

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από εκχύλιση στερεών βιομηχανικών
αποβλήτων σε έδαφος και πιθανές χρήσεις αυτών ως βελτιωτικών
εδάφους

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Επίκουρη Καθ. Πεντάρη Δέσποινα

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός

ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΑΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΧΑΝΙΑ, 2023

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσα μου κα. Βάμβουκα Δέσποινα, κυρίως για την πολύτιμη βοήθεια της και την καθοδήγηση της για την διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για τη στήριξη της τόσο σε επιστημονικό όσο και σε ψυχολογικό επίπεδο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κα. Πεντάρη Δέσποινα και τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, αφιερώνω την παρούσα εργασία μου στους γονείς μου, Δημήτρη και Αλίκη για τη στήριξη τους σε κάθε μου προσπάθεια, καθώς και τον αδερφό μου Γιώργο για την ενθάρρυνση του.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η αξιολόγηση στερεών βιομηχανικών αποβλήτων ως βελτιωτικά εδάφους. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, πριονιδιού, αστικών στερεών απορριμμάτων, τα οποία προέκυψαν μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης. Τα βιοεξανθρακώματα εισάχθηκαν σε στήλες εκχύλισης με έδαφος από την περιοχή της ΔΕΔΙΣΑ και κομπόστα από λυματολάσπη χοιροστασίου σε διαφορετικές ποσότητες και συνδυασμούς. Κάθε μια από τις στήλες διαβρέχτηκε για 3 μήνες με απιονισμένο νερό, σε ποσότητα που αντιστοιχούσε στην μέση ετήσια βροχόπτωση της περιοχής της Κρήτης κατά τα έτη 2015-2019. Στα εκπλύματα που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD, των φωσφορικών ιόντων, των νιτρικών ιόντων, των βαρέων μετάλλων και των ανόργανων στοιχείων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, η εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος βελτίωσε την ικανότητα συγκράτησης του νερού, αύξησε το pH, μείωσε την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων CEC και το COD. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο μείγμα εδάφους/κομπόστας επέτρεψε την βραδύτερη απελευθέρωση νιτρικών και φωσφορικών ιόντων, καθώς και των θρεπτικών συστατικών εκτός από το κάλιο. Για όλους τους συνδυασμούς εδάφους, η ποσότητα φαινολών που απελευθερώθηκε στα υγρά εκπλύματα ήταν πολύ χαμηλή. Τα βαρέα μέταλλα παρουσία των βιοεξανθρακωμάτων στα εδαφικά μείγματα μειώθηκαν σημαντικά.

ABSTRACT

The aim of this study was the evaluation of industrial solid wastes as soil amendments. The experiments were carried out using biochars from grape husks, sawdust, municipal solid waste, obtained pyrolysis process. The biochars were inserted into extraction columns with soil from the DEDISA site and compost from piggery sewage sludge in different quantities and combinations. Each column was wetted for a period of 3 months with deionised water, in an amount corresponding to the average annual rainfall of the Crete region in the years 2015-2019. In collected leachate, measurements of pH, electrical conductivity, chemically oxygen demand (COD), phosphate ions, nitrate ions, heavy metals and inorganic elements were performed. The results showed that the application of biochars to soil improved water holding capacity, increased the pH, decreased the cation exchange capacity and the COD. The addition of biochar to the soil/compost mixture allowed slower release of nitrates and phosphates as well as nutrients except potassium. For all soil combinations, the amount of phenols released in the leachates was very low. In the presence of biochars, heavy metal in the soil mixtures were significantly reduced.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
2.1 Βιομάζα από Αγροτικά και Βιομηχανικά Απόβλητα.....	8
2.1.1 Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό.....	9
2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.....	11
2.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος.....	17
2.2.1 Πυρόλυση - Ιδιότητες προϊόντων	18
2.2.2 Εφαρμογές στην γεωργία	19
2.2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	25
3.1 Προέλευση Δειγμάτων - Προεπεξεργασία	26
3.1.1. Άλεση - Κοσκίνιση	26
3.1.2. Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος.....	26
3.1.3 Μετρήσεις φυσικών και χημικών ιδιοτήτων	28
3.2 Πειραματική διάταξη και μεθοδολογία.....	34
3.2.2 Φυσικοχημικές αναλύσεις εκπλυμάτων.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	37
4.1 Ιδιότητες εδάφους.....	38
4.2 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων και κομπόστας.....	39
4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	39
4.2.2 Χημική ανάλυση	40
4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση	41
4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους και Κομπόστας.....	42
4.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα	42
4.5 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους με Βιοεξανθράκωμα και Κομπόστα.....	46
4.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα	46
4.5.2 Ανόργανα στοιχεία	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	55
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιτακτική ανάγκη του ανθρώπου να αντιμετωπίσει παγκόσμιες προκλήσεις όπως είναι η ενεργειακή κρίση και η κλιματική αλλαγή είχε σαν αποτέλεσμα να στρέψει το ενδιαφέρον του στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η βιομάζα λόγω της οργανικής της προέλευσης θεωρείται μια σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Μέσω της θερμικής μετατροπής της βιομάζας και συγκεκριμένα με τη διεργασία της πυρόλυσης, η οργανική μήτρα της βιομάζας αποσυντίθεται και παράγεται το βιοεξανθράκωμα. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο, ως βελτιωτικό του εδάφους και ως μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος.

Στόχος της παρούσας Διπλωματικής εργασίας, ήταν η εκτίμηση βιοεξανθρακωμάτων από στέμφυλα, πριονίδι, αστικά απορρίμματα και κομπόστα από την χοιροτροφική μονάδα της βιομηχανίας αλλαντικών Creta Farm που παράχθηκαν μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης και η χρήση τους ως βελτιωτικά εδάφους. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε στήλες έκπλυσης, οι οποίες περιείχαν διαφορετικούς συνδυασμούς και ποσότητες εδάφους και βιοεξανθρακωμάτων. Κάθε στήλη διαβρέχτηκε με νερό, σε ποσότητα που αντιστοιχούσε με τη μέση ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή της Κρήτης σε διάστημα τριών μηνών. Στα εκπλύματα που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας EC, του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου COD, των νιτρικών ιόντων, των φωσφορικών ιόντων, των φαινολών και των ανόργανων στοιχείων. Από τις φυσικοχημικές αναλύσεις και από την ικανότητα συγκράτησης των μετάλλων, καθορίστηκε η ποιότητα των βιοεξανθρακωμάτων και η πιθανή χρήση τους στο έδαφος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Βιομάζα από Αγροτικά και Βιομηχανικά Απόβλητα

Ως βιομάζα ορίζεται το οργανικό και βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα που περιέχεται στο σύνολο των ζώντων οργανισμών και στα γεωργικά υπολείμματα, συμπεριλαμβανομένων των φυτών και των κτηνοτροφικών αποβλήτων, τα υπολείμματα της δασοκομίας, της υδατοκαλλιέργειας καθώς και υπολείμματα από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα [1]. Η αξιοποίηση της βιομάζας, είτε μέσω θερμοχημικής μετατροπής είτε μέσω βιολογικών διεργασιών, συντελεί στην παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας, η οποία μπορεί να συμβάλει σημαντικά στο κλάσμα του ενεργειακού μείγματος Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας ΑΠΕ [2,3]. Η βιομάζα διακρίνεται σε ενεργειακές καλλιέργειες και σε υπολειμματικές μορφές. Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά, τα οποία παράγουν βιομάζα ως κύριο προϊόν η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας. Τέτοια είναι το σιτάρι, ο ηλιανθος, ο αραβόσιτος κλπ. [19]. Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας προέρχονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας διακρίνονται ως εξής [4],[5]:

- **Γεωργικά Απόβλητα:** περιλαμβάνουν γεωργικά απόβλητα φυτικής και οργανικής προέλευσης.
- **Αγροτικά Υπολείμματα:** περιλαμβάνουν απόβλητα αγροτικής δραστηριότητας.
- **Δασικά Υπολείμματα:** προέρχονται από ανθρώπινη δραστηριότητα ή εξαιτίας της ίδιας φύσης.
- **Αστικά Απορρίμματα:** προέρχονται από ανθρώπινη δραστηριότητα.
- **Βιομηχανικά Απόβλητα:** προέρχονται από βιομηχανίες κυρίως ξύλου.

Γεωργικά απόβλητα

Τα γεωργικά απόβλητα φυτικής προέλευσης διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή γεωργικά απόβλητα περιλαμβάνουν υπολείμματα καλλιεργειών τα οποία παραμένουν στους αγρούς, όπως άχυρο δημητριακών, κλαδέματα δέντρων και αμπελιών. Τα δευτερογενή γεωργικά απόβλητα περιλαμβάνουν υγρά και στερεά απόβλητα από εγκαταστάσεις γεωργικής επεξεργασίας. Η αξιοποίηση των αποβλήτων είναι δυνατή για ένα χρονικό διάστημα του έτους, απαιτώντας εγκαταστάσεις αποθήκευσης [6]. Η κοπριά αποτελεί πηγή απόβλητης βιομάζας και συγκαταλέγεται στα αγροτικά υπολείμματα. Η χρήση της βελτιώνει τις ιδιότητες του εδάφους, επομένως και την απόδοση των καλλιεργειών [7].

Βιομηχανικά απόβλητα

Τα βιομηχανικά απόβλητα διακρίνονται σε υπολείμματα από βιομηχανίες προϊόντων ξύλου και από αγροτο-βιομηχανίες. Τα απόβλητα έχουν ως τελικό αποδέκτη τη θάλασσα και τα επιφανειακά νερά. Οι αγροτο-βιομηχανίες είναι παραπροϊόντα μιας βιομηχανικής διεργασίας, όπως είναι οι βιομηχανίες τροφίμων, ρυζιού, οινοποιία, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου (μονάδες κατασκευής επίπλων, πριονιστήρια) [11,12]. Από την επεξεργασία του ξύλου παράγονται πριονίδι και πυρήνας ξύλου, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για χαρτοπολτό.

Δημοτικά απόβλητα

Στα δημοτικά απόβλητα ανήκουν τα αστικά στερεά απορρίμματα, επιπλέον συγκαταλέγονται τα είδη χαρτιού, τα υπολείμματα τροφών και το ξύλο. Σύμφωνα με τα στοιχεία της Eurostat, το 2001 περίπου το 98% της λυματολάσπης που παράχθηκε από τους βιολογικούς καθαρισμούς, οδηγούνταν στους ΧΥΤΑ. Το 2012 η Ελλάδα έκανε μεγάλη πρόοδο όσο αφορά στην διαχείριση της λυματολάσπης, καθώς μόνο το 34% οδηγούνταν στους ΧΥΤΑ, το υπόλοιπο χρησιμοποιούνταν για καύση, στην γεωργία και για άλλες χρήσεις.

2.1.1 Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό

Η βιοενέργεια είναι η μεγαλύτερη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας αντιπροσωπεύοντας περισσότερα από τα 2/3 της παροχής της. Σήμερα εκτιμάται ότι συνεισφέρει περίπου το 10-14% του παγκοσμίου ενεργειακού εφοδιασμού. Τα υπολείμματα που προέρχονται από τις αγροτοβιομηχανικές διεργασίες ετησίως κυμαίνονται σε 3,5 δισεκατομμύρια τόνους παγκοσμίως [10]. Ενεργειακά, τα αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα ισοδυναμούν με 1.7-2 Mtoe [8] ενώ η κοπριά των ζώων κυμαίνεται από 1.2-2.3 Mtoe [9]. Για το έτος 2012, το ποσοστό των δημοτικών στερεών απορριμμάτων που προήλθε από τα ελληνικά νοικοκυριά αντιστοιχούσε σε 5,6 Mt [14,15]. Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, τα απόβλητα που παράγονται από την βιομηχανία επεξεργασίας του ξύλου ετησίως είναι 590 Kt, τα οποία αντιστοιχούν σε διαθέσιμη ενέργεια 0.25-0.28 Mtoe [13]. Το 2017, χρησιμοποιήθηκαν 55,6 EJ βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς - το 86% της χρήσης έγινε με τη μορφή πρωτογενών στερεών βιοκαυσίμων, συμπεριλαμβανομένων των ξυλοτεμαχιδίων, των pellets ξύλου, των καυσόξυλων για μαγείρεμα και θέρμανση κ.λπ. Το 7% της βιομάζας χρησιμοποιήθηκε ως υγρά βιοκαύσιμα. Σε σύγκριση με το προηγούμενο έτος, η πρωτογενής προμήθεια βιομάζας μειώθηκε περίπου κατά 1 EJ - καταγράφοντας περίπου 1,5% μείωση από το 2016. Το 2017 παρατηρήθηκε για πρώτη φορά μείωση στη προσφορά βιομάζας σε σχέση με το προηγούμενο έτος, η οποία οφείλεται στη μείωση προσφοράς πρωτογενών στερεών βιοκαυσίμων, ενώ στις υπόλοιπες κατηγορίες, συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων, του βιοαερίου και των υγρών βιοκαυσίμων, η προσφορά βιομάζας αυξήθηκε. Μεταξύ των ηπείρων, η εγχώρια προσφορά βιομάζας είναι υψηλότερη στην Ασία, ακολουθούμενη από την Αφρική και την Αμερική (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Εγχώρια προμήθεια βιομάζας στις ηπείρους το 2017 [94]

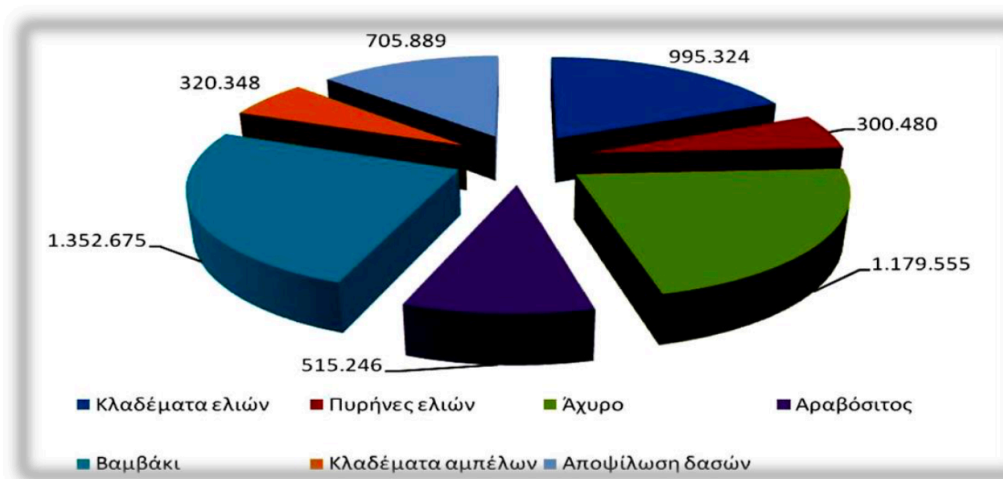
	Biomass	Municipal Waste	Industrial Waste	Primary Solid Biofuels	Biogases	Liquid Biofuels
Africa	15.4	0.00	0.00	15.4	0.00	0.00
Americas	10.8	0.30	0.05	7.70	0.19	2.57
Asia	21.6	0.20	0.61	20.1	0.41	0.35
Europe	7.52	0.95	0.40	4.73	0.71	0.73
Oceania	0.28	0.00	0.00	0.25	0.02	0.00
World	55.6	1.45	1.07	48.2	1.33	3.65

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1 η Ασία και η Αφρική καταναλώνουν μεγάλη ποσότητα βιομάζας, κυρίως καυσόξυλων και ξυλάνθρακα για θέρμανση και μαγείρεμα. Η Αμερική κατέχει το υψηλότερο μερίδιο όσο αφορά τα υγρά βιοκαύσιμα, αντιπροσωπεύοντας περισσότερο από το 70% της παγκόσμιας προσφοράς βιοκαυσίμων, η οποία οφείλεται στην υψηλή παραγωγή βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο και καλαμπόκι. Η Ευρώπη κατέχει την πρώτη θέση στην προμήθεια βιοαερίου, αντιπροσωπεύοντας περισσότερο από το 50%

της παγκόσμιας προμήθειας. Η εκτεταμένη χρήση τεχνολογιών για την αξιοποίηση των αποβλήτων σε ενέργεια - τεχνολογίες καύσης, αεριοποίησης κ.λπ., είχε ως αποτέλεσμα η Ευρώπη να κατέχει την πρώτη θέση παγκοσμίως στην προμήθεια αστικών αποβλήτων για βιοενέργεια [16].

Διαθεσιμότητα βιομάζας στην Ελλάδα

Η Ελλάδα παράγει πληθώρα γεωργικών αποβλήτων ετησίως, τα οποία παραμένουν ανεκμετάλλευτα, δεν αξιοποιούνται ενεργειακά, καθώς δεν υπάρχει ζήτηση για τέτοια απόβλητα, οπότε οι παραγωγοί δεν κάνουν καμία προσπάθεια για τη συλλογή και τη συγκέντρωση της. Η διαθέσιμη πρωτογενής γεωργική βιομάζα στη Θεσσαλία εκτιμάται σε περίπου 707164 τόνους σε ετήσια βάση. Στην Ελλάδα ετησίως, τα διαθέσιμα γεωργικά και δασικά απόβλητα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατομμύρια τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί να ξεπεράσει εκείνο των γεωργικών και δασικών αποβλήτων. Το 3% των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας. Μετά από μια έρευνα, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό των οργανικών αστικών απορριμμάτων που μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας αντιστοιχεί σε 75% [17]. Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την θερμότητα, σε οικιακό τομέα και στη βιομηχανία. Η διαθέσιμη βιομάζα στην Ελλάδα (Εικόνα 1) αποτελείται από 7.500.000 τόνους υπολείμμάτων γεωργικών καλλιεργειών και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολείμμάτων υλοτομίας, με το μεγαλύτερο ποσοστό της βιομάζας να παραμένει ανεκμετάλλευτο.



Εικόνα 1: Κατανομή ετήσιας παραγωγής βιομάζας σε τόνους ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα [25].

Η περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας είναι πρώτη σε παραγωγή ξυλώδους βιομάζας με 1.083.272 τόνους ετησίως, ακολουθεί η Θεσσαλία με 759.654 τόνους, διαθέτει το 14% των συνολικών καλλιεργούμενων εκτάσεων στην Ελλάδα, σημειώνοντας ότι ο πρωτογενής γεωργικός τομέας της Θεσσαλίας συμμετέχει με 20,8% στο ΑΕΠ της χώρας, η Θράκη και η Ανατολική Μακεδονία με 541.792 τόνους, η Στερεά Ελλάδα με 446.408 τόνους και η Κρήτη με 383.939 τόνους [18]. Οι αγροτο-βιομηχανίες στην Ελλάδα, όπως είναι τα ελαιοτριβεία, αποτελούν την κυριότερη εξαγωγική δραστηριότητα, με ετήσια παραγωγή 423.110 τόνους,

προσφέροντας ενέργεια που αντιστοιχεί σε 0,19 Mtoe. Στην περιφέρεια Κρήτης, το μεγαλύτερο μέρος των αποβλήτων προέρχονται από πυρηνόξυλα, με παραγωγή που πλησιάζει ετησίως τους 104.000 τόνους [19].

2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Η διεργασία αξιοποίησης της βιομάζας επηρεάζεται από το είδος του βιοκαυσίμου, τις φυσικές ιδιότητες του βιοκαυσίμου και τα χημικά του χαρακτηριστικά. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους. Η βιομάζα είναι διαθέσιμη είτε σε χυδήν μορφή είτε σε τεμάχια. Το σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου καθώς και η τεχνολογία καύσης προσδιορίζεται από το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας.

Πίνακας 2 : Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι πιο σημαντικές επιδράσεις τους [19]

Χαρακτηριστικά	Επίδραση
Φυσικές ιδιότητες	
Υγρασία	Αντοχή κατά την αποθήκευση, ΚΘΔ, αυτανάφλεξη
Τέφρα	Εκπομπές σκόνης, διαχείριση τέφρας
Πυκνότητα σωματιδίων	Θερμική αγωγιμότητα
Χημικές ιδιότητες	
ΣΤΟΙΧΕΙΑ	
Άνθρακας (C)	ΑΘΔ,
Υδρογόνο (H)	ΑΘΔ, ΚΘΔ
Άζωτο (N)	Εκπομπές NOx,
Θείο (S)	Εκπομπές SOx, διάβρωση

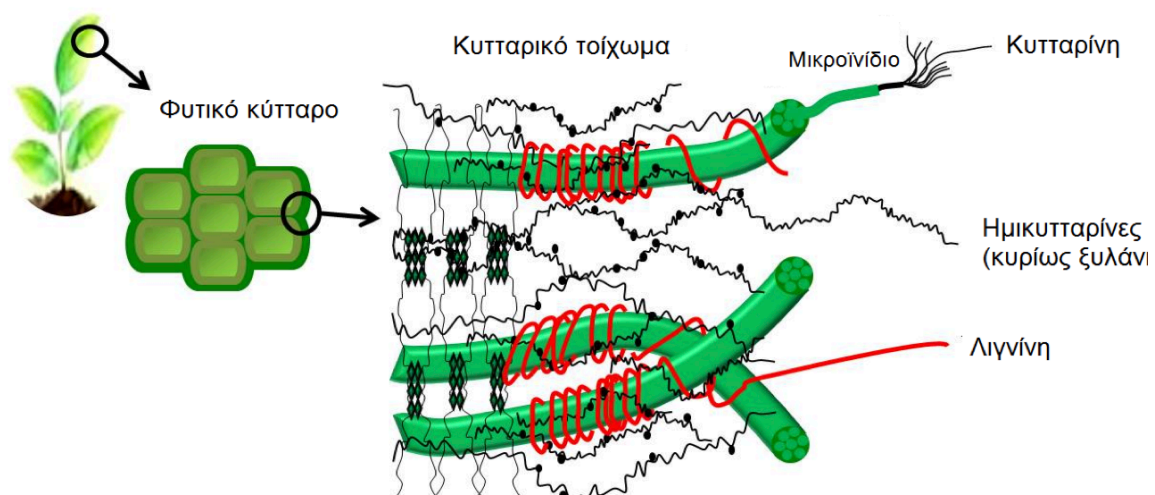
Οι φυσικές ιδιότητες που επηρεάζουν άμεσα την βιομάζα είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία, η οποία επιδρά άμεσα στην αντοχή αποθήκευσης της και στις απώλειες ξηρού υλικού. Τα πτητικά συστατικά επηρεάζουν την συμπεριφορά της θερμικής αποσύνθεσης της. Η πυκνότητα των σωματιδίων επηρεάζει την θερμική αγωγιμότητα και την θερμική αποσύνθεση της βιομάζας. Τέλος, η αντοχή της βιομάζας στην τριβή.

Οι χημικές ιδιότητες της βιομάζας, οι οποίες επιδρούν στην θερμογόνο δύναμη του υλικού, εξαρτώνται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H) και οξυγόνο (O). Οι εκπομπές υδροχλωρικού (HCl) εξαρτώνται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε χλώριο (Cl). Οι εκπομπές

οξειδίων του αζώτου (NO_x) και διοξείδιο του αζώτου (NO_2) εξαρτώνται από την περιεκτικότητα της σε άζωτο, οι εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) από την περιεκτικότητα της σε θείο. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε κάλιο συνεισφέρει στην μείωση της θερμοκρασίας τήξης της τέφρας, σε αντίθεση με το μαγνήσιο και το ασβέστιο που την αυξάνουν. Τέλος, οι εκπομπές αέριων ρύπων επηρεάζονται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε βαρέα μέταλλα [19].

Οι οργανικές ενώσεις της ξυλώδους βιομάζας αποτελούνται από 50% κ.β. κυτταρίνη, 25% κ.β. ημι-κυτταρίνη και 25% κ.β. από λιγνίνη (Εικόνα 2).

- Η κυτταρίνη είναι ένα οργανικό υλικό άφθονο στη φύση, αποτελεί το βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Όσον αφορά τη χημική του δομή, είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης, που αποτελείται από μονάδες D-γλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και μοριακό βάρος που μπορεί να φτάνει έως και 500.000.
- Η ημι-κυτταρίνη είναι ένα μίγμα πολυσακχαριτών, αποτελείται από ξυλόζη, γαλακτόζη και γλυκόζη και έχει άμορφη δομή. Η ημι-κυτταρίνη διαθέτει μεταβαλλόμενη σύσταση, η οποία οφείλεται στον σχηματισμό διαφόρων εξοζών και πεντοζών.
- Η λιγνίνη δεν αποτελείται από υδατάνθρακες, είναι η πιο άφθονη ανανεώσιμη πηγή άνθρακα και παρουσιάζεται ως ένα τρισδιάστατο πολυμερές. Η λιγνίνη αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα για τον σχηματισμό των κυτταρικών τοιχωμάτων [19]. Η σύσταση της είναι ετερογενής και εξαρτάται από το είδος και την προέλευση της βιομάζας [43].



Εικόνα 2: Δομή λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας [92]

Οι ιδιότητες που θεωρούνται περισσότερο καθοριστικές για την ποιότητα της βιομάζας είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία, η περιεκτικότητα σε τέφρα, η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, η περιεκτικότητα σε αλκαλικά μέταλλα, η θερμογόνο δύναμη και η πυκνότητα.

Περιεκτικότητα σε υγρασία

Είναι μια παράμετρος η οποία επηρεάζει σημαντικά την ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας, ανεξαρτήτως αν πρόκειται για θερμοχημική μετατροπή ή βιομηχανική. Η αύξηση της υγρασίας από 0 μέχρι 40% μειώνει την θερμογόνο δύναμη έως 66%. Η βιομηχανική διεργασία, στην οποία συγκαταλέγεται η αερόβια χώνευση, απαιτεί υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία για την επιτυχή μετατροπή της σε ενέργεια. Αντιθέτως στη θερμοχημική διεργασία, στην οποία συγκαταλέγεται η καύση, δεν χρησιμοποιούνται υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, διότι επιδρά αρνητικά στην ενεργειακή απόδοση της βιομάζας. Στον Πίνακα 3, αναφέρονται οι περιεκτικότητες σε υγρασία από διαφορετικές πηγές βιομάζας. Το ποσοστό υγρασίας είναι αποδεκτό και διαχειρίσιμο σε ποσοστά έως 10 – 15%.

Πίνακας 3: Περιεκτικότητα υγρασίας σε διάφορες πηγές βιομάζας [19]

Πηγή βιομάζας	Περιεκτικότητα σε υγρασία (%)
Θρύμματα ξύλου	10-60
Πριονίδι	15-60
Υπολείμματα βαμβακιού	10-20
Κοπριά αγελάδας	88-94
Ενσίρωμα καλαμποκιού	90-97

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Η ποσότητα της τέφρας εξαρτάται από την προέλευση της βιομάζας, την αποθήκευση της, τον τρόπο επεξεργασίας της και τον τρόπο μεταφοράς της. Η βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα επηρεάζει την ενεργειακή αξιοποίηση της. Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι η χημική της σύσταση, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται επηρεάζουν την θερμοχημική διεργασία μετατροπής της. Η τηγμένη τέφρα απομακρύνεται και συλλέγεται δύσκολα, δημιουργώντας επικαθίσεις στον εξοπλισμό, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο το κόστος λειτουργίας [19]. Οι πιο καθοριστικοί παράγοντες για την ποιότητα της βιομάζας είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία και σε τέφρα. Σημαντικό ρόλο παίζει και η προ – επεξεργασία της βιομάζας πριν την μετατροπή της σε καύσιμο ή ενέργεια [20]. Στον Πίνακα 4, αναφέρονται διάφορες πηγές βιομάζας και η περιεκτικότητά τους σε τέφρα.

Πίνακας 4 : Περιεκτικότητα τέφρας σε διάφορες πηγές βιομάζας [93]

Πηγή βιομάζας	Περιεκτικότητα σε τέφρα (%)
Υπολείμματα βαμβακιού	8
Άχυρο σιταριού	5
Ξύλο λεύκας	1
Ξύλο Ελάτης	1
Υπολείμματα ρυζιού	13
Άχυρο κριθαριού	6
Υπολείμματα σακχαροκάλαμου	11
Switchgrass	4

Θερμογόνος δύναμη

Τα συστατικά της βιομάζας εξαιτίας της διαφορετικής της περιεκτικότητας σε άνθρακα, έχουν διαφορετικές τιμές θερμότητας καύσης. Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε:

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη, όταν το νερό στα προϊόντα καύσης είναι σε υγρή μορφή.

Κατώτερη θερμογόνος δύναμη, όταν το νερό στα προϊόντα καύσης βρίσκεται σε μορφή υδρατμών.

Η κυτταρίνη έχει ΑΘΔ περίπου 18.6 MJ/kg όπως και η ημι-κυτταρίνη, ενώ η λιγνίνη έχει ΑΘΔ περίπου 23-25 MJ/kg. Η ΑΘΔ των καυσίμων βιομάζας κυμαίνονται από το 18-21 MJ σε ξηρή βάση. Η χαμηλή τιμή αναφέρεται σε αγροστώδη καύσιμα και η υψηλή τιμή σε νωπά καύσιμα ξύλα και φλοιούς [19].

2.1.3. Τεχνολογικές αξιοποιήσεις

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού μέσω της θερμοχημικής επεξεργασίας, η οποία αποτελείται από τις διεργασίες πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης. Η ανάγκη για ενεργειακή κάλυψη οδήγησε στην αξιοποίηση της βιομάζας. Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης είναι οι εξής:

- Πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μια θερμοχημική διεργασία μέσω της οποίας αποσυντίθεται η οργανική μήτρα της βιομάζας με θέρμανση, σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, παράγοντας μια σειρά από στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα. Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης καλείται βιοεξανθράκωμα, είναι ένα προϊόν πλούσιο σε άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος και ως προσροφητικό μέσο. Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, το εκμεταλλεύονται οι βιομηχανίες λόγω του υψηλού ενεργειακού του περιεχομένου.

- Καύση

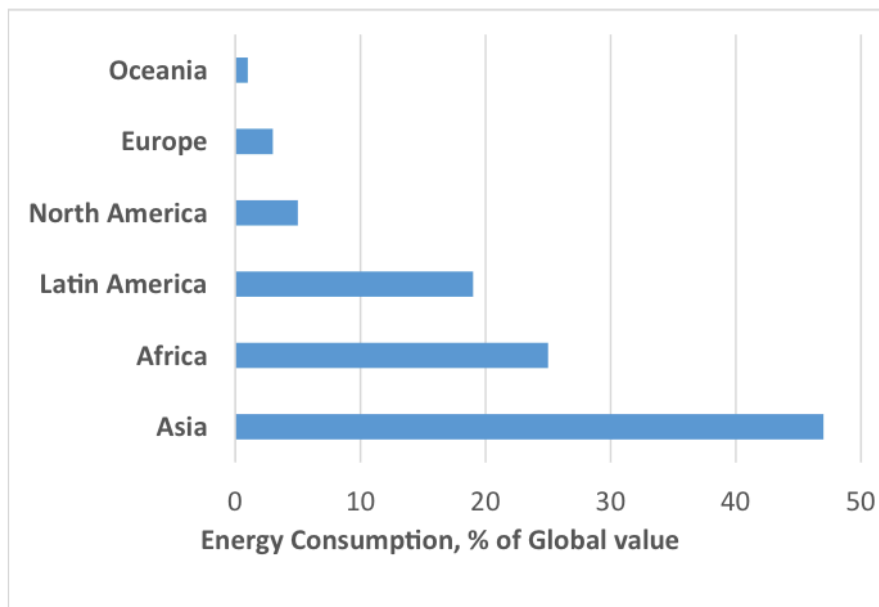
Με την διεργασία της καύσης, πραγματοποιείται η διάσπαση της καύσιμης ύλης της, σε περιβάλλον με οξυγόνο και υψηλή θερμοκρασία. Τα αέρια που δημιουργούνται από την καύση μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρική, ατμού).

- Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε αέριο καύσιμο, θερμαίνοντας την βιομάζα σε υψηλή θερμοκρασία με ταυτόχρονη παροχή του μέσου αεριοποίησης, το οποίο μπορεί να είναι υπο-στοιχειομετρικό οξυγόνο με τη μορφή αέρα, καθαρό οξυγόνο σε υπο-στοιχειομετρική αναλογία ως προς τη βιομάζα και υδρατμοί, με αποτέλεσμα η διεργασία να οδηγεί σε μίγματα πλούσια σε υδρογόνο. Το αέριο που παράγεται ονομάζεται αέριο σύνθεσης και αποτελείται από H_2 και CO , τα οποία είναι τα κύρια καύσιμα συστατικά, καθώς και από μικρές ποσότητες αερίων υδρογονανθράκων όπως είναι το CH_4 [19].

Βιομάζα ως καύσιμη ύλη

Η βιομάζα των γεωργικών αποβλήτων μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή βιώσιμης ενέργειας, το ενεργειακό περιεχόμενο της εξαρτάται από το είδος και τον τύπο της καλλιέργειας. Παγκοσμίως, περισσότερο από το 30% της οικιακής ενέργειας προέρχεται από γεωργική βιομάζα για θέρμανση, μαγείρεμα και φωτισμό [23]. Οποιαδήποτε βιομάζα επεξεργασμένη ή ακατέργαστη, η οποία παράγεται κατά τις γεωργικές δραστηριότητες είναι κατάλληλη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας σε εμπορική κλίμακα [24]. Στην Πολωνία παράγονται περίπου 25-28 εκατομμύρια τόνοι άχυρου ετησίως. Για παράδειγμα, το άχυρο ρυζιού έχει ενεργειακό περιεχόμενο περίπου 3015 kcal/kg (12,614 MJ/kg) και ο σανός περιέχει περίπου 3738 kcal/kg (15,639 MJ/kg) [1]. Η γεωργική βιομάζα είναι ιδιαίτερα δημοφιλής στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες λόγω της εύκολης διαθεσιμότητας της και των οικονομικών παραγόντων που την διέπουν. Στην Κίνα, περίπου το 37% της γεωργικής βιομάζας χρησιμοποιείται ως άμεσο καύσιμο για θέρμανση και μαγείρεμα [26]. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1, η κατανάλωση βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας στην Ασία είναι 47% ενώ για την Ωκεάνια 1%. Η μεγάλη αυτή διαφορά οφείλεται στην ποσότητα της βιομάζας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας μεταξύ των αναπτυγμένων και των αναπτυσσόμενων χωρών, η οποία εκτιμάται σε 4% και 22% αντίστοιχα. Το σενάριο αυτό οφείλεται κυρίως στους περιορισμούς που επιβάλλονται στις ανεπτυγμένες χώρες για την προστασία των περιβάλλοντος. Παρόλο που, η γεωργική βιομάζα έχει χαμηλή θερμοαντική αξία και είναι ογκώδης, έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες χώρες της Ασίας και της Αφρικής ως κύρια πηγή καυσίμων. Ωστόσο, εξακολουθεί να υπολείπεται της κατανάλωσης ξύλου που χρησιμοποιείται για μαγείρεμα και θέρμανση [22]. Μερικές φορές τα ξηρά φύλλα, ο φλοιός δέντρων και τα κλαδέματα δέντρων, που παράγονται από γεωργικές εκτάσεις χρησιμοποιούνται για την κατασκευή pellets καυσίμου. Ο Bechis (2017) παρασκεύασε αυτά τα pellets καυσίμου και τα χρησιμοποίησε για την παρασκευή φαγητού. Ανέφερε ότι απαιτούνται περίπου 1,4 kg pellets καυσίμου, τα οποία αντιστοιχούν σε 0,20 kg/ημέρα ανά κάτοικο [27]. Μελέτες ανέφεραν ότι τα pellets που παράγονται από υπολείμματα υλοτομίας παρέχουν υψηλή θερμική αξία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συμβατικούς λέβητες για την παραγωγή ενέργειας.



Σχήμα 1. Το μερίδιο της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας από βιομάζα [91]

Ως υγρό καύσιμο

Η γεωργική βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αιθανόλης, το κύριο συστατικό της είναι η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, η οποία μπορεί να μετατραπεί σε βιοαιθανόλη. Το άχυρο σιταριού περιέχει πάνω από 80% κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, η οποία αποτελεί καλή πηγή καυσίμου και μπορεί να μετατραπεί σε ξυλόζη και γλυκόζη και αργότερα σε βιοαιθανόλη. Έρευνες έδειξαν ότι η γεωργική βιομάζα μπορεί να αντικαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα όταν μετατραπεί σε βιοαιθανόλη, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στα αυτοκίνητα [28]. Ο Καναδάς κατέχει σημαντική θέση στην παραγωγή βιοαιθανόλης και έχει την δυνατότητα παραγωγής 5336 εκατ. λίτρων βιοαιθανόλης από τη γεωργική βιομάζα ετησίως [28]. Η αυξημένη χρήση της γεωργικής βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων θα φέρει σημαντική επανάσταση στην αγορά καυσίμων. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή αιθανόλης εκτιμάται ότι το 2001 ήταν περισσότερα από 30 GL (Giga Liters) [20], ενώ αυξήθηκε σε περισσότερα από 94 GL το έτος 2015. Οι κύριοι συντελεστές της παραγωγής αιθανόλης είναι οι ΗΠΑ και η Βραζιλία, με μερίδιο που αντιστοιχεί στο 85% της παγκόσμιας παραγωγής αιθανόλης.

Για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα είναι μια βιώσιμη επιλογή στις αναπτυσσόμενες χώρες. Η χρήση βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έχει επίσης αναφερθεί στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική. Στο Cambridge Shire του Ηνωμένου Βασιλείου κατασκευάστηκε μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 38 MW η οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμο το άχυρο. Μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Πακιστάν ανέφερε ότι μπορούν να παραχθούν περίπου 162 MW ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιώντας ως καύσιμο άχυρο σιταριού και ρυζιού [29]. Μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ισπανία για την αξιολόγηση της δυνατότητας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από δασική και γεωργική βιομάζα, επιβεβαίωσε τη δυνατότητα παραγωγής περίπου 118 PJ ετησίως [23]. Σε μελέτη που διεξήχθη από τον Gospodarki (2010) στην Πολωνία, αναφέρεται ότι θα υπάρξει μεγάλη αλλαγή στη χρήση της βιομάζας εντός 20-25 ετών, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της θα αξιοποιηθεί για την παραγωγή

βιοκαυσίμου και ηλεκτρικής ενέργειας αντί για την παραγωγή θερμότητας [30]. Ο Πίνακας 5 παρέχει σημαντικές αλλαγές στη διάρθρωση της χρήσης της βιομάζας από το έτος 2006-2030.

Πίνακας 5. Παρούσα και αναμενόμενη μεταβολή της αξιοποίησης της βιομάζας κατά τη διάρκεια 25 χρόνων [23]

Options for biomass utilization	2006	2010	2020	2030
Electricity	3.8	6.3	14.9	16.1
Heat	94.0	83.3	71.4	72.3
Biofuels	2.2	10.4	15.7	11.6

All the values are in percentage out of total 100%.

Για την παραγωγή αερίων καυσίμων

Γεωργικά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και δασικά υπολείμματα χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την παραγωγή syngas μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας. Η αεριοποίηση με ατμό παράγει τριπλάσια συγκέντρωση H_2 σε σύγκριση με την συμβατική αεριοποίηση με αέρα και την πυρόλυση [45].

Η αεριοποίηση με ατμό είναι η πιο βιώσιμη μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, καθώς δεν αφήνει αποτυπώματα άνθρακα στο περιβάλλον. Επιπλέον, παρέχει πλεονεκτήματα όπως είναι η παραγωγή λιγότερης πίσσας και η καλύτερη σύνθεση αερίου προϊόντος. Αποτελεί μια ενδόθερμη διεργασία, η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 650-1200 °C. Η αεριοποίηση με ατμό είναι η καλύτερη επιλογή για παραγωγή υδρογόνου, όταν η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία κυμαίνεται στο 30% .

2.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Η μετατροπή της βιομάζας σε βιοεξανθράκωμα μπορεί να επιτευχθεί μέσω της θερμοχημικής επεξεργασίας και της βιοχημικής επεξεργασίας. Η θερμοχημική επεξεργασία περιλαμβάνει την πυρόλυση, την υδροθερμική απανθράκωση και την υδροθερμική υγροποίηση. Η βιοχημική επεξεργασία απαιτεί περισσότερο χρόνο και περιλαμβάνει την υδρόλυση, την αλκοολική ζύμωση και την αναερόβια χώνευση.

Υδροθερμική απανθράκωση

Η υδροθερμική απανθράκωση είναι μια θερμοχημική διεργασία που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της βιομάζας και των οργανικών αποβλήτων παρουσία νερού σε στερεά βιοκαύσιμα, υγρά και αέρια προϊόντα. Αποτελεί μια χαμηλή ενεργειακή εναλλακτική λύση για τη μετατροπή αποβλήτων διαφορετικής προέλευσης: λυματολάσπη, λιγνοκυτταρινική βιομάζα, φύκια και άλλους τύπους αποβλήτων. Επιπλέον, μπορεί να οριστεί ως συνδυασμένη αφυδάτωση και αποκαρβοξυλίωση ενός καυσίμου για την αύξηση της περιεκτικότητας του σε άνθρακα, με στόχο την επίτευξη υψηλότερης θερμογόνου δύναμης. Πραγματοποιείται με την εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας (180-220°C) στη βιομάζα, σε ένα αιώρημα με νερό, υπό πίεση κορεσμού για πολλές ώρες [31].

Υδροθερμική υγροποίηση

Η υδροθερμική υγροποίηση πραγματοποιείται σε υψηλές πιέσεις 10-25 MPa και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 280-370°C. Το προϊόν που παράγεται είναι ένα βιοέλαιο, το οποίο μοιάζει με το αργό πετρέλαιο. Η διεργασία της υγροποίησης στοχεύει στην παραγωγή ελαίου με υψηλή αναλογία H/C. Στην υδροθερμική υγροποίηση η υγρή βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας αποφεύγοντας τις ακριβές και ενεργοβόρες προκατεργασίες [32],[33].

Η επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής βιοεξανθρακώματος είναι η πυρόλυση, όπου αναλύεται λεπτομερώς παρακάτω.

2.2.1 Πυρόλυση - Ιδιότητες προϊόντων

Η πυρόλυση αποτελεί μια θερμοχημική διεργασία, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα, σε περιβάλλον χωρίς την παρουσία οξυγόνου και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από τους 350-700°C [34]. Ανάλογα με τον χρόνο παραμονής και τη θερμοκρασία, η πυρόλυση διακρίνεται σε αργή πυρόλυση, ενδιάμεση και ταχεία. Προτιμάται η διεργασία της αργής πυρόλυσης για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, καθώς παράγει στέρεο προϊόν με υψηλή απόδοση. (Πίνακας 6).

- Τα αέρια προϊόντα :

Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από ελαφρά πτητικά συστατικά, τέτοια είναι το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, και το αιθάνιο. Επιπλέον εμπεριέχουν υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους και υδρατμούς. Τα αέρια πυρόλυσης που παράγονται χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας. Κατά τη ταχεία πυρόλυση σχηματίζονται πρωτεύοντα αέρια τα οποία περιέχουν CO_2 , CO , υδρογονάνθρακες και H_2 .

- Τα υγρά προϊόντα :

Τα υγρά προϊόντα που προκύπτουν είναι μείγματα οργανικών χημικών ενώσεων και νερού, όπως οι φαινόλες, οι αρωματικές ενώσεις, τα προϊόντα συμύκνωσης και αλλά παράγωγα. Μελέτες γήρανσης έχουν δείξει ότι το μοριακό βάρος και το ιξώδες αυξάνονται με το πέρασμα του χρόνου. Η θερμογόνος δύναμη των ελαίων πυρόλυσης αυξάνεται όσο μειώνεται η περιεκτικότητα τους σε οξυγόνο, εξαιτίας της υψηλής έντασης της πυρόλυσης. Η σταθερότητα των ελαίων από ταχεία πυρόλυση κατά την αποθήκευση τους θεωρείται χαμηλή, διότι οι τιμές ιξώδους τους αυξάνονται.

- Το στερεό προϊόν:

Το στερεό προϊόν που προκύπτει από την διεργασία της πυρόλυσης καλείται βιοεξανθράκωμα. Είναι ένα προϊόν πλούσιο σε άνθρακα, το οποίο διακρίνεται σε οργανικό και ανόργανο μέρος. Το οργανικό μέρος είναι πλούσιο σε άνθρακα, ενώ το ανόργανο μετά την καύση του βιοεξανθρακώματος έχει μετατραπεί σε τέφρα. Η κοκκομετρία της τροφοδοσίας επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος. Η περιεκτικότητα του εξανθρακώματος σε πτητικά συστατικά κυμαίνεται μεταξύ 15-45% αναλόγως πια μέθοδος θα χρησιμοποιηθεί, ενώ η ΚΘΔ του είναι περίπου 32 MJ/kg [19].

Πίνακας 6: Διεργασίες πυρόλυσης και απόδοσης προϊόντων [19]

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (Βιοέλαιο)	Στέρεο (Εξανθρακώματα)	Αέριο (Syngas)
Ταχεία πυρόλυση	500°C	Μικρός (1s)	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	500°C	Μέτριος (10-20s)	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	400°C	Πολύ μεγάλος	30%	35%	35%

2.2.2 Εφαρμογές στην γεωργία

Η αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την υποβάθμιση του εδάφους, την χαμηλή γονιμότητα, την οργανική μόλυνση και τη διάβρωση του εδάφους θέτει σε κίνδυνο την επισιτιστική ασφάλεια και οδηγεί σε οικονομικούς περιορισμούς σε παγκόσμιο επίπεδο [46],[47] κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες. Η κλιματική αλλαγή έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων επομένως και της γεωργικής παραγωγικότητας απειλώντας με αυτό τον τρόπο εκατομμύρια ανθρώπους μέσω της φτώχειας και του υποσιτισμού [47]. Το βιοεξανθράκωμα είναι μια ρεαλιστική επιλογή που χρησιμοποιείται για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων [48],[49],[50]. Το βιοεξανθράκωμα είναι μια απανθρακωμένη οργανική ουσία, η οποία έχει την ικανότητα να βελτιώσει την ποιότητα του εδάφους και του νερού, να μετριάσει την κλιματική αλλαγή, να βελτιώσει την ποιότητα του εδάφους μειώνοντας τους οργανικούς ρύπους και τα δυνητικά τοξικά ιχνοστοιχεία [51]. Τα τοξικά μέταλλα (δηλ. χρώμιο, χαλκός, υδράργυρος, νικέλιο, ψευδάργυρο, αρσενικό, κάδμιο) και οι οργανικοί ρύποι (δηλ. τα αντιβιοτικά και άλλοι υδρογονάνθρακες) μπορούν να προσροφηθούν και να δεσμευτούν αποτελεσματικά από το βιοεξανθράκωμα [51],[52]. Επομένως, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την αποκατάσταση ενός ρυπασμένου εδάφους. Το 30% των καλλιεργήσιμων εδαφών στο κόσμο φαίνεται να είναι όξινα δημιουργώντας προβλήματα στην γεωργία [53]. Οι ελλείψεις Ca, Mg και P, καθώς και η τοξικότητα του Al περιορίζουν την παραγωγή καλλιέργειας σε όξινα εδάφη [54]. Επομένως, πρέπει να δίνεται προσοχή στην επιλογή του κατάλληλου όξινου ή αλκαλικού βιοεξανθρακώματος, που μπορεί να τροποποιήσει τη ριζόσφαιρα του εδάφους για την ανάπτυξη των φυτών.

Ως βελτιωτικό εδάφους

Η χρήση του βιοεξανθρακώματος ως βελτιωτικό εδάφους είχε θετική επίδραση στην βελτίωση της ποιότητας του οικοσυστήματος και στον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Το βιοεξανθράκωμα έχει τη δυνατότητα να ενισχύει τη γονιμότητα του εδάφους σε αποσαθρωμένα ή αμμώδη εδάφη για γεωργικούς σκοπούς [23]. Η ανάμειξη εδάφους με βιοεξανθράκωμα μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του εδάφους, αυξάνοντας την ικανότητα συγκράτησης του νερού. Ο Jeffery et al. [26] διαπίστωσε ότι η ανάμειξη εδάφους με βιοεξανθράκωμα μπορεί να βελτιώσει την απορρόφηση ανόργανων συστατικών στα φυτά κατά 13%, σε

σύγκριση με έδαφος που δεν περιέχει βιοεξανθράκωμα, αυξάνοντας την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα εδάφη. Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του, το βιοεξανθράκωμα, μπορεί να συμβάλει στα βασικά και στα όξινα εδάφη εξουδετερώνοντας ακραίες συνθήκες του pH [27]. Με την προσαρμογή των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους, αποδείχθηκε ότι το βιοεξανθράκωμα μετριάξει τις επιπτώσεις των υποβαθμισμένων εδαφών. Αυτό έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικό βραχυπρόθεσμα. Η εφαρμογή του στο έδαφος μπορεί να αποτελέσει μια μακροπρόθεσμη λύση για τη μείωση των επιβλαβών ρύπων και ταυτόχρονα για τη βελτίωση της παραγωγικότητας των εδαφών. Όταν το έδαφος είναι υγιές, οι ρίζες μπορούν να απορροφούν νερό, να καταναλώνουν οξυγόνο και συστατικά που είναι αναγκαία για την ανάπτυξη του φυτού. Όταν το έδαφος είναι μολυσμένο, εμποδίζεται η πρόσληψη νερού και η ανάπτυξη των ριζών. Η οργανική φύση του βιοεξανθρακώματος το καθιστά κατάλληλο εργαλείο για τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, έχοντας την δυνατότητα να ελαχιστοποιήσει τις επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Ορισμένες μελέτες αναφέρουν ότι το pH του βιοεξανθρακώματος κυμαίνεται μεταξύ 5,9-12,3 με μέση τιμή 8.9, ενώ κάποιες άλλες παρουσιάζουν ένα εύρος pH 6.2-9.6 με μέση τιμή 8.1. Προφανώς, το pH του βιοεξανθρακώματος μπορεί να ποικίλλει από όξινο έως αλκαλικό ανάλογα με το υλικό πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται [35].

Ως μέσο κατακράτησης του νερού

Η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την ενίσχυση συγκράτησης του νερού στο έδαφος εν σύγκριση με τη χωρητικότητα του αγρού και το διαθέσιμο νερό [55]. Η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος χαμηλής πυκνότητας είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί το συνολικό πορώδες και να μειωθεί η χύδην πυκνότητα του τροποποιημένου εδάφους [56]. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να ωφελήσει τα φυτά που αναπτύσσονται σε συνθήκες έλλειψης νερού. Επιπλέον, μπορεί να μειώσει τις αναλογίες απορροής, τη σωρευτική απορροή και τις απώλειες θρεπτικών συστατικών σε επικλινείς ορεινές περιοχές [57]. Η συνοχή των σωματιδίων βιοεξανθρακώματος - εδάφους καθώς και ο σχηματισμός μικροσυσσωμάτων θεωρούνται πιθανοί μηχανισμοί για την εφαρμογή σε τροποποιημένο έδαφος ώστε να μειωθούν οι εδαφικές απώλειες [57],[58],[59]. Σε αργιλώδη εδάφη παρατηρήθηκαν αυξημένα υδατοσταθερά συσσωματώματα, τα οποία είναι ενδεικτικά της δυνατότητας μείωσης της εδαφικής διάβρωσης [60]. Οι Smetanová et al. 2013 αναφέρουν μειώσεις περίπου 40% και 16% στην απορροή και στον συντελεστή απορροής για έδαφος που έχει αναμιχθεί με βιοεξανθράκωμα 10% [61]. Με την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος σημειώθηκε μείωση περίπου 55% στο χρόνο απορροής κατά τη διάρκεια βροχοπτώσης με ένταση 50 mm h^{-1} [62]. Όλες αυτές οι ευεργετικές επιδράσεις του βιοεξανθρακώματος και η εφαρμογή του σε επικλινείς ορεινές περιοχές αποτελούν μια αποτελεσματική στρατηγική για την ελαχιστοποίηση των ζημιών στις καλλιέργειες λόγω διάβρωσης του εδάφους, κυρίως κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων.

Ως λίπασμα

Λιπάσματα με βάση το βιοεξανθράκωμα κερδίζουν όλο και περισσότερο χώρο, καθώς είναι οικονομικά αποδοτικότερα, έχουν την τάση να βελτιώνουν την απόδοση των καλλιεργειών και τη γονιμότητα του εδάφους. Όταν προστέθηκε βιοεξανθράκωμα στο έδαφος παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση των καλλιεργειών ενώ παράλληλα μειώθηκαν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [63],[64],[65]. Η εντατική

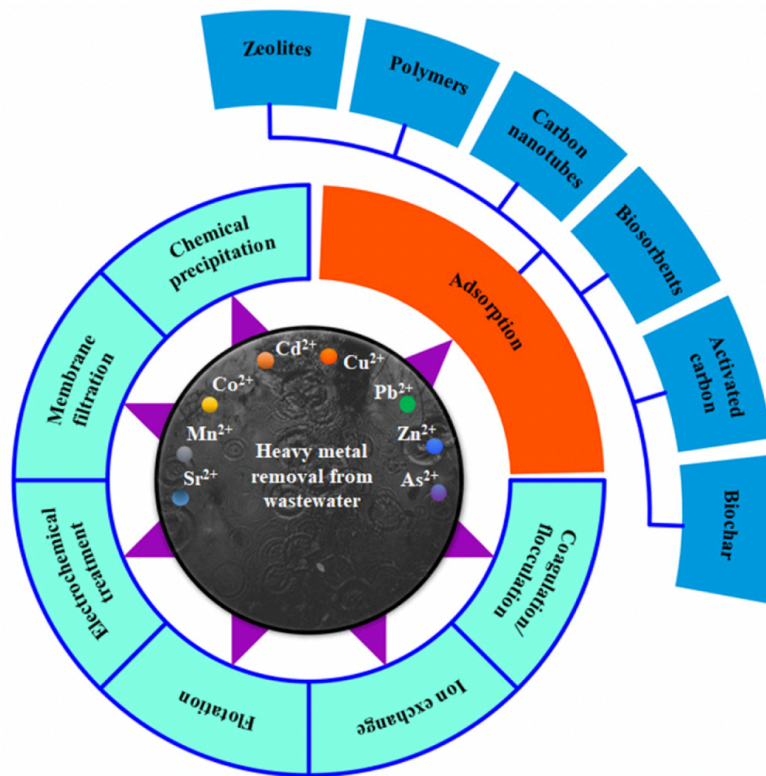
χρήση χημικών λιπασμάτων είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους, τη χαμηλή απόδοση των λιπασμάτων, την αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και τον ευτροφισμό των υδάτων [66],[67]. Γι' αυτό τον λόγο το 2015 τέθηκαν σε εφαρμογή κανονισμοί για τη μείωση της εφαρμογής χημικών λιπασμάτων για τη φυτική παραγωγή. Για τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους και την προστασία του περιβάλλοντος έχει εισαχθεί ως εναλλακτικό μέτρο η αντικατάσταση των χημικών λιπασμάτων από λιπάσματα με βάση το βιοεξανθράκωμα [68]. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να μειώσει τη χρήση λιπασμάτων και να διατηρήσει την παραγωγικότητα των καλλιεργειών, βελτιστοποιώντας την διάλυση ουσιών στο έδαφος και την ικανότητα συγκράτησης του νερού [69],[70],[71],[72],[73]. Το βιοεξανθράκωμα διαθέτει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), μεγάλη ειδική επιφάνεια (SSA), υψηλή χημική και βιολογική σταθερότητα η οποία μπορεί να ελαχιστοποιήσει τη μετακίνηση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος και τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας.

Ως κομπόστ

Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στη διαδικασία της κομποστοποίησης μπορεί να ενισχύσει τη διαδικασία και να βελτιώσει την ποιότητα του τελικού προϊόντος (συν- κομποστοποιημένο βιοεξανθράκωμα). Τα οφέλη από τη χρήση του βιοεξανθρακώματος στη διαδικασία της κομποστοποίησης συμπεριλαμβάνουν τη βελτίωση του λόγου C/N, την ομοιογένεια του μείγματος, την τόνωση της μικροβιακής δραστηριότητας και την ενίσχυση του προϊόντος σε οργανική ύλη [74]. Επιπλέον, η χρήση του θα μπορούσε να συνεισφέρει στην απώλεια θρεπτικών συστατικών και να βελτιώσει τη δομή του κομπόστ. Ταυτόχρονα, η διαδικασία της κομποστοποίησης ενισχύει τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, όπως είναι η φόρτιση της επιφάνειας του με θρεπτικά συστατικά.

Ως μέσο προσρόφησης

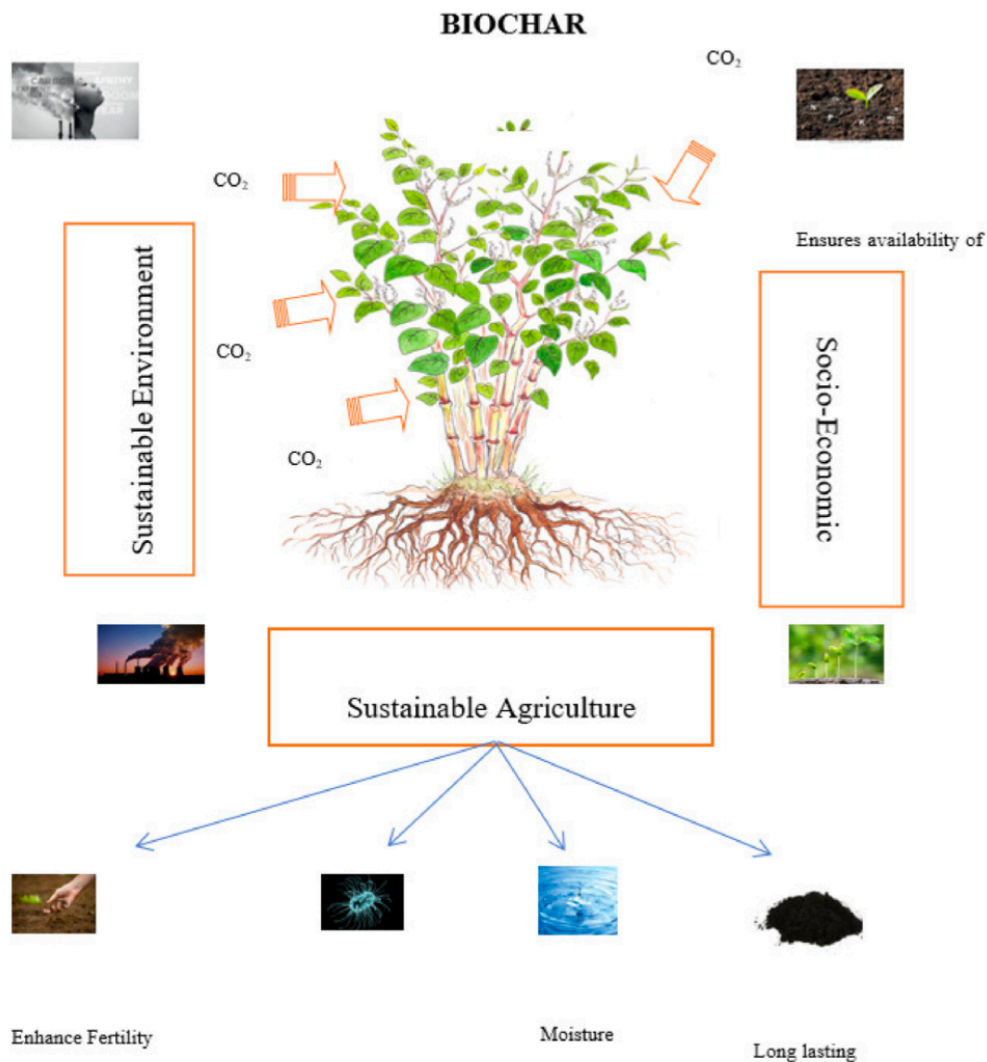
Η επεξεργασία των λυμάτων μπορεί να συμβάλλει στη μείωση της έλλειψης νερού, ταυτόχρονα ανακτά ενέργεια και θρεπτικά συστατικά αντισταθμίζοντας με αυτό τον τρόπο μέρος της εκμετάλλευσης σημαντικών πηγών. Ο καθαρισμός λυμάτων μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης είναι ιδιαίτερα επιθυμητός, καθώς αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο απορρύπανσης, με χαμηλό κόστος, με ευκολία χρήσης και εφαρμογής, με ικανότητα να μειώσει την συγκέντρωση ιόντων των μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα. Λόγω των πολυάριθμων πλεονεκτημάτων που διέπουν το βιοεξανθράκωμα, αλλά και των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της μόλυνσης του νερού. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος θα μπορούσαν να επηρεαστούν από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως είναι η οξύτητα, η υγρασία και η θερμοκρασία. Το βιοεξανθράκωμα πρέπει να υποστεί τροποποίηση για να αυξηθεί το μέγεθος των πόρων του και η ειδική επιφάνεια του ή να παράξει αντιδραστικές λειτουργικές ομάδες πριν χρησιμοποιηθεί ως μέσο ακινητοποίησης. Η φυσική τροποποίηση μπορεί να βελτιώσει τον όγκο, την επιφάνεια και την δομή των πόρων του βιοεξανθρακώματος. Η πιο συχνή μέθοδος τροποποίησης είναι η χημική ενεργοποίηση, η οποία περιλαμβάνει την τροποποίηση με άλατα μετάλλων, την τροποποίηση με οξέα, την τροποποίηση με οξειδωτικά μέσα, καθώς και την αλκαλική τροποποίηση. Το βιοεξανθράκωμα ως προσροφητικό υλικό, θα μπορούσε να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση διάφορων ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Διάφορες μέθοδοι προσρόφησης βαρέων μετάλλων [98]

Ως μέσο δέσμευσης των αερίων του θερμοκηπίου

Η κλιματική αλλαγή αποδίδεται στην αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου, λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Το 90% της θέρμανσης του πλανήτη οφείλεται σε τρία αέρια του θερμοκηπίου, το CO_2 , το CH_4 και το N_2O [36]. Το βιοεξανθράκωμα έχει προταθεί ως μια ωφέλιμη εδαφοβελτιωτική ουσία για την δέσμευση του C, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών του CO_2 στο περιβάλλον καθώς και για να προσροφά τους ρύπους από τα εδάφη και να ενισχύει την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) κατά 47-55% [37,38] (Σχήμα 2). Μια συμβατική προσέγγιση για τη δέσμευση του άνθρακα (C) στην ατμόσφαιρα είναι η καλλιέργεια κάλυψης, καθώς τα φυτά δεσμεύουν CO_2 στη βιομάζα τους, το οποίο μεταφέρεται στο έδαφος σε μορφή οργανικής ύλης (Lackner, 2003). Ο Rondon [39] ήταν ο πρώτος επιστήμονας που ανέφερε τις εκπομπές N_2O από ένα πείραμα σε ένα θερμοκήπιο, όπου το έδαφος ήταν τροποποιημένο με βιοεξανθράκωμα. Η πυρόλυση του βιοεξανθρακώματος σε χαμηλή θερμοκρασία και σε χαμηλή συγκέντρωση N μπορεί να είναι η καλύτερη πρακτική για τον μετριασμό των εκπομπών του CO_2 και του N_2O . Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο έδαφος δεν περιόρισε μόνο τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και περίπου εκατό άλλων αερίων του θερμοκηπίου, κυρίως του μεθανίου και του οξειδίου του αζώτου [40]. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος σε γη όπου καλλιεργούνται λαχανικά μείωσε σημαντικά τις εκπομπές αερίων του CO_2 , του CH_4 και του N_2O [41,42].



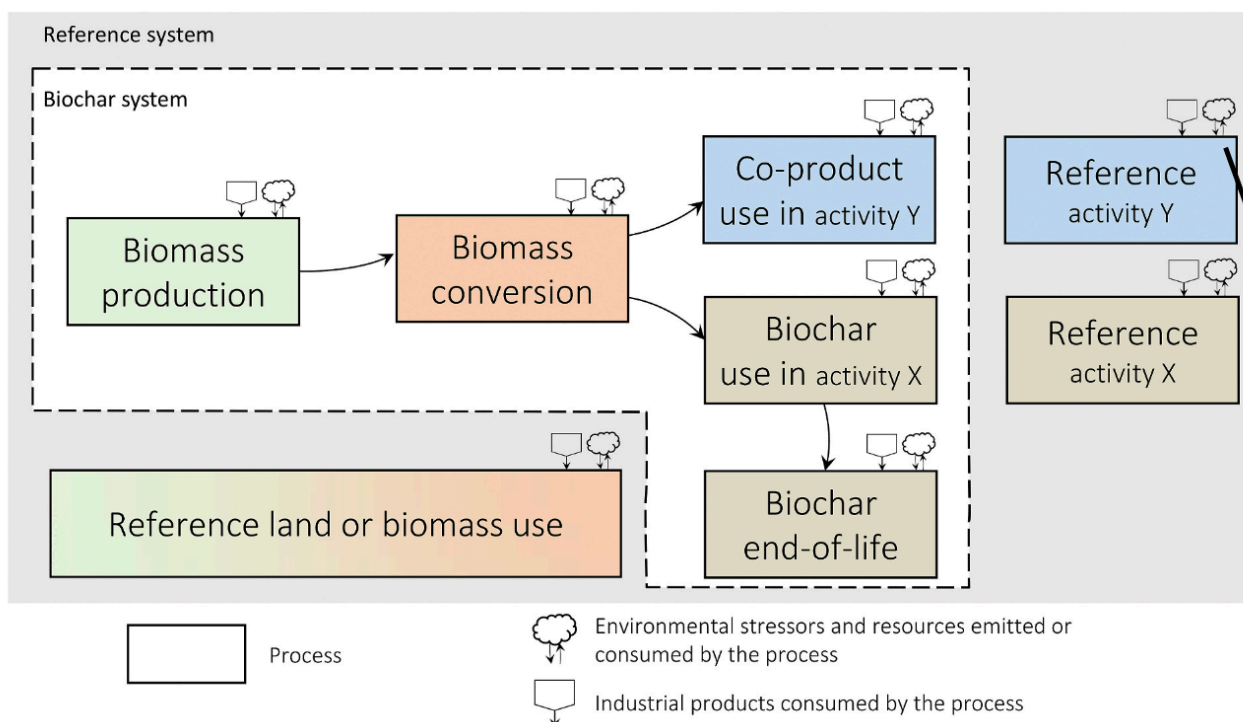
Σχήμα 2: Μια διαγραμματική αναπαράσταση της δυναμικής του βιοεξανθρακώματος και του ρόλου του στο αγροοικοσύστημα και την περιβαλλοντική βιωσιμότητα [95].

2.2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι μια τεχνική απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα. Αναμένεται να προσφέρει πλεονεκτήματα στη γεωργία, την κτηνοτροφία, στις βιομηχανικές διεργασίες, στη διαχείριση αποβλήτων και στις δραστηριότητες αποκατάστασης. Σε βιομηχανικές εφαρμογές, τα υλικά από άνθρακα μπορούν να αντικαταστήσουν υλικά όπως είναι η άμμος, οι γαιάνθρακες και τα αδρανή υλικά. Για τα συστήματα του βιοεξανθρακώματος διακρίνονται πέντε κύριες διεργασίες (Πίνακας 7):

- 1) παραγωγή βιομάζας
- 2) μετατροπή βιομάζας
- 3) χρήση παραπροϊόντων
- 4) χρήση βιοεξανθρακώματος
- 5) τέλος του κύκλου ζωής του βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 7: Γενική περιγραφή ενός συστήματος βιοεξανθρακώματος με τις κύριες διεργασίες του [96]



Η εφαρμογή του μπορεί να ενισχύει τη διαθεσιμότητα του εδαφικού νερού [75] τον εδαφικό αερισμό [76], την ικανότητα συγκράτησης νερού [77], την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (SOC) [78], τη δραστηριότητα του εδάφους, τη μικροβιακή βιομάζα [79], την ενζυμική δραστηριότητα [80], την θρεπτική κατακράτηση και διαθεσιμότητα [81], έχοντας ως αποτέλεσμα μειωμένες ανάγκες σε λίπασμα και μείωση της έκπλυσης των θρεπτικών στοιχείων [82]. Εδάφη που έχουν μολυνθεί με διάφορους ρύπους όπως είναι τα δυνητικά τοξικά μέταλλα [83],[84],[85] τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) [86], τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων [87],[88] και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) [89] μπορούν να αποκατασταθούν με την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος. Το βιοεξανθράκωμα λόγω της ικανότητας του να απορροφά νερό και παράγοντες που μολύνουν το έδαφος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό. Επιπλέον, αποτελεί ένα μοναδικό ανανεώσιμο πόρο για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών, του νερού και του αέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Προέλευση Δειγμάτων - Προεπεξεργασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυρίως αγροτικά απόβλητα, αλλά και βιομηχανικά. Στέμφυλα από αγροτικά απόβλητα (ΣΤΕΜ), πριονίδι από βιομηχανικά απόβλητα (ΠΡΙ), Αστικά Στερεά Απορρίμματα (ΑΣΑ) και κομπόστ (ΚΟΜ) από ζωικά απόβλητα.

Τα στέμφυλα συλλέχθηκαν από ένα οινοποιείο στην περιοχή του Αποκόρωνα Χανίων. Τα στέμφυλα είναι η πολτοποιημένη μάζα των φλοιών και των σπόρων του σταφυλιού, τα οποία προκύπτουν με την σύνθλιψη του σταφυλιού και την απομάκρυνση του μούστου. Το πριονίδι προήλθε από την εταιρεία VARXIL ΑΕ Κισσάμου, τα Αστικά Στερεά Απορρίμματα από την Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ). Η κομπόστ προήλθε από την πρωτοβάθμια λυματολάσπη που παράχθηκε από την χειροτροφική μονάδα Creta Farm που βρίσκεται στο Ρέθυμνο Κρήτης.

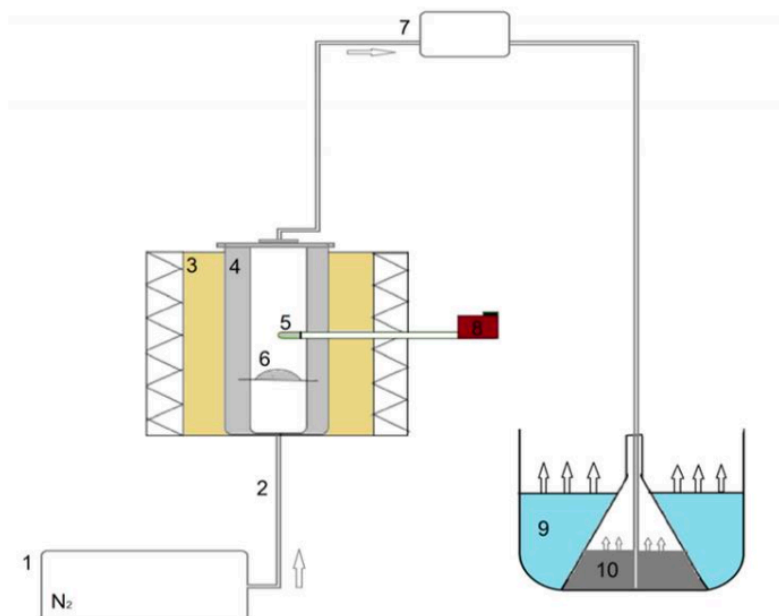
3.1.1. Άλεση - Κοσκίνιση

Όλα τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία για την περαιτέρω χρήση τους. Για να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα χρησιμοποιήθηκε διαχωριστής τύπου Jones της εταιρίας FRITSCH. Για την άλεση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH. Τέλος πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση στα προϊόντα που προέκυψαν σε μια συσκευή δονούμενων κοσκίνων, μέχρι το κοκκομετρικό κλάσμα να είναι μικρότερο από 500μm. Το κομπόστ αλέστηκε σε σφαιρόμυλο τύπου ball mill της εταιρείας Sepor.

3.1.2. Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πυρόλυση της βιομάζας έλαβε χώρα σε μια διάταξη σταθερής κλίνης. Η διάταξη εμπεριείχε ένα κυλινδρικό δοχείο, το οποίο ήταν κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Το κυλινδρικό δοχείο ήταν σφραγισμένο με καπάκι για την αποφυγή διαρροής των αερίων. Ο αντιδραστήρας φέρει 2 οπές. Η 1^η οπή επιτρέπει την είσοδο του αερίου στο σύστημα (άζωτο), ενώ από την 2^η οπή εισάγεται το στέλεχος του θερμοστοιχείου, το οποίο επιτρέπει τον συνεχή έλεγχο της εσωτερικής θερμοκρασίας.

Στην **Εικόνα 3.1** απεικονίζονται η διάταξη της σταθερής κλίνης



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

Εικόνα 3.1 Διάταξη σταθερής κλίνης [98]

Πειραματική Διαδικασία

Σε πρώτο στάδιο, συλλέχθηκε μια αντιπροσωπευτική ποσότητα βιομάζας από όλα τα δείγματα, η οποία αντιστοιχούσε σε 20g και τοποθετήθηκε στη βάση ενός αντιδραστήρα ο οποίος σφραγιζόταν. Έπειτα, τοποθετήθηκε ο αντιδραστήρας στον φούρνο πυρόλυσης. Σημαντικό βήμα ήταν η πυρόλυση να πραγματοποιηθεί σε περιβάλλον με πλήρη απουσία οξυγόνου. Στο πίσω μέρος του φούρνου υπήρχε μια οπή, μέσω της οποίας 30 min πριν την έναρξη της πυρόλυσης εισάχθηκε αζωτο (N_2) στον αντιδραστήρα, για να επιτευχθεί η πλήρης απουσία οξυγόνου, με σταθερή ροή στα 200 mL/min. Μετά το πέρας των 30 min ο σωλήνας εξόδου βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης και έπειτα ξεκίνησε η πυρόλυση. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε στους 350°C με ρυθμό αύξησης $10^\circ\text{C}/\text{min}$ και χρόνο παραμονής σε αυτή την θερμοκρασία για 30 min μέχρι το σβήσιμο του φούρνου. Τέλος, συλλέχθηκαν τα τελικά προϊόντα-εξανθρακώματα από τον αντιδραστήρα, ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στον ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση.



Φούρνος Nabertherm

3.1.3 Μετρήσεις φυσικών και χημικών ιδιοτήτων

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της υγρασίας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα.

Για τον υπολογισμό της τέφρας χρησιμοποιήθηκαν τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα CEN/TC 335. Τα δείγματα κάηκαν στους 550°C, η τέφρα που παράχθηκε τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα για 1 ώρα σε πλήρη απουσία οξυγόνου, έπειτα ψύχθηκε μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για τον υπολογισμό των πτητικών συστατικών που προέκυψαν από τη διαδικασία της πυρόλυσης, χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός τύπου TGA-6 της εταιρίας Perkin Elmer, με σταθερή ροή αζώτου 35 mL/min. Μετά τη τοποθέτηση του δείγματος στον θερμοζυγό, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110 °C, και παρέμεινε σταθερή για 15 λεπτά μέχρι την πλήρη εξάτμιση της περιεχομένης υγρασίας του δείγματος. Μετά την εξάτμιση της υγρασίας, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και χρόνο παραμονής 10 min. Ο υπολογισμός των πτητικών πραγματοποιήθηκε με τον εξής τύπο:

$$\text{Πτητικά (\% επι ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \times 100$$

W_{110} = Το βάρος του δείγματος στους 110 °C (g).

W_{950} = Το βάρος του δείγματος στους 950 °C (g).

Ο υπολογισμός του μόνιμου άνθρακα έγινε με τον εξής τύπο:

Μόνιμος άνθρακας = $100 - [\text{τέφρα (\% \text{ επι ξηρού})} + \text{Πτητικά (\% \text{ επι ξηρού})}]$

Στοιχειακή ανάλυση

Μέσω της στοιχειακής ανάλυσης προσδιορίστηκε η επί της εκατό σύσταση του δείγματος σε υδρογόνο, άζωτο, θείο, οξυγόνο και άνθρακα. Η ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289 στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Δεξαμενών. Ο αναλυτής αποτελείται από έναν αυτόματο δειγματολήπτη, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με έναν αναλυτικό ζυγό και μια στήλη χαλαζία. Για αρχή πραγματοποιείται η καύση του δείγματος με οξυγόνο. Από την διεργασία της καύσης προκύπτουν τα εξής συστατικά CO_2 , H_2O , N_2O , SO_2 , τα οποία διαχωρίζονται στον χρωματογράφο. Έπειτα, ένας ειδικός ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, τα ανιχνεύει και τα ταυτοποιεί για τον προσδιορισμό του περιεχομένου επί της εκατό ποσοστά του C, N, H και S στα υπό μελέτη δείγματα .

Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με το ψηφιακό pHμετρο (precisionpH/ort meter 920) της εταιρείας BENCHTOPMETER, σε όλα τα δείγματα πριν και μετά την επώαση και σε κάθε έκπλυμα που συλλέχθηκε σε αναλογία 1:5 στερεού-υγρού. Μετά το πέρας της μέτρησης το ηλεκτρόδιο διαβρεχόταν με απιονισμένο νερό για να καθαριστεί.

Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με το αγωγιμόμετρο Benchcontactivity EC215 της εταιρείας HANNA Instruments. Μετά το πέρας της μέτρησης το ηλεκτρόδιο του αγωγιμόμετρου καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση κόκκων, οι οποίοι θα μπορούσαν να δημιουργήσουν πρόβλημα στην ακρίβεια των επόμενων μετρήσεων.

Μέτρηση ικανότητας συγκράτησης νερού (WHC)

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε σε δείγματα πριν και μετά την επώαση και στα δείγματα του εδάφους. Σε πρώτο στάδιο, αναμείχθηκε το έδαφος με τα βιοεξανθρακώματα. Το προϊόν της ανάμειξης τοποθετήθηκε σε ποτήρια που περιείχαν οπές μικρής διαμέτρου. Έπειτα, προστέθηκε τέτοια ποσότητα νερού, ώστε το προϊόν της ανάμειξης να είναι πλήρως κορεσμένο. Για 7 ημέρες τα ποτήρια παρέμειναν στους 25 °C ζυγίζοντας τα δείγματα καθημερινά, ώστε να καταγράφει η απώλεια του νερού.

Μέτρηση ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Για την υλοποίηση της μέτρησης χρησιμοποιήσαμε οξικό αμμώνιο CH_3COONH_4 για τον πλήρη κορεσμό του εδάφους. Αρχικά ξηράνθηκε 1g δείγματος στους 110 °C για 2 ώρες, έπειτα τοποθετήθηκε το δείγμα σε πλαστικό φιαλίδιο με 10 mL οξικού αμμωνίου pH=7. Το φιαλίδιο πωματίστηκε, ανακινίστηκε για 5 λεπτά, φυγοκεντρίστηκε και το διαυγές υγρό απομακρύνθηκε. Επαναλήφθηκε η ίδια διεργασία. Μετά την

ανακίνηση του δείγματος για 5 λεπτά, το σύστημα παρέμενε σε ηρεμία για 8 ώρες. Έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλύθηκε 5 φορές με 100 mL μεθυλικής (CH_3OH) ή αιθυλικής αλκοόλης ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), για την απομάκρυνση του οξικού αμμωνίου. Μετά την αφαίρεση του οξικού αμμωνίου το υλικό τοποθετήθηκε σε αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl. Προστέθηκαν 5N NaOH αφού πρώτα θερμάνθηκε το αιώρημα. Το αποσταγμένο προϊόν που προέκυψε τοποθετήθηκε σε μια κωνική φιάλη. Έπειτα προστέθηκαν 5 σταγόνες δείκτη της βρωμοκρεζόλης, 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου και 25 mL διαλύματος βορικού οξέος. Το χρώμα του δείγματος ήταν κόκκινο και με την προσθήκη της αμμωνίας (NH_3) έγινε κυανό-πράσινο. Στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση με θειϊκό οξύ και το χρώμα που προέκυψε ήταν το ροζ. Ο τύπος για την μέτρηση ικανότητας ανταλλαγής ιόντων είναι:

$$\text{CEC} = \frac{A * V}{W * 100}$$

Όπου CEC : ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A: κανονικότητα του θειϊκού οξέος σε N

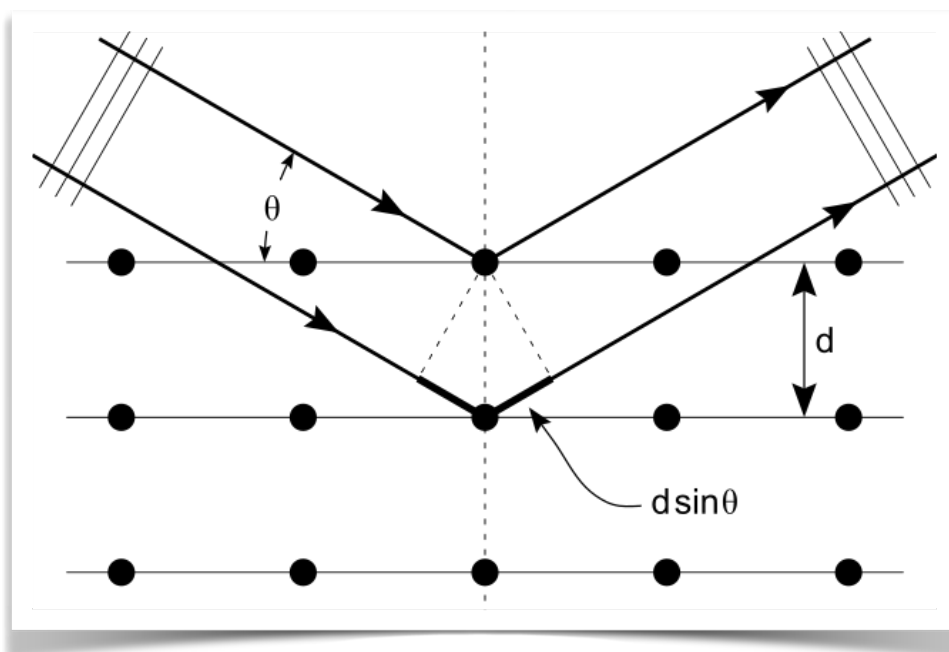
V: όγκος του θειϊκού οξέος σε mL που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση.

W: μάζα ξηρού δείγματος σε g

Ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις

Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων - X (XRD) πραγματοποιήθηκε στις τέφρες για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών. Το μηχάνημα ήταν της εταιρίας Bruker τύπου D-8 Advance και το πείραμα έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (Εικόνα 3.2).

Σε πρώτο στάδιο τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία, ώστε να αποκτήσουν την επιθυμητή κοκκομετρία (<20μm). Η σκόνη που παράχθηκε τοποθετήθηκε στην κοιλότητα ενός πλαστικού δοχείου, για την δημιουργία μιας επίπεδης και λείας επιφάνειας. Ο υποδοχέας (που είναι συνήθως από αλουμίνιο ή μπρούντζο) τοποθετήθηκε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε, όταν οι ακτίνες X διέλθουν μέσω του υλικού, ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων αναμένεται να προσανατολιστεί για την ικανοποίηση της συνθήκης Bragg, για ανάκλιση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων (6^η Έκδοση, βιβλίο Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Skoog HolLer Crouch).

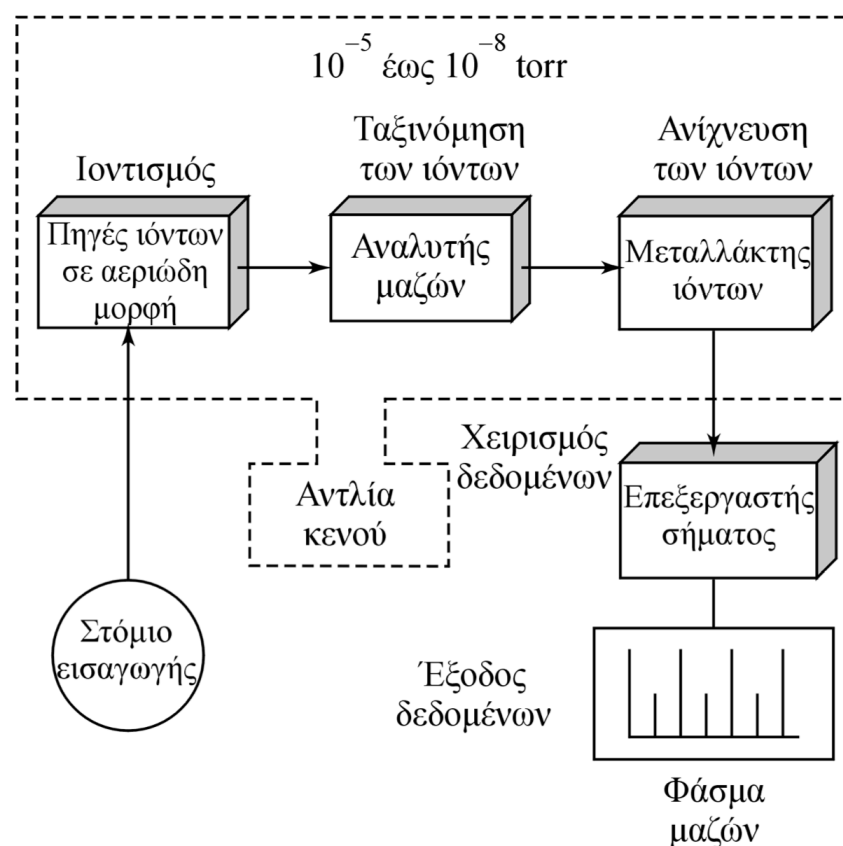


Εικόνα 3.2 Περίθλαση ακτίνων X

Για τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας των ακτίνων X - φθορισμού (XRF) και η μέθοδος φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) .

Η μέθοδος φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF), με φασματόμετρο της εταιρείας Bruker AXS τύπου S2 Ranger με λυχνία Παλλαδίου (Pd), χρησιμοποιήθηκε για την χημική ανάλυση των εξανθρακωμάτων στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας. Η μέθοδος αυτή, απαιτεί την ανάμειξη τέφρας με 0.5g κερί Wax. Το προϊόν ανάμειξης με μια μικρή ποσότητα βορικού οξέος συμπιέστηκε σε μια υδραυλική πρέσα. Από την συμπίεση προέκυψε η ταμπλέτα η οποία θα δεχόταν τις ακτίνες X. Η μέθοδος XRF αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο.

Ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ICP-MS, δηλαδή με τη μέθοδο συζευγμένης φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, στα εξανθρακώματα και στα δείγματα των εκπλυμάτων (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3 Στάδια λειτουργίας ICP-MS

Τα εξανθρακώματα διαλυτοποιήθηκαν με βάση τη μέθοδο EPA 3051a, διότι οι μετρήσεις γίνονται σε υγρά δείγματα, σε ICP-MS της εταιρείας Agilent Technologies τύπου 7500cx. Η ICP-MS είναι μια καταστρεπτική μέθοδος, η οποία διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομα τους, προσφέροντας ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Τα αποτελέσματα της μέτρησης καταγράφονται στον Πίνακα 3.1 για τα κύρια στοιχεία και στον Πίνακα 3.2 για τα ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 3.1 Όριο ανίχνευσης οργάνου ICP-MS για κύρια στοιχεία

Κύρια Στοιχεία	Όρια Ανίχνευσης (mg/L)
Na	9.9x10 ⁻²
Ca	2.03x10 ⁻¹
K	1.46x10 ⁻²
Mg	5.33x10 ⁻⁴
Al	3.89x10 ⁻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}

Μέτρηση COD

Το COD αποτελεί έναν σημαντικό περιβαλλοντικό δείκτη, καθώς βοηθάει στον υπολογισμό του οργανικού φορτίου των αποβλήτων και το επίπεδο ρύπανσης. Για τον προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια της LaMotte με κωδικό 0077-SC και όριο 0-15000 ppm, προσθέτοντας 10 ml από κάθε εκχύλισμα στα αντιδραστήρια που ήταν COD High Range. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμοαντιδραστήρα της εταιρείας WEALTEC για 30 λεπτά στους 160 °C, έπειτα ψύχθηκαν σε λουτρό. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου 7315 της εταιρείας JENWAY για τον υπολογισμό της συγκέντρωσής τους.

Μέτρηση φωσφορικών ιόντων

Η μέτρηση των φωσφορικών ιόντων στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο 3655-SC με εύρος ορίων από 0.0 έως 70.0 mg/L και με τη χρήση χρωματόμετρου της εταιρείας LaMotte. Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Smart 3 Colorimeter. Τοποθετήθηκαν στο χρωματόμετρο 10 ml τυφλού δείγματος και 2 ml VM φωσφορικού αντιδραστηρίου. Αφού ανακινήθηκε το δείγμα, παρέμεινε σε ηρεμία περίπου για 5 λεπτά μέχρι να αλλάξει πλήρως το χρώμα του. Μετά το πέρας του χρόνου, ανακινήθηκε ακόμη μια φορά και έπειτα τοποθετήθηκε στο χρωματόμετρο.

Μέτρηση νιτρικών ιόντων

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων στα εκπλύματα υπολογίστηκαν με τη μέθοδο 3689-SC, με εύρος ορίων από 0.0 έως 60.0 mg/L κάνοντας χρήση χρωματόμετρου της εταιρείας LaMotte. Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Smart 3 Colorimeter. Σε πρώτο στάδιο, εισάχθηκαν τα εκπλύματα σε υάλινα μπουκάλια χωρητικότητας 20ml, έπειτα προστέθηκε ταμπλέτα ψευδαργύρου, η οποία επέτρεψε την μεταβολή των νιτρικών αλάτων σε νιτρώδη. Τα δείγματα ανακινίστηκαν για 20 δευτερόλεπτα και παρέμειναν σε πλήρη ηρεμία για 2 λεπτά.

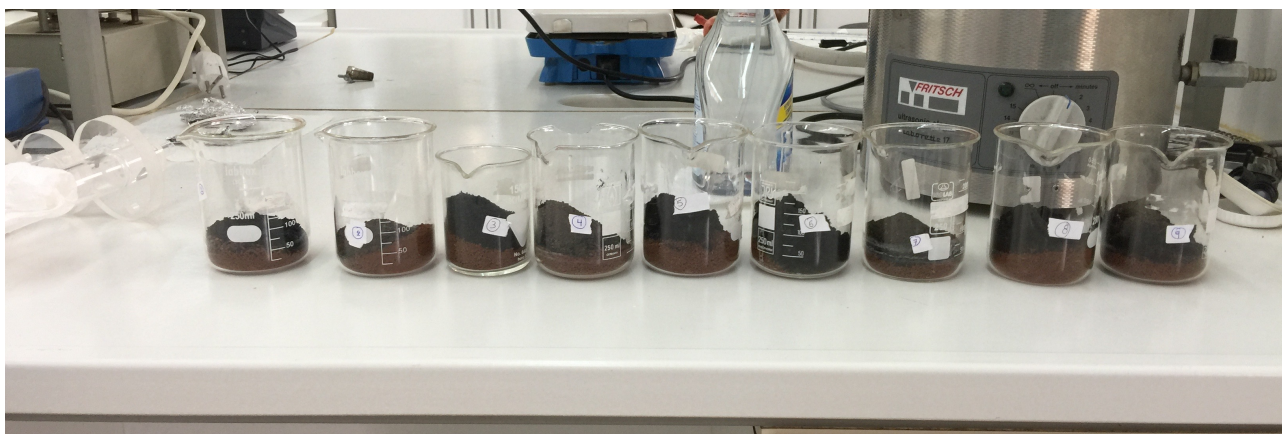
Μέτρηση φαινολών

Ο υπολογισμός των φαινολών στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 3652-SC, με όρια από 0.0 έως 6.0 mg/L και με τη χρήση χρωματόμετρου Smart 3 Colorimeter της εταιρίας LaMotte. Η προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων στα δείγματα είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός χρωματισμένου συμπλόκου. Έπειτα προστέθηκαν 0.1g αμινοαντιπυρίνη, 4 σταγόνες διαλύματος υδροξειδίου του αμμωνίου και 2 ml διαλύματος του σιδηροκυανιούχου καλίου.

Έκπλυση Δειγμάτων μέσω Εδάφους

3.2.1 Πειραματική διάταξη και μεθοδολογία

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την υλοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως των 50 ml και των 500 ml, ογκομετρικοί κύλινδροι, χωνιά, πλαστικοί σωλήνες ύψους 25 cm με διάμετρο 2.5 cm, υαλοβάμβακας, φίλτρα διήθησης, βάση στήριξης, και υάλινα μπουκάλια. Πριν την έναρξη της εκχύλισης, αναμείχθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες μείγματα βιοεξανθρακωμάτων και εδάφους, τα οποία παρέμειναν στο σκοτάδι σε υάλινα δοχεία, για έναν μήνα περίπου στους 25°C (Εικόνα 1).



Εικόνα 1. Προετοιμασία δειγμάτων

Όσο τα δείγματα παρέμειναν στον φούρνο επώασης, υπέστησαν ελαφριά ανάδευση και διαβροχή με απιονισμένο νερό για να διατηρηθεί η υγρασία τους.

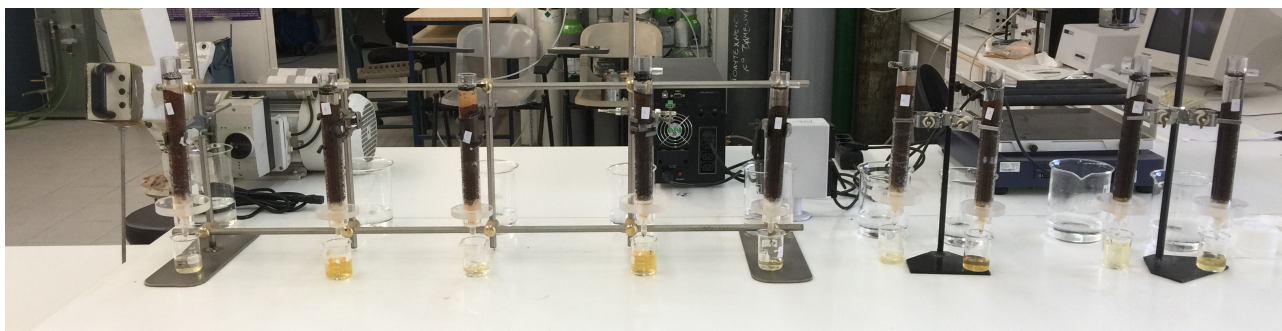
Μετά από ένα μήνα, αφού πρώτα τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 105°C, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν 100g από κάθε δείγμα στις στήλες εκχύλισης. Στη βάση των στηλών προστέθηκε υαλοβάμβακας και χαλαζιακή άμμος.

Η κάθε στήλη περιλάμβανε έδαφος σε διαφορετική αναλογία και συνδυασμούς. Οι στήλες περιείχαν έδαφος από τη περιοχή της ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ, κομπόστα από ζωικά απόβλητα της εταιρίας Creta Farm και βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα, πριονίδι ή ΑΣΑ από την Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων (MSW) του νομού Χανίων (ΔΕ.ΔΙ.ΣΑ). Οι συνδυασμοί ήταν οι εξής:

- Στήλη 1η: βιοεξανθράκωμα πριονίδι / στέμφυλα: 50g/kg
- Στήλη 2η: βιοεξανθράκωμα πριονίδι - στέμφυλα / κομπόστα Creta Farm: 50g / 100g/kg
- Στήλη 3η: βιοεξανθράκωμα στέμφυλα / πριονίδι: 100g/kg
- Στήλη 4η: βιοεξανθράκωμα στέμφυλα - πριονίδι / κομπόστα Creta Farm: 100g / 50g/kg
- Στήλη 5η: βιοεξανθράκωμα MSW: 50g/kg
- Στήλη 6η: βιοεξανθράκωμα MSW/ πριονίδι: 50g/kg
- Στήλη 7η: βιοεξανθράκωμα MSW - πριονίδι / κομπόστα Creta Farm: 50g / 100g/kg
- Στήλη 8η: βιοεξανθράκωμα MSW / πριονίδι: 100g/kg
- Στήλη 9η: βιοεξανθράκωμα MSW - πριονίδι / κομπόστα Creta Farm: 100g / 50g/kg

Όταν ετοιμάστηκαν οι στήλες, σε ποτήρια ζέσεως των 500 mL προστέθηκαν 300 mL απιονισμένου νερού. Έπειτα ξεκίνησε η διαδικασία της εκχύλισης. Οι στήλες διαβρέχθηκαν με απιονισμένο νερό. Η ποσότητα που δέχτηκε η κάθε στήλη αντιστοιχούσε στη μέση ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή της Κρήτης, η οποία το διάστημα 2015-2019 κυμαινόταν περίπου στα 600.8 mm.

Η διαβροχή των στηλών επαναλήφθηκε σε διάστημα τριών μηνών πέντε φορές, για να επιτευχθεί η προσομοίωση των συνθηκών βροχόπτωσης. Οι πρώτες δυο εκχυλίσεις είχαν διαφορά μιας βδομάδας, οι υπόλοιπες πραγματοποιήθηκαν με διαφορά δύο εβδομάδων. Σε όλες τις στήλες προσθέτονταν περίπου 50 mL νερού κάθε φορά, καταγράφοντας τον χρόνο που έπεφτε η πρώτη και η τελευταία σταγόνα. Τα εκχυλίσματα από τις στήλες συλλέγονταν σε ποτήρια ζέσεως, στη συνέχεια μεταφέρονταν σε ογκομετρικούς σωλήνες για τον υπολογισμό του όγκου τους. Τέλος, τα εκπλύματα που προέκυψαν από την εκχύλιση διηθήθηκαν μέσω φίλτρων μεμβράνης μικροπόρων (Εικόνα 3). Μετά το πέρας της διήθησης τα εκπλύματα αποθηκεύονταν σε θερμοκρασία ψυγείου.



Εικόνα 3. Στήλες εκχύλισης

3.2.2 Φυσικοχημικές αναλύσεις εκπλυμάτων

Στα εκπλύματα που προέκυψαν από τη διήθηση πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, του pH, η εύρεση του COD, καθώς και οι συγκεντρώσεις σε φωσφορικά ιόντα, νιτρικά ιόντα και φαινόλες. Με το φασματομέτρο ICP-MS προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των μετάλλων στα διαλύματα, αφού πρώτα είχαν αποθηκευτεί 10mL κάθε εκπλύματος σε γυάλινα μπουκάλια σε θερμοκρασία ψυγείου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Ιδιότητες εδάφους

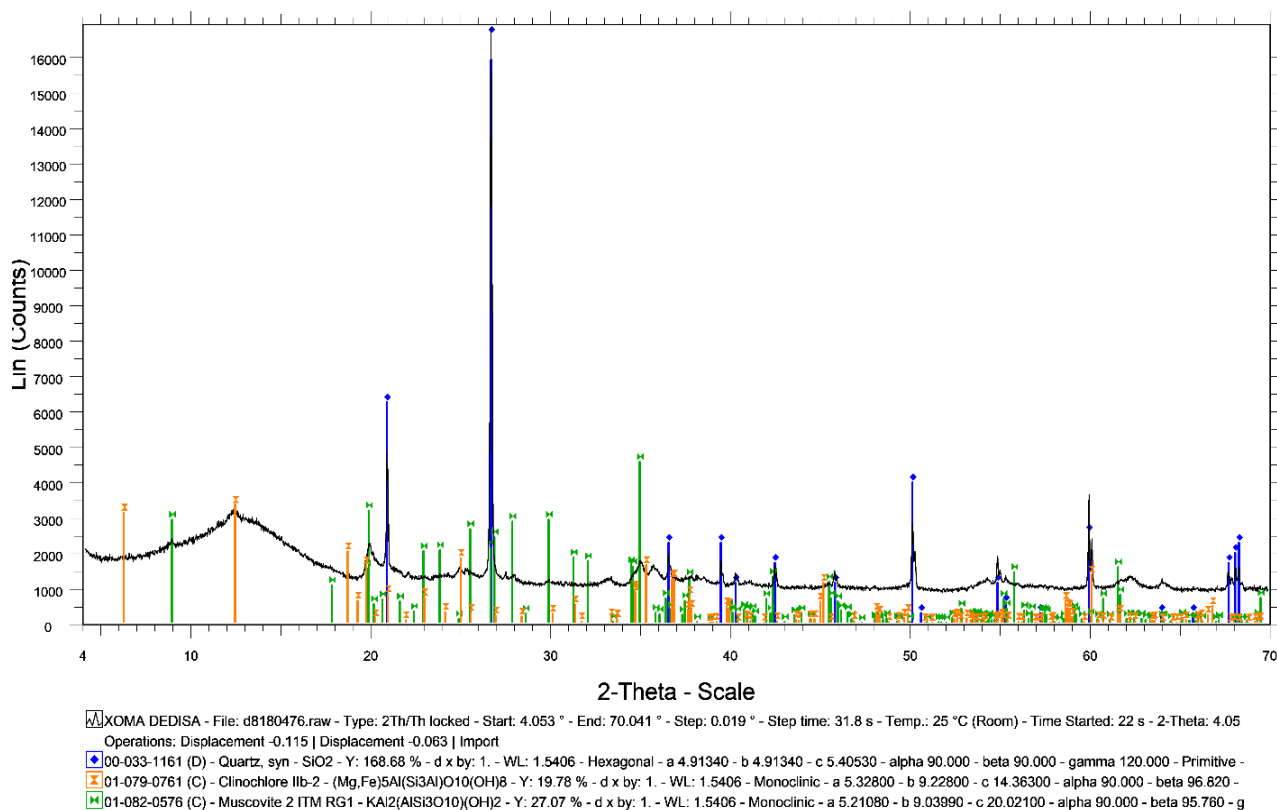
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους αναγράφονται στον Πίνακα 4.1. Το έδαφος ήταν ελαφρώς βασικό σύμφωνα με το pH. Όταν το pH είναι υψηλό, επιδρά θετικά στις ιδιότητες του εδάφους και συγκεκριμένα στη μείωση έκπλυσης των μετάλλων. Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) είναι χαμηλές.

Πίνακας 4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες εδάφους

Πυκνότητα (g/cm ³)	pH	EC (mS/cm)	WHC (g _{H2O} /g)	CEC (mmol/kg)
1.07	7.9	1.06	0.93	7.7

Η ορυκτολογική ανάλυση του εδάφους παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.1. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το έδαφος αποτελείται κυρίως από χαλαζία. Αντιθέτως σε μικρότερες ποσότητες βρίσκονται το μαγνήσιο και ο σίδηρος, τα οποία εμφανίζονται στο έδαφος υπό μορφή κλινόχλωρου και το αργίλιο και το κάλιο τα οποία απαντώνται στο έδαφος ως μοσχοβίτης.

XOMA DEDISA



Διάγραμμα 4.1 Ακτινοδιάγραμμα XRD εδάφους

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2, το έδαφος έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο γεγονός που οφείλεται στον χαλαζία, μιας και αποτελεί το κύριο ορυκτό του εδάφους σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1. Επιπλέον το έδαφος έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο, γεγονός που οφείλεται στην περιεκτικότητα του εδάφους σε κλινόχλωρο. Από τα ιχνοστοιχεία, παρατηρούμε ότι το αρσενικό είναι ελάχιστο εν σύγκριση με το μαγγάνιο που εντοπίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Πίνακας 4.2 Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στο έδαφος

Κύρια στοιχεία (g/kg)	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P	
	0.18	2.1	17.1	1.4	7.5	24.0	174.0	1.5	
Ιχνοστοιχεία (mg/kg)	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	As
	1159.1	50.0	23.1	18.2	30.1	51.6	22.4	16.1	6.5

4.2 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων και κομπόστας

4.2.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Η προσεγγιστική και η στοιχειακή ανάλυση της κομπόστας και των βιοεξανθρακωμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Όσο αφορά την προσεγγιστική ανάλυση, η κομπόστα έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη και τέφρα. Το πριονίδι παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό σε μόνιμο άνθρακα. Τα δημοτικά στερεά απόβλητα (MSW) διαθέτουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα από τα υπόλοιπα προϊόντα. Σε περίπτωση που το υλικό χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό, η περιεκτικότητά του σε τέφρα πρέπει να περιορίζεται στο 30%.

Όσο αφορά τη στοιχειακή ανάλυση, παρατηρούμε ότι το βιοεξανθράκωμα πριονιδιού έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Τα στέμφυλα και η κομπόστα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο, ευνοώντας την χρήση του βιοεξανθρακώματος ως τροποποιητικό του εδάφους. Το θείο υπάρχει σε όλα τα δείγματα αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

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

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S
Στέμφυλα (STEM)		71.9*	28.1	51.8	4.6	3.0	12.2	0.3
Δημοτικά στερεά απόβλητα (MSW)		46.9*	53.1	35.0	2.2	2.1	7.4	0.2
Πριονίδι (PPI)		98.5*	1.5	68.2	3.9	-	26.4	-
Κομπόστα Creta Farm (KOM)	52.1	16.7	31.2	35.6	5.2	3.5	23.0	1.5

* περιέχει και λίγη πτητική ύλη.

4.2.2 Χημική ανάλυση

Στον Πίνακα 4.4 καταγράφονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης. Παρατηρούμε ότι τα στέμφυλα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο και ασβέστιο. Η κομπόστα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, ασβέστιο και πυρίτιο, ενώ τα δημοτικά στερεά απόβλητα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, πυρίτιο και φώσφορο. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, τα στέμφυλα είναι πλούσια σε χαλκό, η κομπόστα έχει αφθονία σε χαλκό, μαγγάνιο, στρόντιο και ψευδάργυρο, επιπλέον περιέχει μεγάλη ποσότητα αρσενικού. Τα δημοτικά στερεά απόβλητα είναι πλούσια σε στρόντιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο και χρώμιο.

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

Κύρια Στοιχεία (g/kg)	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Si	P	
STEM	1.2	8.0	7.2	116.4	50.1	2.3	8.1	17.4	
KOM	9.3	81.0	27.2	20.0	230.8	8.9	166.0	13.5	
MSW	21.5	10.8	11.6	23.2	187.8	11.2	133.5	41.2	
ΠΠΙ	0.06	0.6	0.1	0.4	3.3	0.2	0.6	0.2	
Ιχνοστοιχεία (mg/kg)	Mn	Cu	Zn	Sr	Pb	Cr	Co	Ni	As
STEM	109.6	294.0	69.3	65.6	5.5	11.0	-	9.2	-
KOM	2130.0	560.1	4737.0	345.0	6.2	34.3	9.0	69.5	56.9
MSW	309.8	175.0	502.6	385.5	379.6	282.8	11.8	229.4	1.9
ΠΠΙ	27.7	8.5	161.7	33.3	3.1	6.8	-	2.2	-

4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση

Η μεταβολή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, πριν και μετά την επώαση παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.5. Σύμφωνα με τον Πίνακα, σημειώθηκε μείωση στην πυκνότητα μετά την επώαση των δειγμάτων, διότι αυξήθηκε ο όγκος τους. Αυτή η ιδιότητα βοηθάει στον αερισμό του εδάφους. Η αύξηση της ικανότητας συγκράτησης του νερού μετά την επώαση ενισχύει επίσης τον αερισμό του εδάφους, διότι το αποθηκευμένο νερό στους πόρους θα μπορούσε να ενισχύσει την ανάπτυξη των φυτών και την διατήρηση της υγρασίας του εδάφους σε περίπτωση ανάμειξης εδάφους και βιοεξανθρακωμάτων. Το pH των δειγμάτων μετά την επώαση αυξήθηκε ελαφρά, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) μειώθηκε σημαντικά, πιθανώς λόγω της διαλυτοποίησης κάποιων αλάτων των βιοεξανθρακωμάτων στο νερό.

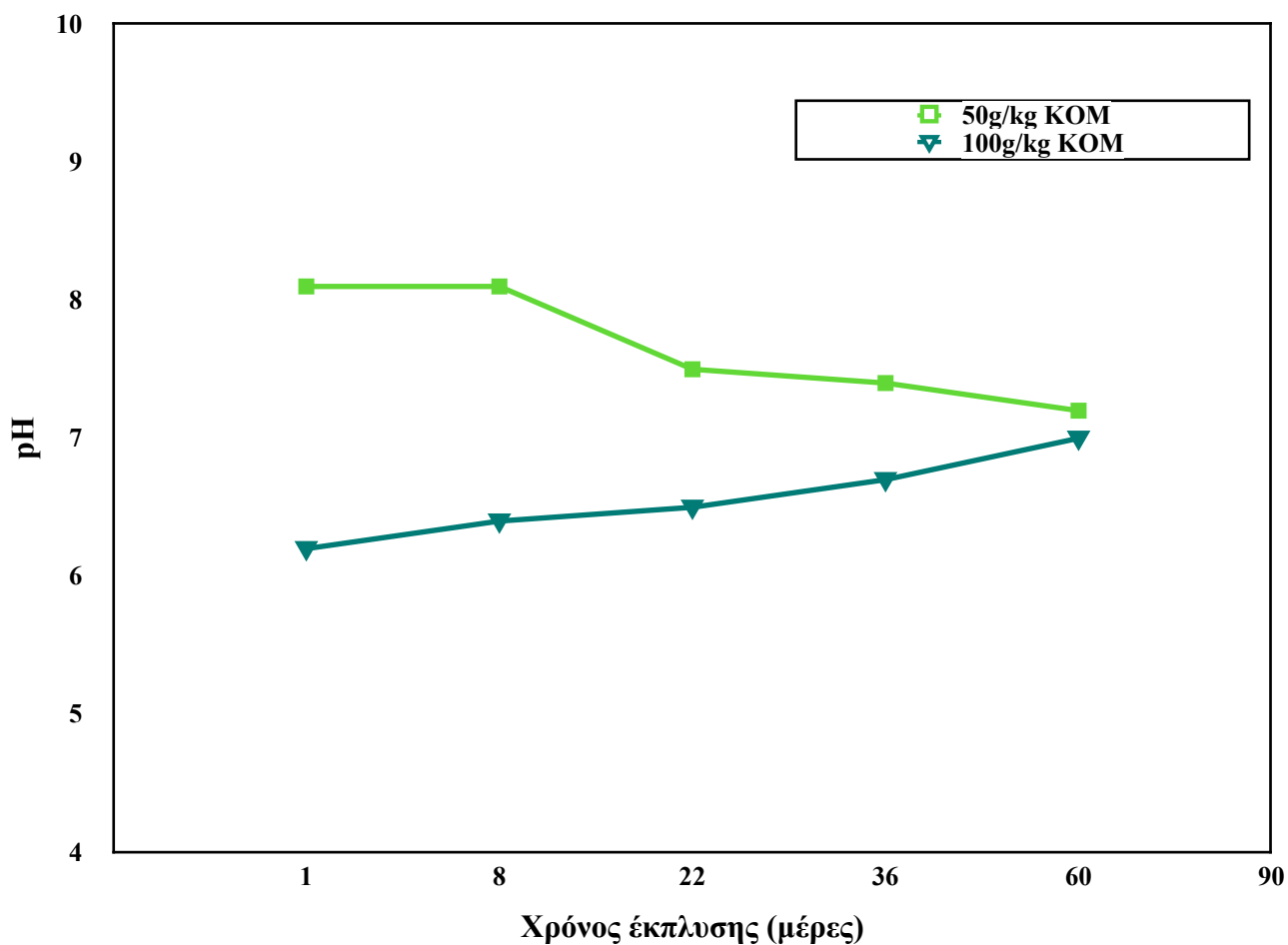
Πίνακας 4.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων πριν και μετά την επώαση

Δείγμα	Πριν την επώαση				Μετά την επώαση			
	Πυκνότητα (g/cm ³)	pH	EC (mS/cm)	WHC (g _{H20} /g)	Πυκνότητα (g/cm ³)	pH	EC (mS/cm)	WHC (g _{H20} /g)
Έδαφος	1.07	7.9	1.06	0.93	-	-	-	-
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ	1.01	7.92	1.02	0.93	0.71	8.0	0.4	1.2
Έδαφος+100g/kg ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ	0.98	8.0	0.99	0.93	0.70	8.0	0.2	1.3
Έδαφος+50g/kg ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ +100g/kg ΚΟΜ	0.99	7.79	1.06	0.94	0.66	9.0	0.1	1.17
Έδαφος+100g/kg ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ +50g/kg ΚΟΜ	0.97	7.4	1.06	0.94	0.65	8.5	0.2	1.18
Έδαφος+50g/kg ΜΣΩ/ΠΙΠΙ	1.02	7.85	1.05	0.94	0.59	8.1	0.2	1.1
Έδαφος+100g/kg ΜΣΩ/ΠΙΠΙ	0.98	7.9	1.04	0.93	0.58	7.9	0.3	1.1
Έδαφος+50g/kg ΜΣΩ/ΠΙΠΙ +100g/kg ΚΟΜ	0.99	7.72	1.08	0.94	0.60	8.3	0.2	1.0
Έδαφος+100g/kg ΜΣΩ/ΠΙΠΙ +50g/kg ΚΟΜ	0.97	7.3	1.09	0.94	0.58	8.2	0.2	1.0

4.4 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους και Κομπόστας

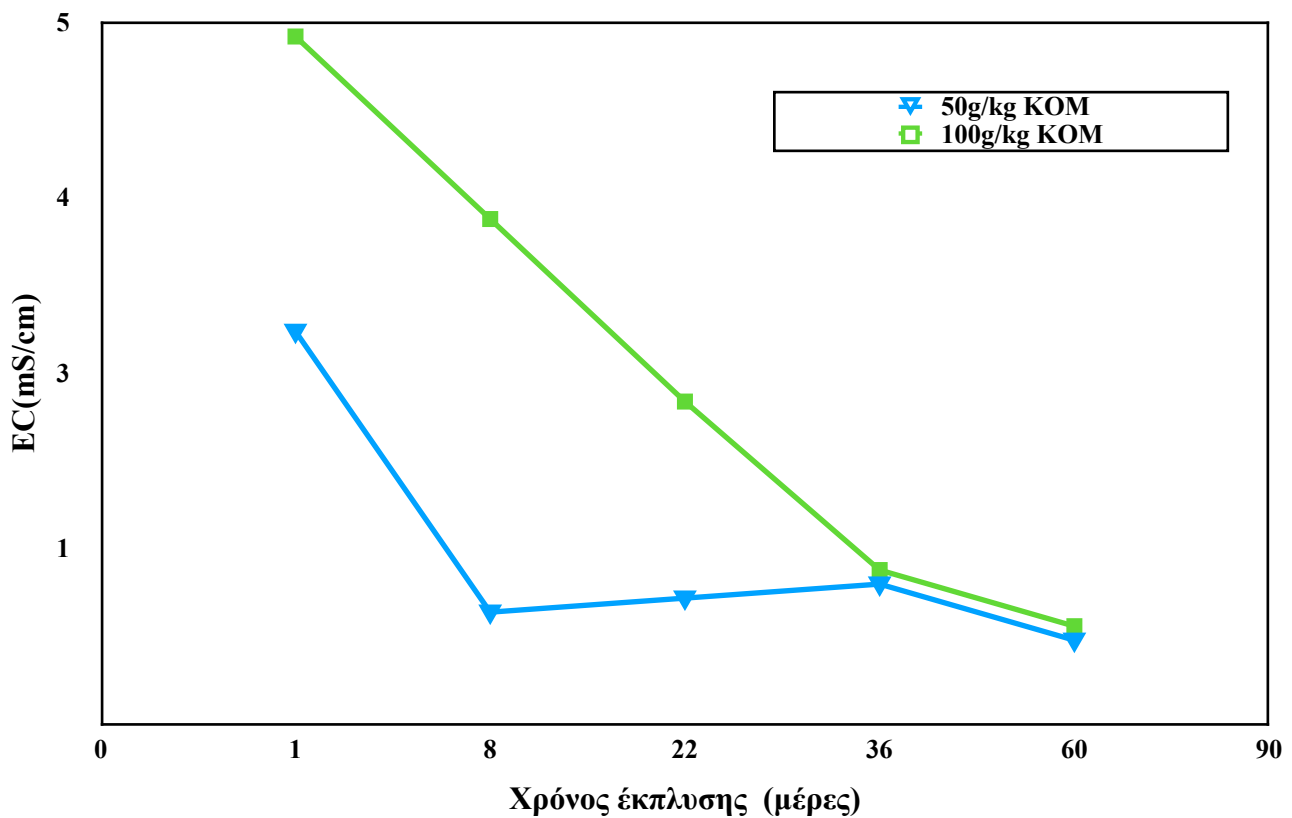
4.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα

Η διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης διαφόρων εκχυλισμάτων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2. Τα εκχυλίσματα προέρχονται από την ανάμειξη κομπόστας και εδάφους σε διαφορετικές αναλογίες. Το pH του δείγματος 50g/kg ΚΟΜ μειώθηκε από ελαφρώς αλκαλικό σε ουδέτερο. Αντιθέτως, το pH του δείγματος 100g/kg ΚΟΜ αυξήθηκε λίγο σε ουδέτερο, διότι κάποιες αλκαλικές ουσίες φαίνεται να διαλυτοποιήθηκαν στο νερό.



Διάγραμμα 4.2 pH συναρτήσει χρόνου έκπλυσης της κομπόστας από το έδαφος

Στο Διάγραμμα 4.3, μετά τη συλλογή του πρώτου εκχυλίσματος παρατηρείται μεγάλη μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη ευδιάλυτων αλάτων από το μείγμα του εδάφους. Το pH και η EC επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών, τα ιχνοστοιχεία και τα ιόντα.



Διάγραμμα 4.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης της κομπόστας από το έδαφος

Στον Πίνακα 4.6 σημειώθηκε αύξηση στο COD και στις τιμές των φωσφορικών - νιτρικών ιόντων όταν διπλασιάστηκε η ποσότητα της κομπόστας στο έδαφος. Με το πέρασμα του χρόνου, το COD μειώθηκε σημαντικά, τα φωσφορικά ιόντα αυξήθηκαν, ενώ τα νιτρικά ιόντα παρέμειναν στις ίδιες τιμές. Το ποσοστό των φαινόλων που εκπλύθηκαν ήταν χαμηλό.

Πίνακας 4.6 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστας

Δείγμα	Έδαφος					Έδαφος +50g/kg KOM					Έδαφος +100g/kg KOM				
Χρόνος (ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
pH	8.5	8.6	8.8	8.9	9.1	8.2	8.2	7.6	7.5	7.3	6.3	6.5	6.6	6.8	7.1
EC (mS/cm)	0.6	0.36	0.13	0.05	0.03	2.9	0.9	0.9	1.1	0.7	4.8	3.7	2.4	1.2	0.8
COD (mg/L)						661	348	306	274	233	1051	809	567	325	313
NO ₃ ⁻ (mg/L)						27	46	39	33	26	44	43	42	31	31
PO ₄ ³⁻ (mg/L)						7	32	34	35	37	63	68.8	75.4	83	86
Φαινόλες (mg/L)						1.7					2.4				

Οι αναλύσεις των υδατικών εκπλυμάτων του εδάφους και της κομπόστας, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7 και διακρίνονται σε κυρία στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Παρατηρήθηκε αύξηση στα κύρια στοιχεία και συγκεκριμένα στις τιμές του ασβεστίου, του μαγνησίου, του καλίου και του νατρίου με την προσθήκη κομπόστας στο έδαφος. Στα ιχνοστοιχεία παρατηρήθηκε αύξηση στη τιμή του στροντίου.

Με τον διπλασιασμό της ποσότητας της κομπόστας, στα κυρία στοιχεία των εκπλύματων παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές του μαγνησίου και του ασβεστίου. Στα ιχνοστοιχεία παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές του ψευδαργύρου και του στροντίου. Το χρώμιο, το αρσενικό και το κοβάλτιο δεν ανιχνεύθηκαν στα εκχυλίσματα όταν η κομπόστα αναμίχθηκε με το χώμα.

Πίνακας 4.7 Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και κομπόστας σε ανόργανα στοιχεία

Δείγμα	Έδαφος	Έδαφος+50g/kg KOM	Έδαφος+100g/kg KOM
Κύρια στοιχεία(mg/kg)			
Na	0.3	230.5	278.2
Mg	2.1	165.8	457.2
Al	16.8	-	0.2
K	1.4	178.1	120.6
Ca	7.4	308.2	674.5
Fe	0.03		0.05
Ιχνοστοιχεία (μg/kg)			
Cr	52.0		
Mn	1159.4	-	461.9
Co	23.4		-
Ni	19.0		89.4
Cu	29.1	91.0	111.2
Zn	51.3	-	486.0
As	6.6		-
Sr	15.8	504.6	1145.9
Pb	22.9	7.2	-

4.5 Αναλύσεις Υδατικών Εκπλυμάτων Εδάφους με Βιοεξανθράκωμα και Κομπόστα

4.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και ιόντα

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.9 παρατηρείται ότι το δείγμα με την μεγαλύτερη ποσότητα βιοεξανθρακώματος ΣΤΕΜ/ΠΡΙ στο έδαφος αύξησε ελαφρά το pH. Με την προσθήκη της κομπόστας παρατηρείται ότι pH μειώθηκε. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξήθηκε λίγο μετά τον διπλασιασμό της ποσότητας της κομπόστας στο έδαφος. Το COD αυξήθηκε με την προσθήκη κομπόστας στο δείγμα των στέμφυλων, ενώ μειώθηκε με τον χρόνο έκπλυσης. Με εξαίρεση το μείγμα εδάφους, Έδαφος+100g/kg ΣΤΕΜ/ΠΡΙ+50g/kg KOM μετά απο 22 ημέρες έκπλυσης, η αυξημένη ποσότητα βιοεξανθρακώματος ή κομπόστας στα μείγματα με το έδαφος φάνηκε να συγκρατεί μέρος των νιτρικών ιόντων. Σε όλα τα εκπλύματα η συγκέντρωση των φαινόλων ήταν χαμηλή .

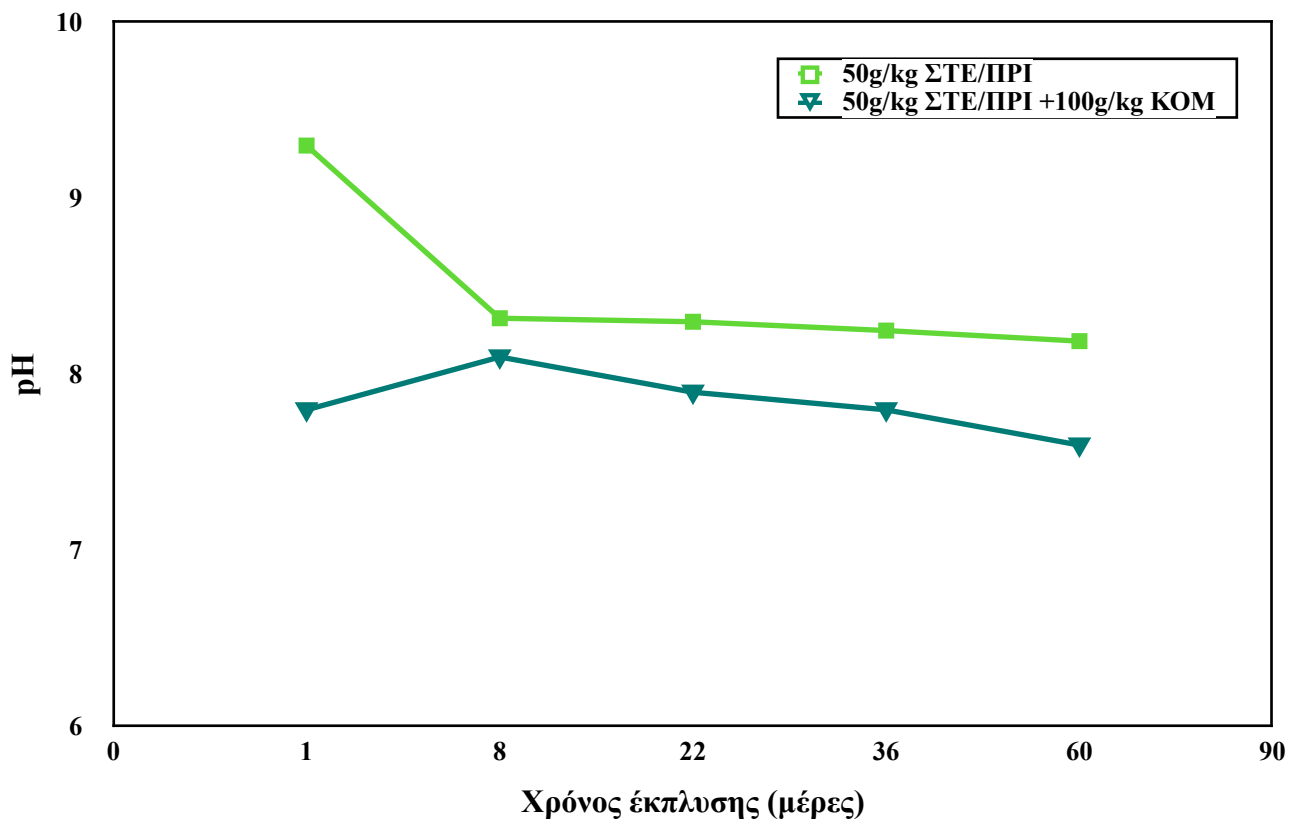
Πίνακας 4.8 Χημική ανάλυση υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων

Δείγμα	Έδαφος+50g/kg ΣΤΕΜ				
Χρόνος (ημέρες)	1	8	22	36	60
pH	7.3	7.5	7.9	8.0	8.1
EC (mS/cm)	2.5	2.1	1.4	1.0	0.7
COD (mg/L)	621	563	447	386	305
NO ₃ ⁻ (mg/L)	15	14	14	13	11
PO ₄ ³⁻ (mg/L)		-	-	-	-
Φαινόλες (mg/L)	2				

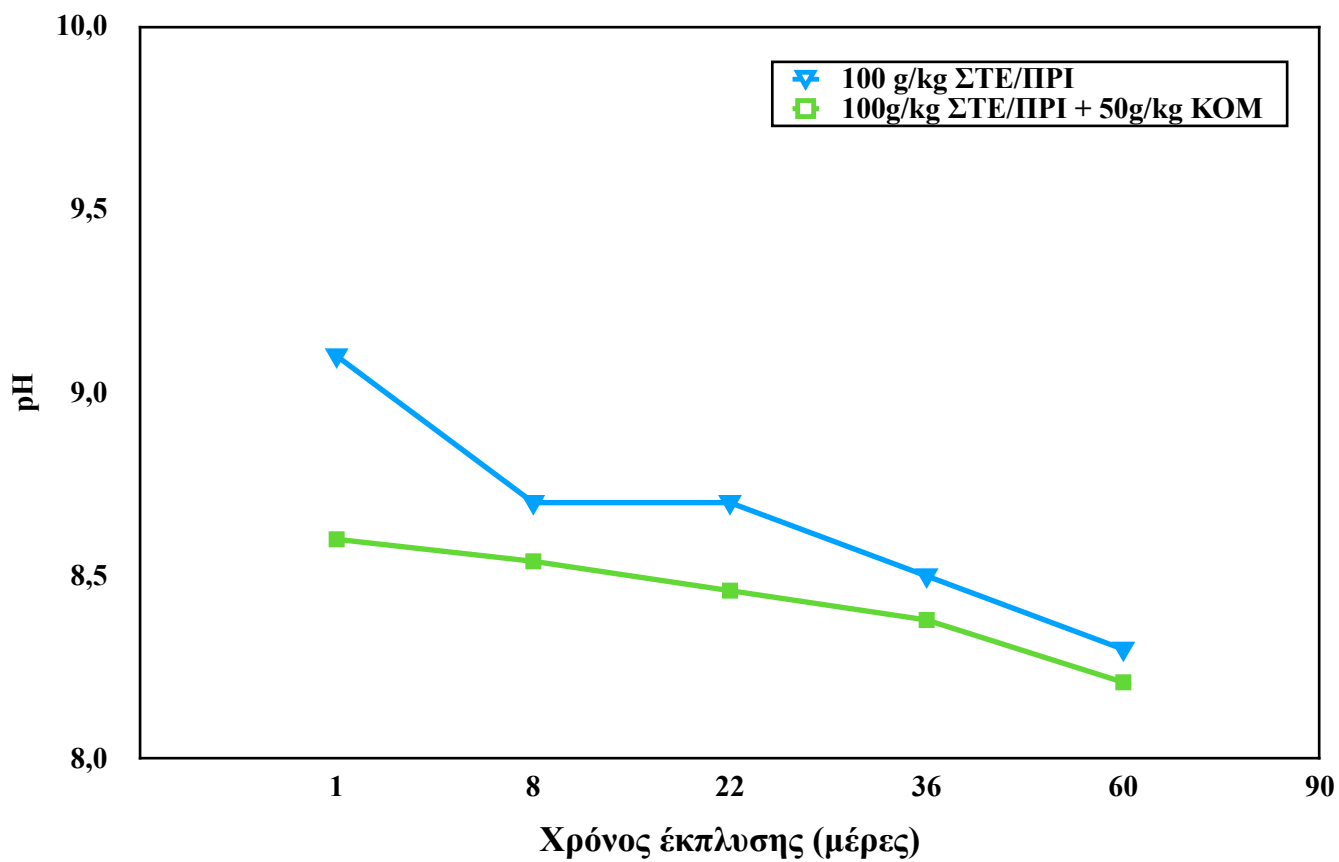
Πίνακας 4.9 Χημική ανάλυση υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, πριονιδιού και κομπόστας

Δείγμα	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕΜ/ΠΡΙ					Έδαφος +50g/kg ΣΤΕΜ/ΠΡΙ +100g/kg ΚΟΜ					Έδαφος +100g/kg ΣΤΕΜ/ΠΡΙ					Έδαφος +100g/kg ΣΤΕΜ/ΠΡΙ +50g/kg ΚΟΜ				
Χρόνος (ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
pH	9.3	8.32	8.3	8.25	8.19	7.8	8.1	7.9	7.8	7.6	9.1	8.7	8.7	8.5	8.3	8.6	8.54	8.46	8.38	8.21
EC (mS/cm)	0.6	0.6	0.7	0.6	0.5	4.2	1.7	1.3	1.3	0.7	1	1.1	1	0.7	0.6	2.2	1.6	1.4	1.3	1.2
COD (mg/L)	267	252	222	194	150	870	620	212	200	170	310	282	227	195	161	697	580	345	255	201
NO ₃ ⁻ (mg/L)	15	14	14	13	11	21	14	-	-	-	5	2	-	-	-	5	4	28	32	11
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	1	-	-	-	-	5	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Φαινόλες (mg/L)	0.86					1.45					0.79					1.31				

Η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.4 για δυο διαφορετικά δείγματα. Σύμφωνα με το διάγραμμα, προκύπτει ότι το pH μειώθηκε με την προσθήκη της κομπόστας διότι η κομπόστα περιέχει λιγότερο αλκαλικές ενώσεις από το βιοεξανθράκωμα. Στο Διάγραμμα 4.5 παρατηρείται ότι η μείωση του pH ξεκίνησε ταυτόχρονα και για τα δύο δείγματα την πρώτη μέρα. Παράλληλα, παρατηρείται ότι το pH μειώθηκε πιο πολύ με την προσθήκη της κομπόστας.

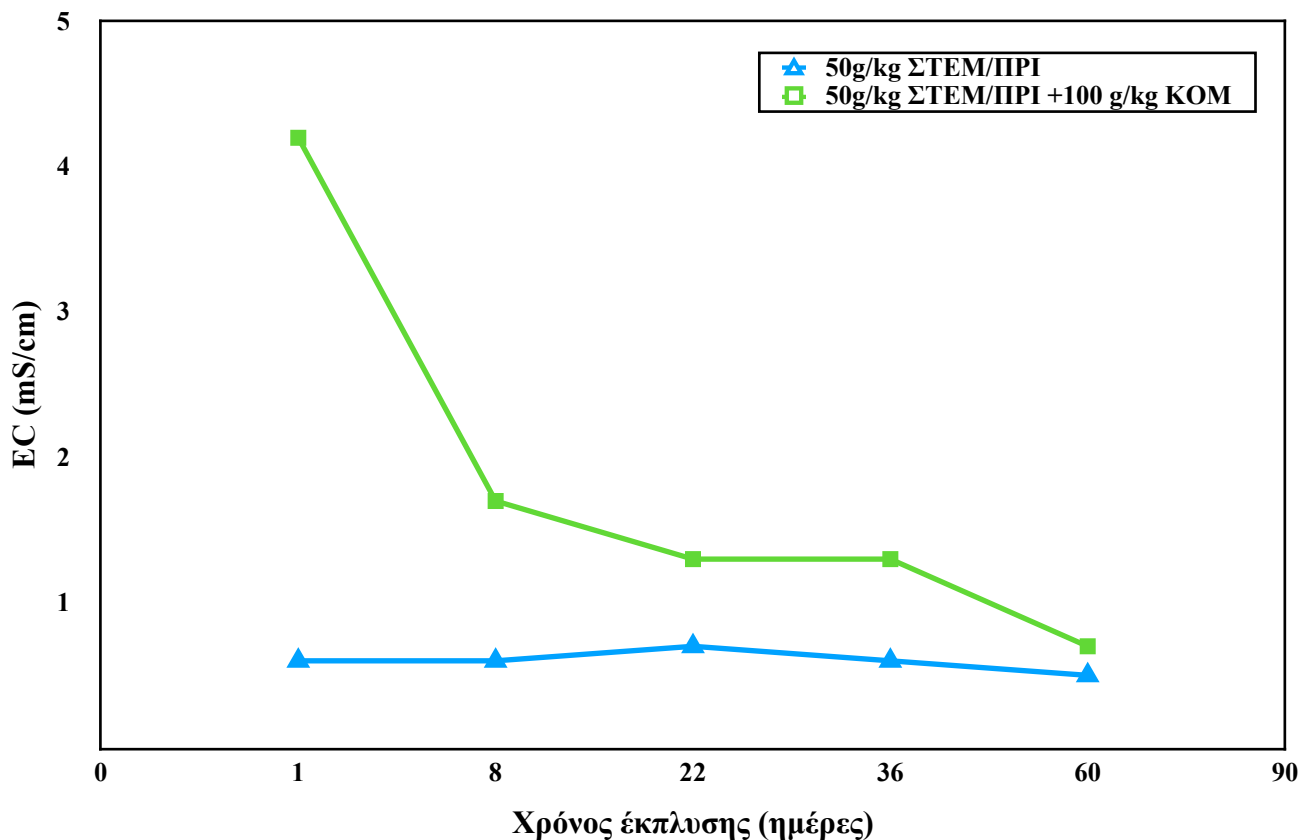


Διάγραμμα 4.4 pH συναρτήσει του χρόνου έκπτυσης του βιοεξανθρακώματος ΣΤΕΜ/ΠΡΙ και της κομπόστας



Διάγραμμα 4.5 pH συναρτήσει του χρόνου έκπτυσης του βιοεξανθρακώματος ΣΤΕΜ/ΠΡΙ και της μισής ποσότητας κομπόστας

Στο Διάγραμμα 4.6 παρατηρείται μείωση της αγωγιμότητας με την πάροδο του χρόνου η οποία για το δείγμα 50g/kg ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ + 100g/kg ΚΟΜ σε διάστημα μιας εβδομάδας ήταν εντονότερη, δηλώνοντας την έκπλυση αλάτων με την πάροδο του χρόνου.



Διάγραμμα 4.6 EC συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης του βιοεξανθρακώματος ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ και της κομπόστας

Οι χημικές αναλύσεις των υδατικών εκπλυμάτων του εδάφους συνδυαστικά με κομπόστα και βιοεξανθράκωμα MSW/ΠΙΠΙ αναγράφονται στον Πίνακα 4.11. Στο μίγμα MSW/ΠΙΠΙ η προσθήκη κομπόστας είχε ως αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση στις τιμές του COD και της αγωγιμότητας. Το μίγμα του βιοεξανθρακώματος MSW/ΠΙΠΙ κατά την έκπλυση συγκράτησε σε σημαντικό βαθμό τα νιτρικά ιόντα. Σε χαμηλές τιμές κυμάνθηκε η έκπλυση των φωσφορικών ιόντων.

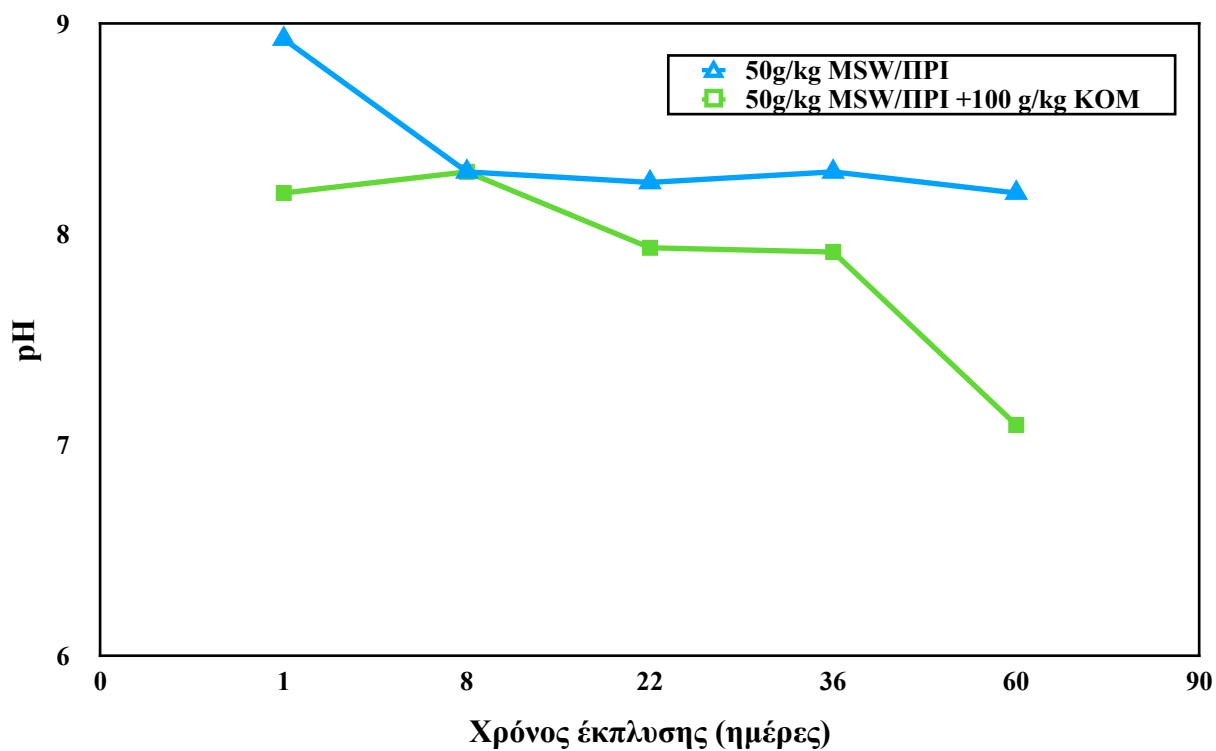
Πίνακας 4.10 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα δημοτικών στερεών αποβλήτων

Δείγμα	Έδαφος+50g/kg MSW				
Χρόνος(ημέρες)	1	8	22	36	60
pH	8.9	8.4	8.3	8.2	7.9
EC(mS/cm)	2.1	1	0.8	0.7	0.8
COD(mg/L)	1055	745	140	120	94
NO ₃ ⁻ (mg/L)	8	9	8	7	7
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	-	-	-	-	-
Φαινόλες(mg/L) (αντιπροσωπευτικό)	0.9				

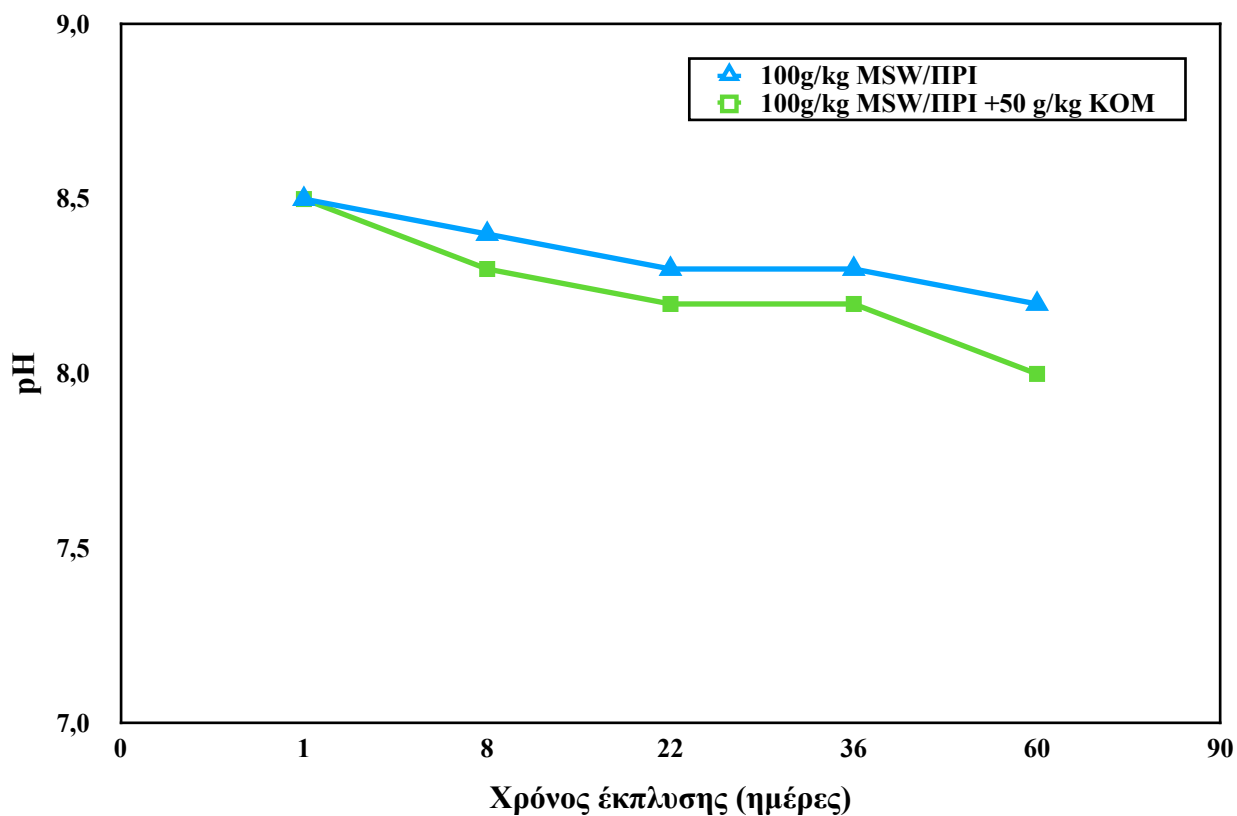
Πίνακας 4.11 Χημικές αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα δημοτικών στερεών αποβλήτων, πριονιδίου και κομπόστας

Δείγμα	Έδαφος +50g/kg MSW/ΠΠΙ					Έδαφος +50g/kg MSW/ΠΠΙ +100g/kg KOM					Έδαφος +100g/kg MSW/ΠΠΙ					Έδαφος+100g/kg MSW/ ΠΠΙ +50g/kg KOM				
Χρόνος (ημέρες)	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60	1	8	22	36	60
pH	8.93	8.3	8.25	8.3	8.2	8.2	8.3	7.94	7.92	7.1	8.5	8.4	8.3	8.3	8.2	8.5	8.3	8.2	8.2	8
EC (mS/cm)	1.3	0.9	0.6	0.5	0.3	3.9	1.3	1.3	0.9	0.9	2.2	1.2	0.9	0.7	0.5	3.6	1	1.3	0.9	0.9
COD (mg/L)	272	265	250	125	110	955	706	470	220	200	368	350	230	134	120	628	480	182	150	136
NO ₃ ⁻ (mg/L)	7	6	7	6	6	37	25	7	7	7	5	5	-	-	-	32	33	36	-	-
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	-	-	-	-	-	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-
Φαινόλες (mg/L) (αντιπροσωπευτικό)	0.50					1.31					0.96					1.16				

Στο Διάγραμμα 4.7 παρατηρείται μείωση του pH με την πάροδο του χρόνου, η οποία για το δείγμα 50g/kg MSW/ΠΠΙ + 100g/kg KOM σε διάστημα 36 ημερών ήταν εντονότερη. Στο Διάγραμμα 4.8 παρατηρείται ότι η μείωση του pH ξεκίνησε ταυτόχρονα και για τα δύο δείγματα την πρώτη ημέρα. Παρατηρείται ότι το pH μειώθηκε πιο πολύ με την προσθήκη της κομπόστας.

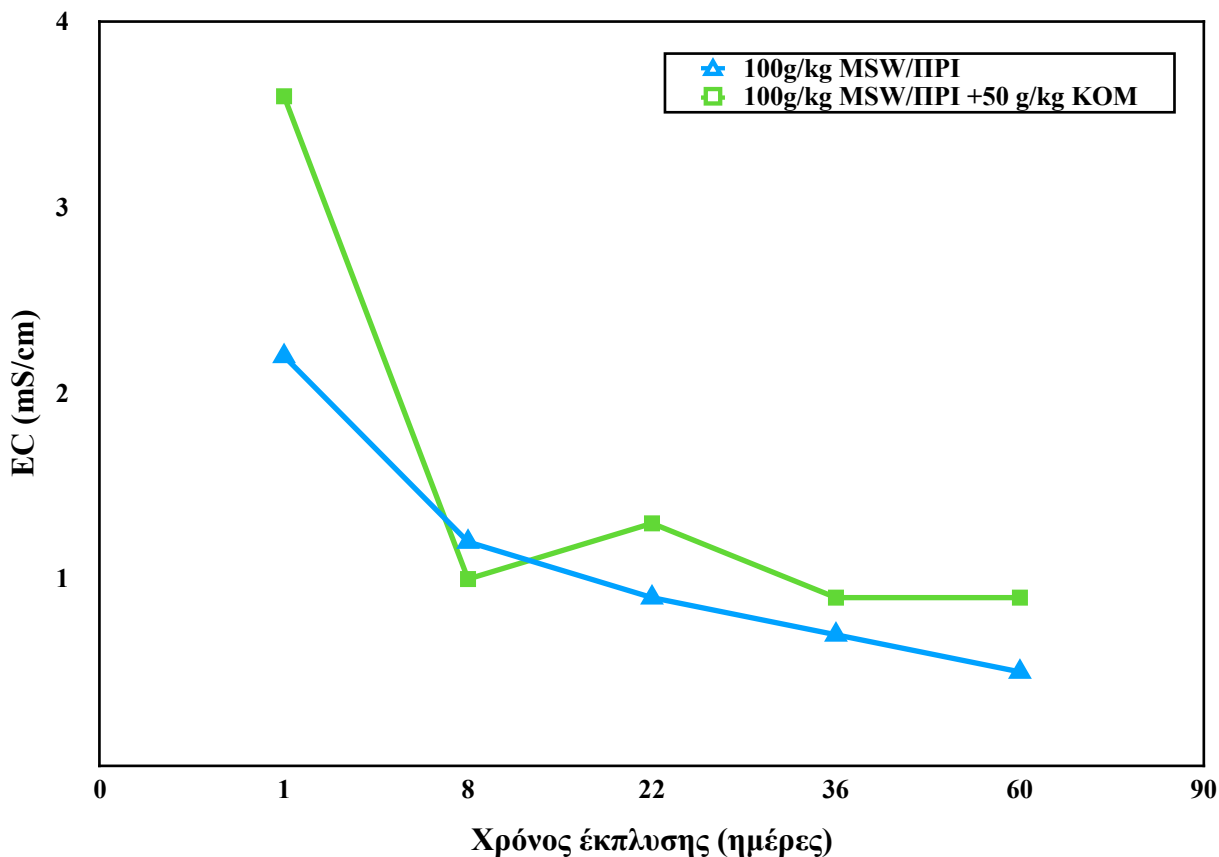


Διάγραμμα 4.7 pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης του βιοεξανθρακώματος MSW/PIPI και της κομπόστας



Διάγραμμα 4.8 pH συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης του βιοεξανθρακώματος MSW/PIPI και της μισής ποσότητας κομπόστας

Η μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα ίδια δείγματα με το Διάγραμμα 4.8, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.9. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία ήταν αυξημένη παρουσία της κομπόστας μειώθηκε ταυτόχρονα και για τα δύο δείγματα από την πρώτη εβδομάδα.



Διάγραμμα 4.9 EC συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης του βιοεξανθρακώματος MSW/ΠΠΙ και της κομπόστας

4.5.2 Ανόργανα στοιχεία

Τα εκπλύματα εδάφους με βιοεξανθρακώματα από ΣΤΕΜ/ΠΠΙ και κομπόστα απεικονίζονται στον Πίνακα 4.12. Η ανάλυση των εκπλυμάτων διακρίνεται σε κυρία στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Στα εκπλύματα των κύριων στοιχείων, σημειώθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις του νατρίου, του καλίου, του μαγνησίου και του ασβεστίου όταν προστέθηκε η κομπόστα. Στα εκπλύματα των ιχνοστοιχείων, με την προσθήκη της κομπόστας σημειώθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις του χαλκού.

Με τον διπλασιασμό της ποσότητας του βιοεξανθρακώματος, σημειώθηκε αύξηση του καλίου στα εκπλύματα. Τοξικά στοιχεία όπως είναι το χρώμιο, το αρσενικό και ο μόλυβδος δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα εκχύλισμα.

Πίνακας 4.12 Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα στέμφυλων, πριονιδιού και κομπόστας σε ανόργανα στοιχεία

Δείγμα	50g/kg ΣΤΕ	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕΜ/ ΠΡΙ	Έδαφος +50g/kg ΣΤΕΜ/ ΠΡΙ +100g/kg ΚΟΜ	Έδαφος +100g/kg ΣΤΕΜ/ ΠΡΙ	Έδαφος +100g/kg ΣΤΕΜ/ ΠΡΙ +50g/kg ΚΟΜ
		Κύρια στοιχεία (mg/kg)			
Na	57.2	144.7	332.8	185.4	214.2
Mg	28.8	50.9	242.8	80.1	150.5
Al	9.8	0.99	-	3.6	0.05
K	263.7	562.0	730.5	786.6	1327.4
Ca	11.8	185.4	244.9	94.1	185.8
Fe	4.2	0.38	0.06	1.57	0.13
		Ιχνοστοιχεία(μg/kg)			
Cr	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	22.9
Co	-	163.2	69.9	94.5	54.9
Ni	12.8	172.8	99.0	115.6	78.3
Cu	-	204.6	276.8	249.0	234.0
Zn	21.8	102	259.6	301.4	40.9
As	-	-	-	-	-
Sr	229.3	981.2	665.5	613.3	422.7
Pb	-	-	-	-	-

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για εκπλύματα εδάφους συνδυαστικά με κομπόστα και βιοεξανθρακώματα από δημοτικά στερεά απόβλητα απεικονίζονται στον Πίνακα 4.13. Όταν προστέθηκε η κομπόστα, παρατηρήθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις του μαγνησίου, του νατρίου, του καλίου και του ασβεστίου. Με την αύξηση της ποσότητας του βιοεξανθρακώματος, παρατηρήθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις του νατρίου του καλίου και του ασβεστίου. Στα εκχυλίσματα, δεν ανιχνεύθηκαν τοξικά στοιχεία, όπως είναι το αρσενικό, ο μόλυβδος και το χρώμιο.

Πίνακας 4.13 Αναλύσεις υδατικών εκπλυμάτων εδάφους με βιοεξανθρακώματα δημοτικών στερεών αποβλήτων, πριονιδιού και κομπόστας σε ανόργανα στοιχεία

Δείγμα	50g/kg MSW	Έδαφος +50g/kg MSW/ΠΠΙ	Έδαφος +50g/kg MSW/ ΠΠΙ 100g/kg KOM	Έδαφος +100g/kg MSW/ ΠΠΙ	Έδαφος +100g/kgMSW/ΠΠΙ +50g/kg KOM
		Κύρια στοιχεία (mg/kg)			
Na	551.6	432.8	506.0	530.2	713.5
Mg	90.9	84.7	360.2	62.6	232.1
Al	-	-	-	-	-
K	135.4	100.3	253.2	295.6	353.7
Ca	326.0	258.9	316.9	248.7	656.8
Fe	-	0.03	0.02	-	0.02
		Ιχνοστοιχεία (µg/kg)			
Cr	-	-	-	-	-
Mn	43.4	-	56.9	19.7	-
Co	30.1	-	22.5	-	-
Ni	66.1	-	40.5	-	18.1
Cu	119.0	61.1	231.0	64.8	112.1
Zn	197.9	-	-	10.5	-
As	-	-	-	-	-
Sr	1062.3	650.9	564.3	666.4	1008.5
Pb	-	-	-	-	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Μετά το πέρας της επώασης των δειγμάτων παρατηρήθηκε μείωση της πυκνότητας, το pH αυξήθηκε ελαφρά, ενώ η EC μειώθηκε σημαντικά λόγω της διαλυτοποίησης των αλάτων των βιοεξανθρακωμάτων στο νερό. Η ικανότητα συγκράτησης νερού αυξήθηκε.
2. Η χημική ανάλυση των υδατικών εκπλυμάτων από χαλαζιακό έδαφος και KOM έδειξε ότι, με τον διπλασιασμό της KOM στο έδαφος σημειώθηκε αύξηση στις τιμές των φωσφορικών και των νιτρικών ιόντων. Μετά το πέρας του χρόνου, το COD μειώθηκε, τα νιτρικά ιόντα μειώθηκαν και τα φωσφορικά ιόντα αυξήθηκαν. Η ανάλυση των υδατικών εκπλυμάτων εδάφους και KOM σε ανόργανα στοιχεία, έδειξε ότι με την προσθήκη της KOM σημειώθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις του μαγνησίου, του καλίου και ασβεστίου του εδάφους. Στα ιχνοστοιχεία, με τον διπλασιασμό της κομπόστας σημειώθηκε αύξηση στις τιμές του στροντίου και του ψευδαργύρου.
3. Το βιοεξανθράκωμα ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ με την προσθήκη 100g/kg KOM, είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί το pH των εκπλυμάτων και να αυξηθεί το COD, το οποίο μειώθηκε με τον χρόνο έκπλυσης. Με την προσθήκη 50g/kg KOM, παρατηρήθηκε συγκράτηση των νιτρικών ιόντων την 22^η ημέρα. Η ανάλυση των υδατικών εκπλυμάτων του μείγματος ΣΤΕΜ/ΠΙΠΙ +100g/kg KOM έδειξε ότι αυξήθηκαν οι τιμές του νατρίου, του μαγνησίου, του καλίου και του ασβεστίου από τα κύρια στοιχεία. Στα ιχνοστοιχεία, σημειώθηκε αύξηση στις τιμές του ψευδαργύρου και του χαλκού. Με τη μισή ποσότητα KOM παρατηρήθηκε αύξηση στη συγκέντρωση του καλίου.
4. Το βιοεξανθράκωμα MSW/ΠΙΠΙ, με την προσθήκη 100g/kg KOM, είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί το pH των εκπλυμάτων και να αυξηθεί η EC, η οποία μειώθηκε με τον χρόνο έκπλυσης όπως και το COD. Με την μισή ποσότητα KOM το μείγμα μας συγκράτησε τα νιτρικά ιόντα. Η ανάλυση των υδατικών εκπλυμάτων του μείγματος MSW/ΠΙΠΙ, όταν προστέθηκαν 100g/kg KOM σημειώσε αύξηση στις συγκεντρώσεις του μαγνησίου και του καλίου. Στα ιχνοστοιχεία αυξήθηκε η συγκέντρωση του χαλκού. Με τη μισή ποσότητα KOM παρατηρήθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις του νατρίου, του καλίου και του ασβεστίου.
5. Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος βελτίωσε την ικανότητα συγκράτησης του νερού, αύξησε το pH, μείωσε την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων CEC και το COD. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος στο μείγμα εδάφους/KOM επέτρεψε την βραδύτερη απελευθέρωση νιτρικών και φωσφορικών αλάτων, καθώς και των θρεπτικών συστατικών εκτός από το κάλιο. Για όλους τους συνδυασμούς εδάφους, η ποσότητα φαινόλων που απελευθερώθηκε στα υγρά απόβλητα ήταν πολύ χαμηλή. Τα βαρέα μέταλλα παρουσία του βιοεξανθρακώματος στα εδαφικά μείγματα μειώθηκαν σημαντικά.

Μπορούν να πραγματοποιηθούν περαιτέρω πειράματα βιοδιαθεσιμότητας για τα θρεπτικά συστατικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] European Parliament and the Council of the European Union. Directive 2009/ 29/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on amending Directive 2003/87/EC so as to improve and extend the greenhouse gas emission allowance trading scheme of the Community. 2009 [Brussels].
- [2] Ministry of Environment & Energy. National renewable action plan. 2017. Athens. <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket1/4vBWJVY3FdTk%3d&tabid1/437>. [Accessed 18 December 2017].
- [3] Eurostat Share of renewables. In energy consumption in the EU still on the rise to almost 17% in 2015.
- [4] Khayum Naseem, Anbarasu S, Murugan S. Biogas potential from spent tea waste: a laboratory scale investigation of co-digestion with cow manure. *Energy* 2018;165(Part B):760e8.
- [5] Yang Tianxue, Li Yingjun, Gao Jixi, Huang Caihong, Chen Bin, Zhang Lieyu, Wang Xiaowei, Zhao Ying, Xi Beidou, Xiang Li. Performance of dry anaerobic technology in the co-digestion of rural organic solid wastes in China. *Energy* 2015;93(Part 2):2497e502.
- [6] Xiao-xia Guo, 'et al.', 2020. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. *Waste Management*, Volume 102, Pages 884-899.
- [7] Jala S, Goyal D., 2006. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production: A review. *Bioresource Technology* 97, p. 1136.
- [8] Vlyssides A., Mai S., Barampouti E.M., 2014., Energy generation potential in Greece from agricultural residues and livestock manure, 2nd International Conference on Sustainable Solid Waste Management.
- [9] Απόφαση ΕΚ 2003/33/ΕΚ για το WAC-EUR-Lex, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:011:0027:0049:EN:PDF>
- [10] Singh nee' Nigam P., Pandey A. *Biotechnology for agro – industrial residues utilization*. s.l. : SPRINGER publications, chapter 11. , 2009.
- [11] Έσσερ, Κ., 2019., Εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [12] 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.
- [13] Panoutsou P, Eleftheriadis J, Nikolaou A, Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, *Energy Policy*, vol. 37,p. 5675–5686, 2009.
- [14] CRES. An Overview of the Greek Energy Market, 2002
- [15] <http://tinyurl.com/ozytsf6>
- [16] http://www.worldbioenergy.org/uploads/191129%20WBA%20GBS%202019_LQ.pdf
- [17] http://www.ekte.gr/com/29_Diathesimothta-biomazas-
- [18] <http://geodata.gov.gr/dataset/dunamiko-biomazas-apo-sterea-upoleimmata>
- [19] Βάμβουκα Δέσποινα, Βιομάζα Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Χανιά : Τζιόλα, 2009.
- [20] Δαβής Χρήστος, Κονσολάκης Μιχάηλ. Διπλωματική Εργασία με τίτλο “ Ενεργειακή Εκμετάλλευση Βιομάζας προς παραγωγή ηλεκτρικής Ενέργειας: παρούσα κατάσταση και προοπτικές” Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016
- [21] G.E. Timbers, C.G. Downing, Agricultural biomass wastes: utilization routes, *Can. Agric. Eng.* 19 (1977) 84–87.
- [22] V. Ramanathan, P.J. Crutzen, J.T. Kiehl, D. Rosenfeld, Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Sci. Chroma* 294 (2001) 2119–2124.

- [23] J.M. Gospodarki, Krajowy Plan Działania W Zakresie Energii Ze Źródeł Odnawialnych. Warszawa.[Dostęp 18.12. 2013], 2010. Dostępny w Internecie.
- [24] R. Baum, K. Wajszczuk, B. Peplinski, J. Wawrzynowicz, Potential for agricultural biomass production for Energy purposes in Poland: a review, *Contemp. Econ.* 7(2013) 63–74.
- [25] KAITE. 2007. “Βιομάζα.”.
- [26] M.A. Saeed, A. Irshad, H. Sattar, G.E. Andrews, H.N. Phylaktou, B.M. Gibbs, Agricultural waste biomass energy potential in Pakistan, in: *Proceedings of the International Conference Held in Shanghai, PR China, Leeds*, 201.
- [27] S. Bechis, Possible impact of pelletised crop residues use as a fuel for cooking in Niger, in: *Renewing Local Planning to Face Climate Change in the Tropics*, Springer, Cham, 2017, pp. 311– 322.
- [28] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass Bioenergy* 26 (2004) 361–375.
- [29] T. Ahmed, B. Ahmad, Burning of crop residue and its potential for electricity generation, *Pakistan Dev. Rev.* 53 (1) (2014) 275–293
- [30] R. Baum, K. Wajszczuk, B. Peplinski, J. Wawrzynowicz, Potential for agricultural biomass production for Energy purposes in Poland: a review, *Contemp. Econ.* 7(2013) 63–74.
- [31] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121011400>
- [32] Fortner, B., 2021. Biomass Conversion Technology Overview | Nexus PMG. [online] Nexus PMG. Available at: <<https://nexuspmg.com/biomass-conversion-technology-overview/>>
- [33] https://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/13965/Nazos_1605.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [34] Anushka Upamali Rajapaksha, Season S. Chen , Daniel C.W. Tsang , Ming Zhang. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. s.l. : Chemosphere, 2016.
- [35] Arthur, James.; Ana, Sanchez.; Josue, Prens.; Wenqiao, Yuan. Biochar from agricultural residues for soil conditioning: Technological status and life cycle assessment. 2022;
- [36] Smith, J.L.; Collins, H.P.; Bailey, V.L. The effect of young biochar on soil respiration. *Biol. Biochem.* 2010, 42, 2345–2347.
- [37] Lunde, C.F.; Hake, S. Florets & Rosettes: Meristem Genes in Maize and Arabidopsis. *Maydica* 2005, 50, 451–458.
- [38] Reddy, S.B.N. Biochar Culture: Biochar for Environment and Development; MetaMeta: s-Hertogenbosch, The Netherlands, 2014.
- [39] Rondon, M.; Ramirez, J.A.; Lehmann, J. Greenhouse gas emissions decrease with charcoal additions to tropical soils. In *Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration*, Baltimore, MD, USA, 21–24 March 2005; Volume 208.
- [40] Jia,J; Li,B.; Chen,Z.; XieZ.; Xiong,Z.Effects of biochar application on vegetable production and emissions of N2O and CH4.*Soil Sci. Plant. Nutr.* 2012, 58, 503–509
- [41] Sun,L.; Li, L.; Chen, Z.; Wang, J.; Xiong, Z. Combined effects of nitrogen deposition and biochar application on emissions of N2O, CO2 and NH3 from agricultural and forest soils. *Soil Sci. Plant. Nutr.* 2014, 60, 254–265.
- [42] Hale,S. E,Nurida. N.L. Mulder, J.; Sørmo,E.; Silvani, L.; Abiven. S. Joseph,S. Taherymoosavi,S. Cornelissen, G.; The Effect of Biochar, Lime and Ash on Maize Yield in a Long-Term Field Trial in a Ultisol in the Humid Tropics. *Sci. Total Environ.* 2020, 719,137455
- [43] Collard F.X, Blin J, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 594–608, 2014.

- [44] ASTM. Refractories, activated carbon, advanced ceramics. In ASTM Book of Standards; American Society for Testing Materials: West Conshohocken, PA, USA, 2007; Volume 15.01.
- [45] D'Orazio A, Rapagn`a S, Foscolo PU, Gallucci K, Nacken M, Heidenreich S, et al. Gas conditioning in H₂ rich syngas production by biomass steam gasification: Experimental comparison between three innovative ceramic filter candles. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:7282–90.
- [46] M.A. Oliver and P. Gregory. 2015 Soil, food security and human health: a review .
- [47] A. Pradhan, C. Chan, P.K. Roul, J. Halbrendt and B. Sipes 2017. Potential of conservation agriculture (CA) for climate change adaptation and food security under rainfed uplands of India: a transdisciplinary approach.
- [48] M. Ahmad, Y.S. Ok, B.-Y. Kim, J.-H. Ahn, Y.H. Lee, M. Zhang, D.H. Moon, M.I. Al-Wabel and S.S. Lee 2017. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil.
- [49] Y.J. Kim, H. Park, M.-H. Kim, S.H. Seo, Y.S. Ok and G. Yoo 2015. A study of burcucumber biochars to remediate soil Pb considering GWP (global warming potential).
- [50] A.U. Rajapaksha, M. Vithanage, M. Zhang, M. Ahmad, D. Mohan, S.X. Chang and Y.S. Okv 2014. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars.
- [51] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee and Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review.
- [52] M.I. Inyang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A. Zimmerman, A. Mosa, P. Pullammanappallil, Y.S. Ok and X. Cao 2016. review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal.
- [53] Fageria, N., Baligar, V., 2008. Ameliorating soil acidity of tropical Oxisols by liming for sustainable crop production. *Adv. Agron.* 99, 345–399.
- [54] Zheng, S.J., 2010. Crop production on acidic soils: overcoming aluminium toxicity and phosphorus deficiency. *Ann. Bot.* 106 (1), 183–184.
- [55] Cely, P., Tarquis, A., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A., Gascó, G., 2014. Factors driving carbon mineralization priming effect in a soil amended with different types of biochar. *Solid Earth Discuss* 6, 849–868.
- [56] Liu, C., Wang, H., Tang, X., Guan, Z., Reid, B.J., Rajapaksha, A.U., Ok, Y.S., Sun, H., 2016. Biochar increased water holding capacity but accelerated organic carbon leaching from a sloping farmland soil in China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2), 995–1006.
- [57] Li, Z.-g., Gu, C.-m., Zhang, R.-h., Ibrahim, M., Zhang, G.-s., Wang, L., Zhang, R.-q., Chen, F., Liu, Y., 2017. The benefic effect induced by biochar on soil erosion and nutrient loss of slopping land under natural rainfall conditions in central China. *Agric. Water Manag.* 185, 145–150.
- [58] Jien, S.-H., Wang, C.-S., 2013. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. *Catena* 110, 225–233.
- [59] Sadeghi, S.H., Hazbavi, Z., Harchegani, M.K., 2016. Controllability of runoff and soil loss from small plots treated by vinasse-produced biochar. *Sci. Total Environ.* 541, 483-490.
- [60] Liu, X.-H., Han, F.-P., Zhang, X.-C., 2012. Effect of biochar on soil aggregates in the Loess Plateau: results from incubation experiments. *Int. J. Agric. Biol.* 14 (6), 975–979.
- [61] Smetanová, A., Dotterweich, M., Diehl, D., Ulrich, U., Dotterweich, N.F., 2013. Influence of biochar and terra preta substrates on wettability and erodibility of soils. *Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementary Issues* 57 (1), 111–134.
- [62] Sadeghi, S.H., Hazbavi, Z., Harchegani, M.K., 2016. Controllability of runoff and soil loss from small plots treated by vinasse-produced biochar. *Sci. Total Environ.* 541, 483-490.
- [63] S. Joseph, E.R. Graber, C. Chia, P. Munroe, S. Donne, T. Thomas, S. Nielsen, C. Marjo, H. Rutledge, G.X. Pan, L. Li, P. Taylor, A. Rawal and J. Hook. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components.

- [64] L. Qian, L. Chen, S. Joseph, G.X. Pan, L. Li, J. Zheng, X. Zhang, J. Zheng, X. Yu and J. Wang. Biochar compound fertilizer as an option to reach high productivity but low carbon intensity in rice agriculture of China. 2014;
- [65] J. Zheng, J. Han, Z. Liu, W. Xia, X. Zhang, L. Li, X. Liu, R. Bian, K. Cheng, J. Zheng and G.X. Pan. Biochar compound fertilizer increases nitrogen productivity and economic benefits but decreases carbon emission of maize production. 2017;
- [66] Chen, X.H., Ma, L., Ma, W.Q., Wu, Z.G., Cui, Z.L., Hou, Y., Zhang, F.S., 2017. What has caused the use of fertilizers to skyrocket in China? *Nutrient Cycl. Agroecosyst.* 110, 241–255.
- [67] Han, Z.Q., Wang, J.Y., Xu, P.S., Li, Z.T., Liu, S.W., Zou, J.W., 2021. Differential responses of soil nitrogen-oxide emissions to organic substitution for synthetic fertilizer and biochar amendment in a subtropical tea plantation. *Glob. Change Biol. Bioenergy* 13, 1260–1274.
- [68] Zhang, T., Hou, Y., Meng, T., Ma, Y.F., Tan, M.X., Zhang, F.S., Oenema, O., 2021. Replacing synthetic fertilizer by manure requires adjusted technology and incentives: a farm survey across China. *Resour. Conserv. Recycl.* 168, 105301.
- [69] Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Huang, X., Li, Z., Tan, X., Zeng, G., Zhou, L., 2017. Potential benefits of biochar in agricultural soils: a review. *Pedosphere* 27, 645–661.
- [70] Hussain, M., Farooq, M., Nawaz, A., Al-Sadi, A.M., Solaiman, Z.M., Alghamdi, S.S., Ammara, U., Ok, Y.S., Siddique, K.H.M., 2017. Biochar for crop production: potential benefits and risks. *J. Soils Sediments* 17, 685–716.
- [71] Yu, X.J., Tian, X.F., Lu, Y.Y., Liu, Z.G., Guo, Y.L., Chen, J.Q., Li, C.L., Zhang, M., Wan, Y. S., 2018. Combined effects of straw-derived biochar and biobased polymer-coated urea on nitrogen use efficiency and cotton yield. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 30, 112–122.
- [72] Yang, X., Tsibart, A., Nam, H., Hur, J., El-Naggar, A., Tack, F.M.G., Wang, C.-H., Lee, Y. H., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., 2019. Effect of gasification biochar application on soil quality: trace metal behavior, microbial community, and soil dissolved organic matter. *J. Hazard Mater.* 365, 684–694.
- [73] Liu, B.T., Li, H.L., Li, H.B., Zhang, A.P., Rengel, Z., 2021a. Long-term biochar application promotes rice productivity by regulating root dynamic development and reducing nitrogen leaching. *Glob. Change Biol. Bioenergy* 13, 257–268.
- [74] Prost, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Sequaris, J.M., Moller, A., Amelung, W., 2013. Biochar affected by composting with farmyard manure. *J. Environ. Qual.* 42 (1), 164–172.
- [75] K.Y. Man, K.L. Chow, Y.B. Man, W.Y. Mo and M.H. Wong. Use of biochar as feed supplements for animal farming. 2020;
- [76] Ningning Ma, Lili Zhang, Yulan Zhang, Lijie Yang, Chun xiao Yu, Guanghua Yin , Timothy A. Doane, Zhijie Wu, Ping Zhu, Xingzhu Ma. Biochar Improves Soil Aggregate Stability and Water Availability in a Mollisol after Three Years of Field Application. 2016;
- [77] M.L. Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero, A. Roig, K. Hanley, A. Enders and J. Lehmann. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N₂O emissions? 2013;
- [78] Badr A. Mohamed a b, Naoko Ellis a, Chang Soo Kim a c, Xiao tao Bi a, Ahmed El-raie Emam b. Engineered biochar from microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for increasing water-holding capacity and fertility of sandy soil. 2016;
- [79] A. El-Naggar, Y.M. Awad, X.Y. Tang, C. Liu, N.K. Niazi, S.H. Jien, D.C. Tsang, H. Song, Y.S. Ok and S.S. Lee. Biochar Influences Soil Carbon Pools and Facilitates Interactions with Soil: A Field Investigation. 2018;
- [80] A.D. Igalavithana, S.E. Lee, Y.H. Lee, D.C.W. Tsang, J. Rinklebe, E.E. Kwon and Y.S. Ok. Heavy metal immobilization and microbial community abundance by vegetable waste and pine cone biochar of agricultural soils. 2018; Pages 593-603
- [81] Y.M. Awad, S.S. Lee, K.H. Kim, Y.S. Ok and Y. Kuzyakov. Carbon and nitrogen mineralization and enzyme activities in soil aggregate-size classes: Effects of biochar, oyster shells, and polymers. 2018; Pages 40-48

- [82] Ahmed H. El-Naggar a b, Adel R.A. Usman a c, Abdulrasoul Al-Omran a, Yong Sik Ok d, Mahtab Ahmad a, Mohammad I. Al-Wabel. Carbon mineralization and nutrient availability in calcareous sandy soils amended with woody waste biochar. 2015; Pages 67-73
- [83] J. Lehmann, J.P. da Silva, C. Steiner, T. Nehls, W. Zech and B. Glaser Plant Soil. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the central Amazon Basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. 2003;
- [84] L. Beesley, E. Moreno-Jiménez, J.L. Gomez-Eyles, E. Harris, B. Robinson and T. Sizmur. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. 2012;
- [85] S. Mandal, B. Sarkar, N. Bolan, Y.S. Ok and R. Naidu. Enhancement of chromate reduction in soils by surface modified biochar. 2017; Pages 277-284
- [86] Y. Xu, B. Seshadri, B. Sarkar, H. Wang, C. Rumpel, D. Sparks, M. Farrell, T. Hall, X. Yang and N. Bolan. Biochar modulates heavy metal toxicity and improves microbial carbon use efficiency in soil. 2018;
- [87] M.J. Denyes, V.S. Langlois, A. Rutter and B.A. Zeeb. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to Cucurbita pepo and Eisenia fetida. 2012;
- [88] W. Zheng, M. Guo, T. Chow, D.N. Bennett and N. Rajagopalan. Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides. 2010;
- [89] S. Mandal, B.; Sarkar, A.D.; Igalavithana, Y.S. Ok, X. Yang, E. Lombi and N. Bolan. Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: Influence of feedstock materials and biochar properties. 2017; Pages 160-167
- [90] M. Stefaniuk and P. Oleszczuk. Addition of biochar to sewage sludge decreases freely dissolved PAHs content and toxicity of sewage sludge-amended soil. 2016;
- [91] Muhammad Saleem. Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. 2022;
- [92] Tomme P., Warren R.A.J., Gilkes N.R. (1995) Cellulose hydrolysis by bacteria and fungi. Advances in Microbial Physiology 27:1-81
- [93] Σπυριδάκης, Στυλιανός. Διπλωματική εργασία με τίτλο "Εκτίμηση της ποιότητας των εξανθρακωμάτων από δημοτικά και ζωικά απόβλητα για ενεργειακές ή περιβαλλοντικές εφαρμογές". Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015.
- [94] http://www.worldbioenergy.org/uploads/191129%20WBA%20GBS%202019_LQ.pdf
- [95] Muhammad. Ayaz, and Rashid Iqbal Dalia Feiziene, Vita. Tilvikiene, Kashif. Akhtar Urte Stulpinaite. Biochar Role in the Sustainability of Agriculture and Environment. 2021;
- [96] Elias S, Azzi.; Erik, Karlun.; Cecilia, Sundberg.; Assessing the diverse environmental effects of biochar systems: An evaluation framework. 2021;
- [97] Δερμιτζάκης, Σ., 2017. Παραγωγή Τροποποιημένων Εξανθρακωμάτων Από Αγροτικά Υπολείμματα Της Κρήτης Και Μελέτη Προσρόφησης Μολύβδου (Pb²⁺), Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [98] Zhang et al.,2017 Y. Zhang, B. Jin, B. Ma, X. Feng. Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction