ανάλυση	32

4.2.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πρίν και μετά την επώαση	34
4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Κομποστών	36
4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες	36
4.3.2 Ανόργανα στοιχεία	38
4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακώματος Ηλίανθου και Κομποστών	40
4.4.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες	40
4.4.2 Ανόργανα στοιχεία	43
4.5 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακώματος Στέμφυλων και Κομποστών	46
4.5.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες	46
4.5.2 Ανόργανα στοιχεία	48
4.6 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακώματος Υπολειμμάτων Βάμβακος και Κομποστών	50
4.6.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες	50
4.6.2 Ανόργανα στοιχεία	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	56
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	56
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	57
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	59

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια και μέντορά μου, κα Βάμβουκα Δέσποινα, για την βοήθεια και καθοδήγησή της στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Πεντάρη Δ. και τον Καθηγητή Κομνίτσα Κ. για την παροχή των εργαστηρίων τους αλλά και του εξοπλισμού τους καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Ευχαριστώ για την υποστήριξή και την βοήθειά τους σε κάθε πρόβλημα αλλά και προβληματισμό που αντιμετώπισα κατά την διάρκεια διεκπαιρέωσής της εργασίας μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας ήταν η αξιολόγηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης για χρήση τους ως βελτιωτικά εδάφους. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων έκπλυσης στηλών που περιείχαν έδαφος με ζωϊκές κομπόστες και βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, ηλίανθου, υπολειμμάτων βάμβακος και λυματολάσπης με διαφορετικούς συνδυασμούς σε κάθε στήλη. Από τα εκπλύματα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, φαινολών, ανόργανων στοιχείων και βαρέων μετάλλων.

Στα υδατικά εκπλύματα όλων των δειγμάτων το pH έγινε από ουδέτερο αλκαλικό με το χρόνο έκπλυσης. Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στα μίγματα εδάφους/κομποστών μείωσε τις τιμές του COD και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) σε μεγάλο βαθμό. Για όλους τους συνδυασμούς των μιγμάτων η ποσότητα των φαινολών που εκπλύθηκε ήταν σχετικά μικρή, ενώ των φωσφορικών ιόντων ήταν αμελητέα, λόγω δέσμευσης του φωσφόρου στα δείγματα σε σταθερές ορυκτολογικές φάσεις. Με την προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στα μίγματα εδάφους/κομποστών έγινε συγκράτηση σε κάποιο βαθμό των νιτρικών ιόντων στο έδαφος, ενώ μειώθηκε ο ρυθμός έκπλυσης του ασβεστίου (Ca) και του μαγνησίου (Mg). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα όλων των μιγμάτων εδάφους/ βιοεξανθρακωμάτων ήταν χαμηλές και κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια για εφαρμογή σε εδάφη. Τα ιχνοστοιχεία που εκπλύθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό ήταν τον μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος και το στρόντιο από τα μίγματα εδάφους/κομποστών. Γενικά, η εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων που μελετήθηκαν μαζί με τις ζωϊκές κομπόστες στο έδαφος φάνηκε να επιδρά θετικά στις ιδιότητες του εδάφους για χρήση σε αγροτικές καλλιέργειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομάζα είναι οποιοδήποτε προϊόν, υποπροϊόν, ή υπόλειμμα που προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό και ζωικό κόσμο και αποτελεί σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης παράγονται από τα οργανικά υπολείμματα βιομάζας βιοεξανθρακώματα, τα οποία μπορούν να αξιοποιούνται ως βελτιωτικά εδάφους και για μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η δέσμευση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) είναι μία πολύ σημαντική εφαρμογή του πυρολυτικού βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Οι σημαντικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος ως τροποποιητικό εδάφους είναι το πορώδες, το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), η ικανότητα συγκράτησης υγρασίας (WHC) και οι περιεκτικότητες σε θρεπτικά συστατικά. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και ως προσροφητικό υλικό, καθώς συγκρατεί νερό και ρύπους από το έδαφος.

Σκοπός της εργασίας είναι η αξιολόγηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης από αγροτικά ή δημοτικά απόβλητα για πιθανή χρήση τους ως βελτιωτικά εδάφους. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων έκπλυσης των δειγμάτων μέσω στηλών που περιείχαν έδαφος από την περιοχή Αγιάς Χανίων, κομπόστες, (οι οποίες ήταν η κομπόστα Creta Farm, η οποία προήλθε από κοπριά χειροστασίου από το εργοστάσιο της Creta Farm στο νομό Ρεθύμνου και η κομπόστα αλόγου, η οποία προήλθε από κοπριά αλόγων), βιοεξανθράκωμα στέμφυλων, ηλιάνθου, υπολειμμάτων βάμβακος και λυματολάσπης από τον βιολογικό καθαρισμό με διαφορετικούς συνδυασμούς και ποσότητες σε κάθε στήλη. Στα εκπλύματα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, φαινολών, ανόργανων στοιχείων και βαρέων μετάλλων.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις εκπλύσεις των στηλών, διαβρέχοντας τις στήλες με τέτοια ποσότητα απιονισμένου νερού, ώστε να αντιστοιχεί στη μέση ετήσια βροχόπτωση της περιοχής της Κρήτης. Η διαδικασία της έκπλυσης πραγματοποιήθηκε σε διάστημα τριών μηνών, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες βροχόπτωσης. Η πρώτη έκπλυση με τη δεύτερη είχαν ένα μήνα διαφορά, ενώ η τρίτη πραγματοποιήθηκε με δύο μήνες διαφορά. Μετά την ολοκλήρωση των αναλύσεων, έγινε εκτίμηση των αποτελεσμάτων, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την καταλληλότητα των βιοεξανθρακωμάτων ως εδαφοβελτιωτικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Υπολειμματική Βιομάζα

2.1.1 Αφθονία και διαθεσιμότητα

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνουν αγροτικά υπολείμματα, όπως κοπριά ζώων και υπολείμματα από συγκομιδή σοδειών κατά τις αγροτικές διεργασίες, υπολείμματα στα δάση από δασοκομικές δραστηριότητες, καθώς και βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα¹.

Η Ελλάδα παράγει μεγάλες ποσότητες αγροτικών προϊόντων όπως σιτηρά, βαμβάκι, ελιές, εσπεριδοειδή και σταφύλια, τα οποία παράγουν μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων.

Ο Πίνακας 2.1 δείχνει στοιχεία της Eurostat και του Εθνικού Γραφείου Στατιστικής σχετικά με τις δυνατότητες παραγωγής ενέργειας από αγροτικά απόβλητα στην Ελλάδα το 2014².

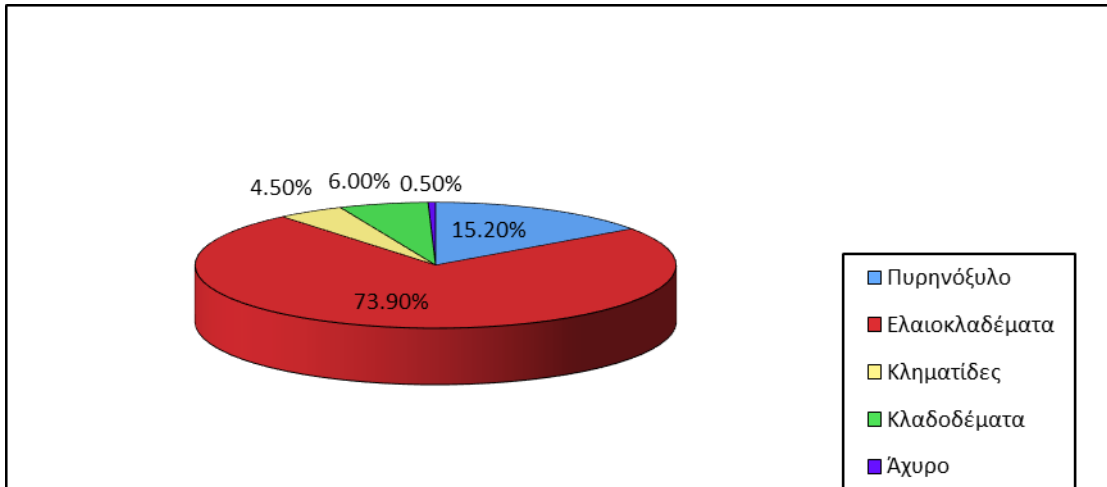
Πίνακας 2.1 Εκτίμηση Δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα²

	Ποσότητα (t ha)	Υπόλειμμα (t)	Μέση Διαθεσιμότητα	Ενέργεια (Mtoe)
Δημητριακά (σύνολο)	4.55*10 ⁶	5.05*10 ⁶	0.53	
Ηλίανθος	2.18*10 ⁵	1.36*10 ⁵		
Ελαιοκράμβη	1.38*10 ³	4.18*10 ²		
Αμπελώνες	1.26*10 ⁵	1.89*10 ⁵		
Ελιές	7.05*10 ⁵	1.37*10 ⁶		
Σπόροι Βαμβακιού	7.97*10 ⁵	1.59*10 ⁶	4.42	1.7
Σύνολο		8.35 *10 ⁶		

Σύμφωνα με τον Πίνακα 2.1, στην Ελλάδα, η εκτιμώμενη θερμιδική αξία των πιθανών αγροτικών αποβλήτων είναι 1,7 Mtoe και η εκτιμώμενη τιμή για ολόκληρη την ΕΕ είναι 32,7 Mtoe.

Σύμφωνα με επίσημα στοιχεία του ΚΑΠΕ, το Σχήμα 2.1 παρακάτω δείχνει το ποσοστό συμμετοχής των γεωργικών υπολειμμάτων που διατίθενται στην Κρήτη³.

Στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες και στην Ελλάδα, τα αγροτικά υποπροϊόντα και τα υπολείμματα από γεωργικές βιομηχανίες και δραστηριότητες θεωρούνται απόβλητα, επομένως συνήθως δεν χρησιμοποιούνται για ενέργεια, αλλά αποτελούν περιβαλλοντική επιβάρυνση. Η χρήση τους για παραγωγή ενέργειας και άλλες εξω-ηλεκτρικές χρήσεις μπορεί να μειώσει το κόστος παραγωγής ανά μονάδα και να δημιουργήσει νέες ευκαιρίες απασχόλησης.



Σχήμα 2.1 Ποσοστό συμμετοχής επι της παραγωγής διαθέσιμης βιομάζας των γεωργικών υπολειμμάτων στην Κρήτη³

Υπολογίζεται πως τα αγροτικά υπολείμματα θα συμμετέχουν στο τεχνικό δυναμικό της βιομάζας, κατά το έτος 2050, σε επίπεδα της τάξεως των 15 έως 70 EJ ανά έτος⁴.

Τα αγροτικά υπολείμματα διαχωρίζονται σε υπολείμματα τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς όπως φύλλα, στελέχη, καρποί. Οι κυριότερες ετήσιες καλλιέργειες είναι τα χειμερινά δημητριακά, το ρύζι και ο καπνός. Διαχωρίζονται επίσης σε υπολείμματα από φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών, όπως κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς και αμπέλου.

Η βιομάζα ζωικής προέλευσης περιλαμβάνει απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφεία, χροίροστάσια, βουστάσια και σφαγεία.

Οι διαθέσιμοι τύποι βιομάζας δεν πρέπει να θεωρούνται μόνο απόβλητα. Παραδείγματα είναι:

- Η ελιά δίνει ως παραπροϊόν κλαδιά και βλαστούς από το κλάδεμα κάθε χρόνο για διαμόρφωση του σχήματος και της καρποφορίας της. Τα κλαδιά και οι βλαστοί μπορούν να ξηρανθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο ή να ενσωματωθούν στο χώμα ως λίπασμα.
- Τα οινοπεία δίνουν ως παραπροϊόν σημαντικές ποσότητες στερεών οργανικών αποβλήτων, όπως τα στέμφυλα σταφυλιών και οι μίσχοι. Τα στέμφυλα σταφυλιών είναι μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας. Ακόμα μπορούν να αφεθούν στο χωράφι και να αποτελέσουν φυσικό λίπασμα.

- Τα σιτηρά δίνουν ως παραπροϊόν το άχυρο. Το άχυρο μπορεί να ενσωματωθεί στο χόμα ως φυσικό λίπασμα, να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως στρωμή ή να ξηρανθεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.
- Ο αραβόσιτος δίνει ως παραπροϊόν στελέχη και φύλλα. Τα στελέχη και φύλλα τις περισσότερες φορές αφήνονται στο χωράφι και καθώς οργώνονται ενσωματώνονται στο χόμα ως λίπασμα. Τα φύλλα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στην καλαθοπλεκτική ή σε παρόμοιες χρήσεις. Ακόμα, τα στελέχη και τα φύλλα μπορούν να ξηρανθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο.
- Η καλλιέργια βάμβακος δίνει ως κύριο παραπροϊόν τα στελέχη του φυτού. Αυτά μπορούν να αφεθούν στο χωράφι και να οργωθούν για να αποτελέσουν φυσικό λίπασμα, ή να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού. Στην περίπτωση του βαμβακιού, μετά την παραγωγή ακολουθεί η επεξεργασία σε εργοστάσια εκκοκκισμού, από τα οποία παράγονται επίσης υπολείμματα. Τα στελέχη του βαμβακιού καθώς και τα υπολείμματα εκκοκκισμού μπορούν να ξηρανθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο.
- Η εκτροφή ζώων δίνει ως παραπροϊόν την κοπριά. Η κοπριά μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως λίπασμα, καθώς περιέχει θρεπτικά συστατικά, ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου.
- Τα δημοτικά απόβλητα περιλαμβάνουν τα στερεά απόβλητα (αστικά απορρίματα και σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη). Τα δημοτικά απορρίματα είναι τα πλαστικά, τα σκουπίδια από τις αυλές και τα υπολείμματα τροφών, ενώ τα απόβλητα ύδατα από οικιακές πηγές, τη βιομηχανία, την διήθηση των επιγείων υδάτων και την απορροή των υδάτων των καταιγίδων αποτελούν τα κύρια βιο-στερεά απόβλητα^{1,3,4}.

2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Ανάλογα με την διεργασία προετοιμασίας των καυσίμων της βιομάζας, τα αγροτικά απόβλητα διατίθενται είτε χύδην (θρύμματα ξύλου, πριονίδι), είτε σε τεμάχια (δεμάτια αχύρου, καυσόξυλα). Σε κάθε περίπτωση, η κατανομή μπορεί να είναι ομοιόμορφη (συσσωματώματα) ή μη ομοιόμορφη (ανεπεξέργαστος φλοιός) και οι διαστάσεις των σωματιδίων διαφέρουν, από μεγέθη λίγων χιλιοστών μέχρι και μεγέθη 50 εκατοστών. Το μέγεθος και η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων προδιαγράφουν το βέλτιστο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου και την τεχνολογία καύσης.

Η πυκνότητα των χύδην υλικών κυμαίνεται μεταξύ 150-200 kg/m³ για το άχυρο και τα σιτηρά, ενώ η πυκνότητα του ξηρού ξύλου φτάνει τα 600-900 kg/m³. Η ενεργειακή πυκνότητα, ως αποτέλεσμα της πυκνότητας του υλικού χύδην και της καθαρής θερμικής αξίας, επηρεάζει τη μεταφορά και αποθήκευση των υλικών¹.

Η στοιχειακή ανάλυση υπολογίζει τη σύσταση της βιομάζας σε άνθρακα (C), υδρογόνου (H), οξυγόνου (O), αζώτου (N) και θείου (S). Για τα καύσιμα βιομάζας, οι τυπικές τιμές για τη στοιχειακή ανάλυση (% κατά βάρος ξηρής βάσης) φαίνονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 Συμβατικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας⁵

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

Ο Πίνακας 2.2 δείχνει ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι υψηλή, η οποία είναι η αιτία της χαμηλής θερμιδικής αξίας της βιομάζας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα. Όσον αφορά την περιβαλλοντική σημασία των βιοκαυσίμων, οι εκπομπές SO₂ και NO_x μειώνονται, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητάς τους σε θείο και άζωτο⁵.

Προσεγγιστική ανάλυση. Ως προσεγγιστική ανάλυση, ορίζεται η κατά βάρος σύσταση της βιομάζας σε πτητικά συστατικά, τέφρα και μόνιμο άνθρακα. Ως μόνιμος άνθρακας χαρακτηρίζεται το ποσοστό του άνθρακα που δεν αντιδρά για την παραγωγή πτητικών προϊόντων (πτητικός άνθρακας), αλλά παραμένει και δημιουργεί το εξανθράκωμα.

Η βιομάζα παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά (>70%), σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες (<40%). Αντίθετα, η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα είναι χαμηλότερη από αυτήν στους γαιάνθρακες – εν γένει η βιομάζα έχει το ένα τρίτο της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε τέφρα. Όμως, η τέφρα της βιομάζας περιέχει μεγάλες ποσότητες πυριτίου και καλίου και λιγότερες αργίλιου και σιδήρου από το γαιάνθρακα.

Θερμογόνος Δύναμη. Εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται, κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές τιμές για διάφορες μορφές βιομάζας και γαιανθράκων.

Πίνακας 2.3 Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη (ΑΘΔ) για βιομάζα και γαιάνθρακα¹

Καύσιμο	ΑΘΔ (MJ/KG)
Αγροτικά Υπολείμματα	14 -19
Βιτουμενιούχος Γαιάνθρακας	28 -30
Λιγνίτης	15 -23
Σκληρά Ξύλα	19 -21

Συγκρίνοντας τη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας και του γαιάνθρακα, μπορούμε να δούμε ότι το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας τείνει να είναι χαμηλότερο από αυτό των ασφαλούχων γαιανθράκων, αλλά είναι παρόμοιο ή ελαφρώς υψηλότερο της θερμογόνου δύναμης των λιγνιτών.

Οι φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες καθώς και η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί μέσω της διαδικασίας πυρόλυσης, εξαρτώνται από τον τύπο της πρωτογενούς βιομάζας που πυρολύεται, αλλά και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης όπως είναι η θερμοκρασία ή ο χρόνος παραμονής. Η χημική και φυσική συμπεριφορά των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζεται από τα ποσοστά συμμετοχής του άνθρακα, της πτητικής ύλης, της τέφρας και της υγρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η χημική σύσταση και δομή των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτάται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνη, ανόργανα συστατικά, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και από την εσωτερική της δομή. Το εύρος τιμών για τις ιδιότητες που αναφέρονται παραπάνω είναι μεγάλο και ποικίλλει ανάλογα με την πηγή βιομάζας. Τα χαρακτηριστικά αυτά, δεν επηρεάζουν μόνο από τεχνικής πλευράς τα έργα αξιοποίησης της βιομάζας, αλλά τελικά την βιωσιμότητα ολόκληρης της επένδυσης. Οι καθοριστικοί παράγοντες είναι η υγρασία, η περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, η περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά, η πυκνότητα και η θερμογόνο δύναμη¹.

2.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων

2.2.1 Διεργασία πυρόλυσης

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης της οργανικής ύλης σε θερμοκρασία μεταξύ 200 °C και 900 °C , απουσία οξυγόνου. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η απελευθέρωση μιας σειράς αέριων προϊόντων, υγρών και στερεών.

Η απόδοση των παραγόμενων προϊόντων της πυρόλυσης επηρεάζονται από την σύσταση της πρώτης ύλης της βιομάζας και τις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση, ρυθμός θέρμανσης, χρόνος παραμονής) κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης, διακρίνονται τρία είδη πυρόλυσης

- αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση,
- ενδιάμεση πυρόλυση,
- γρήγορη πυρόλυση

Στον Πίνακα 2.4, φαίνεται ότι η γρήγορη πυρόλυση αποδίδει περίπου 75% βιοέλαιο, ενώ η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής και ευνοούν την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος. Η αργή πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής και είναι αυτή που συνήθως χρησιμοποιείται, όταν το τελικό επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα.

Πίνακας 2.4 Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοση προϊόντων⁶

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Προϊόν %		
			Υγρό Βιοέλαιο	Στερεό (Εξανθράκωμα)	Αέριο
Γρήγορη πυρόλυση	~500°C	μικρός	75	12	13
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500°C	μέτριος	50	20	30
Αργή πυρόλυση	~400°C	Πολύ μεγάλος	30	35	35

2.2.2 Ιδιότητες προϊόντων πυρόλυσης

Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από ελαφριά πτητικά συστατικά, όπως είναι το μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, το αιθάνιο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το αιθυλένιο και το υδρογόνο, με μικρό μοριακό βάρος και από υδρατμούς¹. Η χρήση των αερίων προϊόντων για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών έχει προβλεφθεί κατά τον σχεδιασμό των περισσότερων συστημάτων πυρόλυσης. Αν και έχει γίνει κάποια έρευνα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης από αέριο πυρόλυσης, τα περιβαλλοντικά ζητήματα δεν καθιστούν τη διαδικασία εφικτή και βιώσιμη λόγω της αναμόρφωσης και μετάπτωσης των αερίων που απαιτείται⁷.

Τα υγρά προϊόντα αποτελούνται από το βαρύ κλάσμα των πτητικών συστατικών και μπορούν να συμπυκνωθούν σε διάλυμα ισοπροπανόλης, εξαιτίας του σημείου ζέσεως που έχουν. Για τροφοδοσίες που περιέχουν υψηλό ποσοστό κυτταρίνης, η υγρή φάση ή βιοέλαιο, αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα ύδατος (15-35% κατά βάρος) και οργανικών ενώσεων, που μπορεί να περιέχει εγγενείς ρητίνες, αρωματικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, φαινόλες, αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπύκνωσής τους και άλλα παράγωγα. Επιπλέον, στο βιοέλαιο υπάρχει πιθανότητα να περιέχονται λεπτά σωματίδια ανόργανης ύλης, των οποίων η περιεκτικότητα σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητά τους σε εξανθράκωμα.

Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης ονομάζεται εξανθράκωμα ή βιοεξανθράκωμα (biochar), είναι πλούσιο σε άνθρακα και αποτελείται από δύο μέρη, το οργανικό και το ανόργανο. Το βιοεξανθράκωμα διαφέρει από το εξανθράκωμα και άλλα παραπλήσια υλικά, εξαιτίας της χρήσης που προορίζεται, καθώς παράγεται κυρίως με σκοπό την εφαρμογή του στο έδαφος.

Μετά την καύση του βιοεξανθρακώματος τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα, ενώ το οργανικό μέρος, που είναι πλουσιότερο σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα, περιλαμβάνει τα ανθρακούχα υπολείμματα, τα οποία παράγονται από την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών. Το οργανικό μέρος, ανάλογα με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μόνιμος άνθρακας. Τα σωματίδια του βιοεξανθρακώματος από πυρόλυση δεν έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα.

Το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο μικρότερη είναι η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, τόσο μικρότερη είναι η παραγωγή βιοελαίου και βιοεξανθρακώματος και τόσο μεγαλύτερη η απόδοση βιοαερίου^{8,9}.

2.3 Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων στη Γεωργία

2.3.1 Επίδραση στις ιδιότητες του εδάφους

Μέσο αποθήκευσης του Άνθρακα στο Έδαφος

Η δέσμευση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) είναι η πιο ευεργετική εφαρμογή του πυρολυτικού βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Πρώτον, λαμβάνει χώρα η φωτοσύνθεση και τα φυτά δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η διαδικασία αντιστρέφεται με την απελευθέρωση μέρους του άνθρακα στα αερία, τα οποία θα παράγουν βιοενέργεια, ενώ το υπόλοιπο μέρος παραμένει στο βιοεξανθράκωμα, το οποίο αποθηκεύεται στο έδαφος. Με αυτό τον τρόπο, ένα μεγάλο μέρος της ποσότητας του άνθρακα που εμπεριέχεται στη βιομάζα, μπορεί να δεσμευτεί για πάντα στο έδαφος. Είναι γνωστό, ότι το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους, που είναι ανθεκτικοί στην αποσύνθεση, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες αποσυντίθενται εύκολα¹⁰.

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων είναι ευεργετική για τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής, καθώς η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που επιτυγχάνεται από την ατμόσφαιρα είναι μεγάλη. Η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι άμεση, μέσω της δέσμευσης του άνθρακα από τον κύκλο του στην ατμόσφαιρα ή έμμεση, με σταδιακή βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους που οδηγεί στην ανάπτυξη φυτών, τα οποία στην συνέχεια απορροφούν το CO_2 και οδηγούν στην βελτίωση της γονιμότητας και των ιδιοτήτων των εδαφών και στη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης¹. Ακόμα η χρήση τους, μπορεί να μειώσει την εκπομπή δύο σημαντικών θερμοκηπικών αερίων, των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου (CH_4)^{11,12}.

Τροποποιητικό Εδάφους

Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας χρησιμοποιείται ως εναλλακτική λύση για την ανακύκλωση των οργανικών αποβλήτων. Αυτή η ανθεκτική μορφή άνθρακα συμβάλλει στην αποθήκευση και δέσμευση άνθρακα παραμένοντας στο έδαφος για αιώνες, αυξάνοντας την γονιμότητα του εδάφους και μειώνοντας την μόλυνση του με προσρόφηση ρύπων. Οι σημαντικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος ως τροποποιητικό εδάφους είναι το πορώδες, το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), η ικανότητα συγκράτησης υγρασίας (WHC) και οι περιεκτικότητες σε θρεπτικά συστατικά. Οι διαφορετικοί τύποι εδάφους και η μεγάλη ποικιλία των υλικών που χρησιμοποιούνται οδηγούν σε σημαντικές αποκλίσεις στην απόδοση, συνεπώς είναι αναγκαία η αξιολόγηση κάθε βιοεξανθρακώματος σε εργαστηριακό επίπεδο αρχικά, προκειμένου να αποφευχθούν δαπανηρές υποδομές και πιθανές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Η εφαρμογή τους βελτιώνει τη φυσική, χημική και βιολογική ιδιότητα των εδαφών, παρέχοντας οργανικά και ανόργανα θρεπτικά συστατικά για τα φυτά, θα μπορούσε όμως να προκαλέσει ευτροφισμό ή μόλυνση του εδάφους με τοξικά μέταλλα που μπορεί να εκπλυθούν κατά τις βροχοπτώσεις ή την άρδευση¹³.

Το βιοεξανθράκωμα συμβάλλει στην αύξηση του pH για τα όξινα εδάφη, αλλά συμβάλλει και στην ανάπτυξη των φυτών, γιατί ενεργοποιεί την μικροβιακή δραστηριότητα. Επίσης, αυξάνει την γονιμότητα και την απόδοση των καλλιεργειών, γιατί βοηθά το έδαφος να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά, αλλά παρέχει και άμεσα στοιχεία όπως το άζωτο, το κάλιο και ο φώσφορος¹⁴.

Προσροφητικά Υλικά

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό, καθώς συγκρατεί νερό και ρύπους από το έδαφος, αλλά και αέρια πχ. CO₂ και H₂. Παραδείγματα τέτοιων ρύπων είναι τα αντιβιοτικά, τα απόνερα από βαφεία, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα φυτοφάρμακα. Πιο συγκεκριμένα, στα φυτοφάρμακα, η προσρόφησή τους από το βιοεξανθράκωμα μπορεί να μειώσει σημαντικά τον κίνδυνο μόλυνσης του περιβάλλοντος και να έχει άμεση επίδραση στη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας.

Σχετικά, με την προσρόφηση των οργανικών ρύπων από το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζονται δύο ξεχωριστοί μηχανισμοί, η επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα και ο διαχωρισμός στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί, ενώ για την προσρόφηση των ανόργανων ρύπων και των βαρέων μετάλλων χρειάζεται μια πιο σύνθετη σειρά μηχανισμών μέχρι να επιτευχθεί η απομάκρυνσή τους. Πολλές μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν παρουσιάσει το βιοεξανθράκωμα ως μια πολύ οικονομική λύση για προσροφητικό υλικό¹³.

2.3.2 Επίδραση στις καλλιέργειες

Το τελευταίο χρονικό διάστημα, καθώς το βιοεξανθράκωμα παράγεται από υπολείμματα βιομάζας χαμηλού κόστους και έχει ευρείες δυνατότητες σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να το χρησιμοποιήσει ως βελτιωτικό εδάφους, αποτελώντας μια καινοτόμο ιδέα, οικονομική, (διότι συμβάλλει στην κυκλική οικονομία μειώνοντας τον όγκο των μη αξιοποιήσιμων γεωργικών αποβλήτων), αλλά και περιβαλλοντικά φιλική. Η χρήση του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους και να το κάνει πιο γόνιμο, στην ακινητοποίηση πολλών ρύπων, στην δέσμευση του άνθρακα, στην συγκράτηση και αργή αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών, στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, στην βελτίωση παραγωγής αγροτικών προϊόντων και στην γενικότερη αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.

2.3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την αύξηση του pH, λόγω της εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Ιδιαίτερα όταν το pH του εδάφους είναι σε επίπεδα μεγαλύτερα του 6.5, η διαλυτοποίηση και η βιο-διαθεσιμότητα των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή. Μελέτες έχουν δείξει ότι το υψηλότερο pH συμβάλλει στη μείωση της τοξικότητας, δρώντας αποτρεπτικά στην εκχύλιση βαρέων μετάλλων. Πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι η χρήση του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι πολύ αποτελεσματική για

την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων και παρασιτοκτόνων, καθώς και ότι το βιοεξανθράκωμα είναι ένα καλό προσροφητικό υλικό, αφού μετριάζει την κινητικότητα και την τοξικότητα βαρέων μετάλλων και ανόργανων, οργανικών ρύπων.

Συμπερασματικά, όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος, έχει την ικανότητα να δεσμεύει ιόντα μετάλλων, μειώνοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητά τους. Είναι αλκαλικό και η εφαρμογή του στο έδαφος έχει ως απόρρεια αύξηση του pH του εδάφους, ακινητοποιώντας τα μέταλλα. Ακόμα, έχει βρεθεί ότι αν το βιοεξανθράκωμα έχει υψηλή περικετικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων του εδάφους όπως Cu, Ni, Pb και Cd. Επίσης, μπορεί να δημιουργηθούν σύμπλοκα με ιόντα μετάλλων όπως, Cd, Zn, και Pb στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την βιο-διαθεσιμότητά τους¹⁵.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Προεπεξεργασία Εδάφους και Δειγμάτων

Το δείγμα εδάφους της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκε από την περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων στην Κρήτη. Η δειγματοληψία του πραγματοποιήθηκε με βάση την μέθοδο ορθογωνίου πλέγματος 20cm από την επιφάνεια. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, όταν μελετάται η επίδραση των ρύπων στις καλλιέργειες ή όταν τα εδάφη-απόβλητα τροποποιούνται με πρόσθετα πριν από την καλλιέργεια¹³. Έπειτα το χώμα πέρασε μέσω κοσκίνου 2mm.

Τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα ήταν στέμφυλα και υπολείματα εκκοκισμού βάμβακος. Τα στέμφυλα είναι υπολείματα της επεξεργασίας σταφυλιών μετά την παρασκευή οινωδών. Αποτελούν περίπου το 15% (w/w) της συνολικής μάζας του σταφυλιού και συνίστανται κυρίως από τους βόστρυχους (τσάμπουρα – κοτσάνια), τα γίγαρτα (κουκούτσια) και τους φλοιούς της ράγας του σταφυλιού. Αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία προήλθαν από οινοποιείο της περιοχής Αποκορώνου του νομού Χανίων. Η υγρασία που περιείχαν απομακρύνθηκε με τις διαδικασίες της στράγγισης και της αποξηράνσης. Τα δείγματα αφού αεροξηράνθηκαν πέρασαν από το διαχωριστή Jones για τη λήψη αντιπροσωπευτικής ποσότητας. Στην συνέχεια, αλέσθηκαν σε μαχαιρόμυλο και το τελικό προϊόν κοσκινίστηκε σε δονούμενα κόσκινα. Το κοκκομετρικό κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν μικρότερο των 500μm. Τα υπολείματα εκκοκισμού βάμβακος προήλθαν από μια μονάδα στην Κεντρική Ελλάδα. Ο ηλίανθος αποτελεί ενεργειακή καλλιέργεια, της οποίας το τελικό προϊόν προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας και δεν καλλιεργείται εμπορικά. Ο ηλίανθος προήλθε από την εταιρεία ΠΕΤΤΑΣ Α.Ε Πάτρας. Η λυματολάσπη προήλθε από τη βιολογική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Χανίων. Οι κομπόστες που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία μιγμάτων με τα δείγματα ήταν η κομπόστα Creta Farm, η οποία προήλθε από κοπριά χειροστασίου από το εργοστάσιο της Creta Farm στο νομό Ρεθύμνου και η κομπόστα αλόγου, η οποία προήλθε από κοπριά αλόγων.

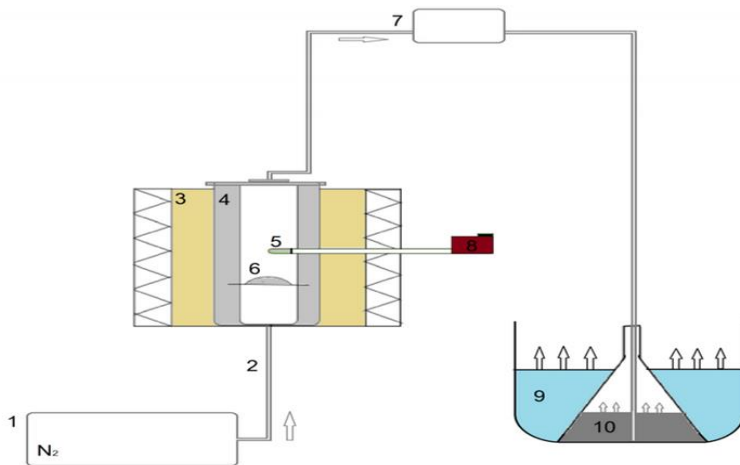
3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων

3.2.1 Περιγραφή συστήματος πυρόλυσης

Τα βιοεξανθρακώματα παράχθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η πυρόλυση της βιομάζας, πραγματοποιήθηκε με την διάταξη σταθερής κλίνης, η οποία αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα με εσωτερική διάμετρο 7cm και ύψους 13cm, ο οποίος σφραγίζεται με καπάκι και πυράντοχη φλάντζα. Η θερμότητα για πυρόλυση προέρχεται από φούρνο μέσα στον οποίο βρίσκεται ο αντιδραστήρας.

Ο αντιδραστήρας έχει 2 οπές. Από την πρώτη οπή, η οποία βρίσκεται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, εισέρχεται το αέριο πυρόλυσης (N_2), ενώ από την δεύτερη, εισέρχεται το στέλεχος του θερμοστοιχείου, για να ρυθμίζεται και η εσωτερική θερμοκρασία της κλίνης. Το πάνω μέρος του αντιδραστήρα, που σφραγίζεται με καπάκι, έχει μια οπή για την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών, η οποία επιτυγχάνεται μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου. Η πτητική ύλη που παράχθηκε από την πυρόλυση της βιομάζας αποτελείται από τα βαρέα συμπυκνωμένα πτητικά συστατικά (πίσσεσ, υδατικό κλάσμα) και τα ελαφριά αέρια (βιοαέριο). Τα βαρέα πτητικά συμπυκνώθηκαν σε δοχείο που περιείχε διαλύτη ισοπροπανόλη σε παγόλουτρο. Το ποσοστό των βαρέων συμπυκνώσιμων πτητικών ή βιοελαίου υπολογίστηκε από την αφαίρεση της μάζας που συλλέχθηκε στο διαλύτη ισοπροπανόλης, μετά το τέλος της πυρόλυσης, και του απόβαρου. Στο σχήμα παρουσιάζονται αριθμημένα τα τμήματα της συσκευής 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.

Σχήμα 3.1 Διάταξη τύπου σταθερής κλίνης¹⁶

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε τα εξής βήματα:

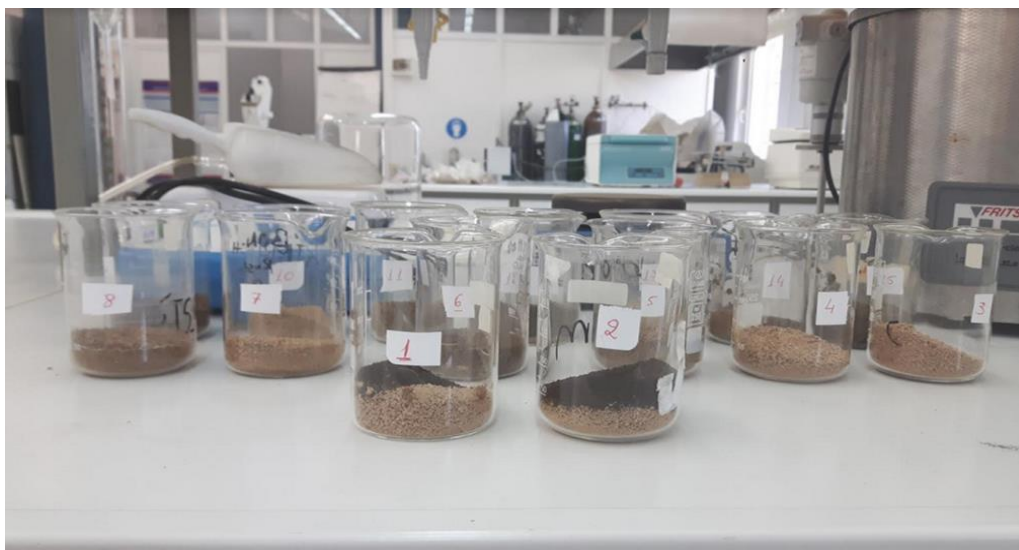
- Αρχικά η βιομάζα κάθε δείγματος (15-20 gr) τοποθετήθηκε πάνω σε μία διάτρητη επιφάνεια, επάνω σε μεταλλική βάση μέσα στον αντιδραστήρα.
- Ο αντιδραστήρας με την σειρά του σφραγίστηκε με το καπάκι και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο.
- Ως αέριο πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε το άζωτο με ρυθμό ροής τα 200 mL/min
- Απαραίτητη προϋπόθεση της πυρόλυσης είναι η θερμική διάσπαση απουσία οξυγόνου, επομένως πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας διοχετεύτηκε άζωτο στον αντιδραστήρα για περίπου 30 λεπτά.
- Μετά το πέρας των 30 λεπτών, ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης και ο σωλήνας εξόδου απομάκρυνσης των πτητικών βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, το οποίο βρισκόταν μέσα σε παγόλουτρο.
- Η θερμοκρασία αυξανόταν με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι να φτάσει τους 350°C , στην οποία μόλις έφτασε παράμεινε για 30 λεπτά μέχρι το σβήσιμο του φούρνου.
- Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, τα τελικά βιοεξανθρακώματα απομακρύνθηκαν από τον αντιδραστήρα, ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στον ξηραντήρα.

3.3 Προεπεξεργασία Μιγμάτων πριν την Έκπλυση

3.3.1 Μεθοδολογία

Αφού παράχθηκαν βιοεξανθρακώματα από στέμφυλα, ηλίανθο, λυματολάσπη και υπολείμματα βάμβακος με την διαδικασία της πυρόλυσης, ακολούθησε η ενσωμάτωση και ομογενοποίηση όλων των συστατικών που θα περιελάμβαναν οι στήλες ξεχωριστά. Κάθε στήλη είχε το δικό της συνδυασμό, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια. Τα υλικά ενσωματώθηκαν σε ποτήρια ζέσεως, τα οποία ήταν τοποθετημένα σε ένα σκιερό και δροσερό μέρος εντός του εργαστηρίου (Εικόνα 3.1) διαβρέχοντας και ανακατεύοντας τα ελαφρώς, για 1 μήνα. Μετά την περίοδο της επώασης, τα μίγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 100°C και ακολούθησε η διαδικασία προτετοιμασίας των στηλών – πλαστικών σωλήνων, (15 στο σύνολο) για να τοποθετηθούν τα ομογενοποιημένα υλικά. Πιο συγκεκριμένα η κάθε στήλη περιελάμβανε τα εξής δείγματα:

- 1^η στήλη :** κομπόστα Creta Farm / έδαφος (100g/kg)
- 2^η στήλη :** κομπόστα Αλόγου / έδαφος (100g/kg)
- 3^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα ηλίανθου / έδαφος (50g/kg)
- 4^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα στέμφυλων / έδαφος (50g/kg)
- 5^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα βάμβακος / έδαφος (50g/kg)
- 6^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα λυματολάσπης / έδαφος (50g/kg)
- 7^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα ηλίανθου και λυματολάσπης / έδαφος (50g/kg)
- 8^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και λυματολάσπης / έδαφος (50g/kg)
- 9^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα βάμβακος και λυματολάσπης / έδαφος (50g/kg)
- 10^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα ηλίανθου και λυματολάσπης/ κομπόστα Creta Farm/ έδαφος (50g/100g/kg)
- 11^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και λυματολάσπης/ κομπόστα Creta Farm/ έδαφος (50g/100g/kg)
- 12^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα βάμβακος και λυματολάσπης/ κομπόστα Creta Farm/ έδαφος (50g/100g/kg)
- 13^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα ηλίανθου και λυματολάσπης/ κομπόστα αλόγου/ έδαφος (50g/100g/kg)
- 14^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα στέμφυλων και λυματολάσπης/ κομπόστα αλόγου/ έδαφος (50g/100g/kg)
- 15^η στήλη :** βιοεξανθράκωμα βάμβακος και λυματολάσπης/ κομπόστα αλόγου/ έδαφος (50g/100g/kg)



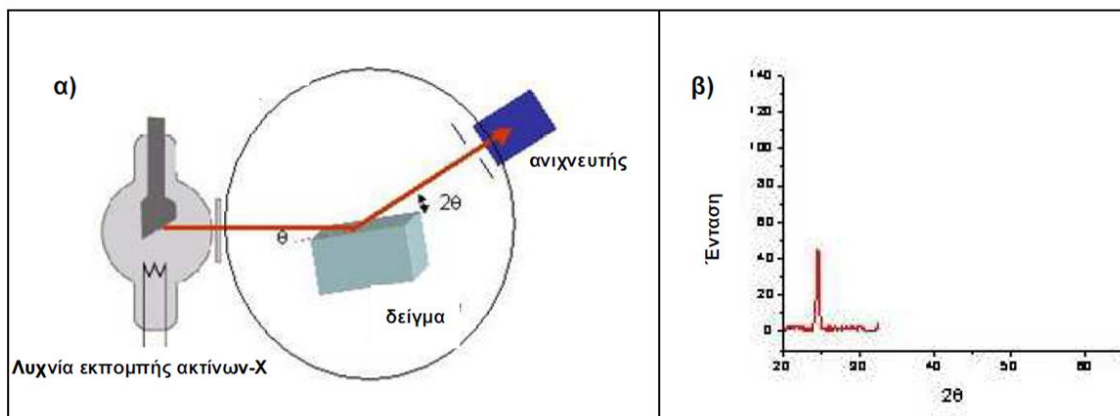
Εικόνα 3.1 Ομογενοποιημένα δείγματα διαφορετικής σύστασης.

3.3.2 Χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις εδάφους και αρχικών δειγμάτων

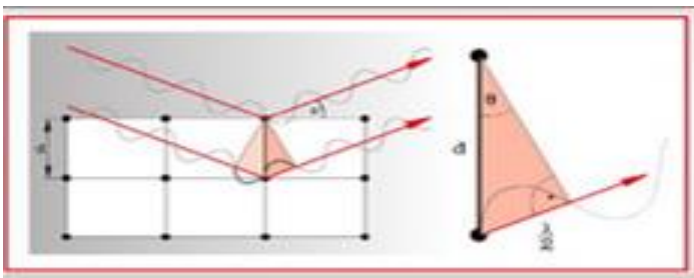
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction-XRD), (Σχήμα 3.2), στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Αρχικά τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε αχάτη και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν μέσα σε κατάλληλο πλαστικό υποδοχέα με επιφάνεια μερικών cm, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας λείας και επίπεδης επιφάνειας. Ο υποδοχέας με τη σειρά του τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου, ο οποίος βρισκόταν σε θέση πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής ακτίνων X σε κάθε μέτρηση. Για να σχηματίσει ο απαριθμητής την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, η περιστροφή του γινόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2 θ/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min (Σχήμα 3.2). Στη συνέχεια, προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις, (Σχήμα 3.2), χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Bragg με σταθερό μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία θ .

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η αντιστοιχία των d με τα κατάλληλα ορυκτά και προσδιορίστηκαν τα ορυκτά των κρυσταλλικών φάσεων των τεφρών.



Εικόνα 3.2 α) Διάταξη λειτουργίας περιθλασίμετρου, β) Καταγραφή έντασης ακτίνας- Χ από τον ανιχνευτή ¹⁷



Σχήμα 3.2 Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ¹⁷

Η χημική ανάλυση των τεφρών τόσο των αρχικών υλικών, όσο και των εξανθρακωμάτων, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της φασματοσκοπίας των ακτίνων Χ- φθορισμού (X-Ray Flyorescence, XRF), με την οποία προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία των αρχικών στερεών δειγμάτων, με φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd). Στη συγκεκριμένη μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διαχωρισμού της ενέργειας (EDS). Το μετρούμενο μέγεθος είναι η δευτερογενής ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων – Χ που εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα των στοιχείων ενώ αυτά επανέρχονται στην θεμελιώδη κατάσταση, εξαιτίας των μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων.

3.3.3 Μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων πριν και μετά την επώαση των δειγμάτων

Προσεγγιστική ανάλυση

Ο προσδιορισμό της περιεχόμενης τέφρας, έγινε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, όπου σύμφωνα με αυτά, κάθε δείγμα έπειτα από τη διαδικασία της ξήρανσης, καιγόταν στη θερμοκρασία των 550°C, σε προγραμματιζόμενο κλίβανο και η τέφρα που παραγόταν έμενε για 30min στο πυριαντήριο απουσία υγρασίας μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα πτητικά συστατικά που παράχθηκαν από την πυρόλυση της βιομάζας, προσδιορίστηκαν με τον θερμοζυγό TCA-6 της εταιρίας Perkin Elmer με ροή αζώτου 35 mL/min. Το δείγμα αρχικά, τοποθετήθηκε στο θερμοζυγό και στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110°C για 15 min, μέχρι να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Στη συνέχεια, 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

Τα στοιχεία C, H, N, S, O των βιοεξανθρακωμάτων προσδιορίστηκαν στο εργαστήριο ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπόγειων δεξαμενών στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων από έναν αυτόματο αναλυτή δεδομένων τύπου Flash 2000 Series της Thermo Fisher Scientific, με βάση τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289. Ο αναλυτής αποτελείται από δύο μέρη, μία στήλη χαλαζία, όπου βρίσκεται και ο αυτόματος δειγματολήπτης και από έναν αναλυτικό ζυγό. Ο αναλυτής λειτουργεί με βάση την αρχή της δυναμικής ανάφλεξης-καύσης ενός δείγματος με την προσθήκη οξυγόνου. Τα συστατικά της καύσης (CO_2 , H_2O , N_2 , 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).

Μέτρηση πυκνότητας

Οι πυκνότητες όλων των δειγμάτων μετρήθηκαν με βάση τα πρότυπα ASTM-285¹⁸.

Μέτρηση συγκράτησης νερού (water holding capacity)

Η μέτρηση της συγκράτησης του νερού στα δείγματα πραγματοποιήθηκε αφού ζυγίστηκε 1g από κάθε δείγμα και τοποθετήθηκε σε ποτήρια με διάμετρο 1cm το καθένα με οπές διαμέτρου 0,5 mm στον πυθμένα. Έπειτα προστέθηκε νερό για να κορεστεί η περιεκτικότητα σε νερό και τα ποτήρια τοποθετήθηκαν για επτά μέρες στη σταθερή θερμοκρασία των 25°C. Τα δείγματα ζυγίζονταν κάθε 24 ώρες και με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε η απώλεια του νερού κάθε φορά¹⁹.

Μέτρηση pH

Ο έλεγχος του pH είναι σημαντικός για την σωστή επιλογή των καλλιεργειών και τη μείωση της τοξικότητας των εδαφών. Η μέτρηση του pH πριν και μετά την επώαση πραγματοποιήθηκε με τη ζύγιση 1g αντιπροσωπευτικού δείγματος από κάθε δείγμα, αφού δημιουργήθηκαν αιωρήματα με την αναλογία 1:5 σε απιονισμένο νερό, στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε δονούμενη τράπεζα για 1 ώρα. Μετά πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στα διαλύματα στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Κανσίων με μετρητή pH Mettler Toledo.

Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων στα δείγματα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε με το αγωγιμόμετρο Hanna Instruments Benchcontactivity EC215. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία 1:5 στερεού προς απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο, μετά από κάθε μέτρηση διαβρεχόταν με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν μικροί κόκκοι, που μπορεί να είχαν προσκολληθεί στην επιφάνειά του, προκαλώντας σφάλμα στις ακόλουθες μετρήσεις.

Μέτρηση ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Για την μέτρηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων αρχικά, 1g δείγματος ξηράνθηκε για 2 ώρες στους 110 °C, τοποθετήθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο και στη συνέχεια προστέθηκαν μέσα σε αυτό 10 mL οξικού αμμωνίου (pH =7). Ανακαινήθηκε για 5 λεπτά και ακολούθησε φυγοκέντρηση και αφαίρεση του υγρού. Έπειτα προστέθηκαν άλλα 10 mL και ανακαινήθηκε ξανά για άλλα 5 λεπτά και έπειτα έμεινε σε ηρεμία για 8 ώρες. Το δείγμα στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλύθηκε 5 φορές με 10 mL

ισοπροπυλικής ή μεθυλικής ή αιθυλικής αλκοόλης για την απομάκρυνση του οξικού αμμωνίου. Το υλικό στη συνέχεια 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 θειικό οξύ και το χρώμα του διαλύματος κατέληξε σε ροζ. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων δίδεται από τον τύπο:

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

Όπου CEC : ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A: κανονικότητα του θειικού οξέος σε N

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

W: μάζα ξηρού δείγματος σε g

3.4 Έκπλυση Μιγμάτων μέσω Εδάφους

3.4.1 Περιγραφή διάταξης

Η πειραματική διαδικασία έγινε, στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν 15 στήλες (plexiglass) διαμέτρου 2,5 cm και ύψους 20 cm., υαλοβάμβακας, βάση στήριξης, σιφόνια, χωνιά, ποτήρια ζέσεως των 100mL και πλαστικά δοχεία για την συλλογή των εκπλυμάτων.

3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Σε κάθε στήλη (plexiglass) τοποθετήθηκε στη βάση, υαλοβάμβακας, για να μην φραχτεί από λεπτόκοκκους σχηματισμούς και στην συνέχεια σε καθένα από αυτούς, τοποθετήθηκαν περίπου 100g από τα ομογενοποιημένα μίγματα σε κάθε στήλη. Έπειτα ξεκίνησε η έκπλυση όλων των στηλών με απιονισμένο νερό ποσότητας που αντιστοιχεί στη μέση ετήσια ποσότητα βροχόπτωσης της περιοχής των Χανίων από το 2015 έως το 2019 (περίπου 600mm). Η στάθμη του απιονισμένου νερού σε κάθε στήλη διατηρήθηκε σταθερή με βάση τη σωστή αναλογία στερεού-υγρού, ώστε να προσομοιώνεται η ικανότητα κορεσμού του νερού από το έδαφος, μέχρι να συγκεντρωθεί η επιθυμητή ποσότητα του εκπλύματος για καθεμία από τις στήλες. Η διαδικασία της έκπλυσης πραγματοποιήθηκε τρεις φορές σε διάστημα τριών μηνών, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες βροχόπτωσης. Η πρώτη έκπλυση με τη δεύτερη είχαν ένα μήνα

διαφορά, ενώ η τρίτη πραγματοποιήθηκε με δύο μήνες διαφορά. Το νερό που προστέθηκε σε κάθε στήλη ήταν περίπου 50 mL, κάθε φορά. Σε κάθε στήλη καταγραφόταν ο χρόνος που έπεφτε η πρώτη σταγόνα και ο χρόνος που έπεφτε η τελευταία. Τα εκπλύματα μέχρι να συγκεντωθεί η επιθυμητή ποσότητα, συλλέγονταν σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως, έπειτα μετριόνταν ο όγκος τους και διηθούντο μέσω φίλτου μεμβράνης για να γίνουν πιο διαυγή. Τέλος, αποθηκεύονταν σε πλαστικά αποστειρωμένα δοχεία στο ψυγείο.



Εικόνα 3.3 Στήλη με ομογενοποιημένα δείγματα και ποτήρι ζέσεως συλλογής εκπλυμάτων.



Εικόνα 3.4 Στήλες με ομογενοποιημένα δείγματα

3.4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις και συγκέντρωση ιόντων στα υδατικά εκπλύματα

Οι φυσικοχημικές μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, μετρήθηκε το pH με τη χρήση ψηφιακού pHμετρου (precisionpH/ort meter 920), της εταιρείας BENCHTOPMETER. Σε κάθε έκπλυμα που συλλέχθηκε, βυθίστηκε το ηλεκτρόδιο του pHμέτρου μέχρι να καλυφθεί η επιθυμητή ένδειξη και πραγματοποιήθηκε η μέτρηση. Σε κάθε μέτρηση το κάθε έκπλυμα είχε ανακινηθεί, ώστε να είναι ομοιογενές και το ηλεκτρόδιο μετά από κάθε μέτρηση διαβρεχόταν με απιονισμένο νερό για να καθαριστεί.

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε με την χρήση του αγωγιμόμετρου Benchconductivity EC215 της εταιρείας HANNA Instruments σε όλα τα εκχυλίσματα. Το ηλεκτρόδιο του αγωγιμέτρου βυθίστηκε σε κάθε έκπλυσμα ξεχωριστά και μετά από κάθε μέτρηση, καθαριζόταν με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση λεπτομερών κόκκων, που πιθανόν να είχαν προσκολληθεί πάνω στην επιφάνειά του, ώστε να μην προκληθούν προβλήματα στην ακρίβεια των επόμενων μετρήσεων.

Μέτρηση Νιτρικών Ιόντων

Πραγματοποιείται για την διαθεσιμότητα θρεπτικού αζώτου στα εδάφη, ή την νιτρορύπανση δηλαδή την άμεση ή έμμεση απόρριψη στο υδάτινο περιβάλλον αζωτούχων ενώσεων, με σημαντικές επιπτώσεις στην υποβάθμιση των υδατικών οικοσυστημάτων. Αρχικά προστέθηκαν σε μπουκαλάρια (περίπου 20 mL) ποσότητες από τα εκπλύματα και σε καθένα από αυτά έγινε χρήση ταμπλέτας, η οποία περιείχε ψευδάργυρο και είχε την ικανότητα να μετατρέπει τα νιτρικά άλατα του δείγματος σε νιτρώδη. Στη συνέχεια ανακινήθηκαν για μερικά λεπτά για να διαλυθεί τελείως η ταμπλέτα στη μορφή σκόνης που βρισκόταν και να μην είναι εμφανής πια. Η μέτρηση των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων πραγματοποιήθηκε με το χρωματόμετρο Smart 3 Colorimeter της εταιρείας LaMotte και τη μέθοδο 3689-SC, τα όρια της οποίας κυμαίνονται από 0-60 mg/L.

Μέτρηση Φαινολών

Ο προσδιορισμός των φαινολών, η παρουσία των οποίων αυξάνει την τοξικότητα των υδάτων, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο 3652-SC, τα όρια της οποίας κυμαίνονται από 0-6 mg/L, και το χρωματόμετρο Smart 3 Colorimeter της εταιρείας LaMotte. Χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια όπως η αμινοαντιπυρίνη (0,1g), διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου (4 σταγόνες) και διάλειμμα σιδηροκιανιούχου καλίου (2 mL), για κάθε δείγμα, τα οποία οξειδώνονται με την παρουσία όλων των ορθο-και μετα-υποκατεστημένων φαινολών. Οι φαινόλες δημιουργούν ένα χρωματισμένο σύμπλοκο, σε αναλογία με την ποσότητα της υπάρχουσας φαινόλης. Οι φαινόλες υπόκεινται σε βιολογική και χημική οξείδωση.

Μέτρηση COD

Για την εκτίμηση της έκτασης και του είδους της οργανικής ρύπανσης μετράται το COD. Το COD, είναι το συνολικό οργανικό φορτίο που υπάρχει στα υγρά (βιοαποδομήσιμο και μη). Προσδιορίζει το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση-οξείδωση.

Για να μετρηθεί το COD, τοποθετήθηκαν 10mL από κάθε έκπλυμα που συλλέχθηκε στα έτοιμα αντιδραστήρια του COD που περιείχαν υδράργυρο, διχρωμικό κάλιο, έναν καταλύτη και θειικό οξύ. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο θερμοαντιδραστήρα της WEALTEC και θερμάνθηκαν για 30 λεπτά στους 160 °C και στην συνέχεια 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 φωσφορικών ιόντων

Η μέτρηση φωσφορικών ιόντων, τα οποία μπορεί να είναι θρεπτικά για τις καλλιέργειες ή τοξικά σε μεγάλες ποσότητες, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο 3655-SC, τα όρια της οποίας κυμαίνονται 0.0-70.0 mg/L, με τη χρήση του χρωματόμετρου Smart 3 Colorimeter της εταιρίας LaMotte. Αρχικά, τοποθετήθηκαν 10 mL τυφλού δείγματος στο χρωματόμετρο και έπειτα προστέθηκαν 2 mL VM φωσφορικού αντιδραστήριου. Το μείγμα ανακινήθηκε και παρέμεινε σε ηρεμία 5 λεπτά μέχρι την πλήρη αλλαγή χρώματος. Μετά τα 5 λεπτά, ανακινήθηκε ξανά και έπειτα μεταφέρθηκε στο χρωματόμετρο.

3.4.4 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Η χημική ανάλυση των εξανθρακωμάτων και των εκχυλισμάτων σε ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – MS). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Προϋπόθεση του οργάνου ICP-MS τύπου 7500cx της εταιρείας Agilent Technologies, είναι τα δείγματα να είναι υγρά, οπότε τα στερεά δείγματα έπρεπε πρώτα να διαλυτοποιηθούν σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a και στην συνέχεια να γίνει η ανάλυσή τους. Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος είναι η πιο ευαίσθητη τεχνική για πολυστοιχειακή ανάλυση, καθώς προκαλεί πλήρη διάσπαση στις ενώσεις του δείγματος ιονίζοντας ικανοποιητικά τα στοιχεία, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που παρέχει και αποτελείται από δύο τεχνικές. Τελικό στάδιο της μεθόδου, αποτέλεσε η καταγραφή των αποτελεσμάτων σε mg/L ή µg/L. Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1, 3.2 μαζί με τα όρια ανίχνευσης του οργάνου²⁰.

Πίνακας 3.1 Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για κύρια στοιχεία

Κύρια Στοιχεία	Όριο Ανίχνευσης (mg/L)
Na	9.9×10^{-2}
Ca	2.03×10^{-1}
K	1.46×10^{-2}
Mg	5.33×10^{-4}
Al	3.89×10^{-3}
Fe	1.4

Πίνακας 3.2 Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για ιχνοστοιχεία

Ιχνοστοιχεία	Όριο Ανίχνευσης (μg/L)
Mn	4.75×10^{-2}
Sr	2.9×10^{-3}
Zn	2.68×10^{-1}
Cu	2.95×10^{-1}
As	3.49×10^{-1}
Cd	1.12×10^{-1}
Pb	4.71×10^{-3}
Hg	3.65×10^{-3}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Χαρακτηρισμός Εδάφους

4.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους

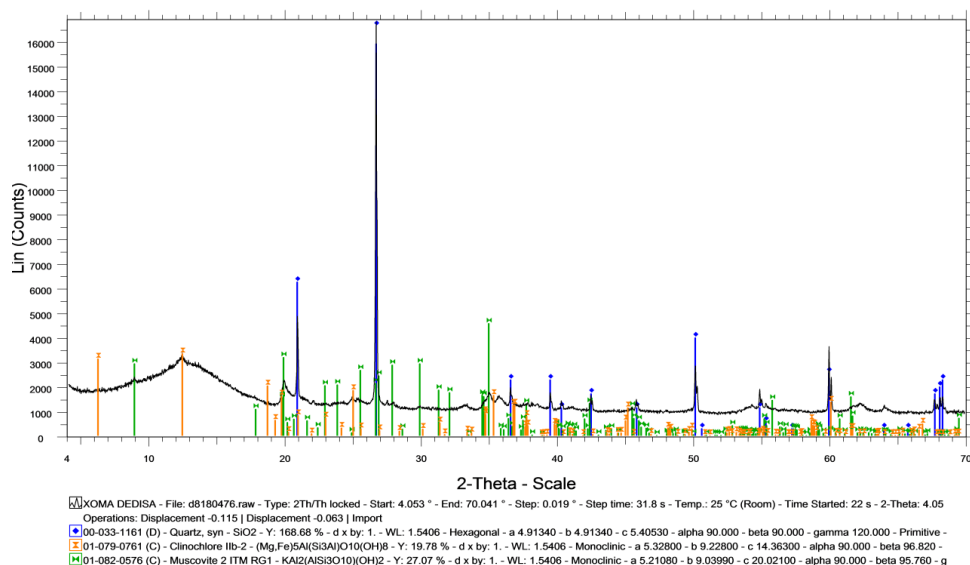
Πυκνότητα (g/cm ³)	pH	EC (mS/cm)	WHC (g _{H2O} /g)	CEC (mmol/kg)
1.06	7.8	1.05	0.92	7.6

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.1, το pH του εδάφους χαρακτηρίζεται ελαφρώς αλκαλικό. Το υψηλό pH επηρεάζει θετικά τις ιδιότητες του εδάφους και την έκπλυση των μετάλλων συμπεριλαμβανομένων και των τοξικών στοιχείων. Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), με την οποία εκτιμάται η ποσότητα των συνολικών διαλυμένων αλάτων στο δείγμα, είναι σχετικά μικρή, το οποίο θεωρείται επίσης θετικό, καθώς υπερβολικές ποσότητες αλάτων θα μπορούσαν να μειώσουν την πρόσληψη νερού και θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά. Η ικανότητα συγκράτησης του νερού (WHC) του εδάφους είναι μικρή, ενώ η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (CEC) είναι σχετικά χαμηλή, το οποίο υποδεικνύει την αδυναμία του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά κατιόντα.

4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Με βάση την ορυκτολογική ανάλυση στο Σχήμα 4.1, το οποίο απεικονίζει το φάσμα XRD, το έδαφος αποτελείται κυρίως από χαλαζία και σε μικρότερο βαθμό από τα ορυκτά μοσχοβίτη και χλωρίτη.

XOMA DEDISA



Σχήμα 4.1 : Ακτινοδιάγραμμα XRD κομπόστας από τη ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ

4.1.3 Χημική ανάλυση

Πίνακας 4.2 Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στο έδαφος

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

Σε συνδιασμό με την ορυκτολογική ανάλυση παρατηρείται, ότι οι αυξημένες ποσότητες πυριτίου (Si) οφείλονται στον χαλαζία και τα αργυλοπυριτικά ορυκτά του εδάφους, ενώ η σημαντική συγκέντρωση σιδήρου (Fe) προέρχεται από το ορυκτό χλωρίτη. Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων είναι χαμηλή, με εξαίρεση αυτή του μαγγανίου (Mn).

4.2 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων και Κομποστών

4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

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

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S
Ηλίανθος (ΗΛ)	53.3	31.7	15	52.0	5.3	2.9	32.7	0.13
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 CretaFarm (ΚΟΜ CF)	51.9	16.5	31.6	35.8	5.3	3.6	22.2	1.50
Κομπόστα αλόγου (ΚΟΜ ΑΛ)	43.6	-	56.4	30.7	2.7	2.4	7.6	0.17

Σχετικά με την προσεγγιστική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων και των κομποστών του Πίνακα 4.3, η περιεκτικότητα της πτητικής ύλης είναι παραπλήσια. Η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα είναι μεγαλύτερη στα βιοεξανθρακώματα σε σύγκριση με τις κομπόστες, γεγονός που δείχνει ότι είναι σταθερότερα στην βιολογική αποσύνθεση κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος. Η περιεχόμενη τέφρα είναι σε αποδεκτά επίπεδα για την εφαρμογή των δειγμάτων ως βελτιωτικά εδάφους, εκτός από την κομπόστα αλόγου. Όσον αφορά στην στοιχειακή ανάλυση, τα βιοεξανθρακώματα είναι πιο πλούσια σε άνθρακα, από τις κομπόστες, τα αγροτικά υπολείμματα έχουν υψηλότερα ποσοστά οξυγόνου, ενώ τα επίπεδα του αζώτου είναι αρκετά υψηλά, εκτός από τα υπολείμματα βάμβακος. Τα επίπεδα του θείου είναι γενικά χαμηλά.

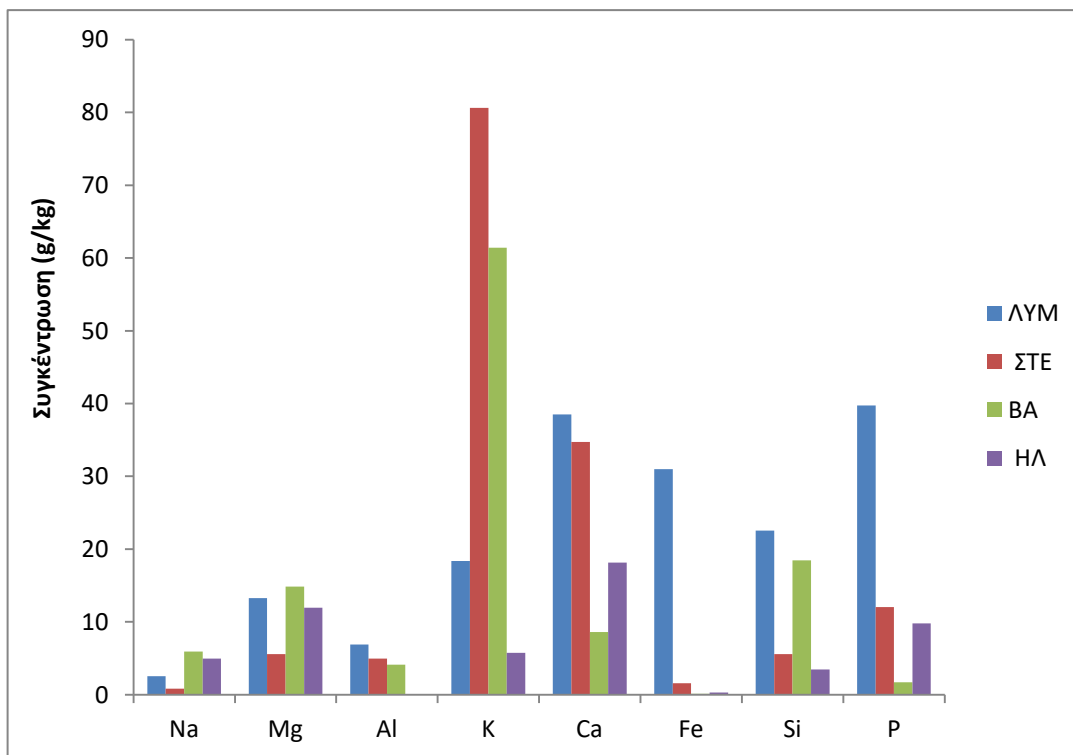
4.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Από την ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών των δειγμάτων του Πίνακα 4.4, φαίνεται πως σε όλα τα δείγματα το πυρίτιο (Si) ανιχνεύθηκε κυρίως ως χαλαζίας. Ο ηλίανθος, τα στέμφυλα, η λυματολάσπη και η κομπόστα Creta Farm παρουσίασαν υψηλά ποσοστά σε ασβέστιο (Ca), κυρίως με τη μορφή ασβεστίτη και δολομίτη. Το ασβέστιο όμως εντοπίστηκε και σε μικρότερες ποσότητες υπό μορφή άλλων ενώσεων και δεσμεύτηκε σε φωσφορικά άλατα, όπως στο μαγνησιούχο γουιτλοκίτη, στην λυματολάσπη και στις δυο κομπόστες ή στον υδροξυαπατίτη στις δύο κομπόστες επίσης. Το κάλιο βρέθηκε με τη μορφή ανθρακικών και θειικών αλάτων, χλωριδίων και αστρίων, όπως φαιρχιλντίτη, αρκανίτη και συλβίτη, στην τέφρα των στέμφυλων και των υπολειμμάτων βάμβακος. Ο φώσφορος εντοπίστηκε σε σχετικά μεγάλο ποσοστό στη λυματολάσπη και στις δύο κομπόστες με τη μορφή μαγνησιούχου γουιτλοκίτη, ενώ σε μικρότερο ποσοστό στα στέμφυλα υπό μορφή στρουβίτη. Ο σίδηρος βρέθηκε σε σημαντική ποσότητα υπό μορφή αιματίτη στη λυματολάσπη. Το μαγνήσιο εντοπίστηκε σε αρκετή ποσότητα στην τέφρα της λυματολάσπης και στις δυο κομπόστες υπό μορφή μαγνησιούχου γουιτλοκίτη, ενώ στα υπολείμματα βάμβακος με τη μορφή δολομίτη και στην τέφρα των στέμφυλων υπό μορφή μαγνησίτη και στρουβίτη.

Πίνακας 4.4 Ορυκτολογική ανάλυση κομποστονών και βιοεξανθρακωμάτων						
Ορυκτολογικές Φάσεις	ΗΛ	ΣΤΕ	ΒΑ	ΛΥΜ	ΚΟΜ CF	ΚΟΜ ΑΛ
Χαλαζίας (SiO_2)	+	+	++	+	+	+++
Ασβεστίτης (CaCO_3)	++	++	+	++	++	+
Περίκλαστο (MgO)	+		+			
Δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	+	+	++		++	+
Συλβίτης (KCl)	+	+	+++			
Αρκανίτης (K_2SO_4)		+++	++			
Αλβίτης ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$)			+			
Βεζουβιανίτης ($\text{Ca}_{19}\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_8\text{Si}_{18}\text{O}_{78}\text{H}_{15.5}$)			+			
Φθοραπατίτης ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)	++	+	+			
Ανυδρίτης (CaSO_4)		+		+	+	+
Μαγνησιούχος γουιτλοκίτης ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)				+++	+++	++
Υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_{6/10}\text{CaO}_{0.3}\text{P}_2\text{O}_{0.3}\text{H}_2\text{O}$)					+	+
Αφθιταλίτης ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$)	+					+
Μοντμοριλονίτης ($-\text{Na-Mg-Al-Si}_4\text{O}_{11}$)						+
Αιματίτης (Fe_2O_3)		+		++	+	
Ροδολικοίτης (FePO_4)					+	
Αλίτης (NaCl)	+	+				
Φαιρχιλντίτης ($(\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$)	+	+		+	+	+
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)						+
Μικροκλινής (KAlSi_3O_8)		+				
Μαγνησίτης (MgCO_3)		+				
Στρουβίτης ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$)		+				
Δασωνίτης ($\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)				+		
Κενεδύτης ($(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.52}\text{Mn}_{0.5})\text{Ti}_2\text{O}$)				+		
Γμελινίτης ($\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)				+		
Ενδεβεργίτης ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{SiO}_3)_2$)			+			
Λανκμπεϊνίτης ($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$)						+
Γκραφτονίτης ($(\text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2$)						+
Μαγκανοσίτης (MnO)						+

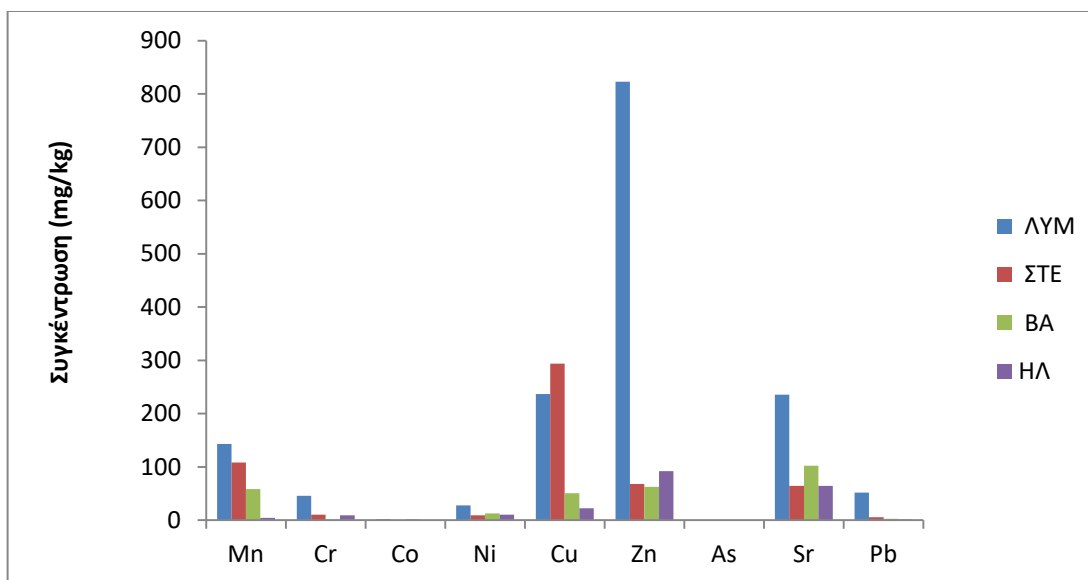
4.2.3 Χημική ανάλυση

Με βάση το Σχήμα 4.2, παρατηρείται ότι η ανόργανη ύλη της λυματολάσπης έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα θρεπτικά στοιχεία του μαγνησίου, του ασβεστίου, του σιδήρου, καθώς και του πυριτίου και φωσφόρου. Τα στέμφυλα με τη σειρά τους είναι τα πλουσιότερα σε συγκέντρωση καλίου και έχουν και αυτά σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε ασβέστιο και φώσφορο. Τέλος, τα υπολείμματα βάμβακος έχουν ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση σε κάλιο.



Σχήμα 4.2 Συγκέντρωση κύριων στοιχείων (g/kg) βιοεξανθρακωμάτων

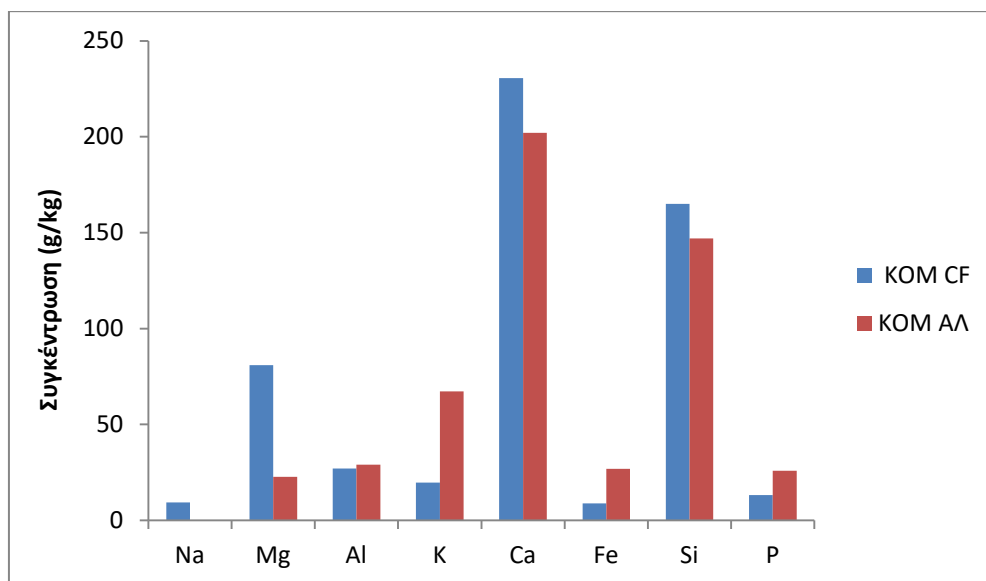
Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των επικίνδυνων μετάλλων όπως του χρωμίου (Cr), μολύβδου (Pb), αρσενικού (As) είναι χαμηλές έως αμελητέες. Οι συγκεντρώσεις της λυματολάσπης σε μαγγάνιο (Mn), χαλκό (Cu) και στρόντιο (Sr) είναι ελαφρώς αυξημένες και ιδιαίτερα η συγκέντρωση σε ψευδάργυρο (Zn), η οποία είναι πολύ υψηλή.



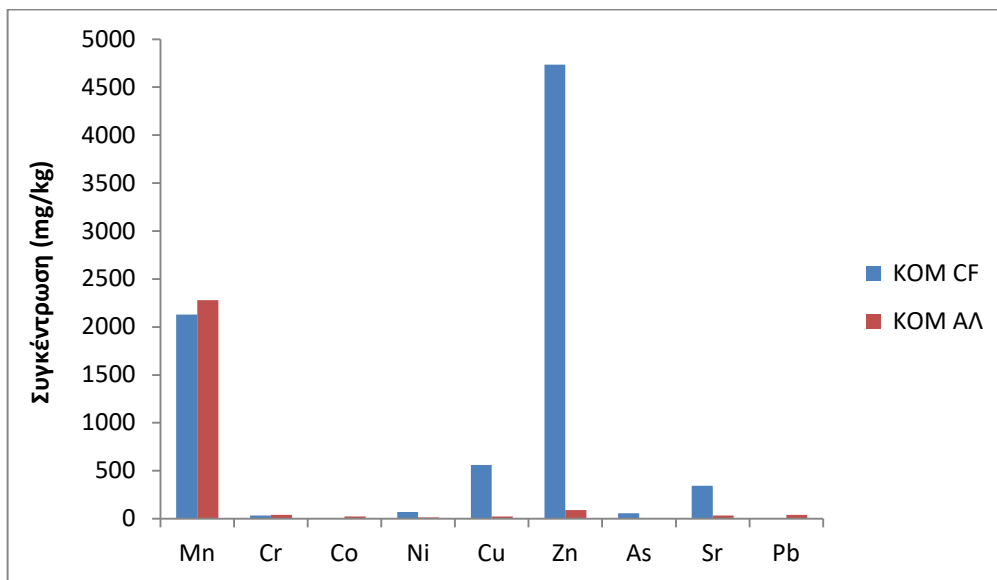
Σχήμα 4.3 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (mg/kg) βιοεξανθρακωμάτων

Όσο αφορά τις κομπόστες, στο Σχήμα 4.4 παρατηρείται ότι η κομπόστα Creta Farm έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις στα θρεπτικά στοιχεία μαγνήσιο (Mg) και ιδιαίτερα ασβέστιο (Ca), σε σύγκριση με την κομπόστα αλόγου, η οποία είναι πλούσια σε σίδηρο (Fe) και φώσφορο (P).

Στο Σχήμα 4.5, φαίνεται ότι τόσο η κομπόστα Creta Farm όσο και η κομπόστα αλόγου έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε μαγγάνιο (Mn). Η κομπόστα Creta Farm έχει ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση σε ψευδάργυρο (Zn).



Σχήμα 4.4 Συγκέντρωση κύριων στοιχείων (g/kg) τέφρας κομποστών



Σχήμα 4.5 Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (mg/kg) τέφρας κομποστών

4.2.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση

Στον Πίνακα 4.5 παρατηρείται, ότι πριν την επώαση το pH είναι για όλα τα δείγματα ελαφρώς αλκαλικό και η ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC) μικρή. Μετά την επώαση, κατα την ομογενοποίηση των δειγμάτων, παρατηρείται μια μείωση στις τιμές της πυκνότητας λόγω αύξησης του όγκου των δειγμάτων, καθώς και μικρή μείωση του pH, πιθανόν λόγω συγκράτησης από το έδαφος αλκαλικών ενώσεων περιεχόμενων στα βιοεξανθρακώματα. Μειώνεται επίσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), ενώ αυξάνεται η ικανότητα συγκράτησης του νερού (WHC).

Πίνακας 4.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση

Δείγμα	Πριν την επώαση				Μετά την επώαση			
	Πυκνότητα (g/cm ³)	pH	EC (mS/cm)	WHC (g _{H2O} /g)	Πυκνότητα (g/cm ³)	pH	EC (mS/cm)	WHC (g _{H2O} /g)
Έδαφος	1.06	7.8	1.05	0.92	-	-	-	-
Έδαφος+50g/kg ΗΛ	1.03	7.83	1.03	0.93	0.65	6.57	0.12	1.06
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕ	1.02	7.86	1.03	0.93	0.70	7.21	0.35	1.07
Έδαφος+50g/kg ΒΑ	1.01	7.83	1.0	0.93	0.65	6.50	0.8	1.12
Έδαφος+50g/kg ΛΥΜ	1.03	7.77	0.99	0.93	0.67	6.62	0.18	1.79
Έδαφος+50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ	1.03	7.81	1.02	0.93	0.65	6.58	0.14	1.28
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ	1.02	7.83	1.02	0.93	0.69	7.03	0.3	1.28
Έδαφος+50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ	1.01	7.81	1.0	0.93	0.65	6.53	0.61	1.32
Έδαφος+50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ CF	1.01	7.68	1.06	0.94	0.64	6.40	0.21	1.16
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+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+50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ	1.01	7.83	1.01	0.93	0.69	6.56	0.21	1.15
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ	1.01	7.83	1.01	0.93	0.71	6.78	0.29	1.15
Έδαφος+50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ	1.01	7.83	1.01	0.93	0.69	6.54	0.44	1.17

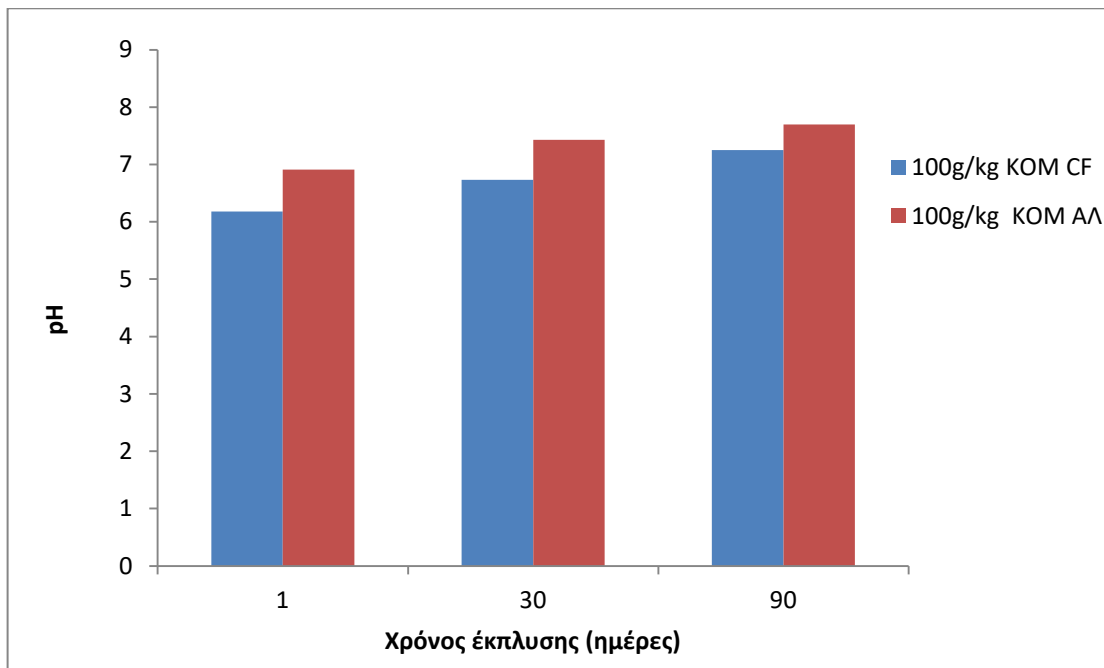
4.3 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Κομποστών

4.3.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες

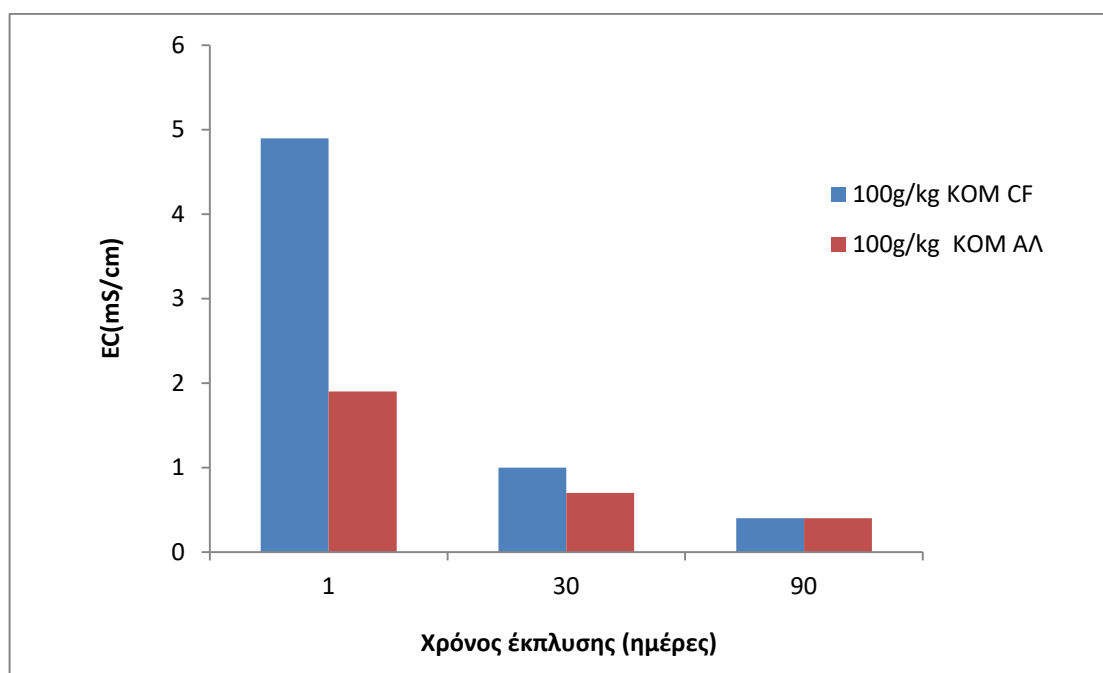
Σύμφωνα με το Σχήμα 4.6, παρατηρείται μια αλλαγή στο pH με το πέρασμα του χρόνου κατα τη συλλογή των εκπλυμάτων, το οποίο αυξάνεται από 6 έως περίπου 7 για την κομπόστα Creta Farm και από 7 έως περίπου 8 για την κομπόστα αλόγου, που δηλώνει την απελευθέρωση κάποιων αλκαλικών ουσιών κατα τη διάρκεια των δοκιμών.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα από την άλλη πλευρά (Σχήμα 4.7) μειώνεται σημαντικά από σχεδόν 5 mS/cm σε 0.4 mS/cm για την KOM CF και από σχεδόν 2 mS/cm στην τιμή των 0.4 mS/cm για την KOM ΑΛ, υπονοώντας ότι υπήρχε κάποια ποσότητα εύκολα διαλυτών αλάτων στο μείγμα εδάφους μετά την ανάμειξη με τις κομπόστες. Τόσο το pH, όσο και η EC, είναι γνωστό ότι επηρεάζουν την κινητικότητα και την πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων, των ιόντων και των ιχνοστοιχείων από τα φυτά.

Από τον Πίνακα 4.6, φαίνεται ότι η τιμή του COD πέφτει σημαντικά για τις κομπόστες με τον χρόνο έκπλυσης. Οι τιμές των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων είναι γενικά χαμηλές και παρατηρείται για τα νιτρικά ιόντα μείωση με το χρόνο, ενώ για τα φωσφορικά ιόντα μια μικρή αύξηση με τον χρόνο. Ακόμα η περιεκτικότητα σε φαινόλες είναι μικρή έως αμελητέα.



Σχήμα 4.6 pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης



Σχήμα 4.7 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου έκπτυξης

Πίνακας 4.6 Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους και κομποστών

Δείγμα	Έδαφος			Έδαφος +100g/kgKOM CF			Έδαφος +100g/kgKOM AL		
	1	30	90	1	30	90	1	30	90
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	8.4	8.8	9.1	6.18	6.73	7.25	6.91	7.43	7.7
EC (mS/cm)	0.5	0.04	-	4.9	1.0	0.4	1.9	0.7	0.4
COD (mg/L)	-	-	-	1050	324	300	341	-	-
NO ₃ ⁻ (mg/L)	-	-	-	43	40	21	28	31	19
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	-	-	-	62	82	89	-	-	3
Φαινόλες (mg/L) (αντιπροσωπευτικού δείγματος)	-	-	-	-	-	2.4	-	-	1.1

4.3.2 Ανόργανα στοιχεία

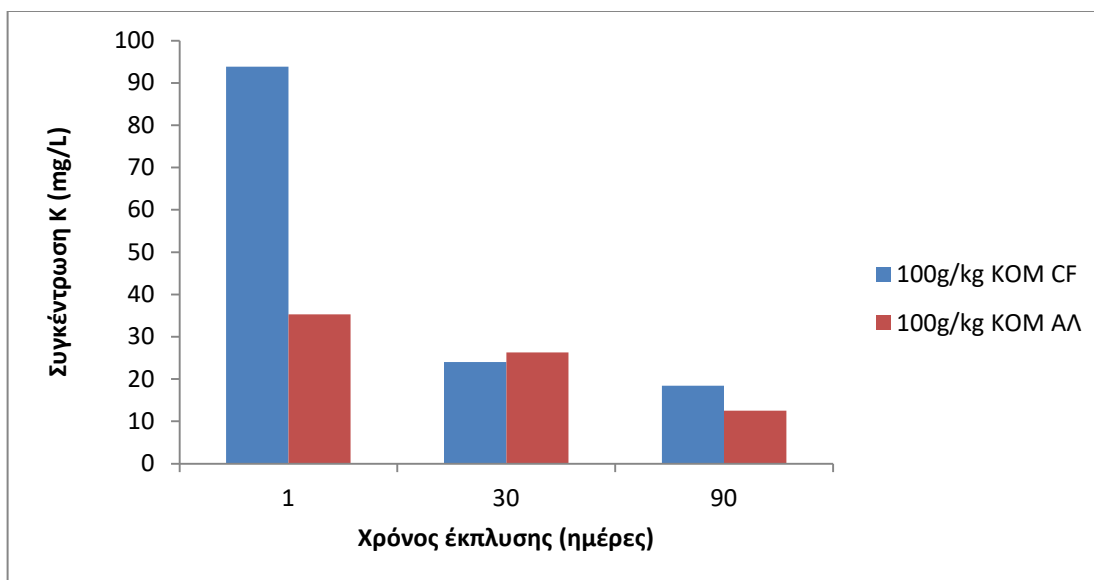
Οι συγκεντρωτικές συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα του εδάφους και των κομποστών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, από την κομπόστα Creta Farm εκχυλίστηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό τα κύρια στοιχεία νάτριο (Na), μαγνήσιο (Mg), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), απ'ότι στην κομπόστα αλόγου. Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, αυτά που εκπλύθηκαν σε αυξημένα ποσοστά ήταν το μαγγάνιο (Mn), ο ψευδάργυρος (Zn) και το στρόντιο (Sr).

Πίνακας 4.7 Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους και κομποστών

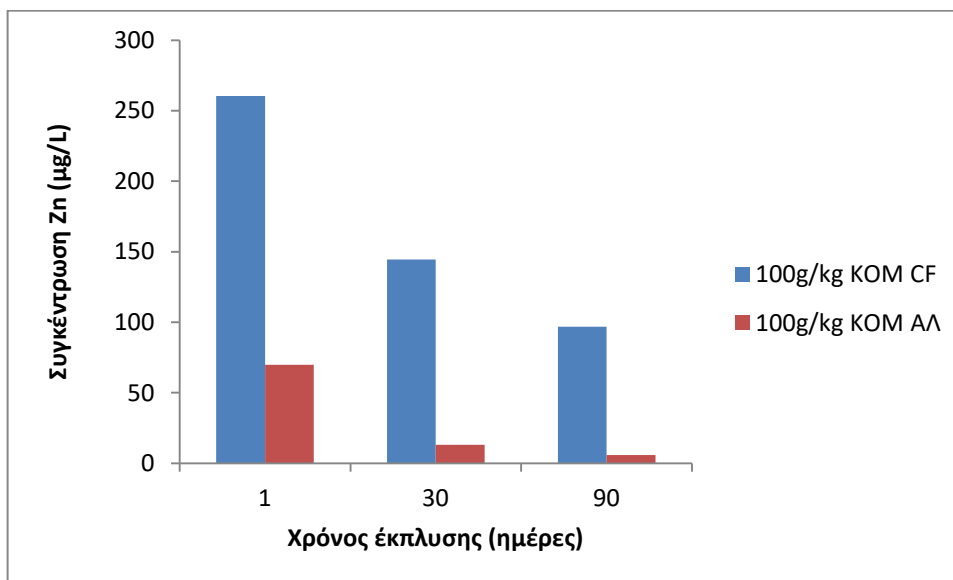
Δείγμα	Έδαφος	Έδαφος +100g/kg KOM CF	Έδαφος +100g/kgKOM ΑΛ
Κύρια στοιχεία(mg/kg)			
Na	0.17	278.0	173.8
Mg	2.0	457.1	65.8
Al	16.9	0.12	0.33
K	1.3	120.7	76.0
Ca	7.3	675.4	186.5
Fe	0.023	0.06	0.2
Ιχνοστοιχεία(μg/kg)			
Cr	51.0	-	-
Mn	1158.3	461.8	-
Co	23.3	-	-
Ni	18.0	89.3	67.1
Cu	29.2	111.1	-
Zn	51.4	487.0	73.2
As	6.7	-	-
Sr	15.9	1144.9	626.5
Pb	22.8	-	-

Σε όλα τα εκπλύματα παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων με τον χρόνο. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 4.8 απεικονίζεται η συγκέντρωση του καλίου (K) με το χρόνο έκπλυσης για τις δύο κομπόστες. Όπως παρατηρείται, το κάλιο εκχυλίζεται σε υψηλότερες ποσότητες στην κομπόστα Creta Farm απ'ότι στην κομπόστα αλόγου. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διαφορές στην διαλυτότητα των διάφορων ενώσεων που περιέχουν κάλιο.

Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται η συγκέντρωση έκπλυσης του βαρέως μετάλλου ψευδαργύρου (Zn) με το χρόνο. Όπως φαίνεται, ο ψευδάργυρος εκχυλίζεται σε υψηλότερες ποσότητες στην κομπόστα Creta Farm απ'ότι στην κομπόστα αλόγου και φθίνει σημαντικά με τον χρόνο έκπλυσης.



Σχήμα 4.8 Συγκέντρωση Καλίου (mg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

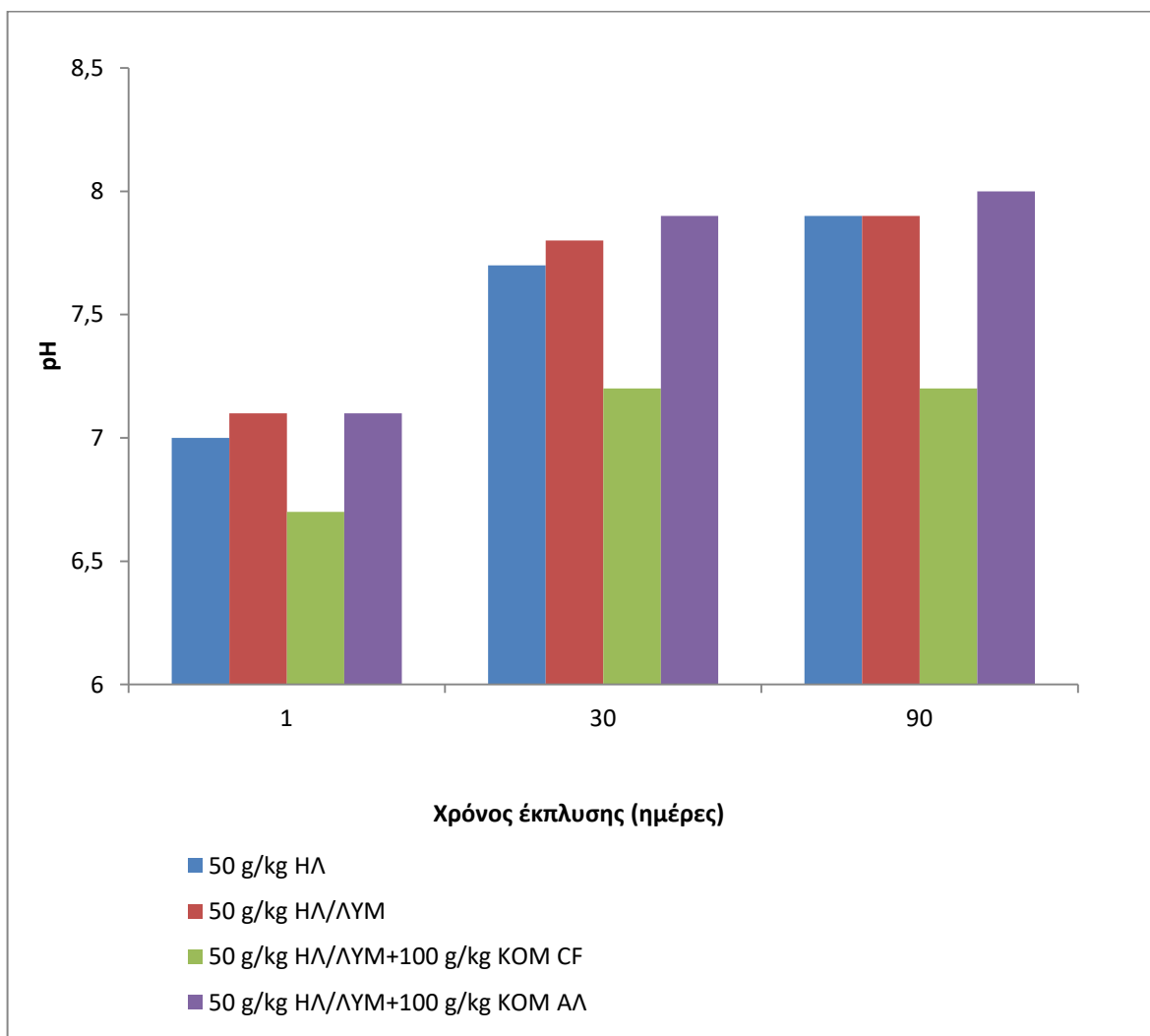


Σχήμα 4.9 Συγκέντρωση Ψευδαργύρου (µg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακώματος Ηλίανθου και Κομποστών

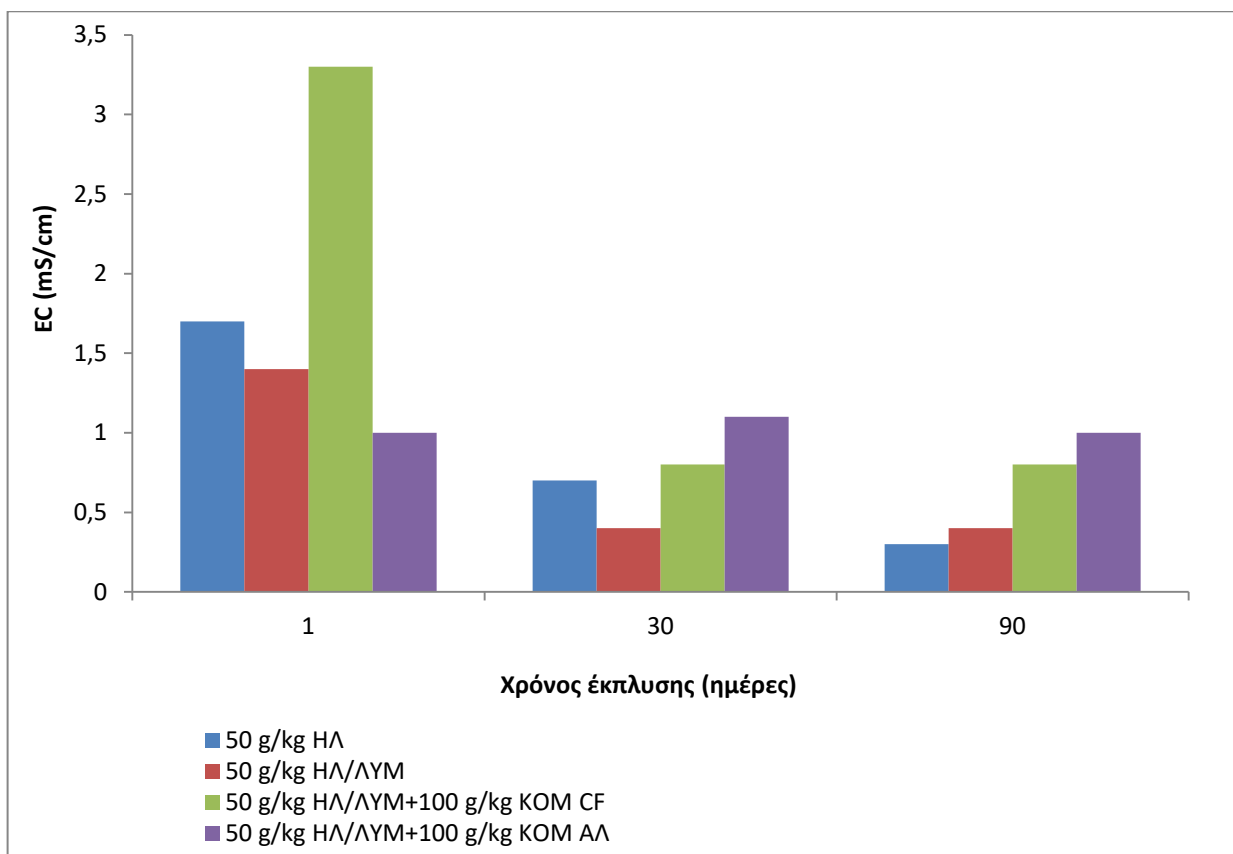
4.4.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικός απαιτούμενο οξύγονο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.10, παρατηρείται ότι το pH των εκπλυμάτων παρουσία βιοεξανθρακώματος ηλίανθου και κομποστών αρχικά είναι σχεδόν ουδέτερο, ενώ με την πάροδο του χρόνου κατα τη συλλογή των εκπλυμάτων αυξάνεται από 7 έως περίπου σε 8, υποδηλώνοντας την απελευθέρωση αλκαλικών ουσιών κατα τη διάρκεια των δοκιμών. Μόνο στην περίπτωση που προστέθηκε κομπόστα Creta Farm, το pH αυξήθηκε ελαφρά έως την τιμή 7.2.



Σχήμα 4.10 pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα από την άλλη πλευρά (Σχήμα 4.11) μειώθηκε σημαντικά με τον χρόνο έκπλυσης. Για το μείγμα του ηλίανθου με λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm μειώθηκε από μια μέγιστη τιμή 3.3 mS/cm σε 0.8 mS/cm μετά από 90 μέρες, υποδηλώνοντας κάποια εύκολα διαλυτά άλατα κατα την πρώτη εκχύλιση.



Σχήμα 4.11 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Πίνακας 4.8 Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους/βιοεξανθρακώματος ηλίανθου-λυματολάσπης/κομποστών

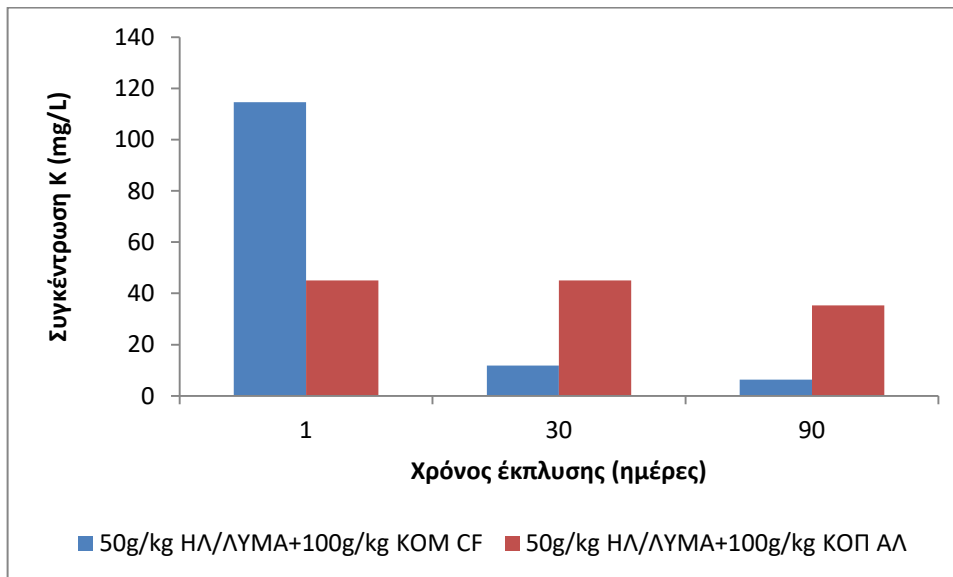
Δείγμα	Έδαφος +50g/kg ΗΛ			Έδαφος +50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ			Έδαφος +50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg KOM CF			Έδαφος +50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg KOM ΑΛ		
	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	7	7.7	7.9	7.1	7.8	7.9	6.7	7.2	7.2	7.1	7.9	8
EC (mS/cm)	1.7	0.7	0.3	1.4	0.4	0.4	3.3	0.8	0.8	1.0	1.1	1
COD (mg/L)	705	330	75	72	40	-	545	194	159	287	25	-
NO ₃ ⁻ (mg/L)	29	28	24	41	32	21	47	40	20	26	24	15
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	-	-	-	-	-	-	31	-	-	2	2	3
Φαινόλες (mg/L) (αντιπροσωπευτικού Δείγματος)	-	-	1.0	-	-	0.9	-	-	3	-	-	1.8

Από τις χημικές αναλύσεις των εκπλυμάτων παρουσία βιοεξανθρακώματος ηλίανθου-λυματολάσπης και κομποστών, που αναφέρονται στον Πίνακα 4.8, παρατηρείται ότι η τιμή του COD για κάθε δείγμα ξεχωριστά πέφτει σημαντικά με τον χρόνο έκπλυσης. Ανάμεσα στα βιοεξανθρακώματα, παρατηρείται μια πτώση του COD, στο δείγμα ηλίανθου όταν αναμιχθεί με λυματολάσπη και μία μεγάλη αύξηση όταν προστεθεί επιπλέον η κομπόστα Creta Farm. Παρουσία της κομπόστας αλόγου η αύξηση ήταν μικρότερη.

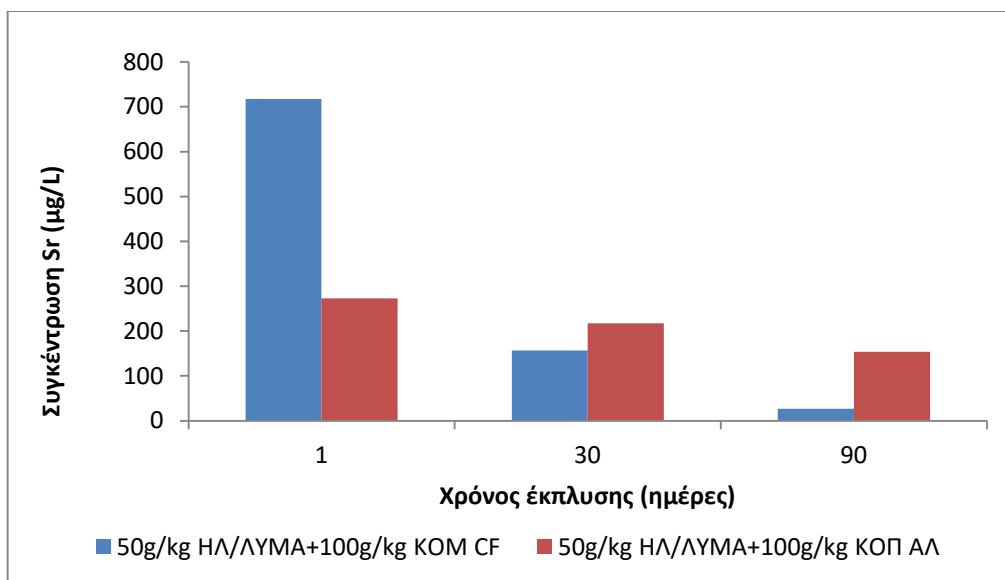
Όσον αφορά στα νιτρικά ιόντα, παρατηρείται μια μικρή αύξηση όταν το δείγμα αναμιχθεί με λυματολάσπη. Επίσης, όταν το βιοεξανθράκωμα προστέθηκε στο μείγμα εδάφους με κομπόστα δεν ήταν ικανό να συγκρατήσει τα νιτρικά ιόντα ή να μειώσει τον ρυθμό έκπλυσης του θρεπτικού αζώτου. Αντίθετα, το βιοεξανθράκωμα ηλίανθου ή αυτό του ηλίανθου με λυματολάσπη δεν φάνηκε να εκχυλίζει φωσφορικά ιόντα. Όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 4.4, η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι ο φώσφορος (P) τόσο στον ηλίανθο όσο και στην λυματολάσπη ήταν σε σταθερές ενώσεις, όπως ο γουιτλοκίτης και ο φθοραπατίτης.

4.4.2 Ανόργανα στοιχεία

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα μειώθηκε με τον χρόνο. Παραδείγματα αναφέρονται στα Σχήματα 4.12 και 4.13. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.12, η συγκέντρωση του καλίου παρουσία βιοεξανθρακώματος ηλίανθου, λυματολάσπης και κομπόστας Creta Farm πέφτει σημαντικά με την πάροδο του χρόνου, ενώ παρουσία βιοεξανθρακώματος ηλίανθου, λυματολάσπης και κομπόστας αλόγου μειώνεται βραδύτερα σε σχέση με την αρχική του τιμή. Όπως φαίνεται και από την ορυκτολογική ανάλυση του Πίνακα 4.4, το κάλιο (K) εντοπίστηκε σε χλωριούχα,θειικά ή ανθρακικά άλατα, τα οποία είναι υδατοδιαλυτά. Από το Σχήμα 4.13, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του στροντίου (Sr) μειώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό για το βιοεξανθράκωμα με ηλίανθο, λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm, ενώ στο βιοεξανθράκωμα με ηλίανθο, λυματολάσπη και κομπόστα αλόγου μειώνεται βραδύτερα σε σχέση με την αρχική του τιμή.



Σχήμα 4.12 Συγκέντρωση Καλίου (mg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης



Σχήμα 4.13 Συγκέντρωση Στронτίου (μg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Πίνακας 4.9 Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους/βιοεξανθρακώματος

ηλίανθου-λυματολάσπης/κομποστών

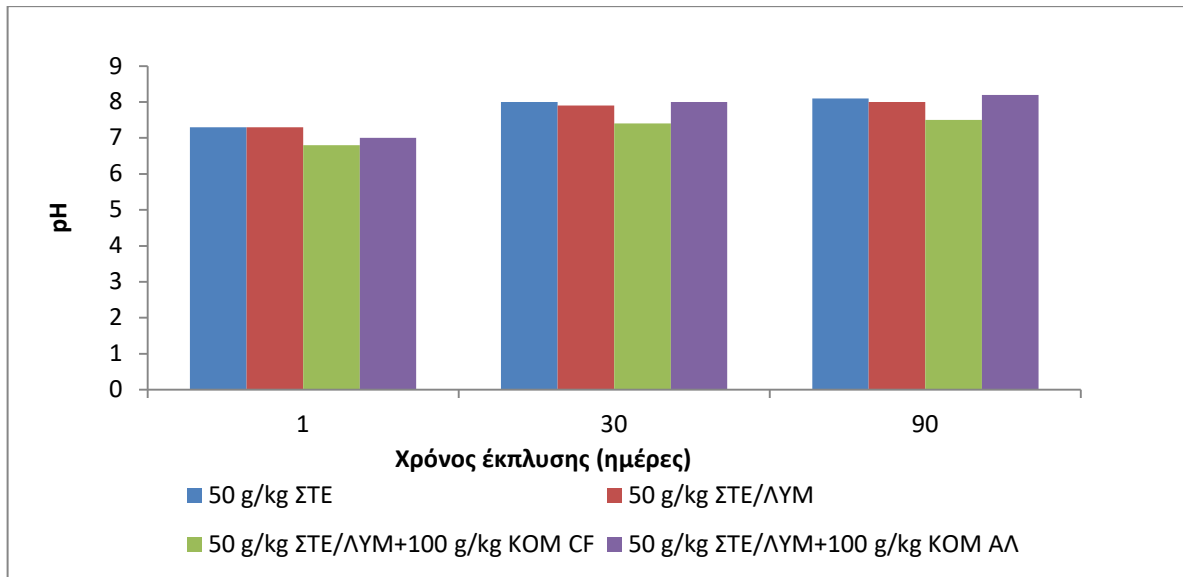
Δείγμα	Έδαφος +50g/kg ΗΛ	Έδαφος +50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ	Έδαφος +50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ CF	Έδαφος +50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ
Κύρια στοιχεία (mg/kg)				
Na	374.6	199.8	299.0	252.5
Mg	58.3	50.6	316.1	96.0
Al	1.5	0.83	0.16	0.12
K	56.5	45.2	116.5	124.3
Ca	148.0	133.0	432.8	141.6
Fe	0.53	0.34	0.1	0.05
Ιχνοστοιχεία(μg/kg)				
Cr	-	-	-	-
Mn	-	-	688.5	11.3
Co	-	-	-	-
Ni	9.3	-	79.5	42.8
Cu	-	-	117.8	-
Zn	0.66	-	450.3	78.8
As	-	-	-	-
Sr	764.0	643.1	796.1	670.1
Pb	-	-	-	-

Οι συγκεντρωτικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα εκπλύματα του εδάφους παρουσία βιοεξανθρακώματος ηλίανθου-λυματολάσπης και κομποστών παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.9. Παρατηρείται ότι παρουσία βιοεξανθρακώματος ηλίανθου εκχυλίζεται περισσότερο νάτριο (Na) από ότι στα άλλα δείγματα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στον αλίτη που περιέχει, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση του Πίνακα 4.4. Η μεγαλύτερη ποσότητα μαγνησίου (Mg) εκχυλίζεται παρουσία του βιοεξανθρακώματος ηλίανθου/λυματολάσπης με κομπόστα Creta Farm, πιθανόν λόγω του δολομίτη (Πίνακας 4.4), ενώ του καλίου (K) εκχυλίζεται παρουσία του βιοεξανθρακώματος ηλίανθου-λυματολάσπης με κομπόστα αλόγου, καθώς η κομπόστα περιέχει επιπλέον ένα θεϊκό άλας, τον λανκμπεϊνίτη. Ακόμα, η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου (Ca) εκχυλίζεται παρουσία του βιοεξανθρακώματος ηλίανθου-λυματολάσπης με κομπόστα Creta Farm, λόγω ανθρακικών αλάτων που περιέχουν, τα οποία είναι γενικά πιο υδατοδιαλυτά. Οι αθροιστικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα ήταν όλες κάτω από τα ευρωπαϊκά όρια για τα εκπλύματα εδάφους²¹. Όπως φαίνεται το μαγγάνιο (Mn), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και το στρόντιο (Sr) εκχυλίστηκαν σε υψηλότερες ποσότητες στο δείγμα με ηλίανθο-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm από όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Όσον αφορά την ενισχυμένη κινητικότητα του χαλκού (Cu), μαγγάνιου (Mn), ψευδαργύρου (Zn) και στρόντιου (Sr) παρουσία κομποστών, θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία χουμικών οξέων στις κομπόστες¹³. Ακόμα παρατηρείται ότι παρουσία του βιοεξανθρακώματος που περιέχει ηλίανθο-λυματολάσπη δεν εκχυλίστηκαν καθόλου βαρέα μέταλλα. Σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.7, το βιοεξανθράκωμα ηλίανθου-λυματολάσπης όταν αναμιγνύεται με κομπόστες συγκρατεί από τα κύρια στοιχεία κυρίως ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg) και ιχνοστοιχεία.

4.5 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακώματος Στέμφυλων και Κομποστών

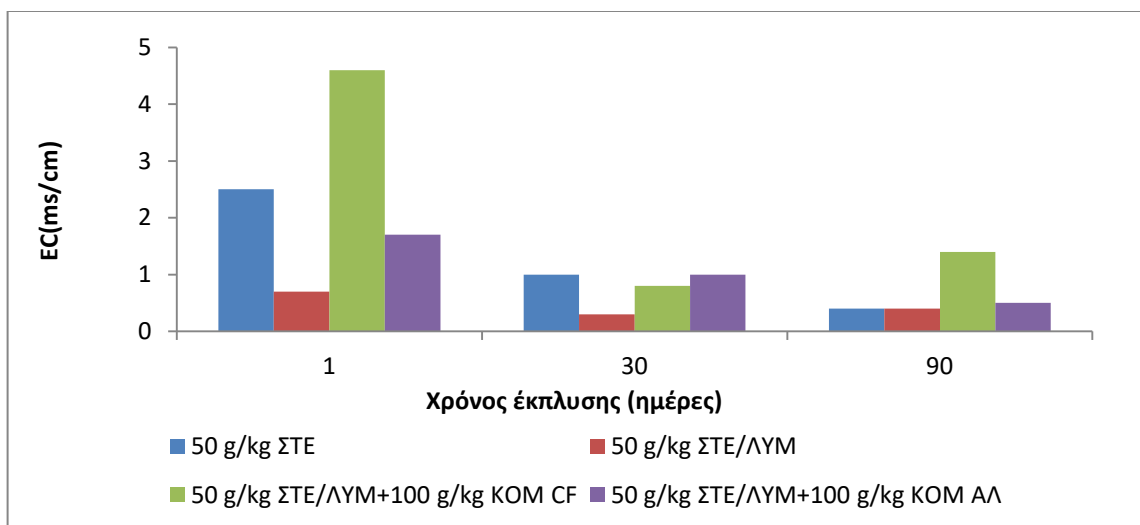
4.5.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.14, παρατηρείται ότι το pH των εκπλυμάτων παρουσία βιοεξανθρακώματος στέμφυλων και κομποστών από ουδέτερο γίνεται ελάχιστα πιο αλκαλικό με την πάραδο του χρόνου.



Σχήμα 4.14 pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα από την άλλη πλευρά, μειώνεται σημαντικά παρουσία του βιοεξανθρακώματος με στέμφυλα και για αυτό που περιέχει στέμφυλα-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm. Επίσης, παρατηρείται ότι τα μίγματα που δεν περιέχουν κομπόστες έχουν χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα άλλα.



Σχήμα 4.15 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Πίνακας 4.10 Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους/βιοεξανθρακώματος στέμφυλων-λυματολάσπης/κομποστών

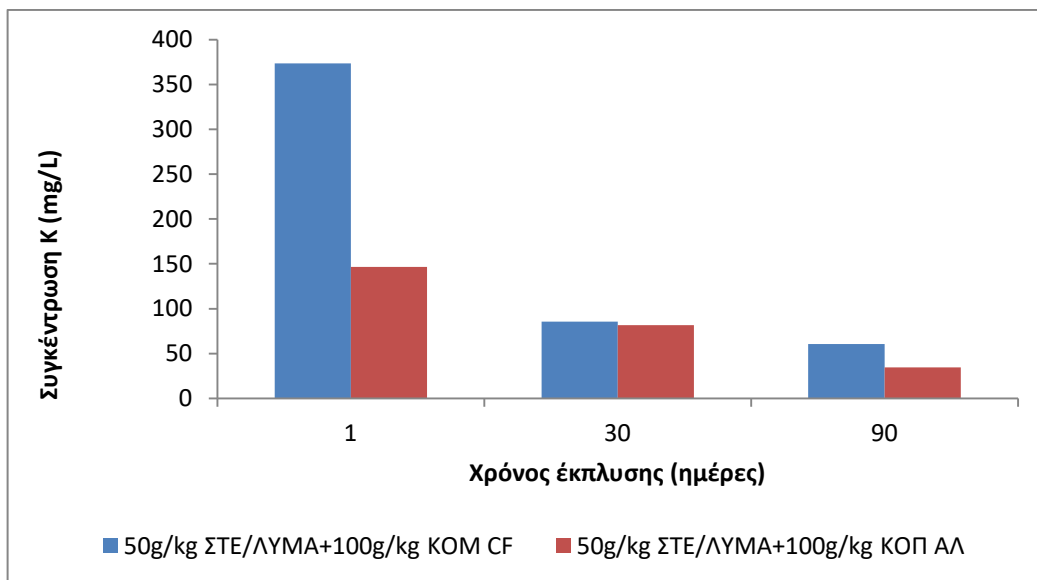
Δείγμα	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ			Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ			Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜCF			Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ		
	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	7.3	8.0	8.1	7.3	7.9	8.0	6.8	7.4	7.5	7.0	8.0	8.2
EC (mS/cm)	2.5	1.0	0.4	0.7	0.3	0.4	4.6	0.8	1.4	1.7	1.0	0.5
COD (mg/L)	621	386	225	147	87	50	838	259	167	567	139	45
NO ₃ ⁻ (mg/L)	34	29	22	26	26	18	62	43	21	27	23	14
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	-	-	-	-	-	-	25	-	-	2	2	3
Φαινόλες (mg/L) (Αντιπροσωπευτικού Δείγματος)	-	-	3.0	-	-	2.1	-	-	3.9	-	-	2.9

Ο Πίνακας 4.10 δείχνει ότι η τιμή του COD μειώνεται σημαντικά με το πέρασμα του χρόνου, ιδιαίτερα από το δείγμα που περιέχει βιοεξανθράκωμα με στέμφυλα και από αυτό που περιέχει

στέμφυλα-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm. Επίσης, παρατηρείται ότι οι τιμές του COD αυξάνονται παρουσία των κομποστών, ειδικά για την κομπόστα Creta Farm. Το δείγμα με στέμφυλα-λυματολάσπη δεν φαίνεται να συγκρατεί νιτρικά ιόντα παρουσία των κομποστών. Επίσης, γενικά τα δείγματα που δεν περιέχουν κομπόστες έχουν μικρότερη συγκέντρωση σε νιτρικά και φωσφορικά ιόντα σε σχέση με τις κομπόστες. Η περιεκτικότητα των εκπλυμάτων σε φαινόλες είναι αρκετά μικρή.

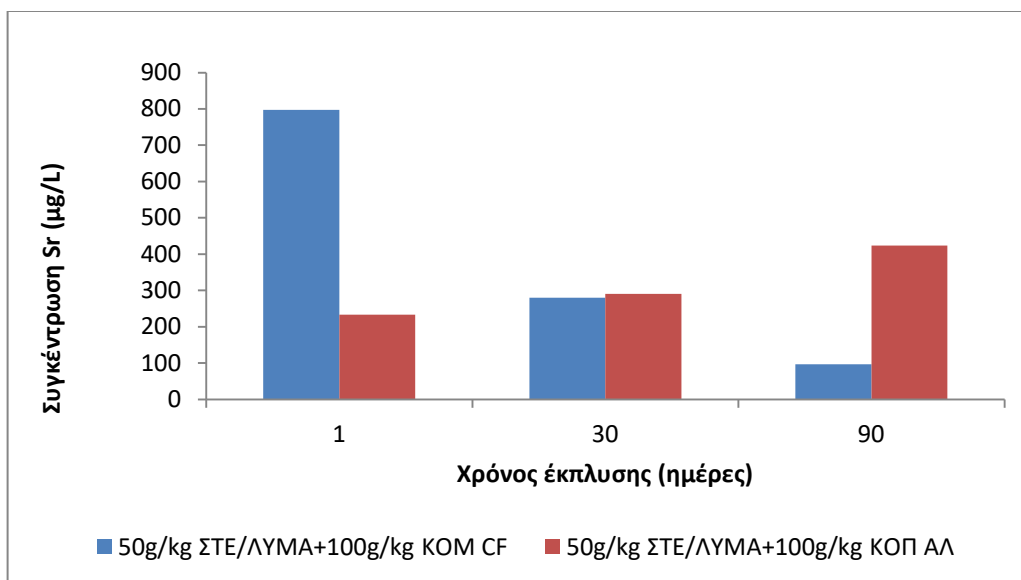
4.5.2 Ανόργανα στοιχεία

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα εκπλύματα του εδάφους παρουσία βιοεξανθρακώματος στέμφυλων και κομποστών μειώθηκαν με τον χρόνο έκπλυσης. Από το Σχήμα 4.16 παρατηρείται ότι η πτώση στη συγκέντρωση του καλίου με τον χρόνο παρουσία του βιοεξανθρακώματος στέμφυλων-λυματολάσπης και κομπόστας Creta Farm είναι μεγαλύτερη απ'ότι παρουσία βιοεξανθρακώματος στέμφυλων-λυματολάσπης και κομπόστας αλόγου. Έτσι φαίνεται ότι η συγκράτηση καλίου (K) στο δείγμα είναι μεγαλύτερη παρουσία της κομπόστας αλόγου.



Σχήμα 4.16 Συγκέντρωση Καλίου (mg/L) συναρτήσει χρόνου

Στο Σχήμα 4.17 παρατηρείται μείωση με τον χρόνο στη συγκέντρωση του βαρέως μετάλλου στροντίου (Sr) στα εκπλύματα του βιοεξανθρακώματος με στέμφυλα-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm και μάλιστα με μεγάλο ρυθμό. Αντίθετα, για το βιοεξανθράκωμα με στέμφυλα-λυματολάσπη και κομπόστα αλόγου παρατηρείται αύξηση στη συγκεντρωση στροντίου (Sr) στα εκπλύματα που συλλέγονται με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 4.17 Συγκέντρωση Στροντίου (µg/L) συναρτήσει χρόνου

Πίνακας 4.11 Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους/βιοεξανθρακώματος στέμφυλων-λυματολάσσης/κομποστών

Δείγμα	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ CF	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ
Κύρια στοιχεία (mg/kg)				
Na	56.1	59.8	265.6	133.6
Mg	28.8	26.8	432.0	62.8
Al	9.8	5.0	0.04	1.33
K	263.7	129.7	405.0	281.8
Ca	11.8	47.8	563.3	142.0
Fe	4.2	2.3	0.06	0.49
Ιχνοστοιχεία(µg/kg)				
Cr	-	-	-	-
Mn	-	-	394.5	-
Co	-	-	-	-
Ni	12.8	39.1	160.0	62.5
Cu	-	-	99.0	-
Zn	21.8	47.0	161.0	95.5
As	-	-	-	-
Sr	229.3	365.8	987.0	653.5
Pb	-	-	-	-

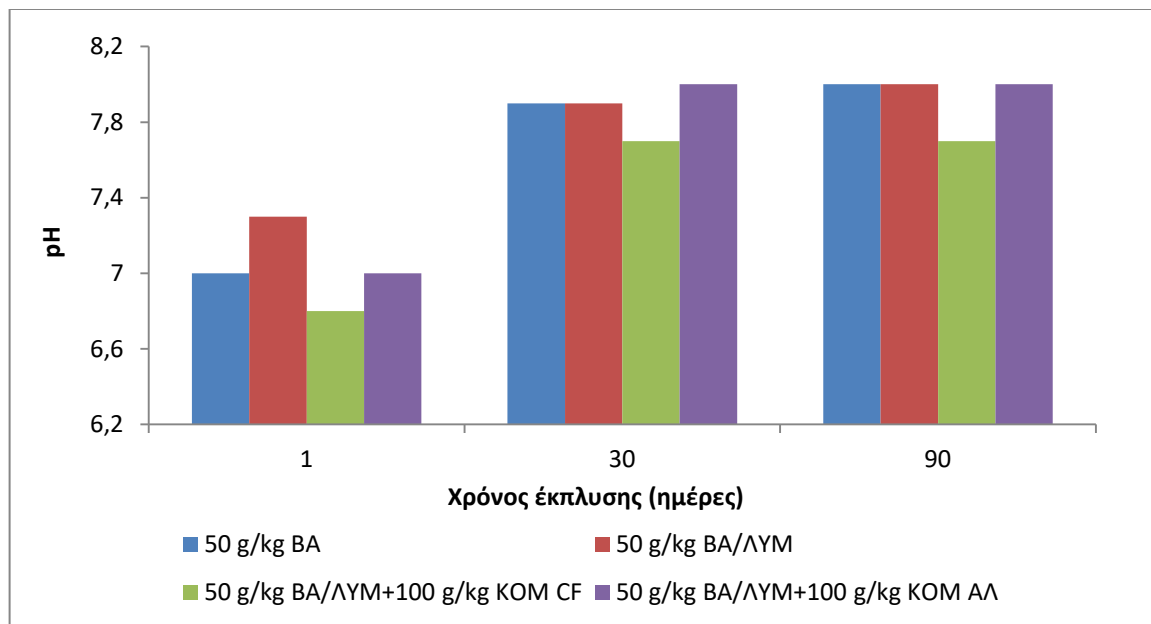
Από τον Πίνακα 4.11 παρατηρείται ότι, παρουσία βιοεξανθρακώματος με στέμφυλα-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm εκχυλίζεται περισσότερο νάτριο (Na) και μαγνήσιο (Mg) από ότι στα άλλα δείγματα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται και στον αλίτη και δολομίτη, αντίστοιχα, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση του Πίνακα 4.4. Επιπλέον, η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου (Ca) εκχυλίζεται πάλι από το βιοεξανθράκωμα παρουσία κομπόστας Creta Farm, καθώς τα ανθρακικά άλατα είναι γενικά πιο υδατοδιαλυτά και στο συγκεκριμένο περιέχονται ποσότητες ασβεστίτη και δολομίτη. Οι αθροιστικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα ήταν όλες κάτω από τα Ευρωπαϊκά όρια για τα εκπλύματα εδάφους²¹. Όπως παρατηρείται το μαγγάνιο (Mn), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu) και το στρόντιο (Sr) εκχυλίστηκαν σε υψηλότερες ποσότητες στο δείγμα που περιέχει στέμφυλα-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm από όλους τους συνδυασμούς μείγματος εδάφους. Επίσης, σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.7, το βιοεξανθράκωμα με στέμφυλα-λυματολάσπη συγκρατεί τα κύρια στοιχεία (εκτός του καλίου) και τα ιχνοστοιχεία, όταν αναμιγνύεται με τις κομπόστες.

4.6 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους παρουσία Βιοεξανθρακώματος Υπολειμμάτων Βάμβακος και Κομποστών

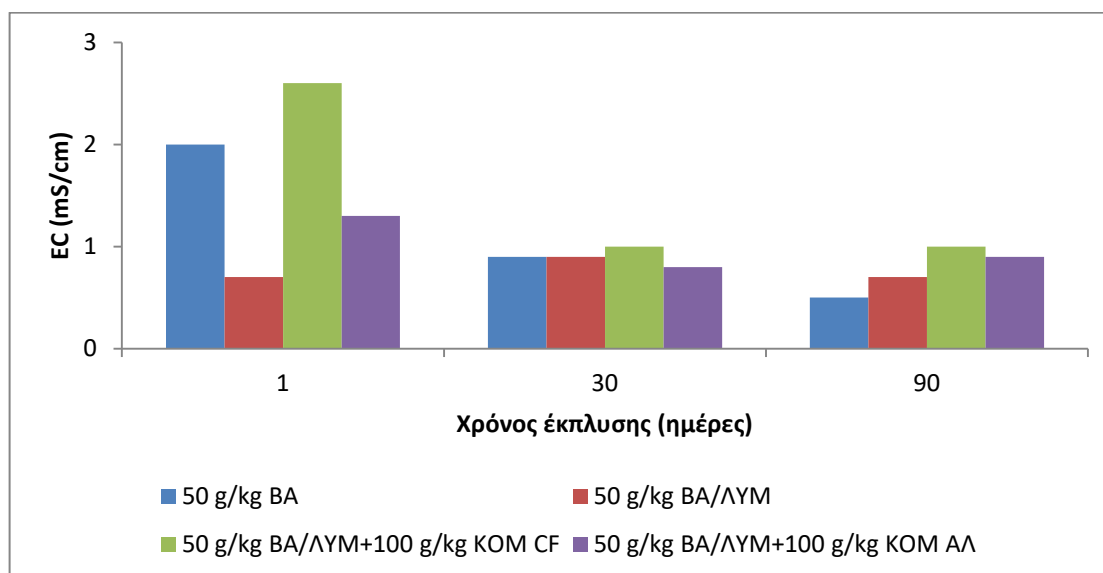
4.6.1 pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ιόντα (NO_3^- , PO_4^{3-}), φαινόλες

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.18, παρατηρείται ότι το pH των εκπλυμάτων του εδάφους παρουσία βιοεξανθρακώματος υπολειμμάτων βάμβακος και κομποστών αρχικά είναι σχεδόν ουδέτερο, ενώ με την πάροδο του χρόνου κατά τη συλλογή των εκπλυμάτων αυξάνεται από 7 έως περίπου σε 8, υποδηλώνοντας την απελευθέρωση αλκαλικών ουσιών κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα από την άλλη, μειώνεται σημαντικά παρουσία βιοεξανθρακώματος υπολειμμάτων βάμβακος και για αυτό που περιέχει υπολείμματα βάμβακος-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm. Επίσης, παρατηρείται ότι τα μίγματα που δεν περιέχουν κομπόστες έχουν χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα άλλα.



Σχήμα 4.18 pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης



Σχήμα 4.19 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

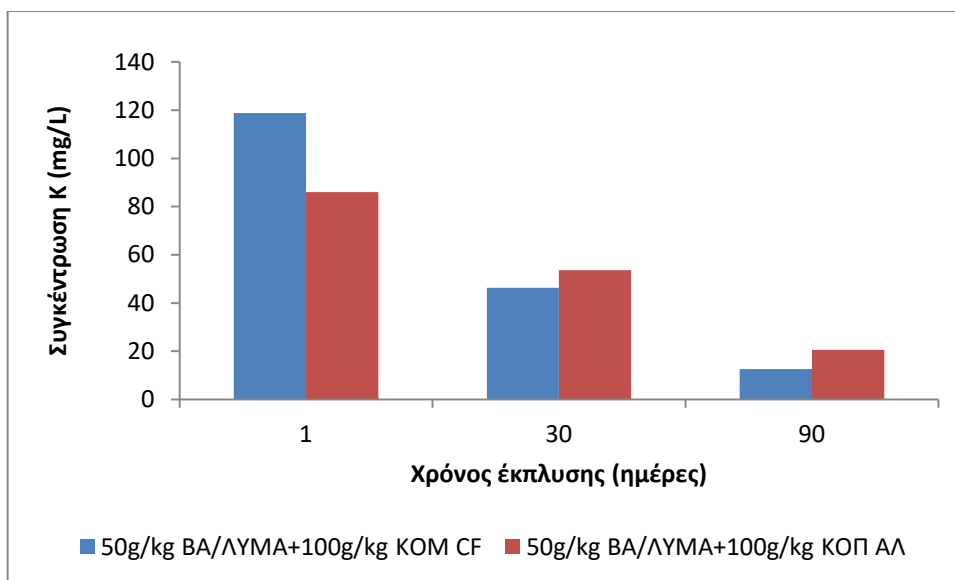
Πίνακας 4.12 Χημικές αναλύσεις εκπλυμάτων εδάφους/βιοεξανθρακώματος βάμβακος-λυματολάσπης/κομποστών

Δείγμα	Έδαφος +50g/kg BA			Έδαφος +50g/kgBA/ΛΥΜ			Έδαφος +50g/kg BA/ΛΥΜ +100g/kg KOM CF			Έδαφος +50g/kg BA/ΛΥΜ +100g/kgKOM ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	7.0	7.9	8	7.3	7.9	8	6.8	7.7	7.7	7.0	8.0	8
EC (ms/cm)	2.0	0.9	0.5	0.7	0.9	0.7	2.6	1.0	1.0	1.3	0.8	0.9
COD (mg/L)	317	263	233	176	128	98	851	436	288	486	124	85
NO ₃ ⁻ (mg/L)	31	29	20	26	24	18	27	24	17	17	17	17
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	-	-	1.0	-	-	-	21	-	-	-	-	3
Φαινόλες (mg/L)	-	-	0.9	-	-	0.8	-	-	2.9	-	-	1.7

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.12, η τιμή του COD πέφτει σημαντικά με το πέρασμα του χρόνου, ιδιαίτερα για το δείγμα που περιέχει υπολείμματα βάμβακος-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm και για αυτο που περιέχει υπολείμματα βάμβακος -λυματολάσπη και κομπόστα αλόγου. Οι τιμές του COD, συγκριτικά και με τον Πίνακα 4.6, πέφτουν όταν προστίθενται στα δείγματα τα βιοεξανθρακώματα σε σχέση με τις κομπόστες μόνες τους. Ακόμα πάλι σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.6, το δείγμα που περιέχει υπολείμματα βάμβακος- λυματολάσπη απουσία κομποστών συγκρατεί νιτρικά και φωσφορικά ιόντα. Από τις μετρήσεις του Πίνακα 4.12 διακρίνεται οτι τα δείγματα δεν εκπλύουν φωσφορικά ιόντα και η ποσότητα σε φαινόλες είναι μικρή έως ασήμαντη.

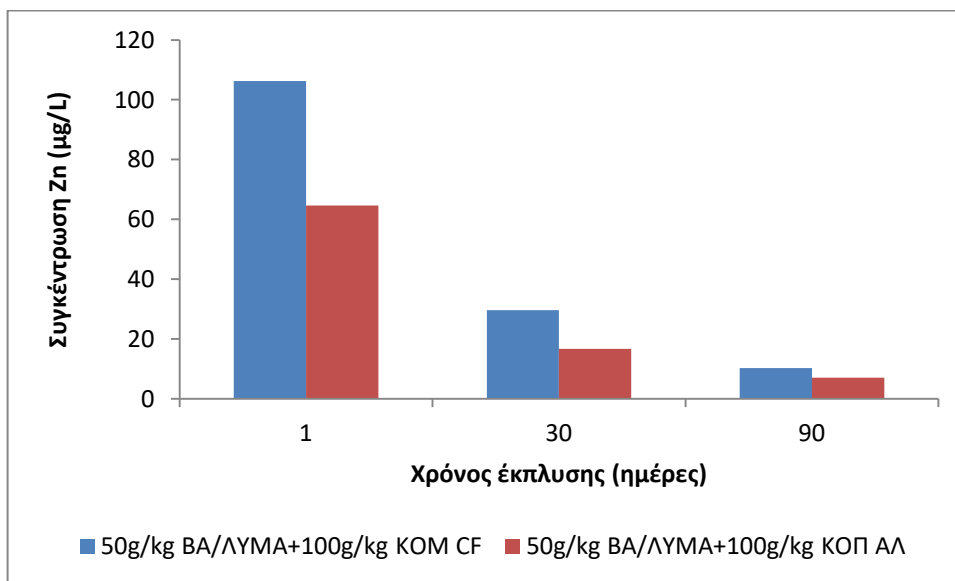
4.6.2 Ανόργανα στοιχεία

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα παρουσία βιοεξανθρακώματος υπολειμμάτων βάμβακος και κομποστών μειώθηκε με το χρόνο. Από το Σχήμα 4.20 παρατηρείται οτι η πτώση στη συγκέντρωση του καλίου με τον χρόνο παρουσία βιοεξανθρακώματος βάμβακος-λυματολάσπης και κομπόστας Creta Farm είναι μεγαλύτερη από οτι στο βιοεξανθράκωμα παρουσία βάμβακος-λυματολάσπης και κομπόστας αλόγου. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.4 της ορυκτολογικής ανάλυσης, η ποσότητα του καλίου που εκχυλίζεται δικαιολογείται από τον αφιτιλιότητα, φαιρχιλνιότητα και λανκμπεϊνιότητα που εμπεριέχονται στις κομπόστες, καθώς και του συλβίτη και αρκανίτη που εμπεριέχονται σε σημαντικές ποσότητες στο βαμβάκι.



Σχήμα 4.20 Συγκέντρωση Καλίου (mg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Στο Σχήμα 4.21 παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση του βαρέως μετάλλου ψευδαργύρου (Zn) με τον χρόνο έκπλυσης από το βιοεξανθράκωμα με υπολείμματα βάμβακος-λυματολάσπη και κομπόστα Creta Farm και το ίδιο από το βιοεξανθράκωμα με υπολείμματα βάμβακος - λυματολάσπη και κομπόστα αλόγου, απλά με μεγαλύτερο ρυθμό.



Σχήμα 4.21 Συγκέντρωση Ψευδαργύρου (µg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Πίνακας 4.13 Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων εδάφους εδάφους/βιοεξανθρακώματος βάμβακος-λυματολάσπης/κομποστών

Δείγμα	Έδαφος +50g/kg BA	Έδαφος +50g/kg BA/ΛΥΜ	Έδαφος +50g/kg BA/ΛΥΜ +100g/kg KOM CF	Έδαφος +50g/kg BA/ΛΥΜ +100g/kg KOM ΑΛ
Κύρια στοιχεία (mg/kg)				
Na	154.1	97.8	269.6	246.0
Mg	89.0	59.6	299.6	114.5
Al	1.0	0.16	0.33	0.33
K	147.2	148.8	175.5	146.8
Ca	146.5	173.8	229.1	286.1
Fe	0.35	0.06	0.21	0.18
Ιχνοστοιχεία(μg/kg)				
Cr	-	-	-	-
Mn	-	-	214.6	-
Co	-	-	-	-
Ni	-	-	136.0	32.1
Cu	-	-	119.8	88.0
Zn	-	36.8	144.8	72.3
As	-	-	-	-
Sr	869.6	710.5	413.3	1049.1
Pb	-	-	-	-

Οι συγκεντρωτικές συγκεντρώσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία στα εκπλύματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13. Παρατηρείται ότι παρουσία βιοεξανθρακώματος βάμβακος-λυματολάσπης και κομποστας Creta Farm εκχυλίζεται περισσότερο νάτριο (Na) από ότι στα άλλα δείγματα. Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση του Πίνακα 4.4, η μεγαλύτερη ποσότητα μαγνησίου (Mg) εκχυλίζεται παρουσία βιοεξανθρακώματος βάμβακος-λυματολάσπης και κομποστας Creta Farm, ίσως λόγω του δολομίτη που περιέχει. Επιπλέον, η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου (Ca) εκχυλίζεται παρουσία βιοεξανθρακώματος βάμβακος-λυματολάσπης και κομποστας αλόγου καθώς τα ανθρακικά άλατα είναι γενικά πιο υδατοδιαλυτά και το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα περιέχει ασβεστίτη, δολομίτη, ανυδρίτη σε ικανοποιητικές ποσότητες. Ακόμα, σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.7, το βιοεξανθράκωμα με υπολείμματα βάμβακος-λυματολάσπης όταν αναμιγνύεται με κομποστά Creta Farm συγκρατεί μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca) και ιχνοστοιχεία. Γενικά επίσης, αυξάνεται η συγκέντρωση καλίου (K) στα εκπλύματα με τις κομποστές, λόγω του αφθιταλίτη, φαιρχιλντίτη και λανκμπεϊνίτη που περιέχουν. Οι αθροιστικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα ήταν όλες κάτω από τα Ευρωπαϊκά όρια για τα εκπλύματα εδάφους²¹. Όπως φαίνεται, το μαγγάνιο (Mn), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu) και το στρόντιο (Sr) εκχυλίστηκαν σε υψηλότερες ποσότητες στο δείγμα με βαμβάκι/λυματολάσπη και κομποστά Creta Farm από όλους τους συνδυασμούς

μείγματος εδάφους. Ακόμα, παρατηρείται ότι στο βιεξανθράκωμα που περιέχει υπολείμματα βάμβακος δεν εκχυλίστηκαν καθόλου βαρέα μέταλλα, εκτός του στροντίου (Sr).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα βιοεξανθρακώματα από τα αγροτικά και αστικά απόβλητα είχαν υψηλότερα ποσοστά άνθρακα, αζώτου (εκτός από τα υπολείμματα βάμβακος) και καλίου, από τις ζωϊκές κομπόστες. Η κομπόστα Creta Farm είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε θρεπτικά στοιχεία μαγνήσιου (Mg), ασβεστίου (Ca), χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn), σε σύγκριση με την κομπόστα αλόγου, η οποία ήταν πλούσια σε σίδηρο (Fe) και φώσφορο (P).
- Η επώαση των δειγμάτων βελτίωσε τις ιδιότητες του εδάφους, μειώνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και αυξάνοντας την ικανότητα συγκράτησης του νερού (WHC). Στα υδατικά εκπλύματα όλων των δειγμάτων το pH έγινε από ουδέτερο αλκαλικό με το χρόνο έκπλυσης (από περίπου 7 σε περίπου 8). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε από 5 σε 0.4 mS/cm και από 1.4 σε 0.4 mS/cm στην κομπόστα Creta Farm και το βιοεξανθράκωμα ηλίανθου-λυματολάσπης αντίστοιχα. Το COD στα εκπλύματα από τις κομπόστες ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα (μέγιστη τιμή 1050 mg/L έναντι 72-176 mg/L) και μειώθηκε πάρα πολύ με τον χρόνο έκπλυσης. Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στα μίγματα εδάφους/κομποστών μείωσε τις τιμές του COD σε μεγάλο βαθμό, με χαμηλότερες αυτές του μίγματος έδαφος/βιοεξανθράκωμα ηλίανθου-λυματολάσπης/ κομπόστας αλόγου (0-287 mg/L) .
- Για όλους τους συνδυασμούς των μιγμάτων η ποσότητα των φαινολών που εκπλύθηκε ήταν σχετικά μικρή (0.8 έως 3.9 mg/L), ενώ των φωσφορικών ιόντων ήταν αμελητέα, λόγω δέσμευσης του φωσφόρου στα δείγματα σε σταθερές ορυκτολογικές φάσεις. Με την προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στα μίγματα εδάφους/ κομπόστας Creta Farm, τα νιτρικά ιόντα δεν μειώθηκαν στα εκπλύματα, ενώ στα εκπλύματα εδάφους/κομπόστας αλόγου έγινε συγκράτηση σε κάποιο βαθμό των νιτρικών ιόντων στο έδαφος. Οι τιμές των νιτρικών ιόντων στα εκπλύματα κυμάνθηκαν από 18 έως 62 mg/L.
- Η εκχυλισιμότητα του ασβεστίου (Ca) και του μαγνησίου (Mg) ήταν υψηλότερη από το μίγμα έδαφος/κομπόστα Creta Farm, ενώ του καλίου (K) μετά την ανάμειξη αυτού με τα βιοεξανθρακώματα κυρίως στέμφυλα-λυματολάσπη. Με την προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στα μίγματα με τις κομπόστες παρατηρήθηκε μείωση στον ρυθμό έκπλυσης του ασβεστίου (Ca) και του μαγνησίου (Mg). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα όλων των μιγμάτων εδάφους/ βιοεξανθρακωμάτων ήταν χαμηλές και κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια για εφαρμογή σε εδάφη. Τα ιχνοστοιχεία που εκπλύθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό ήταν τον μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος και το στρόντιο από τα μίγματα εδάφους/κομποστών. Η πρόσθεση βιοεξανθρακωμάτων στα μίγματα εδάφους/κομπόστας Creta Farm μείωσε την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα εκπλύματα κατά 50-70% περίπου.

Γενικά, η εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων που μελετήθηκαν μαζί με τις ζωϊκές κομπόστες στο έδαφος φάνηκε να επιδρά θετικά στις ιδιότητες του εδάφους για χρήση σε αγροτικές καλλιέργειες.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Despina Vamvuka, Eleni Geladari., Evaluating co-application of horse manure and biochar mixtures for amelioration of Mediterranean soils, Science and Technology Publishing (SCI and TECH), ISSN 2632-1017 (2022).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βάμβουκα Δ, Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009.
2. Σφακιωτάκης Σ, Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016
3. Παλαιολόγος Α, « Νέες ιδέες & Προτάσεις για την Αγροτική Οικονομία του Τόπου μας», Ημερίδα, Χαλκίδα, 2012.
4. Zethraeus Bjorn. Bioenarea, Linnaeus University, Οδηγός BSYPLAN.
5. Φούντη Μ, Γιαννόπουλος Δ, «Θεωρία καύσης & Συστήματα καύσης», ΕΜΠ (Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών).[http://courseware.mech.ntua.gr/ml22058/pdfs/M15a-Biomass Introduction.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml22058/pdfs/M15a-Biomass%20Introduction.pdf)
6. International Energy Agency, 2007. Annual report 2006 – IEA Bioenergy.
7. Klass D.L, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, p. 225, 1998.
8. Lehmann, J, Joseph, S, Biochar for environmental management: An introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds), Biochar for environmental management: science and technology, Earthscan, London, 2009.
9. Luo S, Xiao B, Hu Z, Liu S, Effect of particle size on pyrolysis of singlecomponent municipal solid waste in fixed bed reactor, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, p. 93-97, 2009.
10. Cheng, C.-H, Lehmann, J, Thies, J.E, Burton, C.D, Engelhard, M.H, Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes, Organic Geochemistry, 37, 1477- 1488, 2006.
11. Spokas K.A, Reicosky D.C, Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production, Annals of Environmental Science, 3, 179-193, 2009.
12. Augustenborg C.A, Hepp S, Kammann C, Hagan D, Schmidt O, Müller C, Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions, Journal of Environmental Quality, 41, 1203-1209, 2012.
13. 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

14. Verheijen F, Jeffery S, Bastos A.C Van der Velde M, Diafas I, Biochar application to soils: A critical scientific review on effects on soil properties, processes and functions, JRC Science and Technical Reports, 01/2010, Number EUR 24099 EN – 2010.
15. Muhammad Shaaban, A Concise Review of Biochar Application to Agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution, 2018.
16. Δερμιτζάκης, Σ., 2017. Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων Από Αγροτικά Υπολείμματα Της Κρήτης Και Μελέτη Προσρόφησης Μολύβδου (Pb^{2+}), Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
17. Κωστάκης Γ, Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 1999.
18. ASTM, ASTM Book of Standards Volume 15.01: Refractories, Activated Carbon; Advanced Ceramics American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, 2007.
19. Ye, L.; Zhang, J.; Zhao, J.; Luo, Z.; Tu, S.; Yin, Y. Properties of biochar obtained from pyrolysis of bamboo shoot shell. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2015, 114, 172–178
20. Στράτης Ι.Α, Θεμελής Δ.Γ, Ζαχαριάδης Γ.Α, Ανθεμίδης Α, Οικονόμου Α, Ενόργανες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης ΙΙ, ΑΠΘ, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, Κεφάλαιο 3, 2004.
21. EBC. European Biochar Certificate, Guidelines for a Sustainable Production of Biochar, Version 4.8. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αναλύσεις μετάλλων εκπλυμάτων βιοεξανθρακωμάτων λυματολάσπης/στέμφυλων/ υπολειμμάτων βάμβακος/ ηλίανθου/, τεφρών κομπόστας αλόγου- κομπόστα Creta Farm

	ΛΥΜΑ	ΣΤΕ	ΒΑ	ΗΛ	KOM CF	KOM ΑΛ
Κύρια στοιχεία mg/L						
Na	2.54	0.83	5.92	4.97	9.40	0.16
Mg	13.27	5.57	14.84	11.97	80.90	22.80
Al	6.92	4.97	4.13	0.09	27.10	29.00
K	18.35	80.64	61.40	5.77	19.80	67.30
Ca	38.51	34.71	8.63	18.15	230.60	202.00
Fe	30.97	1.57	0.14	0.32	8.80	26.90
Si	22.53	5.57	18.44	3.46	165	147.00
P	39.73	12.05	1.69	9.78	13.20	25.90
Ιχνοστοιχεία µg/L						
Mn	143.33	108.47	58.42	4.52	2129.90	2279.60
Cr	45.84	10.10	1.30	8.93	34.10	40.80
Co	1.97	-	1.73	-	8.90	24.80
Ni	27.73	9.08	12.72	10.39	69.20	14.60
Cu	236.78	293.86	50.67	22.28	559.70	24.40
Zn	822.89	68.19	62.44	91.95	4735.00	89.70
As	-	-	-	-	56.70	-
Sr	235.50	64.48	102.24	64.31	345.00	33.90
Pb	51.88	5.51	2.53	1.58	6.10	42.00

pH - Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm) κομποστών

Δείγμα	100g/kg KOM CF			100g/kg KOM ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90
pH	6.18	6.73	7.25	6.91	7.43	7.7
EC(mS/cm)	4.9	1	0.4	1.9	0.7	0.4

Συγκέντρωση καλίου (mL/kg)-ψευδαργύρου (µg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

κομποστών

Δείγμα	100g/kg KOM CF			100g/kg KOM ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90
Συγκέντρωση K(mg/kg)	93.8	24.0	18.4	35.3	26.3	12.5
Συγκέντρωση Zn(µg/kg)	260.4	144.5	96.8	69.7	13.1	5.9

pH - Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm) παρουσία βιοεξανθρακώματος ΗΛ, ΗΛ/ΛΥΜ, ΗΛ/ΛΥΜ ΚΑΙ CF, ΗΛ/ΛΥΜ ΚΑΙ ΚΟΜΠΟΣΤΑ ΑΛ

Δείγμα	50g/kg ΗΛ			50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ			50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ+100g/kg CF			50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ+100g/kg ΚΟΜ ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	7	7.7	7.9	7.1	7.8	7.9	6.7	7.2	7.2	7.1	7.9	8
EC(mS/cm)	1.7	0.7	0.3	1.4	0.4	0.4	3.3	0.8	0.8	1	1.1	1

Συγκέντρωση καλίου (mL/kg)- στροντίου (μg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Δείγμα	50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ CF			50g/kg ΗΛ/ΛΥΜ +100g/kg ΚΟΜ ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90
Συγκέντρωση K(mg/kg)	114.6	11.8	6.3	45.1	45	35.3
Συγκέντρωση Sr(μg/kg)	717.3	156.8	26.9	272.8	217	153.6

pH - Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm) παρουσία βιοεξανθρακώματος ΣΤΕ, ΣΤΕ/ΛΥΜ, ΣΤΕ/ΛΥΜ ΚΑΙ CF, ΣΤΕ/ΛΥΜ ΚΑΙ ΚΟΜΠΟΣΤΑ ΑΛ

Δείγμα	50g/kg ΣΤΕ			50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ			50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ+100g/kg CF			50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ+100g/kg ΚΟΜ ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	7.3	8	8.1	7.3	7.9	8	6.8	7.4	7.5	7	8	8.2
EC(mS/cm)	2.5	1	0.4	0.7	0.3	0.4	4.6	0.8	1.4	1.7	1	0.5

Συγκέντρωση καλίου (mL/kg)- στροντίου (μg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Δείγμα	50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg KOM CF			50g/kg ΣΤΕ/ΛΥΜ +100g/kg KOM ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90
Συγκέντρωση K(mg/kg)	373.3	85.4	60.7	146.5	81.8	34.4
Συγκέντρωση Sr(μg/kg)	797	280	97.1	233.7	290.9	423.3

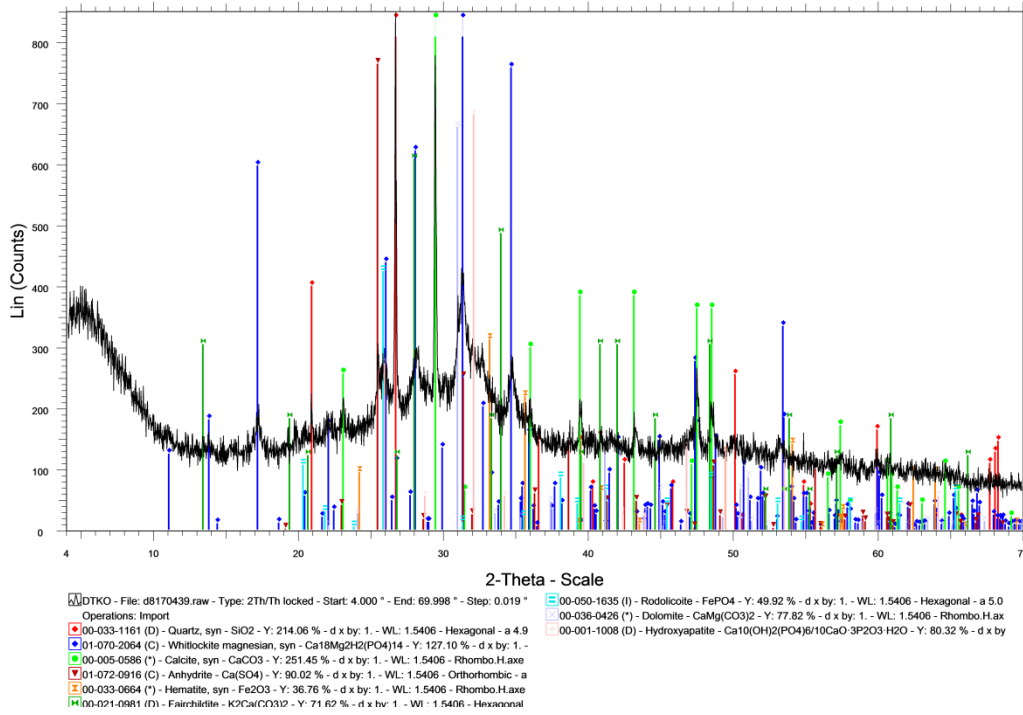
pH - Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm) παρουσία βιοεξανθρακώματος ΒΑ, ΒΑ/ΛΥΜ, ΒΑ/ΛΥΜ ΚΑΙ CF, ΒΑ/ΛΥΜ ΚΑΙ ΚΟΜΠΟΣΤΑ ΑΛ

Δείγμα	50g/kg ΒΑ			50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ			50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ+100g/kg CF			50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ+100g/kg KOM ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90	1	30	90	1	30	90
pH	7	7.9	8	7.3	7.9	8	6.8	7.7	7.7	7	8	8
EC(mS/cm)	2	0.9	0.5	0.7	0.9	0.7	2.6	1	1	1.3	0.8	0.9

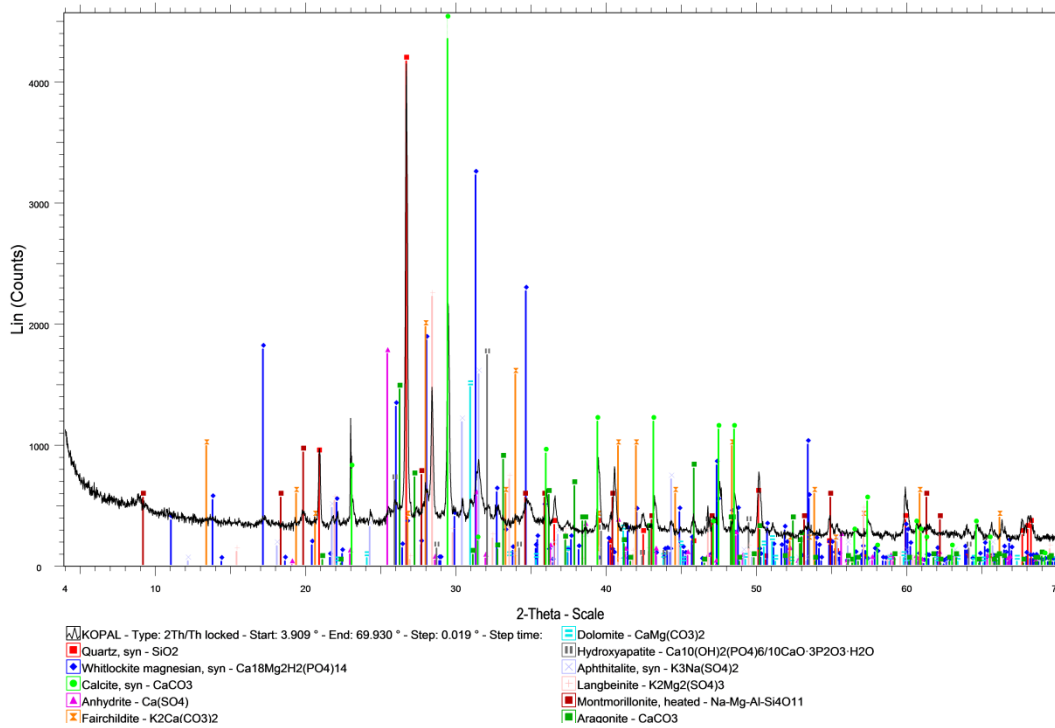
Συγκέντρωση καλίου (mL/kg)-ψευδαργύρου (μg/L) συναρτήσει χρόνου έκπλυσης

Δείγμα	50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ +100g/kg KOM CF			50g/kg ΒΑ/ΛΥΜ +100g/kg KOM ΑΛ		
Χρόνος (ημέρες)	1	30	90	1	30	90
Συγκέντρωση K(mg/kg)	118.8	46.3	12.6	86	53.6	20.6
Συγκέντρωση Zn(μg/kg)	106.3	29.6	10.3	64.6	16.7	7

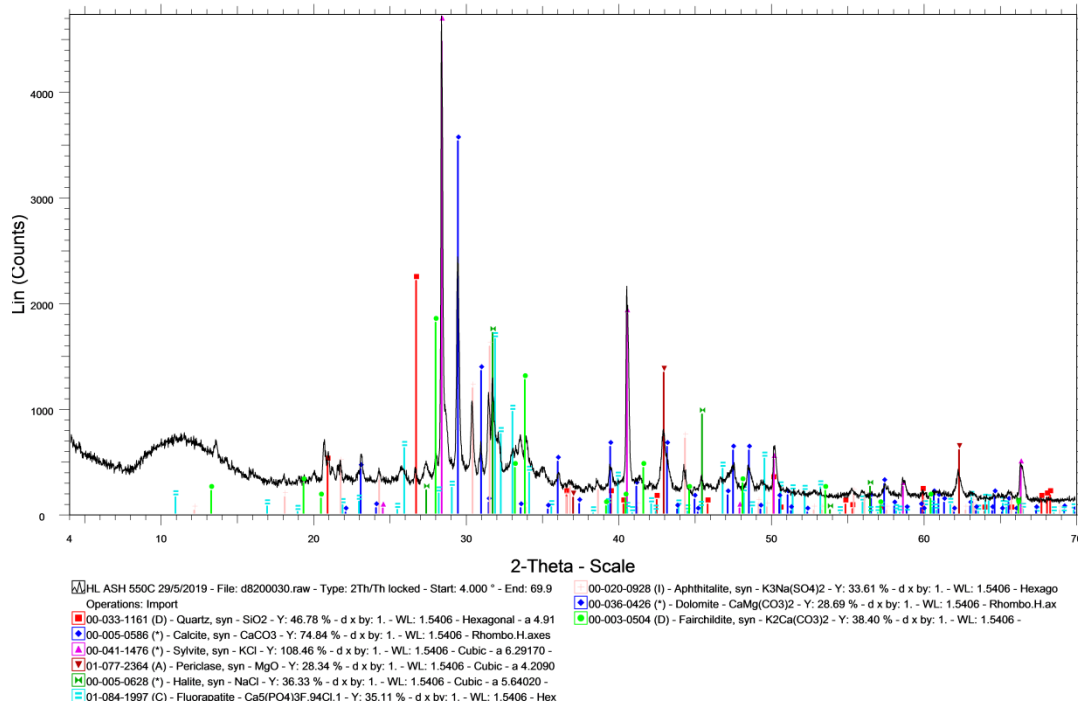
XRD ΤΕΦΡΑΣ ΚΟΜΠΟΣΤΑΣ CRETA FARM



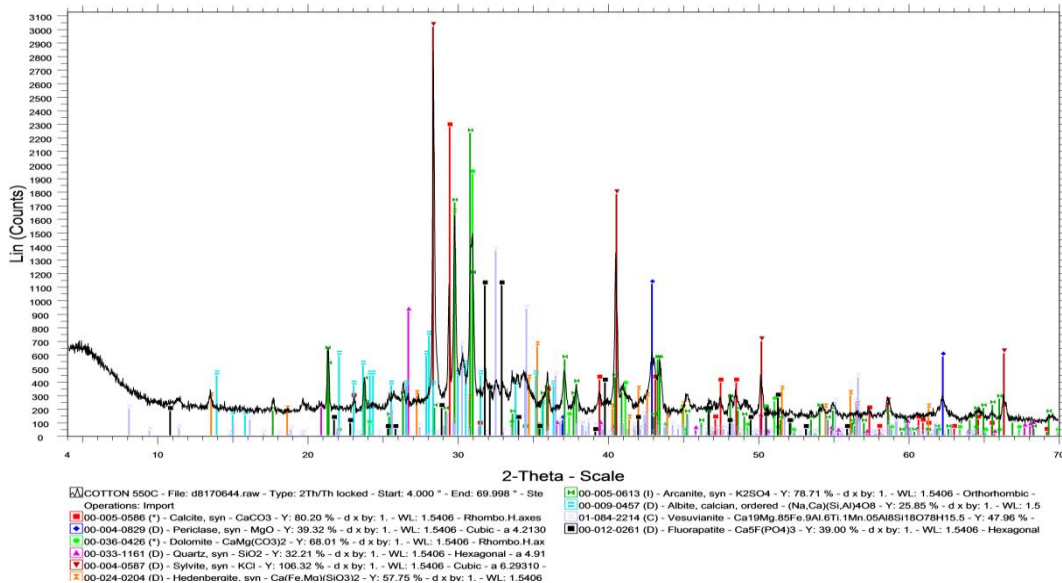
XRD ΤΕΦΡΑΣ ΚΟΜΠΟΣΤΑΣ ΑΛΟΓΟΥ



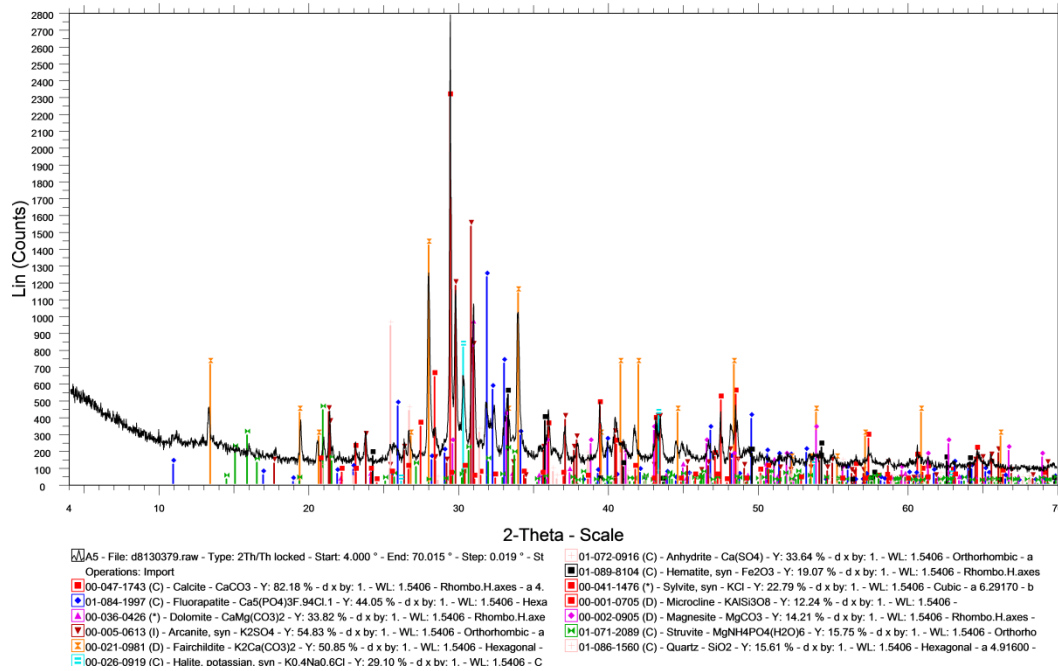
XRD ΤΕΦΡΑΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΗΛΙΑΝΘΟΥ



XRD ΤΕΦΡΑΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΒΑΜΒΑΚΟΣ



ΧRD ΤΕΦΡΑΣ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ



ΧRD ΤΕΦΡΑΣ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ

