



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:

**ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-
ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ**

ΣΥΝΤΑΞΗ: ΜΠΟΥΡΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΧΑΝΙΑ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιο-εξανθρακώματος» εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο και για την πολύτιμη καθοδήγηση του για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης ευχαριστώ τον αναπληρωτή καθηγητή κ.Θεοχάρη Τσούτσο και τον επίκουρο καθηγητή κ. Πέτρο Γκίκα για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την διδακτορική φοιτήτρια Εβίτα Αγραφιώτη για την πολύ σημαντική καθοδήγηση της, τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής.

Επίσης πολύ σημαντική ήταν η βοήθεια της υπεύθυνης του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» Δρ. Ελισσάβετ Κουκουράκη για την διεξαγωγή μεγάλου μέρους των πειραμάτων και την ευχαριστώ θερμά.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου για την άψογη συνύπαρξη και συνεργασία.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	7
I.Εισαγωγή.....	9
1. Εισαγωγή.....	10
II.Θεωρητικό Μέρος.....	11
1. Λυματολάσπη.....	12
1.1. Προέλευση-Σύσταση.....	12
1.2. Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Λυματολάσπης.....	12
1.3. Επεξεργασία Λυματολάσπης.....	14
1.3.1. Στάδια επεξεργασίας Λυματολάσπης.....	14
1.4. Εφαρμογές Λυματολάσπης.....	17
1.4.1. Απόθεση σε Χ.Υ.Τ.Α.....	17
1.4.2. Αποτέφρωση.....	17
1.4.3. Εφαρμογή στο έδαφος.....	18
2. Πυρόλυση.....	20
2.1. Εισαγωγή.....	20
2.2. Είδη Πυρόλυσης.....	21
2.3. Πυρόλυση Βιομάζας.....	22
2.4. Πυρόλυση Λυματολάσπης.....	23
2.5. Μονάδα Πυρόλυσης Λυματολάσπης.....	24
3. Βιο-εξανθράκωμα (biochar).....	26
3.1. Εισαγωγή.....	26
3.2. Παραγωγή βιο-εξανθρακώματος.....	26
3.3. Πορώδες-Επιφάνεια βιο-εξανθρακώματος.....	30
3.4. Δομή βιο-εξανθρακώματος.....	31
3.5. Μέγεθος σωματιδίων βιο-εξανθρακώματος.....	32
3.6. Εφαρμογές βιο-εξανθρακώματος.....	33
3.6.1 Στερεό Βιοκαύσιμο.....	33
3.6.2 Προσροφητικό Υλικό.....	33

3.6.3 Εφαρμογή στο έδαφος	34
4. Βαρέα Μέταλλα.....	36
4.1. Εισαγωγή	36
4.2. Μόλυβδος	37
4.2.1. Γενικά.....	37
4.2.2. Χημικές Μορφές στη φύση.....	37
4.2.3. Πηγές ρύπανσης.....	37
4.2.4. Επιπτώσεις στην υγεία	38
4.3. Χαλκός.....	38
4.3.1. Γενικά.....	38
4.3.2. Χημικές μορφές στη φύση	39
4.3.3. Πηγές Ρύπανσης.....	39
4.3.4. Επιπτώσεις στην υγεία	39
4.4. Νικέλιο.....	40
4.4.1. Γενικά.....	40
4.4.2. Χημικές μορφές στη φύση	40
4.4.3. Πηγές Ρύπανσης.....	40
4.4.4. Επιπτώσεις στην υγεία	41
4.5. Κάδμιο	41
4.5.1. Γενικά.....	41
4.5.2. Πηγές ρύπανσης.....	41
4.5.3. Επιπτώσεις στην υγεία	42
4.6. Χρώμιο	42
4.6.1. Γενικά.....	42
4.6.2. Ρύπανση από χρώμιο	43
4.6.3. Επικινδυνότητα Cr(VI) εξασθενούς χρωμίου και επεξεργασία του	43
4.7. Συμπλοκοποίηση-Κινητικότητα Βαρέων Μετάλλων	44
4.7.1. Γενικά.....	44
4.7.2. Διαλυτότητα Νικελίου	45
4.7.3. Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Cd) ανάλογα με το pH	46
4.7.4. Διαλυτότητα χρωμίου	46

III.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	48
1.Υλικά	49
1.1. Πρώτη Ύλη.....	49
1.2. Χημικοί Καταλύτες	49
1.3. Μέσο παραγωγής βιο-εξανθρακώματος.....	49
2. Εξοπλισμός	50
2.1. Παραγωγή Βιο-εξανθρακωμάτων	50
2.2. Εκπλύσεις (Leaching Tests)	50
3.Πειραματική Διαδικασία	50
3.1. Εισαγωγή	50
3.2. Ξήρανση λυματολάσπης.....	51
3.3. Παρασκευή πάστας για την τοποθέτηση στο φούρνο πυρόλυσης	51
3.3.1. Παρασκευή πάστας χωρίς καταλύτη	51
3.3.2. Παρασκευή πάστας με καταλύτη σε αναλογία 1:1	52
3.3.3. Παρασκευή πάστας με καταλύτη σε αναλογία 2:1 (μάζα λυματολάσπης / καταλύτη).....	52
3.4. Υπολογισμός υγρασίας.....	53
3.5. Πυρόλυση - Παραγωγή Βιο-εξανθρακώματος (biochar)	54
3.5.1. Προετοιμασία δειγμάτων και φούρνου πυρόλυσης.....	54
3.5.2. Πυρόλυση δειγμάτων.....	55
3.5.3. Απόδοση πυρόλυσης (yield) - Επιλογή βιο-εξανθρακωμάτων για έκπλυση.....	55
4. Προσδιορισμός Βαρέων μετάλλων	56
4.1. Αρχική λυματολάσπη	56
4.2. Εκπλύσεις (leaching tests)	56
4.3. Χώνευση δειγμάτων με οξέα (nitric acid – hydrochloric acid digestion)	58
4.4. Αναλυτικές Μέθοδοι	58
4.4.1. Μέτρηση Βαρέων Μετάλλων	58
4.4.2. Αναλυτικός προσδιορισμός Φωσφορικών Ιόντων (PO_4^{3-})	59
4.4.3. Αναλυτικός προσδιορισμός Καλίου (K).....	59
5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	60
5.1. Υγρασία	60
5.1.1. Αρχικής Λυματολάσπης	60
5.2.2. Υγρασία Δειγμάτων	60

5.2. Τέφρα.....	61
5.3. Απόδοση Πυρόλυσης (yield).....	62
5.3.1. Υπολογισμός του yield στα δείγματα χωρίς καταλύτη.....	62
5.3.2. Υπολογισμός του yield στα βιοεξανθρακώματα με καταλύτη H_3PO_4 ..	63
5.3.3. Υπολογισμός του yield στα βιοεξανθρακώματα με καταλύτη K_2CO_3 ...	66
5.4. Προσδιορισμός φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-})	68
5.5 Προσδιορισμός Καλίου	68
5.6. Προσδιορισμός pH διαλυμάτων έκπλυσης.....	69
6. Μετρήσεις βαρέων μετάλλων.....	70
6.1. Εισαγωγή	70
6.2. Κάδμιο(Cd).....	70
6.3. Χαλκός(Cu)	72
6.4. Νικέλιο(Ni).....	74
6.4. Μόλυβδος (Pb)	76
6.6. Χρώμιο	78
6.6. Ποσοότητες βαρέων μετάλλων στην αρχική λυματολάσπη.....	82
7. Συμπεράσματα.....	83
7.1. Πειράματα πυρόλυσης.....	83
7.2. Πειράματα Εκπλύσεων (leaching tests).....	83
IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84
Α.Ελληνική Βιβλιογραφία.....	85
Β.Διεθνής Βιβλιογραφία.....	86
Γ. Διαδύκτιο.....	88
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	90

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης λυματολάσπης. Η λυματολάσπη που χρησιμοποιήθηκε συλλέχθηκε από τις ταινιοφιλτρώπρεςσες του βιολογικού καθαρισμού Χανίων. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο περιείχαν μόνο λυματολάσπη ή κάποιον από τους δύο καταλύτες: φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) ή ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3). Οι καταλύτες προστέθηκαν στα δείγματα σε αναλογίες 1:1 και 2:1 (μάζα λυματολάσπης : μάζα καταλύτη). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 3 θερμοκρασίες πυρόλυσης (300°C , 400°C , 500°C) για 3 χρονικές διάρκειες (30, 60, 90 min).

Σε κάθε πείραμα υπολογίστηκε η απόδοση (yield) της πυρόλυσης σε βιο-εξανθράκωμα και έγινε σύγκριση των yield ανάλογα με την θερμοκρασία πυρόλυσης, αλλά και με τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση στην απόδοση. Τα δείγματα χωρίς καταλύτη είχαν την μεγαλύτερη απόδοση στους 300°C , ενώ στους 400°C και 500°C τις μεγαλύτερες αποδόσεις είχαν αυτά με H_3PO_4 .

Το βιο-εξανθράκωμα (biochar) είναι υλικό σταθερό στο περιβάλλον, πλούσιο σε άνθρακα και περιέχει ποσότητες αζώτου και θρεπτικών. Επίσης, ανάλογα με τον καταλύτη που προστέθηκε σε συγκεκριμένα δείγματα το εξανθράκωμα εμπλουτίζεται με φώσφορο ή με κάλιο, στοιχεία που αποτελούν βασικά συστατικά των λιπασμάτων. Επομένως τα biochar μπορούν να εφαρμοστούν ως εδαφοβελτιωτικά. Όμως πρέπει να διερευνηθεί κατά πόσο τα βιο-εξανθρακώματα κατακρατούν τα βαρέα μέταλλα που περιέχουν, αφού προέρχονται από λυματολάσπη, σε πιθανή εφαρμογή τους στο έδαφος.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων αφορά στον προσδιορισμό των ποσοτήτων των μετάλλων που περιέχονται στη λυματολάσπη. Η μέτρηση έγινε σε διάλυμα που προέκυψε από χώνευση σε μικροκύματα, σε συσκευή ατομικής απορρόφησης. Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις 5 βαρέων μετάλλων: καδμίου, χαλκού, νικελίου, χρώμιου και μολύβδου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα έκπλυσης, με τη μέθοδο TCLP, στα βιο-εξανθρακώματα που παράχθηκαν. Στα διαλύματα έκπλυσης προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που

αναφέρθηκαν και υπολογίστηκε η ποσότητα του κάθε μετάλλου που «ξεπλένεται» ανά κιλό εξανθρακώματος. Το πιο αποτελεσματικό biochar στην κατακράτηση των μετάλλων είναι αυτό που δεν περιέχει καταλύτη και παράχθηκε στους 300 °C, για χρόνο πυρόλυσης 30 min. Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε ότι η χρήση των καταλυτών αύξησε την κινητικότητα των μετάλλων.

I.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Εισαγωγή

Η επεξεργασία των αστικών λυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τεραστίων ποσοτήτων λυματολάσπης, η απόθεση της οποίας αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Στις μέρες μας οι ποσότητες λυματολάσπης που παράγονται παγκόσμια έχουν αυξηθεί δραματικά, ενώ αναμένεται περαιτέρω αύξηση τα επόμενα χρόνια.

Η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων λυματολάσπης στους Χ.Υ.Τ.Α. επιβαρύνει τη λειτουργία τους. Επομένως πρέπει να υπάρξει αποτελεσματική διαχείρισή της για να αξιοποιηθεί κατάλληλα. Η λυματολάσπη περιέχει πολλά θρεπτικά και βασικά συστατικά των λιπασμάτων, όπως φώσφορο και άζωτο. Όμως λόγω των παθογόνων μικροοργανισμών και των ρύπων που περιέχει, η εφαρμογή της στο έδαφος είναι περιορισμένη. Σημαντικοί ρύποι που περιέχει είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία δεν αποικοδομούνται, ούτε καταστρέφονται αλλά βιοσυσσωρεύονται.

Με κατάλληλη επεξεργασία η λυματολάσπη μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό. Η πυρόλυση αποτελεί μια διεργασία η οποία πραγματοποιείται σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, με παροχή αδρανούς αερίου που είναι συνήθως αργό (Ar) ή άζωτο (N₂). Από την πυρόλυση παράγονται τα εξής προϊόντα: βιοαέριο, βιοέλαιο και βιο-εξανθράκωμα (biochar).

Το βιο-εξανθράκωμα (biochar) αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας και έχει διάφορες εφαρμογές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή του στο έδαφος, καθώς βελτιώνει τις ιδιότητες του εδάφους. Επίσης το biochar έχει την ιδιότητα να κατακρατά τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται σε αυτό. Το γεγονός αυτό θα αποτελέσει το βασικό αντικείμενο μελέτης αυτής της διπλωματικής, μελετώντας τα ποσοστά έκπλυσης 5 βασικών βαρέων μετάλλων.

II. Θεωρητικό Μέρος

1. Λυματολάσπη

1.1. Προέλευση-Σύσταση

Η λυματολάσπη (ή ιλύς) παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αποτελείται από την περίσσεια της βιομάζας που αναπτύσσεται μέσα από τα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας, καθώς και από τα στερεά μικροσωματίδια, τα οποία έχουν διαχωριστεί από τα λύματα από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση. Περίπου το 25-80% του ξηρού στερεού περιεχομένου της ιλύος είναι βιομάζα [1].

Η λυματολάσπη έχει μεγάλη υγρασία (75-85%), μικρή συνοχή και χαρακτηρίζεται από δυσάρεστη οσμή [2]. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί ένα ετερογενές δείγμα με μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων συστατικών: θρεπτικών, ιχνοστοιχείων μικροοργανισμών και ρύπων. Επίσης παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου [3].

1.2. Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Λυματολάσπης

Τα βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά της λυματολάσπης είναι τα παρακάτω [4]:

Χρώμα: Η ακατέργαστη λυματολάσπη έχει γκρίζο έως κιτρινωπό χρώμα, ενώ όταν έχει υποστεί αναερόβια επεξεργασία έχει χρώμα μαύρο (κυρίως λόγω παρουσίας θειικού σιδήρου). Όταν έχει υποστεί αερόβια επεξεργασία έχει χρώμα καφέ.

Οσμή: Η ακατέργαστη ιλύς είναι πολύ δύσοσμη. Η αναερόβια επεξεργασμένη έχει οσμή πίσσας, ενώ η αερόβια επεξεργασμένη έχει οσμή χόματος.

pH: Το pH είναι χαρακτηριστική παράμετρος για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη ζύμωση της ιλύος. Επίσης αποτελεί έναν πολύ καλό δείκτη για την παρακολούθηση της ζύμωσης της ιλύος.

Οργανικός άνθρακας, οργανική ύλη: Οι συγκεκριμένοι παράμετροι καθορίζουν την ποσότητα του βιοαερίου που θα παραχθεί κατά τη ζύμωση της ιλύος. Η παραγωγή βιοαερίου είναι 1 L / g οργανικής ύλης που αποικοδομείται.

Υγρασία: Αποτελεί παράμετρο μεγάλης σημασίας, που προσδιορίζεται με τη μέτρηση της απώλειας του βάρους της ιλύος μετά από ξήρανση στους 105°C.

Υπόλειμμα καύσης: Για την συγκεκριμένη παράμετρο προσδιορίζεται το ποσοστό των ανόργανων συστατικών της ιλύος (τέφρα). Η ξηρά ιλύς καίγεται στους 550°C για χρόνο 30 min. Το υπόλειμμα είναι ανόργανη ύλη (τέφρα).

Θερμαντική ικανότητα: Είναι η θερμική ενέργεια που παράγεται κατά την καύση της λυματολάσπης.

Αναλογία C:N:P: Οι βιολογικές δραστηριότητες βελτιστοποιούνται όταν στην τροφή των βακτηρίων της ιλύος υπάρχει σωστή αναλογία μεταξύ των στοιχείων C, N και P.

Ικανότητα αφυδάτωσης: Πρόκειται για σημαντική παράμετρο με την οποία προσδιορίζεται η ευχέρεια με την οποία αφυδατώνεται η ιλύς. Ο εργαστηριακός έλεγχος γίνεται με την παρακολούθηση του χρόνου, ο οποίος απαιτείται για την στερεοποίηση μιας ποσότητας ιλύος η οποία έχει διαστρωθεί επί χάρτινου φίλτρου ή στρώματος άμμου.

Ικανότητα βιοαποικοδόμησης: Με την παράμετρο αυτή εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ταχύτητα με την οποία αποικοδομούνται οι οργανικές ουσίες της ιλύος. Ενδεικτικό στοιχείο για την πρόοδο των βιολογικών διεργασιών είναι η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου. Συνεπώς στα σχετικά πειράματα γίνεται μέτρηση της ποσότητας του παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του πειράματος και της θερμοκρασίας.

1.3. Επεξεργασία Λυματολάσπης

Η επεξεργασία της λυματολάσπης έχει τους εξής στόχους [2]:

- την απομάκρυνση της υγρασίας
- την ελάττωση του όγκου της ώστε να διευκολύνεται η συλλογή και η μεταφορά της
- την αποδόμηση του οργανικού φορτίου
- τη μείωση της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχει
- τη σταθεροποίηση της

1.3.1. Στάδια επεξεργασίας Λυματολάσπης

Η επεξεργασία της λυματολάσπης περιλαμβάνει:

α) Πάχυνση

Η πάχυνση είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται για να αυξηθεί η περιεκτικότητα στερεών στην ιλύ, με την απομάκρυνση κάποιας ποσότητας υγρού κλάσματος. Η μείωση του όγκου της ιλύος είναι ωφέλιμη για τις διεργασίες που ακολουθούν [8]. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι η πάχυνση με βαρύτητα, η οποία πραγματοποιείται σε δεξαμενές που είναι συνήθως εξοπλισμένες με μηχανικό ξέστρο. Η διεργασία αυτή μπορεί να επιτύχει πάχυνση της ιλύος 2 με 8 φορές, αυξάνοντας την συγκέντρωση των στερεών [1].

β) Σταθεροποίηση και απολύμανση

Πραγματοποιείται για την σταθεροποίηση της οργανικής ύλης, για τη μείωση των οσμών, αλλά και για την καταστροφή μεγάλου μέρους των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στη λυματολάσπη. Η επεξεργασία μπορεί να είναι βιολογική, χημική ή φυσική.

Βιολογική επεξεργασία

- Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί την κυρίαρχη διεργασία για την σταθεροποίηση της ιλύος [8]. Αποτελεί μια σύνθετη βιοχημική διεργασία, κατά την οποία το οργανικό φορτίο της ιλύος μετατρέπεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε αέρια προϊόντα (βιοαέριο). Τα αέρια προϊόντα είναι κυρίως CH_4 και CO_2 . Το κύριο χαρακτηριστικό της αναερόβιας χώνευσης είναι ότι οι μικροοργανισμοί δρουν σε περιβάλλον ελλειμματικό σε οξυγόνο [5]. Τα βιοστερεά που παράγονται μπορεί να είναι κατάλληλα για εδαφική διάθεση [8].

Σημαντικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης είναι η μεγάλη ποσότητα βιοαερίου που παράγεται και η χαμηλή περιεκτικότητα της ιλύος σε παθογόνους μικροοργανισμούς. Το βιοαέριο που παράγεται από την χώνευση αστικών υγρών αποβλήτων, μπορεί να παράγει επαρκές αέριο που θα καλύψει τις περισσότερες ενεργειακές ανάγκες της λειτουργίας της εγκατάστασης [8]. Βασικό μειονέκτημα της διεργασίας αποτελεί ο χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών [5].

- Αερόβια Χώνευση

Αποτελεί μια διεργασία που πραγματοποιείται με παροχή οξυγόνου με αποτέλεσμα την αερόβια κατεργασία της ιλύος. Ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι υψηλός με αποτέλεσμα το οργανικό φορτίο να μετατρέπεται σε βιολογική μάζα (νέους μικροοργανισμούς κατά 50%) [5]. Βασικά πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι η μεγάλη παραγωγή βιομάζας και η παραγωγή ενός τελικού προϊόντος άοσμου, βιολογικά σταθερού που μοιάζει με χούμο [5,8]. Μειονεκτήματα της αερόβιας επεξεργασίας είναι η μικρή παραγωγή βιοαερίου (χωρίς θερμαντική αξία) και η υψηλή περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε παθογόνους μικροοργανισμούς [5].

- Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μια διεργασία στην οποία η οργανική ύλη υποβάλλεται σε βιολογική αποδόμηση με ένα σταθερό τελικό προϊόν. Είναι κυρίως αερόβια διεργασία που επιταχύνει την αποσύνθεση των υλικών. Έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη

αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία καταστρέφει τους παθογόνους μικροοργανισμούς [8].

Χημική επεξεργασία

Η χημική επεξεργασία γίνεται κυρίως με την προσθήκη ασβέστη (CaO). Με αυτόν τον τρόπο το pH της ιλύος διαμορφώνεται περίπου στο 12, με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η δράση της βιομάζας που διασπά το οργανικό φορτίο της λυματολάσπης. Επίσης πραγματοποιείται απολύμανση της ιλύος και αυξάνεται το ξηρό περιεχόμενο κάνοντας πιο εύκολη τη διαχείριση [1].

γ) Αφυδάτωση

- Κλίνες Ξήρανσης

Οι κλίνες ξήρανσης είναι μια μέθοδος αφυδάτωσης της ιλύος, η οποία βασίζεται στην εξάτμιση. Αποτελείται από ανοιχτές κλίνες ξήρανσης όπου σταδιακά αφυδατώνεται η λυματολάσπη. Απαιτούν μεγάλη έκταση και για αυτό το λόγο εφαρμόζονται μόνο σε μικρές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Βασικό πλεονέκτημα είναι το μικρό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Όμως η απόδοσή τους εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες, ενώ η δημιουργία δυσοσμίας είναι συχνή [4].

- Ταινιοφιλτρόπρεσσα

Οι ταινιοφιλτρόπρεσσες είναι συσκευές αφυδάτωσης συνεχούς τροφοδοσίας που χρησιμοποιούν τις αρχές της χημικής βελτίωσης, της αποστράγγισης με βαρύτητα και της εφαρμογής μηχανικής πίεσης για την αφυδάτωση της ιλύος. Αποτελούν μια από τις κυρίαρχες συσκευές αφυδάτωσης της ιλύος. Έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικές για όλους σχεδόν τους τύπους των ιλύων και βιοστερεών από αστικά υγρά απόβλητα [8]. Για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου η ιλύς αναμιγνύεται με πολυμερές κροκιδωτικό. Μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση της υγρασίας μέχρι και 80% [1].

- Με φυγοκέντρωση

Οι φυγοκεντρικές διατάξεις αφυδάτωσης είναι μηχανισμοί, οι οποίοι εξασφαλίζουν την περιστροφή της ιλύος και τον κλασματικό διαχωρισμό των στερεών και του νερού. Αποτελούνται από ένα κωνικό περιστρεφόμενο κιβώτιο και έναν σχετικά πιο γρήγορα κινούμενο κοχλία. Οι φυγοκεντρικές διατάξεις αφυδάτωσης

χρησιμοποιούνται συχνά λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους τους και της απλότητας στη λειτουργία τους. Η χημική προεπεξεργασία αφυδάτωσης βελτιώνει την απόδοση των συστημάτων και το τελικό προϊόν περιέχει νερό σε ποσοστό περίπου 75 % [1].

1.4. Εφαρμογές Λυματολάσπης

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι διαχείρισης λυματολάσπης, μετά από την επεξεργασία της είναι [6]:

- η απόθεσή της σε Χ.Υ.Τ.Α.
- η αποτέφρωσή της
- η εφαρμογή στο έδαφος

1.4.1. Απόθεση σε Χ.Υ.Τ.Α.

Η διάθεση ιλύος σε ΧΥΤΑ (με προϋπόθεση τον ορθό σχεδιασμό του) δεν βλάπτει τη λειτουργία του, αντίθετα είναι πολύ πιθανό να την διευκολύνει. Αυτό συμβαίνει διότι επιταχύνει τις βιολογικές διεργασίες σταθεροποίησής της και παρέχει την απαραίτητη υγρασία [9].

Όμως η απόθεση της ιλύος σε Χ.Υ.Τ.Α. πρέπει να είναι περιορισμένη, διότι με αυτόν τρόπο δεν αξιοποιούνται ποσότητες λυματολάσπης που έχουν πολύ χρήσιμες εφαρμογές [7]. Στη χώρα μας η παραγόμενη ιλύς σε ποσοστό 93% διατίθεται στους ΧΥΤΑ. Οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τείνουν να περιορίσουν την απόθεση της βιολογικής λάσπης στους Χ.Υ.Τ.Α. και φροντίζουν για την επαναχρησιμοποίησή της σε ποσοστά από 30-68% [2].

1.4.2. Αποτέφρωση

Η μέθοδος της καύσης της ιλύος στοχεύει στη μείωση του όγκου της, στην παραγωγή αποστειρωμένου αδρανούς υπολείμματος και στην εκμετάλλευση της παραγόμενης ενέργειας ως θέρμανση, ατμό, ηλεκτρικό ρεύμα ή καύσιμο υλικό. Η αποτέφρωση της ιλύος επιτυγχάνει την καταστροφή και σταθεροποίηση των τοξικών ουσιών [2,9].

Όμως σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η παραγόμενη τέφρα περιέχει βαρέα μέταλλα και η διάθεσή της σε ΧΥΤΑ εγκυμονεί κινδύνους για τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Επίσης κατά την καύση της λυματολάσπης εκπέμπονται διοξίνες και φουράνια (PCDD/PCDF), που είναι επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία [2].

Η καύση ιλύος εφαρμόζεται συχνά στην τσιμεντοβιομηχανία, διότι έχει τα εξής πλεονεκτήματα [2]:

- περιορίζει εκπομπές CO₂ και CH₄
- εξασφαλίζει την καταστροφή των μικροοργανισμών
- δεν αφήνει υπολείμματα
- υποκαθιστά φυσικά διαθέσιμα ορυκτά καύσιμα
- τα βαρέα μέταλλα της τέφρας γίνονται αδιάλυτα συστατικά του τσιμέντου

1.4.3. Εφαρμογή στο έδαφος

Η εφαρμογή της λυματολάσπης στο έδαφος είναι μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες μεθόδους παγκοσμίως, καθώς θεωρείται από τις πιο οικονομικά συμφέρουσες μεθόδους απόθεσης [8]. Η λυματολάσπη μπορεί να εφαρμοστεί σε αγροτικές, σε δασικές αλλά και σε υπό εξυγίανση εκτάσεις [6].

Οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου που παρουσιάζονται σε αυτή, την καθιστούν αποτελεσματικό εδαφοβελτιωτικό [3]. Επίσης περιέχει και άλλα σημαντικά συστατικά για τη γεωργία, όπως το κάλιο και το ασβέστιο. Κατά συνέπεια η εφαρμογή της ιλύος αντικαθιστά τα συμβατικά λιπάσματα [9].

Η διάθεση της λυματολάσπης στο έδαφος αποτελεί μια μέθοδο ανακύκλωσης των συστατικών της ιλύος με γεωργική αξία. Όλα τα είδη της ιλύος (υγρή, ημι-στερεή, στερεή και ξηραμένη ιλύς) μπορεί να εφαρμοστούν στο έδαφος. Ωστόσο, η χρήση κάθε είδους εμπεριέχει πρακτικούς περιορισμούς στην αποθήκευση, μεταφορά και στη μέθοδο εφαρμογής [9].

Όμως με την εφαρμογή της ιλύος στο έδαφος διατίθενται και οι ρυπαντές που περιέχονται σε αυτήν. Οι ρυπαντές αυτοί, με τη διήθηση, την απορροή και την αεριοποίηση μπορούν να μεταφέρονται στον αέρα και το νερό και να εισάγονται στην

τροφική αλυσίδα [9]. Επίσης, η παρουσία βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζει τη χρήση της, σε αγροτικές περιοχές, σαν λίπασμα [6]. Η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (86/278/ΕΟΚ) καθορίζει την καταλληλότητα της λυματολάσπης για γεωργική χρήση, ανάλογα με την περιεκτικότητα της σε βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με την οδηγία απαγορεύεται η χρήση ιλύος:

- Στη περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα
- Σε χορτολιβαδικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται ως βοσκότοποι ή σε καλλιέργειες ζωοτροφών πριν παρέλθει ορισμένη προθεσμία (μεγαλύτερη από 3 εβδομάδες).
- Σε καλλιέργειες οπωροκηπευτικών κατά την περίοδο της βλάστησης (εξαιρούνται οι καλλιέργειες οπωροφόρων δέντρων).
- Σε εδάφη προοριζόμενα για καλλιέργειες οπωροκηπευτικών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το έδαφος και που συνήθως καταναλώνονται ωμά (δέκα μήνες πριν αρχίσει η συγκομιδή και κατά τη συγκομιδή).

Οι τιμές για τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1 :

Πίνακας 1.1 Ευρωπαϊκή Οδηγία 86/278 για όρια βαρέων μετάλλων στη λυματολάσπη που προορίζεται για γεωργική χρήση.

Παράμετροι	Οριακές τιμές(mg/Kg)
Κάδμιο	20-40
Χαλκός	1000-1750
Νικέλιο	300-400
Μόλυβδος	750-1200
Ψευδάργυρος	2500-4000
Υδράργυρος	16-25
Χρώμιο	-

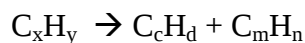
Στην Ελληνική νομοθεσία η Οδηγία 86/278/EC ενσωματώθηκε με την ΚΥΑ 80568/4225/91, χωρίς τροποποιήσεις. Έχει γίνει μόνο προσθήκη ορίων για το χρώμιο: 500 mg/kg ξηράς ουσίας για το Cr(III) και 10 mg/kg ξηρού για το Cr(VI).

2. Πυρόλυση

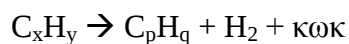
2.1. Εισαγωγή

Η πυρόλυση αποτελεί μια διεργασία αποτέφρωσης η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (300°C-900°C), σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Κατά τη διεργασία της πυρόλωσης πραγματοποιείται χημική διάσπαση των οργανικών υλικών σε αέρια, μικρή ποσότητα υγρού και στο στερεό υπόλειμμα, το οποίο περιέχει άνθρακα και τέφρα. Επειδή η πλήρης απουσία οξυγόνου είναι αδύνατη, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης πραγματοποιείται οξείδωση σε μικρό βαθμό [10].

Η πυρολυτική διεργασία είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης οι υπάρχουσες οργανικές ενώσεις υφίστανται πολλές αλλαγές και περιγράφονται από πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις. Στις αρχικές αντιδράσεις περιλαμβάνονται οι διασπάσεις κατά τις οποίες τα χαμηλής πτητικότητας οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε άλλα περισσότερο πτητικά [11]:



Στις αρχικές αντιδράσεις πυρόλυσης περιλαμβάνονται συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες προκαλούν τη μετατροπή της χαμηλής πτητικότητας οργανικών ενώσεων σε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα [11]:



Στην περίπτωση που υπάρχει οξυγόνο, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [11]:



Επίσης, στα παράγωγα της διεργασίας περιλαμβάνονται νερό, οξείδια του άνθρακα, άλλα αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες και πολυμερή [30].

2.2. Είδη Πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με 3 τρόπους:

- Συμβατική Πυρόλυση

Η συμβατική πυρόλυση αποτελεί την αργή θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή εξανθρακώματος, το οποίο αποτελεί και το πιο ελκυστικό προϊόν της συμβατικής πυρόλυσης [16].

- Ταχεία Πυρόλυση

Η ταχεία πυρόλυση βιομάζας είναι μια διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται ταχύτατα σε θερμοκρασίες 450-500°C. Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. Πραγματοποιείται με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και χρησιμοποιείται για την μετατροπή της βιομάζας σε υγρό, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή εξανθρακώματος. Η συγκεκριμένη διεργασία απαιτεί ταχεία ψύξη των υγρών προϊόντων για να τερματισθεί η δευτεροβάθμια μετατροπή τους. Επίσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την μεγάλη απόδοση αερίου μεσαίας ενέργειας πλούσιο σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα [16].

- Ακαριαία (Flash) Πυρόλυση

Μετατρέπει την βιομάζα σε προϊόντα σε λίγα δευτερόλεπτα με ρυθμούς θέρμανσης μεγαλύτερους από 200°C/s [19]. Εφαρμόζεται κυρίως για την παραγωγή βιοελαίου. Για την μέγιστη παρακράτηση βιοελαίου απαιτείται μικρός χρόνος παραμονής των αερίων και ταχεία ψύξη τους [17].

Στον πίνακα 2.1 εμφανίζονται τα ποσοστά μετατροπής της βιομάζας, με τη διεργασία της πυρόλυσης, σε υγρό, στερεό εξανθράκωμα και αέριο.

Πίνακας 2.1 Πυρόλυση με 3 διαφορετικούς τρόπους και τα παράγωγα της διεργασίας [19].

Είδος Πυρόλυσης	Χρόνος Πυρ	Συνθήκες(°C)	Υγρό(%)	Biochar(%)	Αέρια(%)
Ακαριαία	1s	500	75	12	13
Ταχεία	10- 20 s	500	50	20	30
Συμβατική	>30min	400	30	35	35

2.3. Πυρόλυση Βιομάζας

Ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε κάθε προϊόν ή παραπροϊόν οργανικής προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, αφορά φυτικές ύλες από φυτικές ή ενεργειακές καλλιέργειες, υποπροϊόντα δασικής, γεωργικής, κτηνοτροφικής και αλιευτικής παραγωγής καθώς και υπολείμματα της βιομηχανικής επεξεργασίας αυτών. Βιομάζα επίσης θεωρούνται τα αστικά λύματα και απορρίμματα [18].

Η βιομάζα αποτελείται από τρία βασικά δομικά συστατικά [18]:

- *Κυτταρίνη* [(C₆H₁₀O₅)_x]

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

- *Ημικυτταρίνη* [(C₅H₈O₄)_m]

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

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

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

Κάθε ένα από τα δομικά στοιχεία της βιομάζας πυρολύονται με διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς ακολουθώντας διαφορετικές διαδρομές. Ο ρυθμός και η έκταση της αποσύνθεσης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους της διεργασίας όπως είναι ο τύπος του αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων, ο ρυθμός θέρμανσης και η πίεση [30].

Η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες 240-350°C [17]. Όταν θερμαίνεται με χαμηλούς ρυθμούς στους 250 °C παράγεται μια μεγάλη ποσότητα αερίου που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Αρχικά παράγονται και μικρές ποσότητες υδρογόνου και υδρογονανθράκων οι οποίες αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι το υδρογόνο να καταστεί το κύριο προϊόν [30].

Τα άλλα δύο δομικά συστατικά της βιομάζας η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη διασπώνται στους 200-260°C και στους 280-500°C αντίστοιχα. Η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πτητικά, ενώ η λιγνίνη σε κώκ [17].

2.4. Πυρόλυση Λυματολάσπης

Η πυρόλυση λυματολάσπης θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδος, η οποία μετατρέπει την λυματολάσπη σε καθαρή ενέργεια και χρήσιμα χημικά [13].

Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι [13,16,3]:

- **Βιοαέριο** (μη συμπυκνώσιμα πτητικά): αποτελείται κυρίως από αέρια μικρού μοριακού βάρους, κυρίως H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Σε θερμοκρασίες <500°C στα παραγόμενα αέρια περιέχονται αρωματικές ενώσεις και φαινόλες.

- **Βιοέλαιο** (συμπυκνωμένα πτητικά): ένα ελαιώδες κλάσμα με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες. Αποτελεί ένα περίπλοκο μίγμα νερού και οργανικών χημικών ουσιών περιλαμβάνοντας πολλά είδη οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων και πίσσα (tar). Το βιοέλαιο έχει υψηλή τιμή ιξώδους, έχει σκούρο χρώμα και έντονη μυρωδιά πίσσας. Χαρακτηριστικό του είναι η χημική αστάθεια καθώς έχει την τάση με την πάροδο του χρόνου να σχηματίζει πολυμερή. Για τη χρήση του ως καύσιμο απαιτεί αναβάθμιση του με συγκεκριμένες τεχνικές: α) με φυσική αναβάθμιση β) με χημική ή καταλυτική αναβάθμιση [30]. Επίσης, το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για πετροχημική παραγωγή.
- **Βιο-εξανθράκωμα:** Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας. Είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά. Συχνή εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι στο έδαφος, ώστε να το εμπλουτίσει με άζωτο, είτε ως προσροφητικό υλικό [3].

2.5. Μονάδα Πυρόλυσης Λυματολάσπης

- Μονάδα Πυρόλυσης Λυματολάσπης (Water Corporation's Subiaco Water treatment) στη δυτική Αυστραλία (Perth)

Η μονάδα αυτή δημιουργήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '90 και χρησιμοποιεί την τεχνολογία ENERSLUDGE® (κατοχυρωμένη από την ESI Ltd), η οποία έχει ως στόχο την ενεργειακή αξιοποίηση του βιοελαίου που παράγεται από την πυρόλυση της λυματολάσπης [26]. Ο αρχικός στόχος δημιουργίας της μονάδας ήταν να μειωθούν οι δαπάνες της μεταφοράς και εναπόθεσης της λυματολάσπης, καθώς και η προστασία του περιβάλλοντος της περιοχής. Η μονάδα χρησιμοποιεί πρότυπη τεχνολογία, χρησιμοποιούμενη και στην Ευρώπη. Η καινοτομία της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι η αξιοποίηση όλων των παραγώγων της πυρόλυσης της λυματολάσπης [46].

Η μονάδα περιλαμβάνει την αφυδάτωση της λυματολάσπης, τη χημική σταθεροποίηση της, την ξήρανση και στη συνέχεια πραγματοποιείται η πυρόλυση. Το βιοέλαιο αξιοποιείται άμεσα ενεργειακά σε μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

της εγκατάστασης, ενώ το βιοαέριο οδηγείται σε μονάδα καθαρισμού [26,28]. Το βιοαέριο και το βιο-εξανθράκωμα χρησιμοποιούνται ως καύσιμο για την παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα πυρόλυσης [46].



Εικόνα 2.1 Αντιδραστήρας Πυρόλυσης [46]

Η μονάδα πυρόλυσης είναι εγκατεστημένη στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων με αποτέλεσμα να αξιοποιείται άμεσα η λυματολάσπη για την παραγωγή ενέργειας. Η μονάδα αυτή επεξεργάζεται 25 τόνους ξηρής λυματολάσπης την ημέρα. Η απόδοση μάζας (yield) της διεργασίας σε βιοέλαιο είναι 30%, ενώ σε ενεργειακό επίπεδο 50% [27].

Πίνακας 2.2 Τυπικά Ενεργειακά Προϊόντα και Αποδόσεις Πυρόλυσης της Enersludge® [47]

	Αχώνευτη λυματολάσπη		Χωνευμένη Λυματολάσπη	
Παράγωγα Πυρόλυσης	Yield(%)	Sludge energy(%)	Yield(%)	Sludge energy(%)
Έλαιο	30	60	20	50
Εξανθράκωμα	45	32	55	40
Αέρια	13	5	13	7
Νερό Αντίδρασης	12	3	12	3

3. Βιο-εξανθράκωμα (biochar)

3.1. Εισαγωγή

Το βιο-εξανθράκωμα, όπως αναφέραμε, αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης. Η σύνθεση του είναι ανομοιογενής και αποτελείται από σταθερές αλλά και ασταθής ενώσεις. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον [19].

3.2. Παραγωγή βιο-εξανθρακώματος

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να βελτιστοποιηθεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να πραγματοποιείται μεγαλύτερη παραγωγή εξανθρακώματος, υγρών ή αερίων ανάλογα με την εφαρμογή που θα πραγματοποιηθεί [3].

Για να επιτευχθούν υψηλές τιμές απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα, απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης. Ως απόδοση (yield) (%) της πυρόλυσης σε βιο-εξανθράκωμα ορίζεται ο λόγος της παραγόμενης μάζας βιοεξανθρακώματος προς την αρχική μάζα, εκφρασμένη επί τοις εκατό.

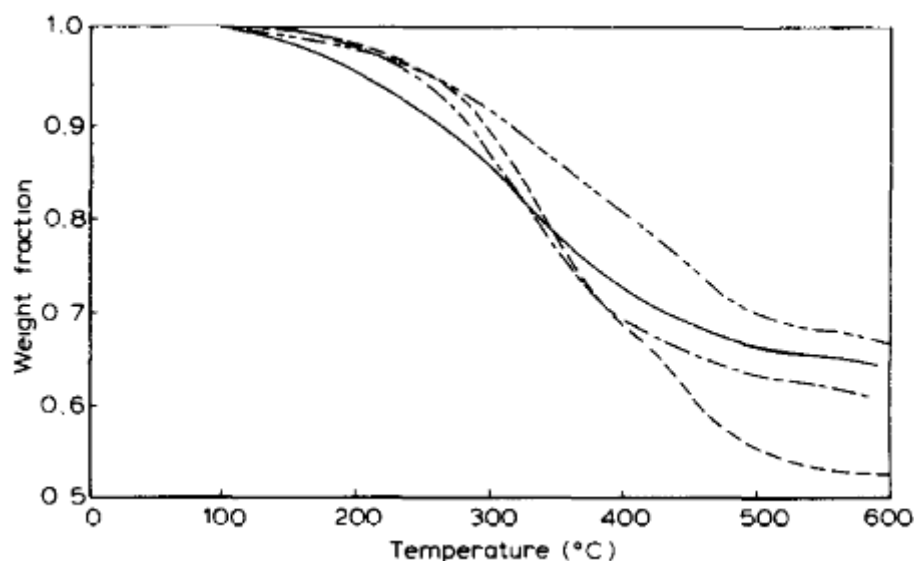
Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, το ρυθμό πυρόλυσης και την παροχή του αδρανούς αερίου. Οι Lua et. al., 2004 [48] καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία έχει τη μεγαλύτερη επιρροή στη διεργασία, ενώ το αμέσως πιο σημαντικό είναι ο ρυθμός πυρόλυσης. Η παροχή του αερίου και ο χρόνος παραμονής είναι παράγοντες μικρότερης σημασίας σύμφωνα με τα πειραματικά τους αποτελέσματα.

- Θερμοκρασία Πυρόλυσης

Η θερμοκρασία πυρόλυσης έχει πολύ σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας σε εξανθράκωμα. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, μειώνεται το στερεό υπόλειμα, ελλατώνεται το υγρό κλάσμα και αυξάνονται τα αέρια προϊόντα. Δηλαδή για υψηλή απόδοση εξανθρακώματος απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης [11]. Στην έρευνα των Mašek et. al., 2011 [59] παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της απόδοσης από τους 350°C στους 550°C για διάρκεια πυρόλυσης 60 min.

Οι Hossain et. al., 2011 [3] παρατηρούν ότι τα βιο-εξανθρακώματα που παράγονται σε θερμοκρασίες 300-400°C είναι όξινα, ενώ εκείνα που παράγονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (700 °C) παρουσιάζουν αλκαλικό pH. Αυτό έχει μεγάλη αξία όταν πραγματοποιείται εφαρμογή του βιο-εξανθρακώματος στο έδαφος. Δηλαδή στα εδάφη που έχουν όξινο pH, θα πρέπει να εφαρμοστούν εξανθρακώματα που έχουν παραχθεί στους 700°C, τα οποία θα ανεβάσουν το pH σε ουδέτερα επίπεδα ενισχύοντας τη γονιμότητα του εδάφους. Αντίθετα σε αλκαλικά εδάφη θα πρέπει να εφαρμοστούν εξανθρακώματα χαμηλότερων θερμοκρασιών για να διορθώσουν προβλήματα που προκαλεί η αλκαλικότητα [3].

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μείωση του βάρους 4 βιοεξανθρακώματων που προήλθαν από 4 διαφορετικά δείγματα λυματολάσπης. Ο ρυθμός πυρόλυσης ήταν σταθερός στους 10°C/min. Όπως παρατηρείται και σε αυτή την έρευνα η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μεγάλη μείωση στην απόδοση (yield) της πυρόλυσης σε στερεό βιο-εξανθράκωμα.

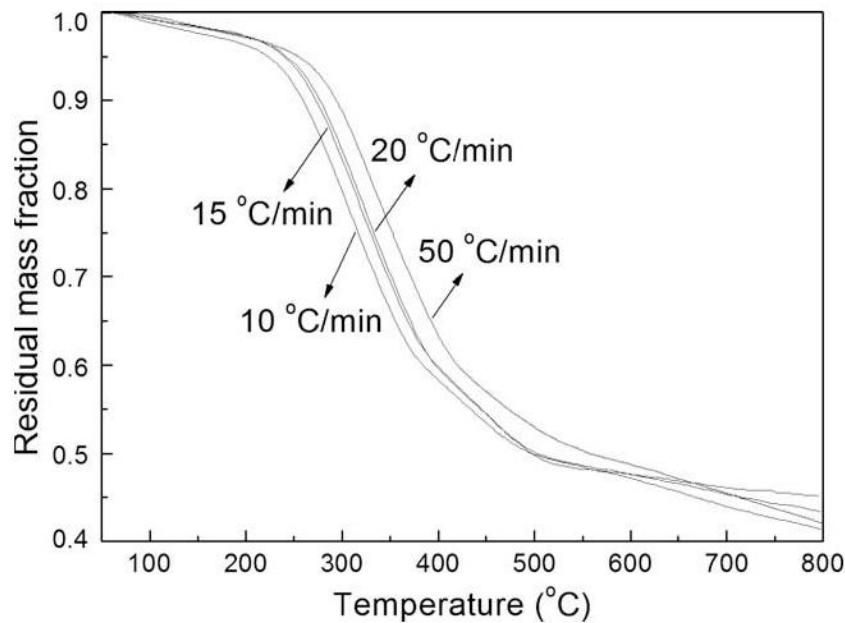


Διάγραμμα 3.1 Μείωση του βάρους του βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας [23].

- Ρυθμός Πυρόλυσης

Ο ρυθμός της πυρόλυσης επηρεάζει σημαντικά τα τελικά προϊόντα που παράγονται. Το κάθε είδος πυρόλυσης (παράγραφος 2.1) διαφοροποιείται κυρίως στον ρυθμό πυρόλυσης. Η πυρόλυση με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης ευνοεί την παραγωγή του βιο-εξανθρακώματος, ενώ παράγονται σε μικρότερο βαθμό βιοέλαια και βιοαέρια [18]. Σε περίπτωση που απαιτείται η μεγιστοποίηση των αερίων εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλος χρόνος παραμονής των αερίων. Όσον αφορά στη μεγιστοποίηση του υγρού προϊόντος απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία, υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μικρός χρόνος παραμονής των αερίων [14].

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η έρευνα των Aimin Ji et. al, 2010 [23] όπου πραγματοποιήθηκε πυρόλυση λυματολάσπης με 4 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Το διάγραμμα δείχνει πόσο μειώνεται η μάζα της λυματολάσπης αφού υποστεί πυρόλυση με τέσσερεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: 10, 15, 20, 50°C/min.



Διάγραμμα 3.2 Μείωση της μάζας στερεού βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για 4 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης [23].

- Ρυθμός Παροχής Αερίου

Ο ρυθμός παροχής αερίου κατά την πυρόλυση μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή του βιο-εξανθρακώματος. Σύμφωνα με έρευνα των John M. Beeckmans et. al., 1971 [45], η παροχή του αερίου επηρεάζει την περιεκτικότητα του βιο-εξανθρακώματος σε άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματα τους εφαρμόστηκαν 4 διαφορετικές παροχές αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης λυματολάσπης, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του βιο-εξανθρακώματος σε οργανικό άνθρακα.

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της έρευνας:

Πίνακας 3.1 Περιεκτικότητα άνθρακα για 4 διαφορετικούς ρυθμούς παροχής αερίου,σε θερμοκρασία πυρόλυσης 700°C,με χρόνο παραμονής 90min [45].

Παροχή Αερίου(L/min)	Περιεκτικότητα biochar σε άνθρακα(%)
15	8,5
25	10,2
30	8,4
60	4,1

Η βέλτιστη παροχή αερίου ήταν 25 L/min η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη μέγιστη περιεκτικότητα του βιο-εξανθρακώματος σε άνθρακα. Η περαιτέρω αύξηση της παροχής προκαλεί αισθητή μείωση στην περιεκτικότητα άνθρακα.

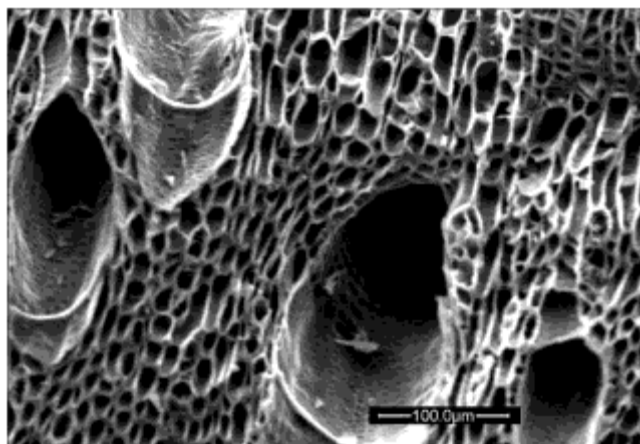
3.3. Πορώδες-Επιφάνεια βιο-εξανθρακώματος

Το πορώδες του βιο-εξανθρακώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας παράγει εξανθράκωμα με μεγαλύτερο πορώδες και επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης στη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων αφήνει κενά που δημιουργούν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων και ρωγμών [19].

Εκτός από τις συνθήκες πυρόλυσης, σημαντικό ρόλο στην επιφάνεια και στο πορώδες του βιο-εξανθρακώματος έχει και η πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του βιο-εξανθρακώματος.

Τα βιο-εξανθρακώματα χωρίζονται σε [19]:

- Μικροπορώδη (<2nm)
- Μεσοπορώδη (2-50 nm)
- Μακροπορώδη (>50nm)



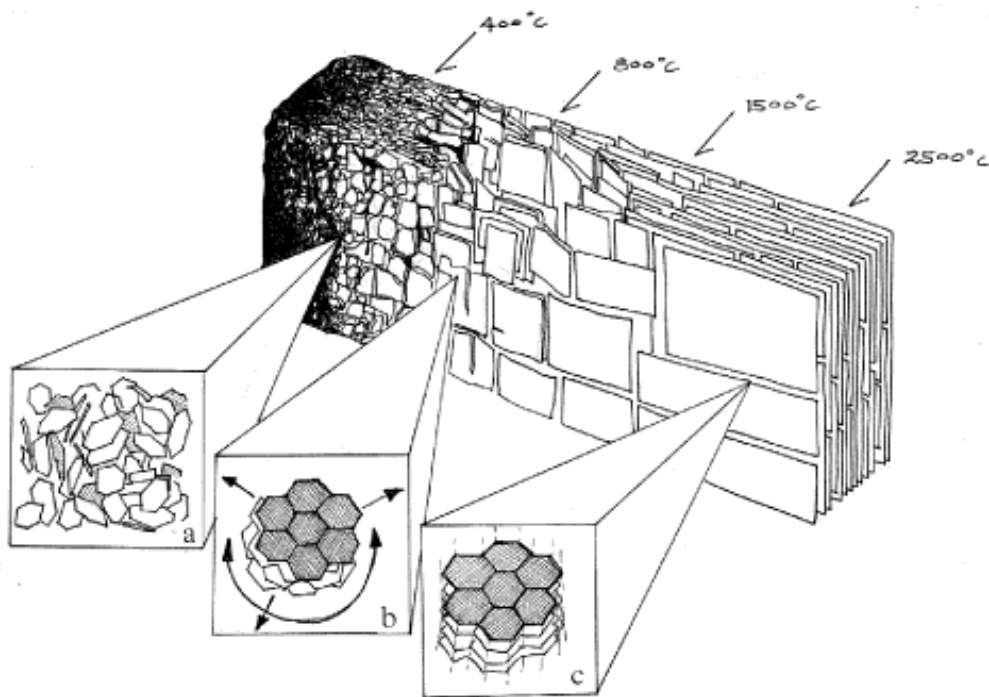
Εικόνα 3.1 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, δείχνει την μακροπορότητα βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε από συμβατική πυρόλυση [46].

Το μέγεθος των πόρων του βιο-εξανθρακώματος επηρεάζει σημαντικά τις εδαφικές παραμέτρους του (κατακράτηση νερού και θρεπτικών). Επίσης συνδέονται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού [21]. Η κυρίαρχη μέθοδος για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος είναι η αέρια απορρόφηση καθώς επίσης χρησιμοποιείται και η απορρόφηση N_2 [19].

3.4. Δομή βιο-εξανθρακώματος

Η δομή του βιο-εξανθρακώματος είναι γενικά άμορφη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης $<400^{\circ}C$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες $>700^{\circ}C$ δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευμένες αρωματικές ενώσεις [46]. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η δομή γίνεται γραφιτική με τις συζευμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα να είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες.

Στην εικόνα 3.2 φαίνεται αναλυτικά η δομή των βιο-εξανθρακωμάτων για θερμοκρασίες από $300^{\circ}C$ μέχρι $2500^{\circ}C$.



*Εικόνα 3.2 Ιδανική δομή του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης
a-αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, b-στοίβες φύλλων συζευγμένου αρωματικού
άνθρακα, c-δομή γραφίτη [46].*

3.5. Μέγεθος σωματιδίων βιο-εξανθρακώματος

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης η βιομάζα συρρικνώνεται, σχηματίζει ρωγμές και διαχωρίζεται σε μικρότερα σωματίδια. Ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης και το είδος της βιομάζας, επηρεάζεται ανάλογα και το μέγεθος των σωματιδίων του βιο-εξανθρακώματος. Όταν εφαρμόζεται ακαρία πυρόλυση το βιο-εξανθράκωμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκη σκόνη, ενώ στη συμβατική πυρόλυση παράγεται χονδρόκοκκο και μεγαλύτερο βιο-εξανθράκωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του βιο-εξανθρακώματος, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περίπτωση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί εφαρμογή στο έδαφος, καθώς επηρεάζει την επίδρασή του στο έδαφος [19].

Στην εικόνα 3.3 παρουσιάζεται τη μορφή που έχει το βιο-εξανθράκωμα από συμβατική και ακαριαία πυρόλυση [19]:



Εικόνα 3.3 Βιο-εξανθρακώματα από 2 είδη πυρόλυσης [19].

Γενικά θεωρείται ότι όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται, η διαφορά θερμοκρασίας του «πυρήνα» του σωματιδίου και της επιφάνειας μεγαλώνει, με την επιφάνεια προφανώς να έχει υψηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό πιθανώς να εξηγεί την αύξηση της απόδοσης της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα, όταν αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων και τη μείωση της απόδοσης σε υγρά και αέρια [18].

3.6. Εφαρμογές βιο-εξανθρακώματος

3.6.1 Στερεό Βιοκαύσιμο

Συνήθως από την ταχεία πυρόλυση προκύπτει βιο-εξανθράκωμα με μικρό μέγεθος σωματιδίων. Έτσι σε συνδυασμό με την υψηλή πτητικότητα του είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο. Η θερμοκρασία της αυτό-ανάφλεξης του βιο-εξανθρακώματος κυμαίνεται μεταξύ 200-250°C. Η πυρόλυση υπό υψηλή πίεση οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση σε βιο-εξανθράκωμα. Το βιο-εξανθράκωμα αυτό έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά και λίγο μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη.

3.6.2 Προσροφητικό Υλικό

Παρόλο που οι ενεργοί άνθρακες είναι τα πιο χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά, το εξανθράκωμα είναι δυνατόν να έχει κατάλληλη δομή έτσι ώστε να είναι κατάλληλο για προσρόφηση ουσιών. Επίσης, ορισμένα στάδια της διεργασίας της

πυρόλυσης μπορούν να τροποποιηθούν προκειμένου να παραχθεί εξανθράκωμα με προσροφητικές ικανότητες [18].

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια στερεού - υγρού και στερεού - αερίου με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεής και ρευστής φάσης [29]. Δηλαδή η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή φάση μεταφέρεται στη στερεή [16]. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια [29].

Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από στερεούς προσροφητές είναι μια διεργασία που αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική. Είναι μια από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλο τρόπο [16].

3.6.3 Εφαρμογή στο έδαφος

Η εφαρμογή του βιο-εξανθρακώματος στο έδαφος επηρεάζει τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του. Ο βαθμός της επίδρασης εξαρτάται από το είδος του εδάφους και από άλλους παράγοντες, όπως είναι οι κλιματικές συνθήκες. Πιο αναλυτικά τα χαρακτηριστικά που επηρεάζονται είναι [22]:

- **Το πορώδες**

Το μέγεθος των πόρων του βιο-εξανθρακώματος επηρεάζει το πορώδες του εδάφους. Επίσης η μετακίνηση και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του βιο-εξανθρακώματος με εκείνων του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα είτε να αυξηθεί ή να μειωθεί η διαπερατότητά του. Αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εδάφους, αλλά και από τις κλιματικές συνθήκες. Συνήθως όμως το αποτέλεσμα είναι να μειώνεται το μέγεθος των πόρων του εδάφους.

- **Η ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος**

Συνδέεται άμεσα με το πορώδες του εδάφους. Καθώς το βιο-εξανθράκωμα αυξάνει το πορώδες του εδάφους το νερό κατακρατάται από το έδαφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

- **Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών στο έδαφος**

Το βιο-εξανθράκωμα αυξάνει το pH του εδάφους, καθώς το pH του είναι συνήθως ουδέτερο προς ελαφρά βασικό. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cation-exchange capacity) και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών. Ακόμα έχει την ιδιότητα τα θρεπτικά συστατικά να απομακρύνονται (ξεπλένονται) από αυτό σταδιακά [58,20]. Επομένως, στα αγροτικά εδάφη η εφαρμογή βιο-εξανθρακώματος είναι πιθανόν να βελτιώσει την παραγωγικότητά τους. Αντίθετα τα ανιόντα (φωσφορικά) παρουσιάζουν ελάχιστη κινητικότητα σε βασικό ή ουδέτερο pH.

- **Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος**

Η αύξηση του pH λόγω της εφαρμογής του βιο-εξανθρακώματος στο έδαφος, επηρεάζει έντονα την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Όταν το pH του εδάφους διατηρείται σε επίπεδα μεγαλύτερα του 6.5, η διαλυτοποίηση και η βιο-διαθεσιμότητα των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή [25].

Επίσης από την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος παρατηρούνται αλλαγές στην **υφή** και στη **δομή** του εδάφους.

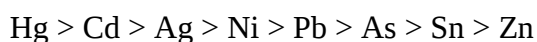
4. Βαρέα Μέταλλα

4.1. Εισαγωγή

Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα, όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες και μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Όταν όμως βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα [31]. Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση [29].

Τοξικά και επικίνδυνα είναι και ορισμένα μεταλλοειδή, όπως είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το τελούριο και αντιμόνιο. Τα στοιχεία αυτά εξετάζονται μαζί με τα βαρέα μέταλλα [31].

Τα βαρέα μέταλλα έχουν ταξινομηθεί από την εθνική ακαδημία επιστημών των Η.Π.Α., με βάση την τοξικότητά τους στα ψάρια, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσωρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο, με την εξής σειρά:



Τα βαρέα μέταλλα δεν δημιουργούνται, ούτε αποικοδομούνται από βιολογικές διεργασίες, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Επίσης μετασχηματίζονται από μια χημική μορφή σε κάποια άλλη [31,32].

4.2. Μόλυβδος

4.2.1. Γενικά

Ο μόλυβδος είναι φυσικό μέταλλο, έχει χαμηλό σημείο τήξης και γαλαζωπό χρώμα. Ωστόσο σπάνια συναντάται ως φυσικό μέταλλο, ενώ τις περισσότερες φορές είναι συνδεδεμένο με δύο ή περισσότερα στοιχεία σχηματίζοντας μίγματα. Στη φύση συναντάται κυρίως στα ορυκτά αποθέματα.

Ο μόλυβδος συνδέεται με δυνατούς δεσμούς με τα μόρια του εδάφους και παραμένει στα υψηλότερα στρώματα του εδάφους. Μικρά ποσοστά μολύβδου θα περάσουν από τα σωματίδια του εδάφους στα επιφανειακά ή υπόγεια νερά. Γενικότερα ο μόλυβδος παραμένει προσκολλημένος στα εδαφικά σωματίδια για πολλά χρόνια. Η απομάκρυνσή του δύναται να συμβεί εάν η βροχή είναι όξινη, ενώ εξαρτάται από τον τύπο του μίγματος του μολύβδου και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους [32].

Το όριο που συνιστά η παγκόσμια οργάνωση υγείας στο πόσιμο νερό είναι 10 µg/L.

4.2.2. Χημικές Μορφές στη φύση

Ο μόλυβδος απαντάται στη φύση κυρίως σε ανόργανη μορφή (κυρίως ως Pb(II)), αλλά και σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς Pb-C. Η διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωγραφική και φυσική κατανομή του, την απορρόφησή του σε ιζήματα και τη διάχυση στους ζωντανούς οργανισμούς. Η σταθερή οξειδωτική κατάσταση του σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II) [29].

4.2.3. Πηγές ρύπανσης

Ο μόλυβδος δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς έχει και είχε πολλές εφαρμογές τόσο στην παλιά, όσο και στην σύγχρονη τεχνολογία. Η βασική του χρήση είναι για την παραγωγή μπαταριών αυτοκινήτου. Χρησιμοποιείται επίσης στη παραγωγή χρωμάτων, στην υαλουργία, σε κράματα μετάλλων και στη παραγωγή

σωληνώσεων. Μέχρι και την αρχή του 1996, όπου και απαγορεύθηκε στις ΗΠΑ, χρησιμοποιούνταν πρόσθετα μολύβδου στη βενζίνη για την αύξηση των οκτανίων. Παρόλα αυτά χρήση πρόσθετων μολύβδου γίνεται και στις μέρες μας σε υπό ανάπτυξη χώρες, ενώ στην Ευρώπη είναι πολύ περιορισμένη. Ο τετραεθυλομόλυβδος χρησιμοποιείται ακόμα σε καύσιμα για τα αεροπλάνα [31,32].

Ο μόλυβδος εμφανίζεται στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μπαταριών, επικάλυψη καλωδίων, οικοδομικά υλικά, σωλήνες και κράματα. Συνήθως καθιζάνει με τη μορφή $PbCO_3$ ή $Pb(OH)_2$. Ο μόλυβδος καθιζάνει ικανοποιητικά και ως ανθρακικός μόλυβδος [29].

4.2.4. Επιπτώσεις στην υγεία

Ο μόλυβδος που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό κατακρατάται κατά 15-40% με την αναπνοή, 30-50% με το νερό και 2-15% την τροφή. Ο απορροφούμενος μόλυβδος που εισέρχεται στο αίμα δεσμεύεται κατά 90% από τα ερυθρά αιμοσφαίρια με χρόνο παραμονής ενός μηνός. Η μεγαλύτερη κατακράτηση μολύβδου γίνεται από τα οστά που αποτελούν βασική αποθήκη μολύβδου στο σώμα, όπου παραμένει 40-90 χρόνια [31]. Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε μόλυβδο παρουσιάζονται κυρίως στο νευρικό σύστημα. Μακροχρόνια έκθεση μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία του νευρικού συστήματος. Επίσης δημιουργεί προβλήματα πίεσης σε μεσήλικες και ηλικιωμένους, ενώ θεωρείται και αιτία εμφάνισης αναιμίας. Τέλος προκαλεί προβλήματα σε συκώτι και εγκέφαλο, ενώ είναι δυνατό να προκαλέσει θάνατο.

4.3. Χαλκός

4.3.1. Γενικά

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσο και για τα φυτά και τα ζώα. Συγκεκριμένα στον άνθρωπο, για την ομαλή λειτουργία του μεταβολισμού απαιτείται η πρόσληψη 2 mg χαλκού την ημέρα. Χρησιμοποιείται σε πολλές ενζυματικές αντιδράσεις και είναι απαραίτητος για τον μεταβολισμό του σιδήρου. Το μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, είναι ελατό, καλός

αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η μεταλλική μορφή του είναι πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες [34].

4.3.2. Χημικές μορφές στη φύση

Στη φύση ο χαλκός απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις: Cu^0 , Cu^+ , Cu^{+2} και Cu^{+3} . Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής χαλκός και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στη δισθενή μορφή [33]. Στη θάλασσα ο διαλυτός Cu είναι στη μορφή CuCO_3 , Cu^{2+} και CuOH^+ [31].

4.3.3. Πηγές Ρύπανσης

Ο χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, αγωγών, βαλβίδων, εξαρτημάτων, νομισμάτων, οικιακών σκευών και δομικών υλικών. Οι ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και συντηρητικά ξύλων, χρωστικές ουσίες καθώς και σε επιμεταλλώσεις, στη χαρακτηριστική, τη λιθογραφία, τη διύλιση πετρελαίου και την πυροτεχνουργία. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν ως θρεπτικά συστατικά σε λιπάσματα και ζωοτροφές για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών και των ζώων [33].

4.3.4. Επιπτώσεις στην υγεία

Σημαντικές περιπτώσεις δηλητηρίασης ανθρώπων που έχουν αναφερθεί, αφορούν τυχαία λήψη χαλκού μέσω τροφής. Αυτό συνήθως συμβαίνει από μπαλανοειδή που αναπτύσσονται σε ρυπασμένο νερό, τα οποία έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού. Επίσης κίνδυνο για την υγεία αποτελεί η εισπνοή σπρέι που περιέχει χαλκό. Τέτοιου είδους είναι τα μυκητοκτόνα σπρέι που εφαρμόζονται σε καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, οι αναφορές αυτές αφορούν στην αλλοίωση των πνευμόνων εργατών που ψέκαζαν αμπέλια με βοργούνδιο πολτό και μυκητοκτόνα με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικό χαλκό [34,31].

Σύμφωνα με την EPA, υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσει στη περίπτωση σύντομης έκθεσης γαστρεντερική καταπόνηση, ενώ σε περίπτωση μακροχρόνιας έκθεσης ζημιά στο συκώτι και στα νεφρά.

4.4. Νικέλιο

4.4.1. Γενικά

Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο που είναι ελατό και όλκιμο, ισχυρά ανθεκτικό στη διάβρωση σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες και την ελατότητα του καθώς και την αντοχή του σε θερμοκρασίες κάτω του μηδενός. Το νικέλιο βρίσκεται στον στερεό φλοιό της γης σε ποσοστό 0,016%, ενώ το συνολικό ποσοστό του είναι μεγαλύτερο από του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου αθροιστικά. Ωστόσο υπάρχουν σχετικά λίγα γνωστά αποθέματα νικελίου για συμφέρουσα εκμετάλλευση. Τα μεταλλεύματά του χωρίζονται σε σουλφίδια, οξείδια, πυρετικά και αρσενικούχα άλατα [29].

4.4.2. Χημικές μορφές στη φύση

Το νικέλιο σχηματίζει ενώσεις σε αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις. Από αυτές το δισθενές ιόν (Ni^{2+}) αποτελεί το πιο σημαντικό τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις. Επίσης σχηματίζει ενώσεις με ανθρακικά, σουλφίδια και με οξείδια, που είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτοποιούνται σε βιολογικά υγρά. Το νικέλιο σχηματίζει διαλυτές ενώσεις με τα νιτρικά, τα θειικά και το χλώριο [37].

4.4.3. Πηγές Ρύπανσης

Το νικέλιο αποτελεί σημαντικό ρύπο και προέρχεται κυρίως από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και την καύση πετρελαίου και άνθρακα. Επίσης σημαντικές ποσότητες νικελίου εμφανίζονται στα αστικά απόβλητα και επιβαρύνουν αγροτικές εκτάσεις που δέχονται βιολογική ιλύ ως λιπάσματα και ως βελτιωτικό εδάφους

[35,36]. Το κυρίαρχο είδος του νικελίου στον περιβάλλοντα αέρα είναι το θειικό νικέλιο [33].

4.4.4. Επιπτώσεις στην υγεία

Το νικέλιο παρουσιάζει σημαντική τοξικότητα. Μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες και σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις [29]. Έχουν καταγραφεί σοβαρές βλάβες στους πνεύμονες από άμεση εισπνοή καρβονυλικού νικελίου. Επίσης η έκθεση σε ανόργανες ενώσεις του νικελίου, έχουν προκαλέσει αναστρέψιμα νεφρικά προβλήματα, βλεννώδεις ερεθισμούς και άσθμα σε εργάτες [37].

4.5. Κάδμιο

4.5.1. Γενικά

Το κάδμιο είναι ένα μαλακό, ελατό, ασημόλευκο μέταλλο, το οποίο μαζί με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο ανήκει στην ομάδα ΠΒ του περιοδικού πίνακα. Ανιχνεύεται στους ιστούς όλων των οργανισμών, χωρίς να αποτελεί απαραίτητο για αυτούς ιχνοστοιχείο [38]. Αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα [31].

4.5.2. Πηγές ρύπανσης

Το κάδμιο είναι από τα λίγα στοιχεία που δεν είναι απαραίτητο στα βιομηχανικά συστήματα. Η εμπορική του παραγωγή γίνεται ως παραπροϊόν της χύτευσης ψευδαργύρου [31]. Στις μέρες μας, η παραγωγή μπαταριών νικελίου-καδμίου καταναλώνει το 55% του καδμίου και αναμένεται αύξηση του ποσοστού αυτού, καθώς παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση στη χρήση επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Επίσης το καδμίο χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, ως χρωστική ουσία και ως σταθεροποιητής [33]. Επιπλέον ρύπανση με κάδμιο προκαλείται από τα αερολύματα των μεταλλουργείων, την καύση των απορριμάτων καθώς και από τα απόβλητα των

εργοστασίων επιμετάλλωσης. Επίσης συχνή πηγή ρύπανσης του εδάφους με κάδμιο είναι τα φωσφορούχα λιπάσματα, καθώς περιλαμβάνουν από 5-100 mg Cd/kg λιπάσματος [31].

4.5.3. Επιπτώσεις στην υγεία

Το κάδμιο (Cd) αποτελεί ένα διαδεδομένο περιβαλλοντικό ρύπο με ποικίλου βαθμού τοξικότητα στα διάφορα συστήματα και βεβαιωμένη καρκινογόνο ικανότητα. Λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του εντός του ανθρώπινου σώματος (ξεπερνά τα 10 χρόνια), η χρόνια έκθεση και η άθροιση Cd μπορεί να προκαλέσει πληθώρα τοξικών φαινομένων στα νεφρά, στα οστά, στο ουροποιητικό σύστημα, αλλά και στους πνεύμονες. Το κάπνισμα και η εργασιακή έκθεση στις ενώσεις του Cd αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές εισπνοής Cd [38]. Η ημερήσια πρόσληψη καδμίου με τις τροφές ανέρχεται σε 20- 50 μg από τα οποία απορροφάται μόνο το 5%. Σύμφωνα με τον WHO, η αποδεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη ανέρχεται στα 500 μg.

4.6. Χρώμιο

4.6.1. Γενικά

Το χρώμιο συναντάται στη φύση σε τρεις σταθερές μορφές: το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) [40]:

- Το Cr(0) είναι στερεό και έχει χρώμα γκρί (του ατσαλιού), ενώ παρουσιάζει μεγάλο σημείο τήξης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή ατσαλιού και άλλων κραμάτων μετάλλου.
- Το Cr(III) είναι η μορφή που συναντάται ευρύτερα στο περιβάλλον και είναι η σταθερότερη από τις άλλες δύο. Είναι απαραίτητη για την ανθρώπινη υγεία γιατί συμβάλλει, μαζί με την ινσουλίνη, στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα.

- Το Cr(VI) είναι η σημαντικότερη εμπορική μορφή λόγω των χημικών ιδιοτήτων του. Μετατρέπεται γρήγορα από οργανική ύλη σε Cr(III), έτσι ώστε οι σημαντικές ποσότητες Cr(VI) που ανιχνεύονται να είναι συνήθως αποτέλεσμα εκλύσεων από ανθρώπινες δραστηριότητες.

4.6.2. Ρύπανση από χρώμιο

Στον αέρα τα επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου αυξάνονται λόγω των εκπομπών της καύσης άνθρακα και πετρελαίου. Το εξασθενές χρώμιο αυξάνεται από τη χημική βιομηχανία, την οξυγονοκόλληση ανοξείδωτου χάλυβα και τη χρήση μιγμάτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Επίσης αέρια ρύπανση εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται από τις διεργασίες γαλβανισμού [32].

Στο νερό ρύπανση από τρισθενές και εξασθενές χρώμιο είναι πιθανό να υπάρξει από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργία καθώς και από βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων. Τα διαφύγοντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων μπορεί να αυξήσουν τα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου τόσο σε επιφανειακά, όσο και σε υπόγεια ύδατα [41].

Τέλος, η εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο στο έδαφος προκαλούν σε αυτό ρύπανση από τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Αυτό συμβαίνει και από την εναπόθεση τέφρας που προέρχεται από την καύση γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [41].

4.6.3. Επικινδυνότητα Cr(VI) εξασθενούς χρωμίου και επεξεργασία του

Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται η κύρια αιτία εμφάνισης καρκίνου σε εργαζομένους, οι οποίοι ήταν εκτεθειμένοι σε υψηλά ποσοστά χρωμίου στο περιβάλλον εργασίας τους. Το εξασθενές χρώμιο έχει επίσης συνδεθεί με θανάτους, σκελετικές δυσμορφίες και μειωμένη ανάπτυξη νεογνών ζώων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα [32].

Επομένως, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) παρουσιάζει μεγάλη τοξικότητα. Τα απόβλητα που το περιέχουν πρέπει απαραίτητα πριν από τη διάθεση τους στο

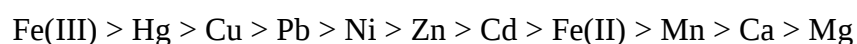
περιβάλλον, να υφίστανται κατεργασία μετροπής του εξασθενούς χρωμίου που περιέχουν, σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξείδιο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου [41].

4.7. Συμπλοκοποίηση-Κινητικότητα Βαρέων Μετάλλων

4.7.1. Γενικά

Η κινητικότητα και η τοξικότητά των μετάλλων στο νερό και στο έδαφος, συνδέεται άμεσα με τη συγκέντρωση των ελεύθερων διαλυμένων ιόντων τους. Τα ελεύθερα ιόντα αποτελούν την πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Επομένως η τοξικότητα των μετάλλων στους οργανισμούς αυτούς καθορίζεται από την ενεργότητα των ελευθέρων ιόντων τους [34,42].

Τα μέταλλα αλληλεπιδρούν με ανιόντα (ή υποκαταστάτες), τα οποία βρίσκονται στο υπόγειο νερό και σχηματίζουν «υδατικά σύμπλοκα». Η σχετική τάση των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα είναι η εξής [33]:

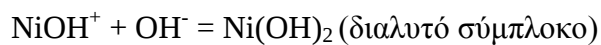


Τα εδαφικά διαλύματα περιέχουν οργανικούς υποκαταστάτες φουλβικό οξύ, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- και πολλά άλλα ανιόντα τα οποία έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με μεταλλικά κατιόντα. Οι οργανικοί υποκαταστάτες συμβάλλουν ώστε να αυξηθεί η φερόμενη χωρητικότητα των εδαφικών διαλυμάτων για ισχυρά συμπλοκοποιημένα μέταλλα, όπως ο Cu^{2+} . Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ολική διαλυτότητα του μετάλλου. Οι διαλυτοί συμπλοκοποιημένοι υποκαταστάτες συνήθως αυξάνουν την κινητικότητα του μετάλλου [33].

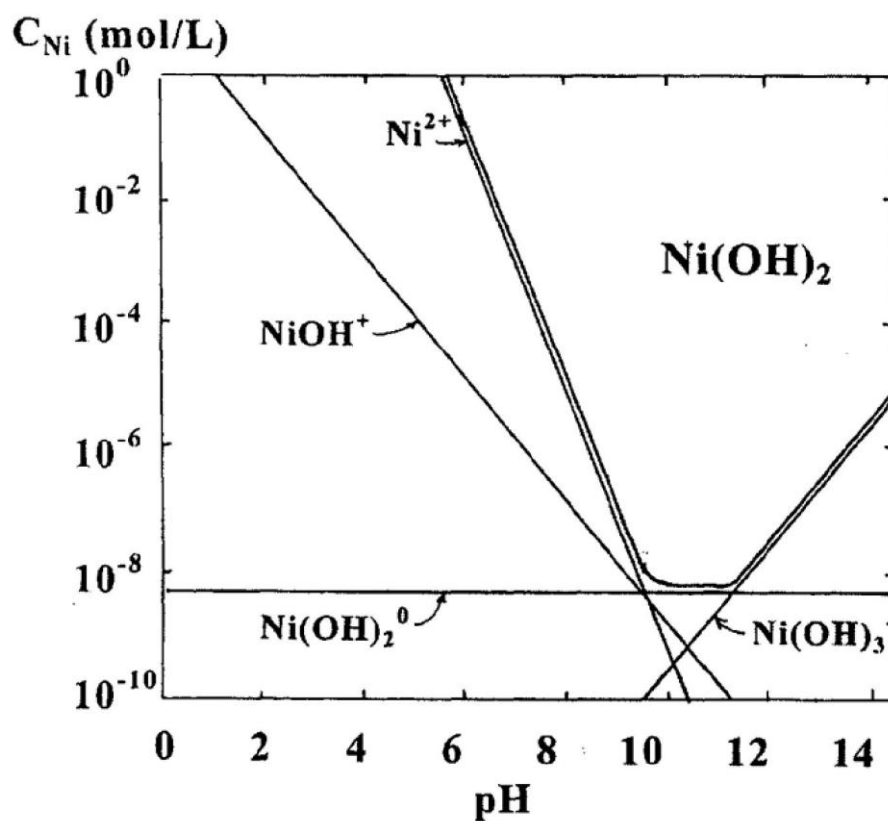
Η συγκέντρωση των διαλυτών HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- και της οργανικής ύλης αυξάνει με την αύξηση του εδαφικού pH [33]. Άρα η αύξηση του pH συνεπάγεται την αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων.

4.7.2. Διαλυτότητα Νικελίου

Τα ιόντα του νικελίου Ni^{2+} σχηματίζουν σύμπλοκα στα διαλύματα ως εξής [43]:



Στο διάγραμμα 4.1 εμφανίζεται η διαλυτότητα των συμπλόκων του νικελίου συναρτήσει του pH.



Διάγραμμα 4.1 Διαλυτότητα του Ni(OH)_2 συναρτήσει του pH [29].

Το Ni(OH)_2 παρουσιάζει την ελάχιστη διαλυτότητα σε τιμές του pH από 9,5 μέχρι 11. Σε έντονα όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον η διαλυτότητα του συμπλόκου του νικελίου αυξάνεται.

4.7.3. Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Cd) ανάλογα με το pH

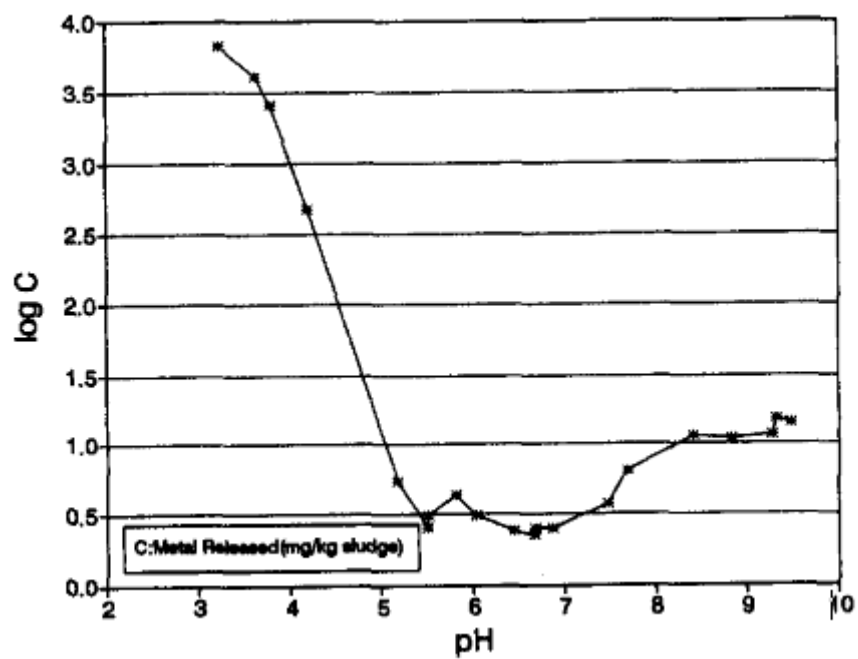
Όπως αναφέρθηκε και στο 4.7.1 το pH αποτελεί μία σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων, καθώς και τη μεταφορά τους από τη στερεή στην υδατική φάση.

Τα ιόντα του χαλκού Cu^{+2} , του μολύβδου Pb^{2+} , του καδμίου Cd^{2+} , όπως και του νικελίου Ni^{2+} , έχουν την τάση να σχηματίζουν σύμπλοκα. Επομένως η διακύμανση της διαλυτότητας τους ανάλογα με το pH είναι παρόμοια του νικελίου.

Γενικότερα η ολική διαλυτότητα των μετάλλων σε εδαφικά διαλύματα μειώνεται μέχρι το pH 6 ή 7, ενώ αυξάνει ξανά σε μεγαλύτερα pH καθώς οι διαλυτοί υποκαταστάτες επαναδιαλυτοποιούν τα μέταλλα [33].

4.7.4. Διαλυτότητα χρωμίου

Σύμφωνα με τους Chuan and Liu, 1996 [49] η διαλυτότητα του χρωμίου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση ανάλογα με το pH. Πιο συγκεκριμένα σε $\text{pH} < 5$ έχει πολύ υψηλές τιμές διαλυτότητας με τη μέγιστη να είναι κοντά στο 3. Σε ενδιάμεσες τιμές 5,5-7 παρουσιάζει μέτρια διαλυτότητα, ενώ σε $\text{pH} > 7,5$ παρουσιάζει και πάλι αύξηση. Η διακύμανση αυτή παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.2.



Διάγραμμα 4.2 Η διαλυτότητα του ολικού χρωμίου συναρτήσει του pH[49].

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.Υλικά

1.1. Πρώτη Ύλη

Το υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των βιο-εξανθρακωμάτων είναι αχώνευτη λυματολάσπη, η οποία προήλθε από τις ταινιοφιλτρώπρες της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της πόλης των Χανίων.

1.2. Χημικοί Καταλύτες

Η παρουσία θρεπτικών συστατικών στο βιο-εξανθράκωμα θα μπορούσε να βελτιώσει τις ιδιότητες του όταν αυτό χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό. Για το λόγο αυτό, στο στάδιο της παρασκευής του βιο-εξανθρακώματος, η βιομάζα εμποτίστηκε με τους εξής χημικούς καταλύτες:

1. Φωσφορικό οξύ- H_3PO_4 85 % (Riedel de Hen)
2. Ανθρακικό Κάλιο - K_2CO_3 (Sigma Aldrich)

1.3. Μέσο παραγωγής βιο-εξανθρακώματος

Για την πραγματοποίηση της πυρόλυσης απαιτείται η παροχή αδρανούς αερίου. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι:

- Αέριο Αζωτο (N_2)

2. Εξοπλισμός

2.1. Παραγωγή βιο-εξανθρακωμάτων

Για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων και για τις μετρήσεις που έγιναν για αυτά χρησιμοποιήθηκαν:

1. Αναλυτικός ζυγός (Shimadzu 220)
2. Μαγνητικός Αναδευτήρας με δυνατότητα θέρμανσης (Heidolph MR 3001)
3. Φούρνος Πυρόλυσης (Linn High Therm)
4. Φούρνος Ξήρανσης (Termarks)

2.2. Εκπλύσεις (Leaching Tests)

Για τα πειράματα εκπλύσεων χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

1. Κυλινδρικός Σφαιρόμυλος
2. Οριζόντιες τράπεζες ανακίνησης
3. pH-μετρο (microph 2002, Crison)
4. Συσκευή διήθησης με αντλία κενού

3. Πειραματική Διαδικασία

3.1. Εισαγωγή

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ξήρανση του δείγματος λυματολάσπης.

Το επόμενο βήμα των πειραμάτων ήταν η πυρόλυση των δειγμάτων για την παραγωγή των βιο-εξανθρακωμάτων (biochars). Τα δείγματα αυτά πυρολύθηκαν είτε χωρίς καταλύτη είτε με χρήση: φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) ή ανθρακικού κάλιου (K_2CO_3) σε αναλογίες 1:1 και 2:1.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με διαλύματα που παρασκευάσαμε στο εργαστήριο. Αυτό που αναμένεται είναι μην διαλύονται τα βαρέα μέταλλα που

περιέχονται στα βιο-εξανθρακώματα στα διαλύματα έκπλυσης. Δηλαδή τα βιο-εξανθρακώματα να είναι αποτελεσματικά στην κατακράτηση των βαρέων μετάλλων.

Τα πειράματα έκπλυσης πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων 5 βαρέων μετάλλων (μόλυβδος, νικέλιο, κάδμιο, χαλκός, χρώμιο).

3.2. Ξήρανση λυματολάσπης

Το δείγμα της λυματολάσπης τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 103°C για δύο μέρες έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία και να επιτευχθεί πλήρης ξήρανσή του. Αφού αλέστηκε με γουδί για να αποκτήσει μικρή κοκκομετρία, αποθηκεύτηκε σε πλαστική σακούλα.

3.3. Παρασκευή πάστας για την τοποθέτηση στο φούρνο πυρόλυσης

Σε κάθε πείραμα παρασκευάζονται 3 δείγματα: ένα χωρίς καταλύτη, ένα με καταλύτη σε αναλογία 1:1 και ένα σε αναλογία 2:1 (μάζα λυματολάσπης προς καταλύτη). Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε για καταλύτης φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), ενώ στη συνέχεια ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3).

3.3.1. Παρασκευή πάστας χωρίς καταλύτη

Ζυγίζονται αρχικά 30 g ξηρής λυματολάσπης και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml, στο οποίο έχουμε βάλει μαγνήτη ανάδευσης. Έπειτα προστίθενται 100 ml απιονισμένου νερού. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR 3001) που πραγματοποιεί ανάδευση στις 300 rpm (στροφές ανά λεπτό) σε θερμοκρασία 270°C. Το ποτήρι απομακρύνεται όταν το δείγμα έχει τη μορφή πάστας, δηλαδή έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα νερού.

3.3.2. Παρασκευή πάστας με καταλύτη σε αναλογία 1:1

α) Με καταλύτη φωσφορικό οξύ (H_3PO_4)

Ζυγίζονται αρχικά 20 g ξηρής λυματολάσπης και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml, στο οποίο έχει προστεθεί μαγνήτης ανάδευσης. Έπειτα προστίθενται 100ml απιονισμένου νερού και 11.69 ml H_3PO_4 , που αντιστοιχούν σε 20 g στερεού. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR 3001) που πραγματοποιεί ανάδευση στις 300 rpm (στροφές ανά λεπτό) σε θερμοκρασία 270°C και απομακρύνεται όταν το μίγμα έχει τη μορφή πάστας, δηλαδή μια ημιστερεή και ομογενοποιημένη μορφή.

β) Με καταλύτη ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3)

Η διαδικασία είναι παρόμοια με την παρασκευή της πάστας με καταλύτη H_3PO_4 διαφοροποιείται ως προς το εξής: Ζυγίζονται 20 g ξηρής λυματολάσπης και 20 g σκόνης K_2CO_3 , τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml. Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω.

3.3.3. Παρασκευή πάστας με καταλύτη σε αναλογία 2:1 (μάζα λυματολάσπης / καταλύτη)

α) Με καταλύτη φωσφορικό οξύ (H_3PO_4)

Για την παρασκευή του μίγματος με αναλογία 2:1, με καταλύτη φωσφορικό οξύ, η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Ζυγίζονται 20 g ξηρής λυματολάσπης και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml, στο οποίο έχει τοποθετηθεί μαγνήτης ανάδευσης. Έπειτα προστίθενται 100ml απιονισμένου νερού και 5.85 ml H_3PO_4 , που αντιστοιχούν σε 10 g στερεού. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα (Heidolph MR 3001), που πραγματοποιεί ανάδευση στις 300 rpm (στροφές ανά λεπτό) σε θερμοκρασία 270°C. Το ποτήρι ζέσεως απομακρύνεται όταν το μίγμα έχει τη μορφή πάστας, δηλαδή μια ημιστερεή και ομογενοποιημένη μορφή.

β) Με καταλύτη ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3)

Όταν παρασκευάζεται πάστα με καταλύτη ανθρακικό κάλιο η διαδικασία είναι παρόμοια με την παραπάνω. Αυτό που αλλάζει είναι ότι ζυγίζονται 20 g ξηρής λυματολάσπης και 10 g σκόνης ανθρακικού καλίου.

3.4. Υπολογισμός υγρασίας

Σε κάθε δείγμα είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της υγρασίας που περιέχει. Επομένως μια μικρή ποσότητα από κάθε δείγμα πάστας τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες. Στη συνέχεια ζυγίζεται η αποξηραμένη ποσότητα για να προσδιοριστεί η περιεχόμενη υγρασία που απομακρύνθηκε.

Η υγρασία σε κάθε δείγμα ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας νερού που περιέχεται σε αυτό, προς το ολικό βάρος του στερεού, εκφρασμένο σε ποσοστό (%).

Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία γίνεται ως εξής: ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας μια ποσότητα περίπου στα 10 g. Η ποσότητα αυτή τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας μέχρι να βρεθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ζυγίζεται πάλι. Με τη χρήση της παρακάτω σχέσης προσδιορίζεται η υγρασία:

$$\text{Υγρασία(\%)} = (W-B) / W * 100 \quad (3.1)$$

Όπου, W= το αρχικό βάρος του δείγματος

B= το τελικό βάρος του δείγματος

3.5. Πυρόλυση - Παραγωγή Βιο-εξανθρακώματος (biochar)

3.5.1. Προετοιμασία δειγμάτων και φούρνου πυρόλυσης

Το επόμενο βήμα είναι οι πάστες που παρασκευάζονται να πυρολυθούν για να παραχθεί βιο-εξανθράκωμα (biochar). Από την κάθε πάστα λαμβάνονται ποσότητες από 35 - 40 g, οι οποίες τοποθετούνται σε πορσελάνινες κάψες, ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η ποσότητα της πάστας που τοποθετείται σε κάψες ζυγίζεται με ακρίβεια, ενώ στη συνέχεια εισάγεται στο φούρνο πυρόλυσης (Linn High Therm).

Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, κάτι που επιτυγχάνεται με τη συνεχή και σταθερή παροχή αζώτου στον φούρνο. Η παροχή του αζώτου γίνεται μέσω ενός πλαστικού σωλήνα που συνδέεται με το εσωτερικό του φούρνου. Τα αέρια που παράγονται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης απομακρύνονται από το στόμιο απομάκρυνσης καυσαερίων που βρίσκεται στο πίσω μέρος του φούρνου.



Εικόνα 3.1. Η διάταξη του φούρνου πυρόλυσης στο εργαστήριο με αέριο N_2

Αρχικά, όταν ξεκινάει το πείραμα πρέπει να απομακρυνθεί ο αέρας που παραμένει στο θάλαμο του φούρνου. Επομένως, έχοντας τοποθετήσει τις κάψες στο θάλαμο του φούρνου, κλείνουμε την πόρτα και ξεκινά η παροχή του αερίου, έχοντας ρυθμίσει θερμοκρασία 20°C στην ηλεκτρονική ένδειξη του φούρνου. Ο αέρας που έχει

απομείνει φεύγει από το στόμιο απομάκρυνσης των καυσαερίων. Μετά από λίγα λεπτά η θερμοκρασία ρυθμίζεται στα επιθυμητά επίπεδα πυρόλυσης.

3.5.2. Πυρόλυση δειγμάτων

Η πυρόλυση πραγματοποιείται στους 300°C, 400°C και 500°C για 30, 60 και 90 min, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 17°C / min. Ο χρόνος πυρόλυσης αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που παραμένει το δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Δηλαδή, όταν πραγματοποιείται πείραμα πυρόλυσης στους 300°C για 30 min, το χρονικό διάστημα των 30 min ξεκινά από τη στιγμή που η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου είναι στους 300°C. Όταν περάσει το χρονικό διάστημα των 30 min, τα δείγματα απομακρύνονται από το φούρνο και τοποθετούνται στον ξηραντήρα.

Στη συνέχεια τα βιο-εξανθρακώματα που προκύπτουν ζυγίζονται και αποθηκεύονται σε μικρά δοχεία, όπου κλείνονται αεροστεγώς.

3.5.3. Απόδοση πυρόλυσης (yield) - Επιλογή βιο-εξανθρακωμάτων για έκπλυση

Τα πειράματα πυρόλυσης αποσκοπούν στον προσδιορισμό της απόδοσης (yield) της πυρόλυσης σε βιο-εξανθράκωμα.

Ως απόδοση ορίζεται το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιο-εξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος της λάσπης που περιέχει η πάστα, εκφρασμένο επί τοις εκατό (%).

$$\text{Yield (\%)} = (M_{\text{biochar}} / M_{\text{λάσπης}}) * 100 \quad (3.2)$$

Όπου, M_{biochar} = η μάζα του βιο-εξανθρακώματος

$M_{\text{λάσπης}}$ = η μάζα της λάσπης στην πάστα

Για να προσδιοριστεί το ξηρό βάρος της λάσπης που περιέχεται στην πάστα, αφαιρείται η περιεχόμενη υγρασία από το βάρος της πάστας. Η περιεχόμενη υγρασία

έχει υπολογιστεί όπως αναφέρεται στην παραπάνω παράγραφο. Στην περίπτωση που περιέχεται καταλύτης πρέπει να αφαιρεθεί και η μάζα του καταλύτη. Ο λόγος της μάζας εξανθρακώματος που παράγεται προς τη μάζα της λάσπης μας δίνει το yield. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας η περιεχόμενη τέφρα στα παραγόμενα βιο-εξανθρακώματα συμπεριλαμβάνεται στον υπολογισμό της απόδοσης.

Με βάση την απόδοση του κάθε δείγματος (yield), στη συνέχεια επιλέγουμε τα πιο αποδοτικά για να πραγματοποιηθούν εκπλύσεις προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων

.

4. Προσδιορισμός Βαρέων μετάλλων

4.1. Αρχική λυματολάσπη

Για να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην αρχική (ξηρή) λυματολάσπη, πραγματοποιήθηκε χώνευση με τη βοήθεια μικροκυμάτων (microwave assisted). Με αυτή τη μέθοδο διαλύθηκαν όλα τα βαρέα μέταλλα από την αρχική λυματολάσπη, έτσι ώστε να μετρηθούν στη συνέχεια οι συγκεντρώσεις τους, με τη χρήση της μεθόδου ατομικής απορρόφησης.

4.2. Εκπλύσεις (leaching tests)

Εκπλύσεις (leaching tests) πραγματοποιήθηκαν σε 4 δείγματα: σε ένα δείγμα αρχικής ξηρής λυματολάσπης και σε 3 δείγματα βιο-εξανθρακωμάτων. Τα βιο-εξανθρακώματα που επιλέχθηκαν είναι τα πιο αποδοτικά από αυτά που δεν περιείχαν καταλύτη και το πιο αποδοτικό από τον κάθε καταλύτη (K_2CO_3 και H_3PO_4).

Οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την δοκιμή TCLP (EPA). Η μέθοδος αυτή είναι η πλέον κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων. Έχει αποδειχτεί σε διεθνή κλίμακα ότι με τη χρήση της μεθόδου TCLP είναι αδύνατο, να χαρακτηριστεί ένα τοξικό απόβλητο ως μη τοξικό. Για την εφαρμογή της μεθόδου

απαιτείται η παρασκευή δύο διαλυμάτων εκχύλισης. Επιλέγεται αυτό που θα χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τη βασικότητα των αποβλήτων.

Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί η λυματολάσπη να έχει κοκκομετρία <1 mm. Επομένως χρησιμοποιήθηκε σφαιρόμυλος και στη συνέχεια κόσκινο διαμέτρου 1 mm.

Τα 2 διαλύματα εκχύλισης παρασκευάστηκαν ως εξής:

1^ο διάλυμα εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5.7 ml CH₃COOH σε 500 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 64.3 ml 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1L με pH διαλύματος 4.93 ± 0.05 .

2^ο διάλυμα εκχύλισης: Παρασκευάζεται με προσθήκη 5.7 ml CH₃COOH σε 500 ml απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1 L με pH διαλύματος 2.88 ± 0.05 .

Η διαδικασία επιλογής του διαλύματος εκχύλισης έχει ως εξής:

Ζυγίζονται 2.5 g του δείγματος (διάμετρος κόκκων <1 mm) και το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 500 ml και ακολουθεί μέτρηση του pH. Προστίθενται 96.5 g απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση. Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και αν αυτή είναι μικρότερη από 5 χρησιμοποιείται για την πειραματική διαδικασία το 1^ο διάλυμα εκχύλισης. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο του 5 προστίθεται στην κωνική 3.5 ml 1 N HCl, ακολουθεί πολυφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε 50°C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το pH < 5, τότε χρησιμοποιείται το 1^ο διάλυμα εκχύλισης, όμως εάν pH >5 χρησιμοποιείται το 2^ο διάλυμα εκχύλισης.

Αφού επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, το πείραμα πραγματοποιείται ως εξής:

Ζυγίζονται περίπου 10 g του ξηρού δείγματος και τοποθετούνται σε ένα πλαστικό δοχείο. Προστίθεται το διάλυμα που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος. Πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία και για τα 4 δείγματα. Στη συνέχεια τα πλαστικά δοχεία τοποθετούνται σε οριζόντια τράπεζα ανάδευσης, όπου αναδεύονται για 24 ώρες σε ταχύτητα περίπου 100 rpm. Μετά από

την ανάδευση τα δείγματα διηθούνται σε Φίλτρα Whatman (GF/C 47mm), με τη χρήση αντλίας κενού.

Το υγρό που προκύπτει τοποθετείται και αποθηκεύεται σε αποστειρωμένους συλλέκτες.

4.3. Χώνευση δειγμάτων με οξέα (nitric acid – hydrochloric acid digestion [61])

Το επόμενο βήμα για τα δείγματα είναι χώνευση με νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ. Η χώνευση αυτή θα διευκολύνει τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην ατομική φασματοσκοπία.

Τοποθετούνται 50 ml δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Προσθέτουμε με το σιφώνιο 1 ml νερό και 1 ml νιτρικό οξύ σε ένα ποτήρι ζέσεως των 10 ml. Επίσης σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως των 10 ml αναμιγνύονται 5 ml HCl και 5 ml νερό. Το περιεχόμενο τους προστίθεται στο αρχικό δείγμα. Επαναλαμβάνουμε το ίδιο και για τα 4 δείγματα. Αραιώνουμε αρχικά τα οξέα όπως αναφέρουμε παραπάνω για να μην αντιδράσουν έντονα.

Στη συνέχεια τοποθετούνται τα 4 ποτήρια ζέσεως πάνω σε μια θερμαντική πλάκα μέχρι το δείγμα να είναι κάτω από 10 ml. Στη συνέχεια αφού κρυώσουν, αποθηκεύονται σε αποστειρωμένα δοχεία.

4.4. Αναλυτικές Μέθοδοι

4.4.1. Μέτρηση Βαρέων Μετάλλων

Η μέτρηση των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή ατομικής απορρόφησης (AAS 6 Vario Carl Zeiss) με φούρνο γραφίτη, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στη λάσπη είναι αρκετά χαμηλές και δεν θα μπορούσαν να ανιχνευθούν με φλόγα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας τα μέταλλα που μελετήθηκαν είναι τα εξής: Pb, Cu, Ni, Cd, Cr. Αρχικά

κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε μέταλλο. Οι καμπύλες παρουσιάζονται στο παράρτημα [Π.2-Π.3-Π.4].

Τα διαλύματα που έχουν προκύψει από την παραπάνω διαδικασία τοποθετούνται στις κυψελίδες της συσκευής. Η συσκευή μετρά τιμές απορρόφησης του εξεταζόμενου μετάλλου για κάθε δείγμα. Μέσω της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης, εκφράζουμε την απορρόφηση σε συγκέντρωση του βαρέως μετάλλου.

4.4.2. Αναλυτικός προσδιορισμός Φωσφορικών Ιόντων (PO_4^{3-})

Στο δείγμα biochar 1:1 H_3PO_4 έγινε έκπλυση και στο διάλυμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκε ακριβής προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}). Αυτό έγινε με την μέθοδο “Molybdenium – blue” σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού (UV – 1202, Shimadzu), σε μήκος κύματος 885 nm.

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στο ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μολυβδαινικά ιόντα, τα οποία έχουν αναχθεί με ασκορβικό οξύ. Τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται έχουν χρώμα ιώδες το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωσφορικών. Η απορρόφηση του ιώδους διαλύματος μετράται στο φασματοφωτόμετρο.

Χρησιμοποιώντας τις απορροφήσεις σε πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης στο παράρτημα [Π.8].

4.4.3. Αναλυτικός προσδιορισμός Καλίου (K)

Στο δείγμα με καταλύτη ανθρακικό κάλιο K_2CO_3 (2:1) προσδιορίστηκε η περιεχόμενη ποσότητα καλίου. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των τεστ κυψελίδων καλίου (“Potassium Cell Test”, Merck) σε φωτόμετρο μέτρησης θολερότητας (Turbidity meter, Lovibond).

Κατά το τεστ κυψελίδων καλίου, ιόντα καλίου αντιδρούν με Kalignost® (sodium tetraphenyl – borate) σε αλκαλικό διάλυμα. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η θολότητα

του διαλύματος στο φωτόμετρο. Πραγματοποιώντας διαδοχικές αραιώσεις κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που παρουσιάζεται στο παράρτημα [Π.7].

Με το φωτόμετρο μέτρησης θολερότητας (Turbidity meter, Lovibond) πραγματοποιήθηκε μέτρηση για το διάλυμα έκπλυσης του βιο-εξανθρακώματος K_2CO_3 (2:1) (στους 300 °C, με διάρκεια πυρόλυσης 30 min).

5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

5.1. Υγρασία

5.1.1. Αρχικής Λυματολόασης

Η υγρασία των της αρχικής λυματολόασης υπολογίζεται από τη χρήση του τύπου 3.1 ως εξής:

Αρχικό Βάρος Δείγματος: 38.934 g

Βάρος μετά την Ξήρανση: 5.9954 g

Υγρασία λυματολόασης (%) = 84.5%

5.2.2. Υγρασία Δειγμάτων

Με τον ίδιο τρόπο προσδιορίζεται η υγρασία των δειγμάτων πάστας. Στον πίνακα 5.1 παραθέτουμε ενδεικτικά τη διακύμανση της υγρασίας των δειγμάτων πάστας.

Πίνακας 5.1 Υγρασία Δειγμάτων

Δείγματα	Υγρασία Πάστας(%)
Πάστα χωρίς καταλύτη	56-68
Πάστα με H ₃ PO ₄ (1:1)	39-54
Πάστα με H ₃ PO ₄ (2:1)	44-62
Πάστα με K ₂ CO ₃ (1:1)	41-52
Πάστα με K ₂ CO ₃ (2:1)	52-65

Αναλυτικά οι υγρασίες όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο Παράρτημα [Π.1].

5.2. Τέφρα

Ο υπολογισμός της τέφρας πραγματοποιείται κατά το πρότυπο ASTM E 1534-93 [60]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αρχικά τοποθετείται η κάψα στον φούρνο και στη συνέχεια αφήνεται να κρυώσει στον αφυγραντήρα. Ζυγίζονται 2 g από το δείγμα λυματολάσπης σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται στην κάψα. Στη συνέχεια το δείγμα καίγεται σε φούρνο για 30 min σε θερμοκρασία 580 – 600°C. Έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και ζυγίζεται. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία μέχρι η απόκλιση του βάρους της κάψας και της στάχτης να μην έχει μεγαλύτερη διαφορά από 0.2 mg [50].

Η τέφρα προσδιορίζεται με τη πειραματική διαδικασία που αναφέρεται στη παράγραφο 5.5.2. Η επί τοις εκατό (%) τέφρα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{τέφρα (\%)} = (W_2 - W_c) / (W_1 - W_c) * 100 \quad (5.1)$$

Όπου: W_c = βάρος κάψας

W_1 = βάρος κάψας και δείγματος

W_2 = βάρος κάψας και τέφρας

Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν σε ζυγό ακριβείας είναι:

$$W_c = 121,9470 \text{ g}$$

$$W_1 = 123,9478 \text{ g}$$

$$W_2 = 122,4648 \text{ g}$$

$$\text{Τέφρα (\%)} = 25,88 \%$$

5.3. Απόδοση Πυρόλυσης (yield)

5.3.1. Υπολογισμός του yield στα δείγματα χωρίς καταλύτη

Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα yield των βιο-εξανθρακωμάτων που δεν περιέχουν καταλύτη σε κάθε θερμοκρασία για τις τρεις χρονικές διάρκειες πυρόλυσης.

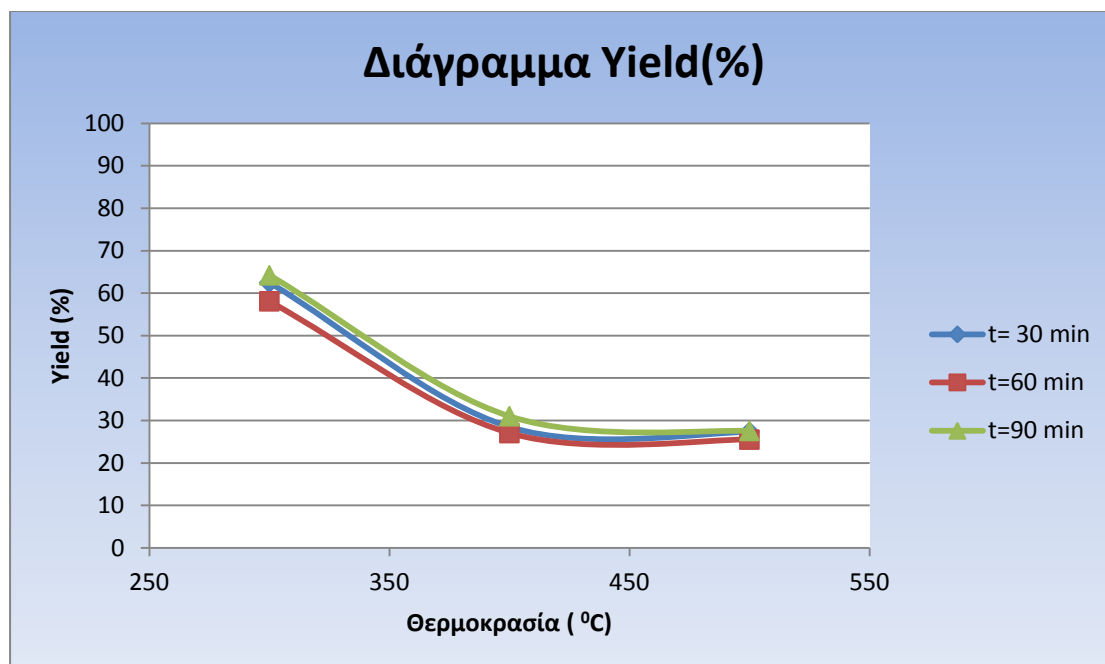
Πίνακας 5.2 Biochar yield(%) για δείγματα χωρίς καταλύτη

Θερμοκρασία (°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	62.5	58.1	64.2
400	28.5	27.1	31.0
500	27.3	25.5	27.5

Σημείωση: Με έντονα γράμματα οι μετρήσεις αποτελούν μέσο όρο τριών επαναληπτικών πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα του πίνακα 5.2 είναι παραπλήσια με αυτά της διεθνούς βιβλιογραφίας. Σε έρευνα των Park et al., 2009 [57] πραγματοποιήθηκε ταχεία πυρόλυση σε δείγματα λυματολάσπης. Τα yield που υπολόγισαν είναι 44.6 % στους 400°C και 37.1 % στους 550°C. Οι Hossain et al. (2010) [3] χρησιμοποίησαν χωνευμένη λυματολάσπη και το yield που υπολογίστηκε για τους 300°C είναι 72.3 %.

Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τα yield (%) του biochar χωρίς καταλύτη συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τρεις χρονικές διάρκειες πυρόλυσης:



Διάγραμμα 5.1 Κατανομή yield (%) εξανθρακωμάτων χωρίς καταλύτη

Παρατηρώντας το διαγράμμα 5.1 είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης της λυματολάσπης μειώνει την απόδοση (yield). Το συμπέρασμα αυτό αναφέρεται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία [55,56].

Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 300°C στους 400°C μειώνει την απόδοση (yield) κατά 52 - 55 %. Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 400°C στους 500°C προκαλεί μικρότερη μείωση στην απόδοση (4 - 12 %).

Η διάρκεια της πυρόλυσης φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την απόδοση. Οι αποδόσεις των 30min και 90 min παρουσιάζουν αποκλίσεις εντός του πειραματικού σφάλματος ($\pm 2.5\%$).

5.3.2. Υπολογισμός του yield στα βιοεξανθρακώματα με καταλύτη H_3PO_4

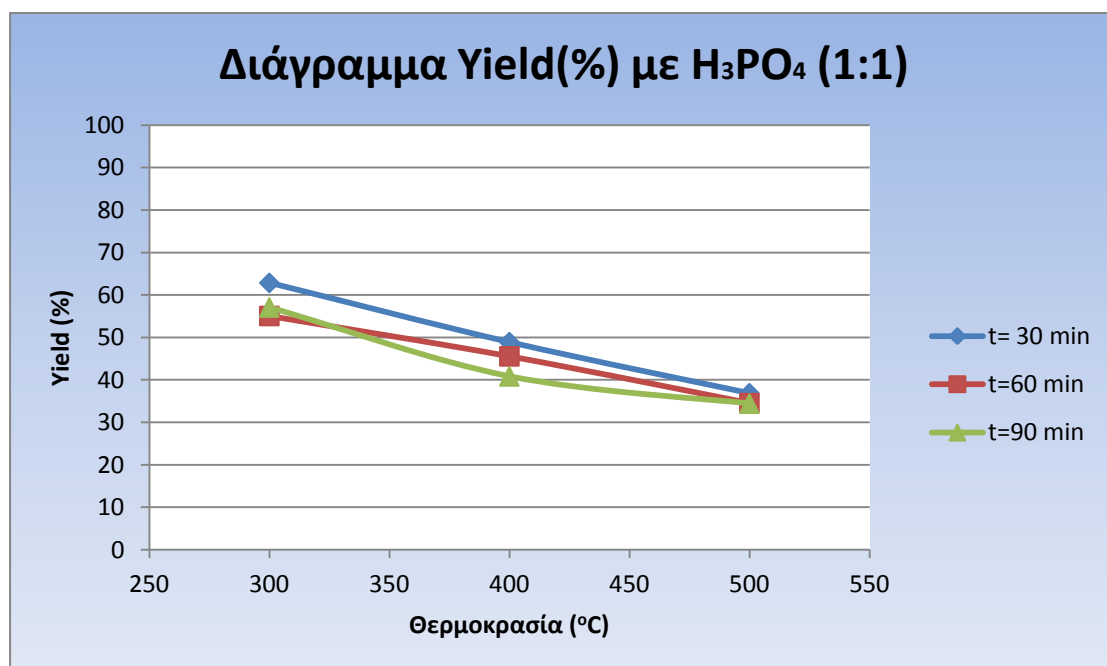
A) Σε αναλογία 1:1

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζουμε τα yield των βιοεξανθρακωμάτων που προήλθαν από την πυρόλυση πάστας με αναλογία μάζας λυματολάσπης προς μάζα καταλύτη 1:1.

Πίνακας 5.3 Biochar yield(%) με καταλύτη H_3PO_4 (1:1)

Θερμοκρασία (°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	62.9	55.1	57.1
400	48.9	45.6	40.8
500	36.9	34.5	34.4

Για τις παραπάνω τιμές προκύπτει το διάγραμμα 5.2 :



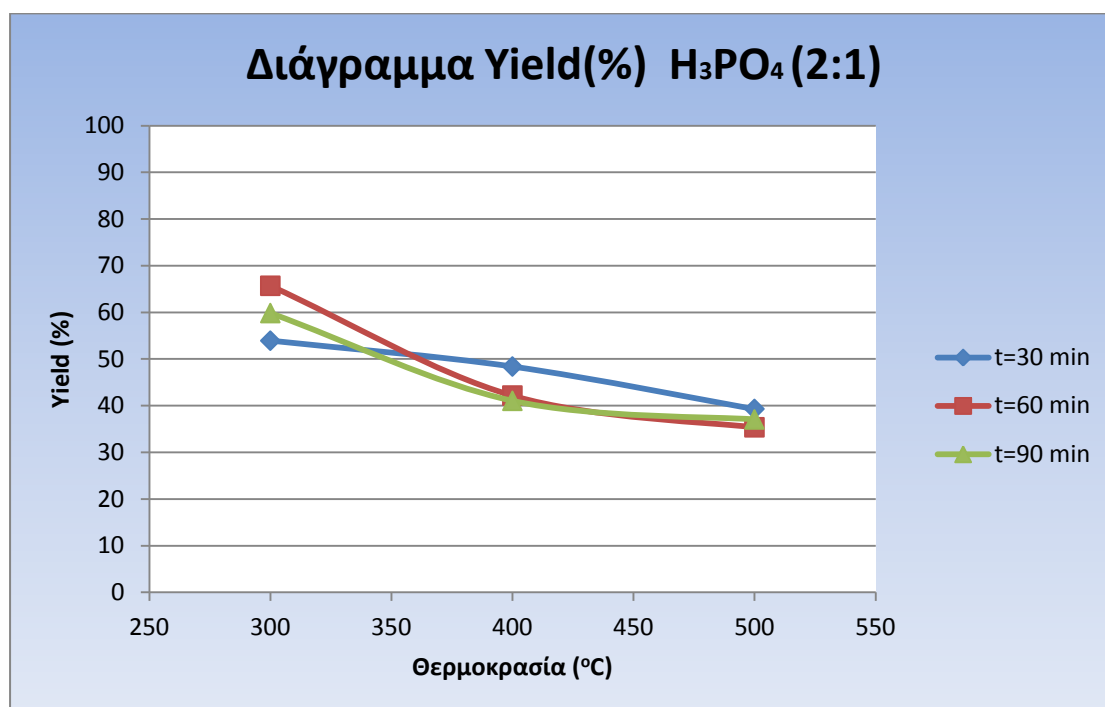
Διάγραμμα 5.2 Κατανομή yield(%) εξανθρακωμάτων με καταλύτη H_3PO_4 (1:1)

B) Σε αναλογία 2:1

Πίνακας 5.4 Biochar yield(%) με καταλύτη H_3PO_4 (2:1)

Θερμοκρασία (°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	53.9	65.7	59.8
400	48.4	42.2	41.0
500	39.3	35.4	37.0

Στο διάγραμμα 5.3 παρουσιάζονται τα yield (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τρεις χρονικές διάρκειες πυρόλυσης:



Διάγραμμα 5.3 Κατανομή yield(%) εξανθρακωμάτων με καταλύτη H_3PO_4 (2:1)

Στα διαγράμματα 5.2 και 5.3 παρουσιάζονται οι αποδόσεις (yield) των βιο-εξανθρακωμάτων που παράχθηκαν με χρήση του καταλύτη H_3PO_4 σε δύο αναλογίες. Σε σύγκριση με τις αποδόσεις του βιο-εξανθρακώματος χωρίς καταλύτη (διάγραμμα 5.1) παρατηρούμε ότι: στους 300°C υπάρχει μία μικρή μείωση της απόδοσης της τάξης του 5%, στους 400°C υπάρχει σημαντική αύξηση του yield (32 - 43%), ενώ στους 500°C κυμαίνεται 10 - 26%.

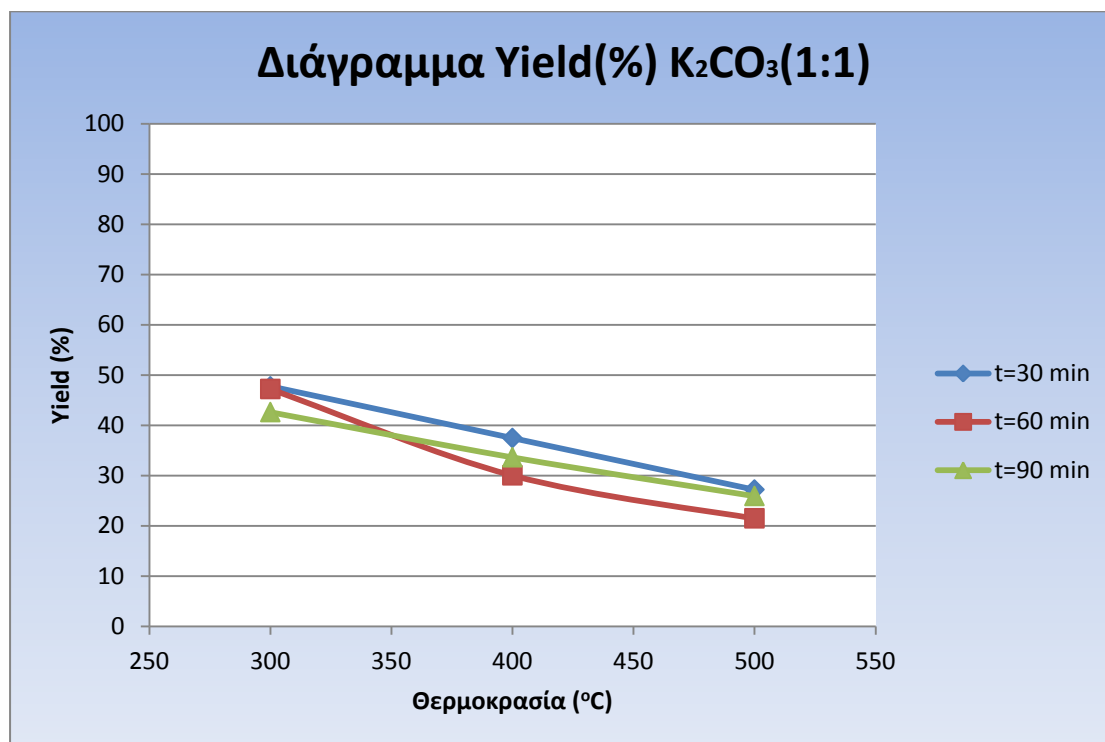
5.3.3. Υπολογισμός του yield στα βιοεξανθρακώματα με καταλύτη K_2CO_3

A) Σε αναλογία 1:1

Πίνακας 5.5 Biochar yield(%) με καταλύτη K_2CO_3 (1:1)

Θερμοκρασία (°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	47.7	47.2	42.6
400	37.5	30.0	33.6
500	27.2	21.5	25.9

Για τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει το διάγραμμα 5.4:

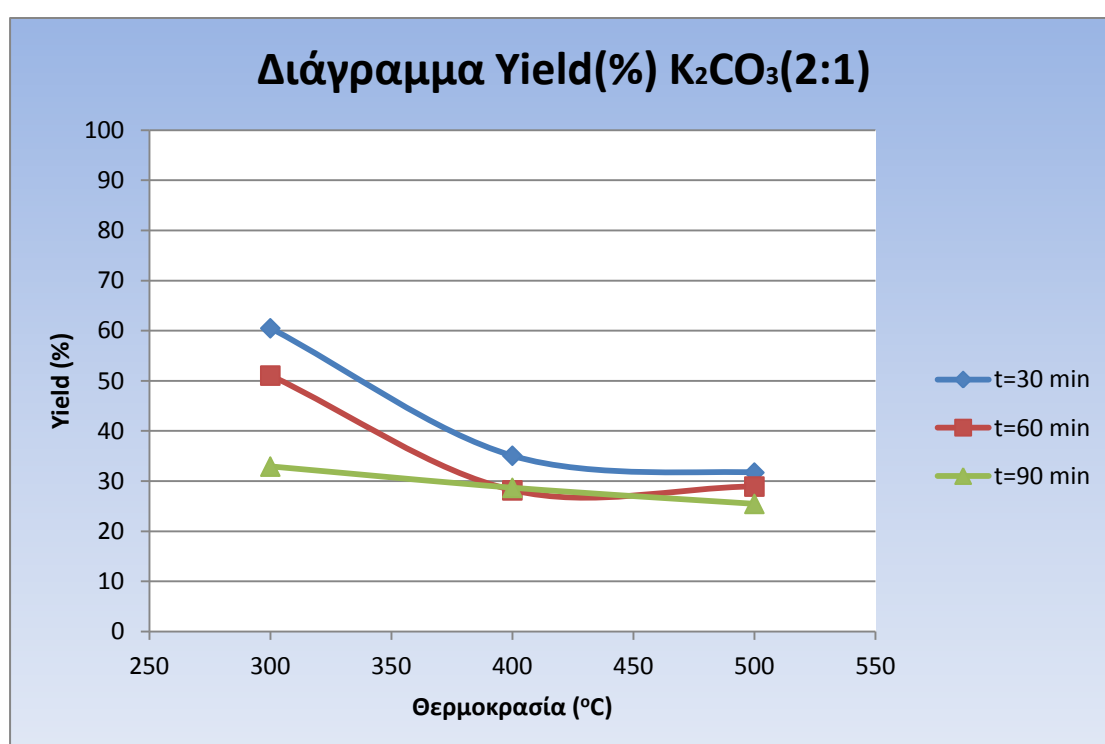


Διάγραμμα 5.4 Κατανομή yield (%) εξανθρακωμάτων με καταλύτη K_2CO_3 (1:1)

B) Σε αναλογία 2:1

Πίνακας 5.6 Biochar yield (%) με καταλύτη K_2CO_3 (2:1)

Θερμοκρασία (°C)	t= 30 min	t= 60 min	t= 90 min
300	60.5	51.1	32.9
400	35.1	28.2	28.7
500	31.7	28.9	25.5



Διάγραμμα 5.5 Κατανομή yield (%) εξανθρακωμάτων με καταλύτη K_2CO_3 (2:1)

Στα διαγράμματα 5.4, 5.5 φαίνεται ότι η χρήση K_2CO_3 , έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των yield στα biochar που χρησιμοποιήθηκε, σε σύγκριση με τα biochar χωρίς καταλύτη (διάγραμμα 5.1). Πιο συγκεκριμένα στο biochar K_2CO_3 (1:1) παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης κατά 30 - 35 %, ενώ με διαφορετική αναλογία του καταλύτη (2:1) η μείωση είναι μικρότερη (3 - 12 %).

Επίσης παρατηρούμε ότι όταν η διάρκεια πυρόλυσης είναι 30 min, τα yield των biochar παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές.

5.4. Προσδιορισμός φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-})

Για τον προσδιορισμό των φωσφορικών ιόντων χρησιμοποιήσαμε το διάλυμα που προέκυψε από το βιο-εξανθράκωμα με καταλύτη H_3PO_4 (1:1). Η τιμή απορρόφησης που μετρήθηκε είναι πολύ μικρή και δεν περιλαμβάνεται στην καμπύλη βαθμονόμησης. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα έκπλυσης είναι μικρότερη από την κατώτερη τιμή της καμπύλης βαθμονόμησης, δηλαδή πρακτικά είναι μηδέν.

Πίνακας 4.1 Ισοζύγιο Μάζας Φωσφορικών για το δείγμα biochar H_3PO_4 1:1

Αρχική Μάζα H_3PO_4	20 g
Μάζα H_3PO_4 στην πάστα	10.6 g
Μάζα PO_4^{3-} στην πάστα	10.2 g
Συγκέντρωση εκπλυόμενου PO_4^{3-}	< 0.1 mg/L
Μάζα εκπλυόμενου PO_4^{3-}	<0.02 mg
Ποσοστό εκπλυόμενου PO_4^{3-}	0%

Επομένως σχεδόν όλη η ποσότητα των φωσφόρου παρέμεινε στο biochar. Αυτό σημαίνει ότι κατά την εφαρμογή ενός τέτοιου biochar στο έδαφος, δεν θα ξεπλυθούν φωσφορικά.

5.5 Προσδιορισμός Καλίου

Η μέτρηση του καλίου είναι **1690 NTU** (με αραιώση 1:40) και **833 NTU** (με αραιώση 1:80). Μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης που παρουσιάζεται στο παράρτημα [Π7] προκύπτουν συγκεντρώσεις καλίου **10869 mg/L** και **10714 mg/L**. Παίρνουμε τον μέσο όρο των δύο συγκεντρώσεων **10791.5 mg/L** και καταλήγουμε στο ισοζύγιο μάζας του καλίου:

Πίνακας 4.2 Ισοζύγιο μάζας καλίου

Μάζα K_2CO_3 στην πάστα	5.97 g
Μάζα K στην πάστα	3.37 g
Μάζα K στο δείγμα έκπλυσης	2.52 g
Μάζα εκπλυόμενου Καλίου	2.16 g
Ποσοστό εκπλυόμενου Καλίου	85.7%

Από την συνολική ποσότητα του καλίου που περιέχει το εξανθράκωμα ξεπλένεται το 85.7%.

Επομένως το ποσοστό του καλίου που ξεπλένεται είναι αρκετά μεγάλο. Εφαρμόζοντας ένα biochar που περιέχει K_2CO_3 στο έδαφος περίπου το 86% της συνολικής μάζας του καλίου που περιέχεται στον καταλύτη θα ξεπλυθεί.

5.6. Προσδιορισμός pH διαλυμάτων έκπλυσης

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές των pH του κάθε δείγματος:

Πίνακας 5.7: Τιμές pH των δειγμάτων

<u>Διάλυμα</u>	<u>pH</u>
Λυματολάσπη	5,9
Biochar χωρίς καταλύτη	6,0
Biochar H_3PO_4 (1:1)	2,3
Biochar K_2CO_3 (2:1)	11,6

6. Μετρήσεις βαρέων μετάλλων

6.1. Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα που μετρήθηκαν είναι το κάδμιο(Cd), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), ο μόλυβδος (Pb) και το χρώμιο (Cr). Αρχικά προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στην αρχική λυματολάσπη (στην οποία έχουμε εφαρμόσει χώνευση με μικροκύματα).

Η μάζα της αρχικής λυματολάσπης που χωνεύτηκε με τη βοήθεια μικροκυμάτων είναι **0,192g** σε διάλυμα **45 ml**.

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων έκπλυσης ξηρής λυματολάσπης και 3 βιο-εξανθρακωμάτων με τη μέθοδο TCLP. Τα βιο-εξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι : ένα χωρίς καταλύτη, ένα με καταλύτη H_3PO_4 (1:1) και ένα με K_2CO_3 (2:1). Τα biochar που επιλέχθηκαν ήταν αυτά με το μεγαλύτερο yield (στους 300°C, t= 30 min).

Στα πειράματα έκπλυσης χρησιμοποιήθηκαν **10 g** από κάθε δείγμα και **200 ml** διαλύματος έκπλυσης.

6.2. Κάδμιο(Cd)

Η συγκέντρωση του καδμίου στο διάλυμα χώνευσης της αρχικής λυματολάσπης υπολογίστηκε μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης [Π.2.2]: $C_{Cd} = 3.3 \text{ ppb}$

Στη συνέχεια προσδιορίζεται τη συγκέντρωση του Cd στα διαλύματα έκπλυσης, χρησιμοποιώντας και πάλι την καμπύλη βαθμονόμησης [Π.2.2]:

Πίνακας 6.1: Συγκεντρώσεις Cd στα διαλύματα έκπλυσης

Δείγμα	ppb(μg/L)
Λυματολάσπη	<1.3
Biochar χωρίς καταλύτη	<1.3
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	<1.3
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	4.6

Για τα διαλύματα της εκπλυόμενης λυματολάσπης και των δύο biochar δεν μπορούσαμε να προσδιορίσουμε την ακριβή συγκέντρωση. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση στα διαλύματα ήταν μικρότερη από 1 ppb.

Επομένως αυτό που γνωρίζουμε είναι ότι η συγκέντρωση τους είναι μικρότερη από την ελάχιστη τιμή της καμπύλης βαθμονόμησης.

Εκφράζουμε τις παραπάνω συγκεντρώσεις σε mg Cd / kg δείγματος και έχουμε ότι:

$$m_{Cd} = 0.8 \text{ mg Cd / kg}$$

Η τιμή αυτή εκφράζει την ποσότητα του καδμίου που περιέχεται ανά κιλό ξηρής λυματολάσπης.

Στη συνέχεια στον πίνακα 6.2 παρουσιάζεται η ποσότητα καδμίου που ξεπλένεται ανά kg δείγματος:

Πίνακας 6.2: Ποσότητα Cd ανά kg δείγματος

Δείγμα	(mg Cd) / kg
Λυματολάσπη	<0.03
Biochar χωρίς καταλύτη	<< 0.03
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	<< 0.03
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	0.09

Στο πίνακα 6.3 παρουσιάζεται το ποσοστό έκπλυσης του καδμίου από τη λυματολάσπη και τα biochar:

Πίνακας 6.3: Ποσοστά έκπλυσης Cd

Δείγμα	Ποσοστό έκπλυσης(%)
Λυματολάσπη	< 3.2
Biochar χωρίς καταλύτη	<< 4.0
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	<< 3.2
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	11.71

Επειδή δεν μπορέσαμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τις συγκεντρώσεις του καδμίου στα τρία πρώτα δείγματα (για το λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω), αρκούμαστε να πούμε ότι προσεγγιστικά το ποσοστό έκπλυσης τους είναι μικρότερο από ένα συγκεκριμένο ποσοστό. Οι τιμές απορρόφησης που μέτρησε το όργανο ατομικής απορρόφησης παρουσιάζονται στο παράρτημα [Π.2.1].

Το υψηλότερο ποσοστό έκπλυσης το παρουσιάζει το Biochar (2:1) K₂CO₃.

6.3. Χαλκός(Cu)

Η συγκεντρώση που υπολογίστηκε για το διαλύμα της χωνευμένης λυματολάσπης μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης [Π.3.2] είναι: C_{cu} = 754.3 ppb

Επίσης από την καμπύλη βαθμονόμησης [Π.3.2] προκύπτει:

Πίνακας 6.4: Συγκέντρωση Cu στα διαλύματα έκπλυσης

Διαλύματα	ppb(μg/L)
Λυματολάσπη	275.4
Biochar χωρίς (καταλύτη)	6.9
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	13.8
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	531.1

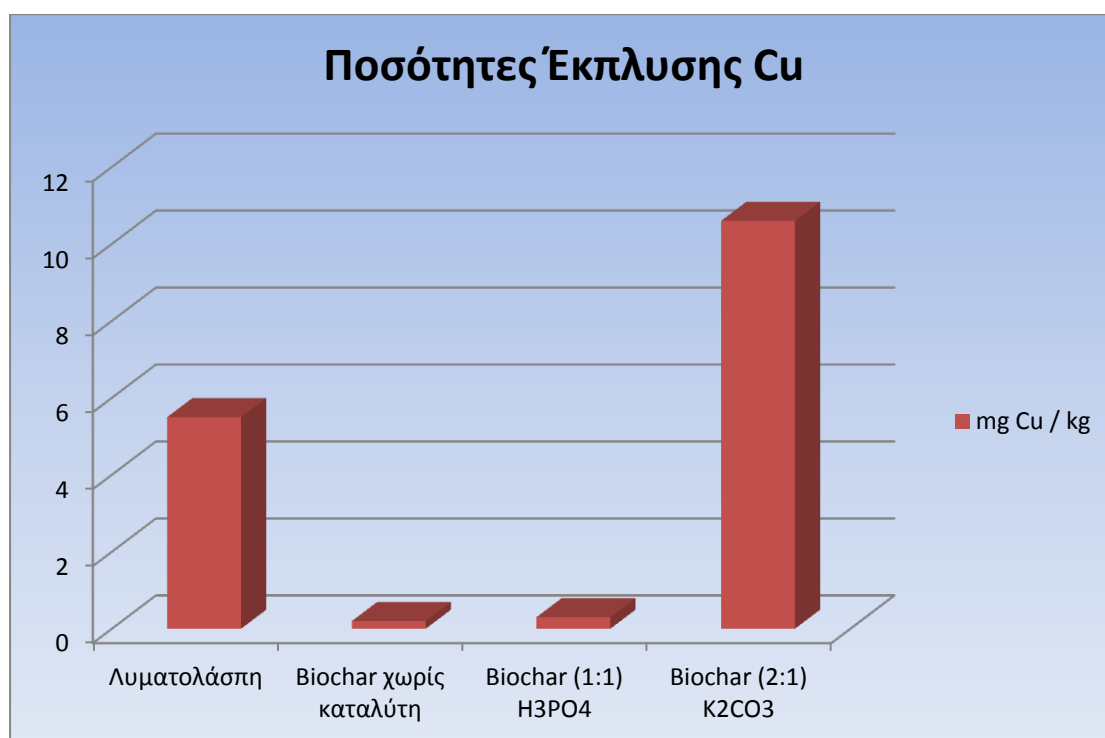
Η ποσότητα χαλκού που περιέχεται ανά κιλό λάσπης υπολογίστηκε:

$$m_{cu}=176.4 \text{ mg Cu / kg}$$

Στον πίνακα 6.5 παρουσιάζεται η ποσότητα χαλκού που ξεπλένεται ανά kg δείγματος:

Πίνακας 6.5: Ποσότητες Έκπλυσης Cu

Δείγμα	(mg Cu) / kg
Λυματολάσπη	5.5
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.2
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	0.3
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	10.6



Διάγραμμα 6.1: Ποσότητες Έκπλυσης Cu

Όπως παρατηρούμε από το διάγραμμα 6.1 το biochar το οποίο κατακρατά τη μεγαλύτερη ποσότητα Cu είναι το biochar χωρίς καταλύτη. Ακολουθεί το biochar (1:1) H₃PO₄ και στη συνέχεια η λυματολάσπη. Η χρήση του καταλύτη K₂CO₃ έχει ως αποτέλεσμα το βιο-εξανθράκωμα να μην κατακρατά καθόλου το Cu.

Πίνακας 6.6: Ποσοστά έκπλυσης Cu

Δείγμα	Ποσοστό έκπλυσης(%)
Έκπλυση Λυματολάσπης	3.12
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.10
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	0.16
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	6.02

6.4. Νικέλιο(Ni)

Η συγκέντρωση που υπολογίστηκε για το διάλυμα της χωνευμένης λυματολάσπης είναι [Π.4.2]: $C_{Ni} = 97.7$ ppb

Υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων [Π.4.2]:

Πίνακας 6.7: Συγκεντρώσεις Διαλυμάτων Έκπλυσης

Διαλύματα	ppb(μg/L)
Λυματολάσπη	111.4
Biochar χωρίς (καταλύτη)	5.5
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	113.0
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	179.6

Η ποσότητα νικελίου που περιέχεται ανά κιλό λάσπης υπολογίστηκε:

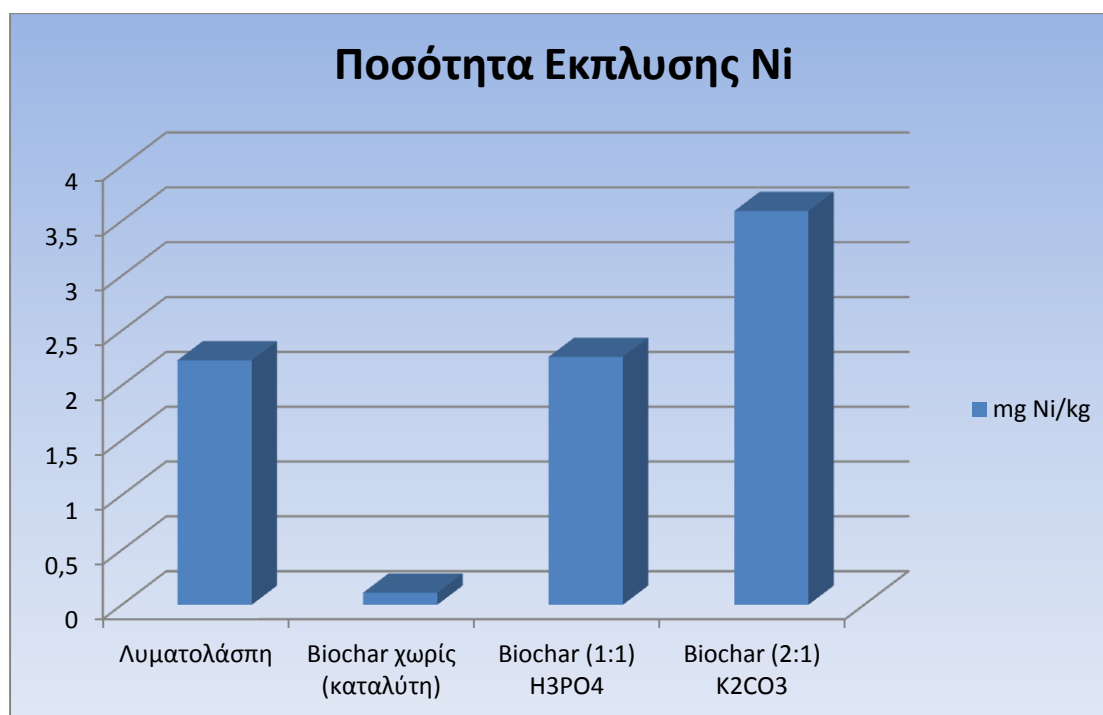
$$m_{Ni} = 22.9 \text{ mg Ni / kg}$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα νικελίου που «ξεπλένεται» ανά kg δείγματος:

Πίνακας 6.8: Ποσότητα νικελίου ανά Kg δείγματος

Δείγμα	(mg Ni) / kg
Λυματολάσπη	2.2
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.1
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	2.3
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	3.6

Στο διάγραμμα 6.2 παρουσιάζονται οι ποσότητες έκπλυσης νικελίου από κάθε δείγμα:



Διάγραμμα 6.2: Ποσότητα Έκπλυσης Ni

Στο νικέλιο την μεγαλύτερη κατακράτηση παρατηρούμε στο biochar χωρίς καταλύτη, καθώς κατά την έκπλυση απομακρύνεται η μικρότερη ποσότητα. Το biochar (1:1) H₃PO₄ παρουσίασε περίπου την ίδια έκπλυση με τη λυματολάσπη, ενώ το biochar (2:1) K₂CO₃ έχει την υψηλότερη τιμή, κάτι που μας δείχνει ότι η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου ως καταλύτη, αύξησε την κινητικότητα του νικελίου στο βιο-εξανθράκωμα.

Πίνακας 6.9: Ποσοστά έκπλυσης Ni

Δείγμα	Ποσοστό έκπλυσης(%)
Λυματολάσπη	9.75
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.60
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	9.89
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	15.71

6.4. Μόλυβδος (Pb)

Η συγκεντρώση που υπολογίστηκε για το διαλύμα της χωνευμένης λυματολάσπης έχει ως εξής [Π.5.2]: $C_{Pb} = 389.9$ ppb

Χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης [Π.5.2] προκύπτει:

Πίνακας 6.10: Συγκέντρωση Pb στα διαλύματα έκπλυσης

Δείγμα	ppb(μg/L)
Λυματολάσπη	52.2
Biochar χωρίς (καταλύτη)	29.5
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	< 4
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	897.8

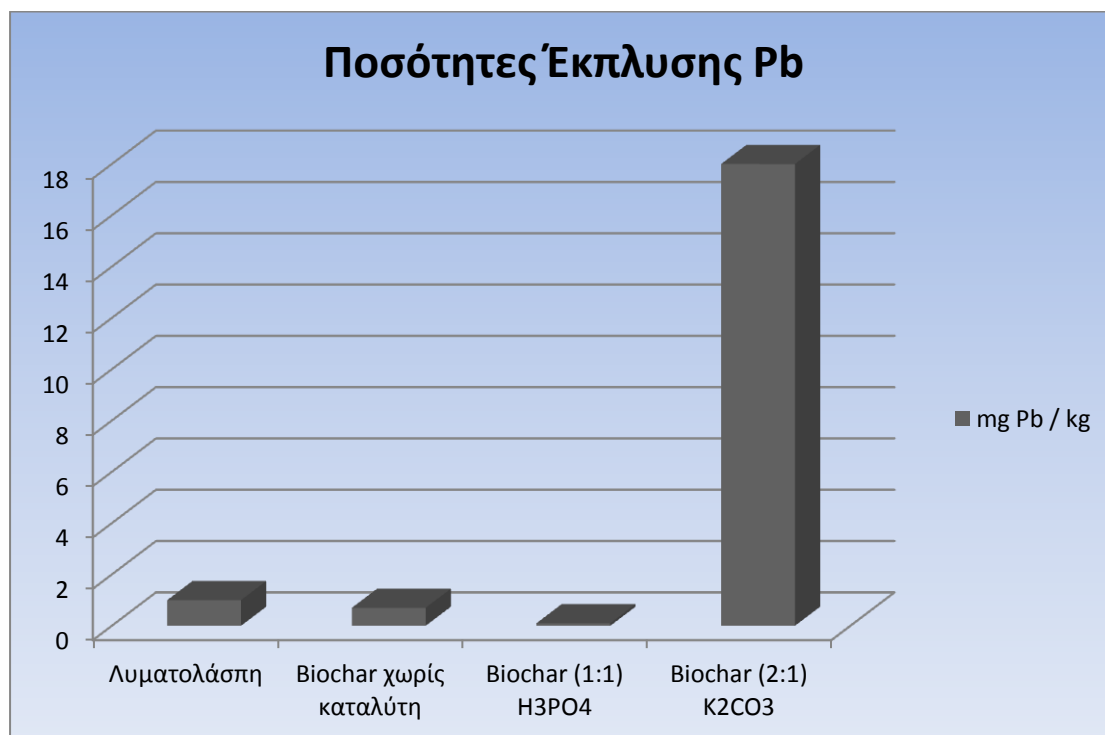
Η ποσότητα μολύβδου που περιέχεται ανά κιλό λάσπης είναι: $m_{Pb} = 91.2$ mg Pb / kg

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα μολύβδου (mg) που ξεπλένεται ανά (kg) δείγματος:

Πίνακας 6.11: Ποσότητα Pb ανά kg δείγματος

Δείγμα	(mg Pb) / kg
Λυματολάσπη	1.0
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.7
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	<0.1
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	18.0

Στο διάγραμμα 6.3 παρουσιάζονται οι ποσότητες έκπλυσης μολύβδου:



Διάγραμμα 6.3: Ποσότητα Έκπλυσης Pb για κάθε δείγμα

Από το διάγραμμα 6.3 βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη έκπλυση του μολύβδου πραγματοποιείται από το biochar με καταλύτη το ανθρακικό ασβέστιο. Η μεγαλύτερη κατακράτηση του μετάλλου γίνεται από το biochar με το φωσφορικό οξύ και ακολουθεί το biochar χωρίς καταλύτη.

Πίνακας 6.12: Ποσοστά Έκπλυσης Pb

Δείγμα	Ποσοστό έκπλυσης(%)
Λυματολάσπη	1.14
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.81
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	<0.08
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	19.68

6.6. Χρώμιο

Η συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα της αρχικής λυματολάσπης είναι [Π.6.2]:

$$C_{Cr} = 101.9 \text{ ppb}$$

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα διαλύματα έκπλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 6.13.

Πίνακας 6.13: Ποσότητες Έκπλυσης Cr ανά kg δείγματος

Διάλυμα	ppb(μg/L)
Λυματολάσπη	19.9
Biochar χωρίς (καταλύτη)	4.3
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	687.4
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	253.2

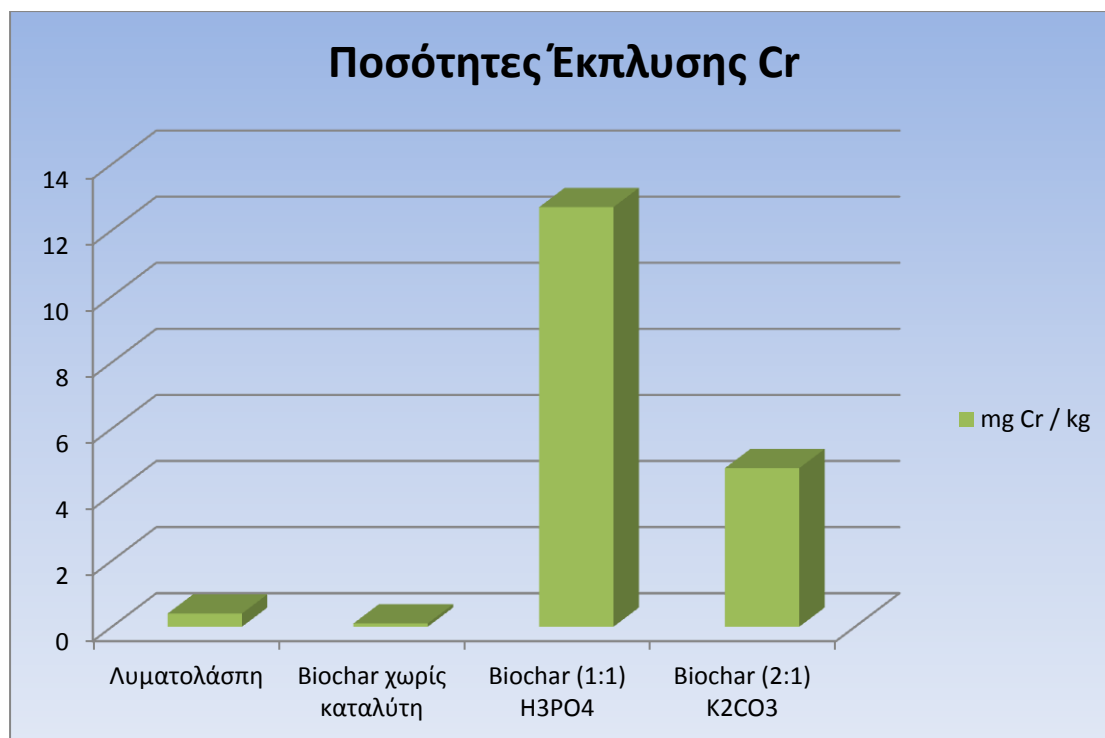
Η ποσότητα χρωμίου που περιέχεται ανά κιλό λυματολάσπης είναι:

$$m_{Cr} = 23.9 \text{ mg Cr / kg}$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα χρωμίου (mg) που ξεπλένεται ανά (kg) δείγματος:

Πίνακας 6.14: Ποσότητες Έκπλυσης Cr ανά kg δείγματος

Δείγμα	(mg Cr) / kg
Λυματολάσπη	0.4
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.1
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	12.7
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	4.8



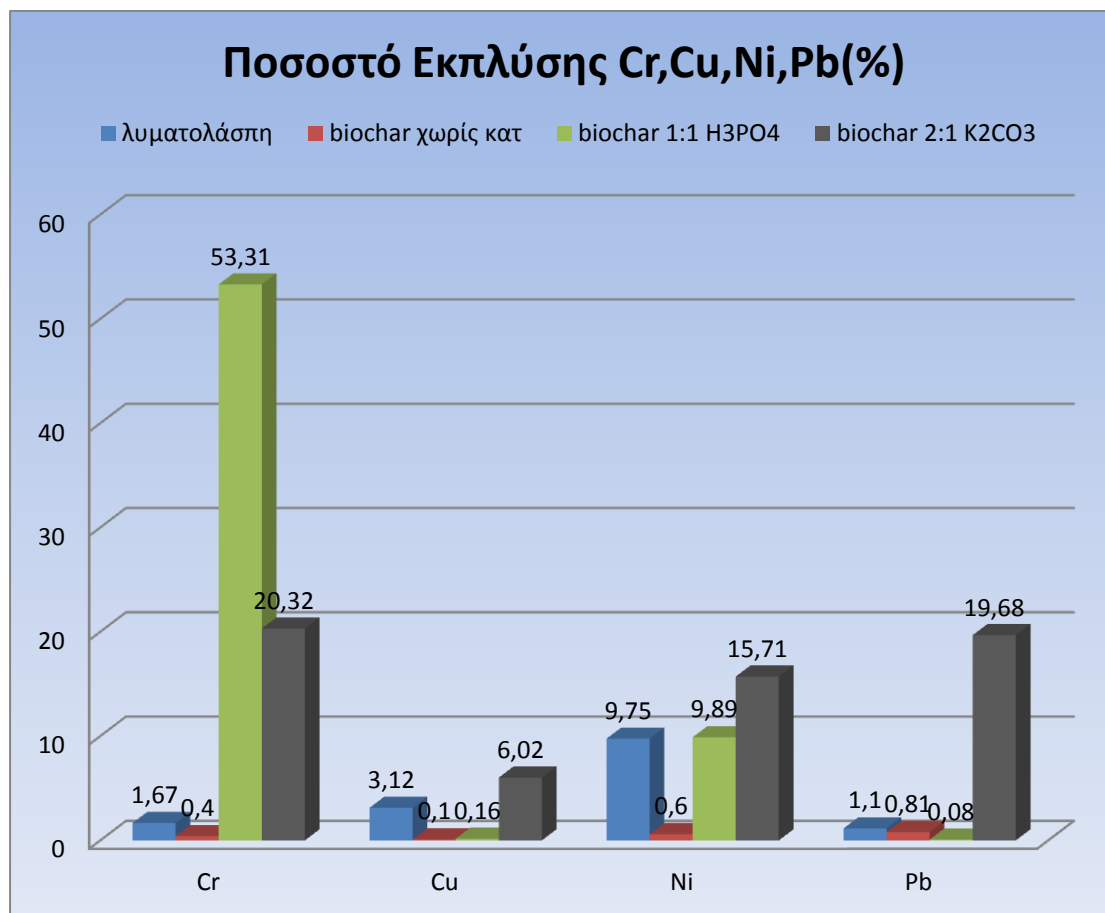
Διάγραμμα 6.4: Ποσότητα Cr που εκπλύεται ανά kg δείγματος

Από το διάγραμμα 6.4 παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου απομακρύνεται από το βιο-εξανθράκωμα με H₃PO₄, κάτι που δεν είχε παρατηρηθεί στα άλλα βαρέα μέταλλα. Η χρήση του καταλύτη K₂CO₃ είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας, ενώ η μεγαλύτερη κατακράτηση έγινε από το βιο-εξανθράκωμα χωρίς καταλύτη.

Πίνακας 6.15: Ποσοστά έκπλυσης Cr

Δείγμα	Ποσοστό έκπλυσης(%)
Λυματολάσπη	1.67
Biochar χωρίς (καταλύτη)	0.40
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	53.31
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	20.32

Στο διάγραμμα 6.5 παρουσιάζονται συγκριτικά τα ποσοστά έκπλυσης του χρωμίου, του χαλκού, του νικελίου και του μολύβδου:



Διάγραμμα 6.5: Σύγκριση ποσοστών έκπλυσης μετάλλων Cr, Cu, Ni και Pb.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 6.5 οι μετρήσεις μας για την ξηρή λυματολάσπη δείχνουν ότι κατά τα πειράματα έκπλυσης απομακρύνθηκαν το 3.12% του χαλκού, το 9.75% του νικελίου, 1.14% του μολύβδου και το 1.67% του χρωμίου. Για το κάδμιο δεν μπορέσαμε να προσδιορίσουμε τις ακριβείς ποσότητες έκπλυσης του (όπως αναφέραμε αναλυτικά στη παράγραφο 6.1), επειδή περιέχεται πολύ μικρή ποσότητα στην αρχική λυματολάσπη.

Πιο συγκεκριμένα για το κάθε βιο-εξανθράκωμα έχουμε ότι:

- **Biochar χωρίς καταλύτη**

Στο συγκεκριμένο biochar «ξεπλένονται» το 0.1% του χαλκού και το 0.6% του νικελίου από τις ποσότητες που περιέχονται στο αρχικό δείγμα. Τα ποσοστά αυτά είναι τα χαμηλότερα που παρατηρούνται. Επίσης, ικανοποιητική κατακράτηση έχει

στο χρώμιο και στο μόλυβδο, καθώς παρουσιάζουν έκπλυση 0.4% και 0.81% αντίστοιχα. Επομένως το biochar χωρίς καταλύτη είναι πολύ αποτελεσματικό στην κατακράτηση των μετάλλων που μετρήθηκαν.

Σύμφωνα με έρευνα των Beesley et al., 2010 [50] τα biochar είναι αποτελεσματικά στην κατακράτηση των βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα του Ni.

- **Biochar 1:1 H₃PO₄**

Το biochar (1:1) H₃PO₄ παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό έκπλυσης στο μόλυβδο (0.08%), ενώ πολύ χαμηλό ποσοστό παρουσιάζει και στο χαλκό (0.16%). Στο νικέλιο (9.89%) και ιδιαίτερα στο χρώμιο (53.31%) παρουσιάζονται πολύ υψηλά ποσοστά έκπλυσης.

Το συγκεκριμένο βιο-εξανθράκωμα έχει έντονα όξινο pH (<2.3) που επηρεάζει τη διαλυτότητα του Ni και του Cr. Τα ιόντα όπως το Ni²⁺, NiOH⁺ καθώς και το σύμπλοκο Ni(OH)₂ παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα σε χαμηλά pH.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει και το χρώμιο καθώς το χαμηλό pH αύξησε τη διαλυτότητα του με αποτέλεσμα τη διάλυση και απομάκρυνση του. Αυτό συμφωνεί με την έρευνα των Chuan and Liu, 1995 [49], που καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το χαμηλό pH αυξάνει κατακόρυφα τη διαλυτότητα του Cr.

- **Biochar K₂CO₃ (2:1)**

Τα ποσοστά έκπλυσης του είναι πολύ υψηλά, για όλα τα μέταλλα που μετρήθηκαν. Επομένως η χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η διαλυτότητά τους.

Πολύ σημαντικό ρόλο στην κινητικότητα των μετάλλων έχει το pH, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι έντονα αλκαλικό (11.6). Σύμφωνα με την Περουλάκη, 2007 [33], η διαλυτότητα των μετάλλων μπορεί να επηρεαστεί από τους οργανικούς υποκαταστάτες (φουλβικό οξύ, HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻) και από άλλα ανιόντα, τα οποία έχουν την τάση να σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με μεταλλικά κατιόντα (όπως το Cu²⁺). Σε υψηλά pH (>7) η συγκέντρωση των διαλυτών αυτών αυξάνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητικότητα των μετάλλων. Αυτό αφορά και το μεγάλο ποσοστό έκπλυσης νικελίου που οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων που

σχηματίζουν τα κατιόντα Ni^{2+} στο διάλυμα έκπλυσης. Σύμπλοκα όπως τα $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiOH_3^- και $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα σε υψηλά pH (>10).

Όσον αφορά στο χρώμιο οι Chuan and Liu, 1996 [49], βρίσκουν ότι οι τιμές pH από 5 μέχρι 7.5 μειώνουν τη διαλυτότητα, ενώ περαιτέρω αύξηση προκαλεί αύξηση. Αυτό ακριβώς συμπίπτει και με το δικό μας πείραμα, όπου με pH 11.6 παρουσιάστηκε υψηλή έκπλυση στο χρώμιο.

6.6. Ποσοτήτες βαρέων μετάλλων στην αρχική λυματολάσπη

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα, με αυτά άλλων ερευνητών (Πίνακας 6.15), παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις για τα βαρέα μέταλλα είναι παραπλήσιες, με την συγκέντρωση του καδμίου να είναι ιδιαίτερα χαμηλή.

Πίνακας 6.15 Ποσότητες Cu, Ni, Pb, Cd, Cr σε δείγματα λυματολάσπης

Βαρέα Μέταλλα	Παρούσα διπλωματική	M.Turek et. al, 2005 [54]	Γερμανία CEC (1999) [53]	Vargova, 2005 [52]	Veeken & Hamelers, 1999 [51]
Cu	176.4	169	275	172.5-299	-
Ni	22.9	31.5	23.3	-	36
Pb	91.2	128	67.7	62.4-195	210
Cd	0.8	4.2	1.5	2.60-12.4	3.8
Cr	23.9	-	50	-	66

7. Συμπεράσματα

7.1. Πειράματα πυρόλυσης

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων πυρόλυσης, τα υψηλότερα yield στους 300°C παρουσιάστηκαν στα βιο-εξανθρακώματα χωρίς καταλύτη. Οι τιμές των αποδόσεων των βιο-εξανθρακωμάτων με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) είναι λίγο χαμηλότερες σε σύγκριση με εκείνων χωρίς καταλύτη, ενώ στους 400°C και 500°C είχαν την υψηλότερη απόδοση.

Η χρήση του ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) μείωσε σε μεγάλο βαθμό, την απόδοση της πυρόλυσης σε όλες τις θερμοκρασίες. Πολύ λίγες τιμές απόδοσης, με τον συγκεκριμένο καταλύτη, προσεγγίζουν τα υψηλά yield που είχαν τα βιο-εξανθρακώματα χωρίς καταλύτη αλλά και αυτά με H_3PO_4 .

Σημαντικό συμπέρασμα είναι και ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης είχε τη σημαντικότερη επίδραση στην απόδοση της πυρόλυσης. Αντίθετα η διάρκεια της πυρόλυσης είναι παράγοντας που επηρεάζει σε μικρό βαθμό την απόδοση.

7.2. Πειράματα Εκπλύσεων (leaching tests)

Λαμβάνοντας υπ' όψιν όλες τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα διαλύματα εκπλύσεων, το biochar χωρίς καταλύτη είναι το πιο αποδοτικό στην κατακράτηση τους.

Το biochar (1:1) H_3PO_4 παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή έκπλυσης μολύβδου και πολύ μικρή έκπλυση χαλκού. Παρόλο αυτά εκπλύνονται μεγάλες ποσότητες χρωμίου και νικελίου από αυτό. Επίσης πρακτικά δεν υπήρξε έκπλυση φωσφόρου.

Τέλος το biochar K_2CO_3 (2:1) παρουσιάζει υψηλές τιμές έκπλυσης σε όλα τα μέταλλα. Είναι ακόμα υψηλότερες και από τις ποσότητες έκπλυσης της ξηρής λυματολάσπης. Άρα το συγκεκριμένο biochar είναι αναποτελεσματικό στην κατακράτηση των βαρέων μετάλλων. Όσον αφορά στην έκπλυση του καλίου που πραγματοποιήθηκε αποτελεί το 86% του καλίου που περιέχει αρχικά το biochar.

IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α.Ελληνική Βιβλιογραφία

- [1] Φίλιππας Άγγελος, «Διαχείριση ιλύων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ευρώπη με έμφαση στην Ελλάδα», Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009.
- [4] Νταρακάς Ευθύμιος, «Διαχείριση και επεξεργασία ιλύος», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, Α.Π.Θ.
- [5] Ματζαβίνος Διονύσης, «Βιολογικές διεργασίες στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [11] Γιδαράκος Ευάγγελος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία - Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006.
- [15] Χιονίδης Θεόδωρος, «Ενέργεια από απόβλητα: Διαχείριση απορριμμάτων περιφέρειας Κρήτης με θερμική και/η μηχανική-βιολογική επεξεργασία», Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2007.
- [16] Πελλέρα Φρατζέσκα, «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα(biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010.
- [18] Αγραφιώτη Ευανθία, «Πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εξανθρακώματος», Χανιά 2010.
- [25] Μάστακα Βασιλική, «Μικροβιακή διαδοχή κατά την κομποστοποίηση ιλύος από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου, με τη μέθοδο των αναστρεφόμενων σωρών», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2007.
- [29] Αναστασιάδου Κωνσταντία, «Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2011.
- [30] Βάμβουκα Δέσποινα, «Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2009.
- [31] Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.
- [32] Αθουσάκη Ανδριανή, «Βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων σε εδάφη», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2009.

- [33] Περουλάκη Ελπίδα, «Μοντελοποίηση της κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2007.
- [34] Κοκκινάκη Αμαλία, «Κατανομή και κινητικότητα του χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίων», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2005.
- [41] Ένωση Ελλήνων Χημικών, «Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά», Επιστημονικό τμήμα περιβάλλοντος, υγείας και ασφάλειας της εργασίας, 2007.
- [42] Κόλλια Σοφία, «Διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με εφαρμογή κατακρήμνισης, προσρόφησης και διήθησης, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
- [43] Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004.
- [44] Καββαδάς Μιχάλης, «Στοιχεία Εδαφομηχανικής», Έκδοση Ε.Μ.Π., Σεπτέμβριος 2005.

Β.Διεθνής Βιβλιογραφία

- [3] Mustafa K. Hossain, Vladimir Strezov, K. Yin Chan, Artur Ziolkowski, Peter F. Nelson, 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. Journal of environmental management 92, p: 223-228.
- [6] Mustafa K. Hossain, Vladimir Strezov, Peter F. Nelson, 2009. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85, p: 442-446.
- [7] Ashish Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan, 2009. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. Journal of Environmental Management 90, p: 2343-2353.
- [8] Metcalf and Eddy, Wastewater engineering: Treatment and reuse. 4th edition, revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. Daviv Stensel, McGraw-Hill Companies Inc., 2003.
- [12] A. Fullana, J.A. Conesa, R. Font, I. Martin-Gullon, 2003. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69, p: 561-575.

- [13] K. Laszlo, A. Bota, L.G. Nagy, 1997. Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. *Carbon* 35, p: 593-598.
- [14] Serdar Yaman, 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45,p: 651-671.
- [21] Christopher J. Atkinson, Jean D. Fitzgerald, Neil A. Hipps, 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *Plant Soil* 337, p: 1–18.
- [22] F. Verheijen, S. Jeffery, A.C. Bastos, M. van der Velde, I. Diafas. *Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. European Communities, 2010.
- [23] Aimin Ji, Shuting Zhang, Xuebin Lu, Yong Liu, 2010. A new method for evaluating the sewage sludge pyrolysis kinetics. *Waste Management* 30, p: 1225–1229.
- [24] David L. Urban, Michael J. Antal. Jr., 1981. Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton.
- [26] T.Bridle, I.Unkovich, 2002. Critical factors for sludge pyrolysis in Australia. *Water* 29, p: 43-48.
- [27] Wes Stein, Lasse Tobiasen, 2004. Review of small scale waste to energy conversion systems. IEA Bioenergy Agreement – Task 36 – Work topic 4.
- [37] WHO, 2000. *Air Quality Guidelines*. WHO Regional Publications Second Edition, European Series, No. 91.
- [45] John M. Beeckmans and Park C. Ng, 1971. *Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility Faculty of Engineering Science*. University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, Volume 5, Number 1.
- [48] A.C. Lua, T.Yang, J. Guo, 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, p: 279-287.
- [49] M.C. Chuan, J.C. Liu, 1996. Release behavior of chromium from tannery sludge. *Wat. Res.* 30, p: 932-938.
- [50] Luke Beesley, Marta Marmiroli, 2011. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution* 159, p: 474-480.
- [51] A.H.M. Veeken, H.V.M Hamelers, 1999. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. *Wat. Sci. Tech.* 40, p: 129-136

- [52] M. Vargova, O. Ondrasovicova, N. Sasakova, M. Ondrasovic, K. Culenova, S. Smirjakova, 2005. Heavy metals in sewage sludge and pig slurry solids and the health and environmental risk associated with their application to agricultural soil, University of Veterinary Medicine, The Slovak Republic.
- [53] Regular Session of the Council of the Commission for Environmental Cooperation (CEC). CEC: Council of the European Communities, 1999. The landfill directive (1999/31/EC).
- [55] W. Daud, W. Ali, M. Sulaiman, 2001. Effects of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palm shell. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, p: 1281-1285.
- [56] W.K. Buah, A.M. Cunliffe, P.T. Williams, 2007. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. *Process Safety and Environmental Protection* 85, p: 450-457.
- [57] Hyun Ju Park, Hyeon Su Heo, Young-Kwon Park, Jin-Heong Yim, Jong-Ki Jeon, Junhong Park, Changkook Ryu, Seung-Soo Kim, 2010. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts, *Bioresource Technology* 101, p: 83-85.
- [58] M. Uchimiya, I.M. Lima, T. Klasson, L.H. Wartelle, 2010. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: roles of natural organic matter, *Chemosphere* 80, p: 935-940.
- [59] Ondrej Mašek, Peter Brownsort, Andrew Cross, Saran Sohi, 2011. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. fuel, in press.
- [60] Standard Test Method for Determination of ASH Content of Particulate Wood Fuels.
- [61] Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20th edition, 3030 Preliminary Treatment of Samples: 3030F. Nitric Acid - Hydrochloric Acid digestion.

Γ. Διαδύκτιο

[2] http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_8.pdf

[9] http://library.tee.gr/digital/m2093/m2093_kartsonas.pdf

Νίκος Κάρτσωνας. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασία. Καρδίτσα 2005.

[10] <http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrols.htm>

[17] <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/pyrolysis.pdf>

[19] <http://130.226.56.153/rispubl/reports/ris-phd-78.pdf>

Esben W. Bruun, 2011. Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil - Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. Risø-DTU national lab for sustainable energy.

[28] <http://www.asx.com.au/asxpdf/20031015/pdf/3jcrp99xgvkgn.pdf>

[35] http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_nitrate

[36] http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm

[38] <http://www.mednet.gr/pneumon/pdf/21-2-5g.pdf>

[39] <http://www.clinical.bioiatriki.gr/analysis/pdfs/a272.pdf>

[40] <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>

[41] <http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf>

[46] <http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=subiaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bgRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJsr0sEtKyNwcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true>

Biochar for environmental management, Science and Technology, edited by Johannes Lehmann and Stephen Joseph, Google Books.

[47] <http://books.google.gr/books?id=n4nLfyBgQ2UC&pg=PA83&dq=sludge+pyrolysis&hl=el&sa=X&ei=qihaT7bEIuO20QWjnOTJDQ&ved=0CEcQ6AEwAw#v=onepage&q=sludge%20pyrolysis&f=false>

Sustainable Sludge Products: production of Value added products, edited R.D.Tyagi et. al., Google Books

[54] <http://dx.doi.org/10.1080/15320380590911797>

Marian Turek, Teofil Korolewicz, Jerzy Ciba, 2006. Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge Used as Soil Fertilizer. Faculty of Chemistry Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1. Υγρασία δειγμάτων πυρόλυσης

Π.1.1. Υγρασία δειγμάτων(%) χωρίς καταλύτη

Θερμοκρασία(°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	63	58	63
400	58	55	60
500	60	61	64

Π.1.2. Υγρασία δειγμάτων(%) με H₃PO₄(1:1)

Θερμοκρασία(°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	49	39	53
400	50	47	44
500	50	51	50

Π.1.3. Υγρασία δειγμάτων(%) με H₃PO₄(2:1)

Θερμοκρασία(°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	56	56	56
400	55	58	53
500	51	58	58

Π.1.4. Υγρασία δειγμάτων(%) με K₂CO₃(1:1)

Θερμοκρασία(°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	45	52	34
400	41	47	42
500	45	49	48

Π.1.5. Υγρασία δειγμάτων(%) με K₂CO₃(2:1)

Θερμοκρασία(°C)	t=30min	t=60min	t=90min
300	58	65	52
400	60	58	61
500	57	63	59

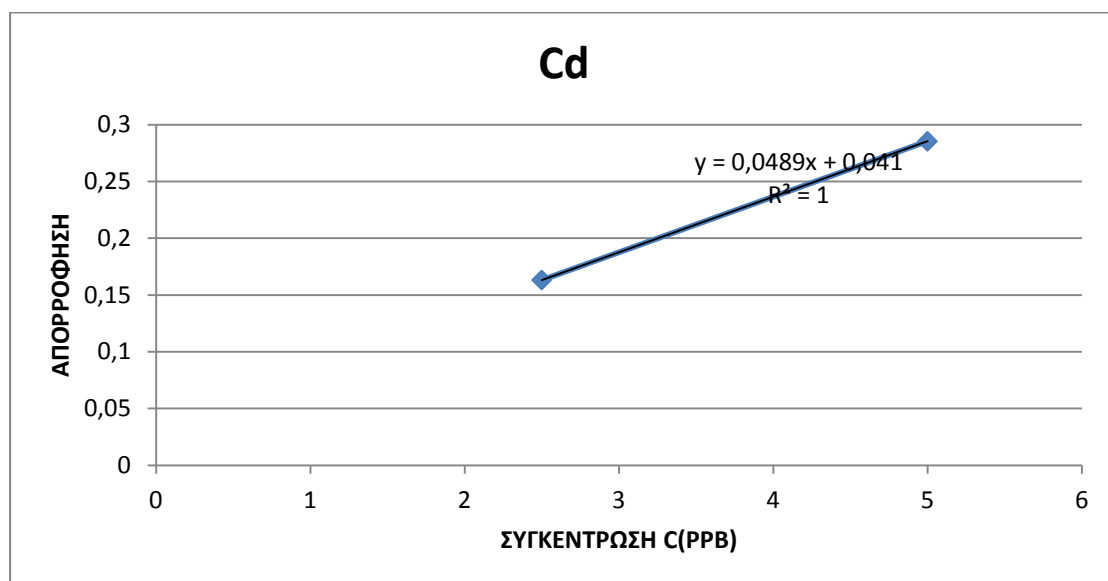
Σημείωση: Με έντονα γράμματα είναι μέσος όρος τριών επαναληπτικών πειραμάτων.

Π.2. Έκπλυση Καδμίου(Cd)

Π.2.1. Απορροφήσεις

Δείγμα	Απορρόφηση
Λυματολόαση	0,2053
Εκπλύσεις	
Λυματολόαση	0,09471
Biochar	0,01613
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	0,00629
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	0,2643

Π.2.2. Καμπύλη Βαθμονόμησης Cd



Συγκέντρωση	Απορρόφηση
1,25	0,1061
2,5	0,1632
5	0,2854

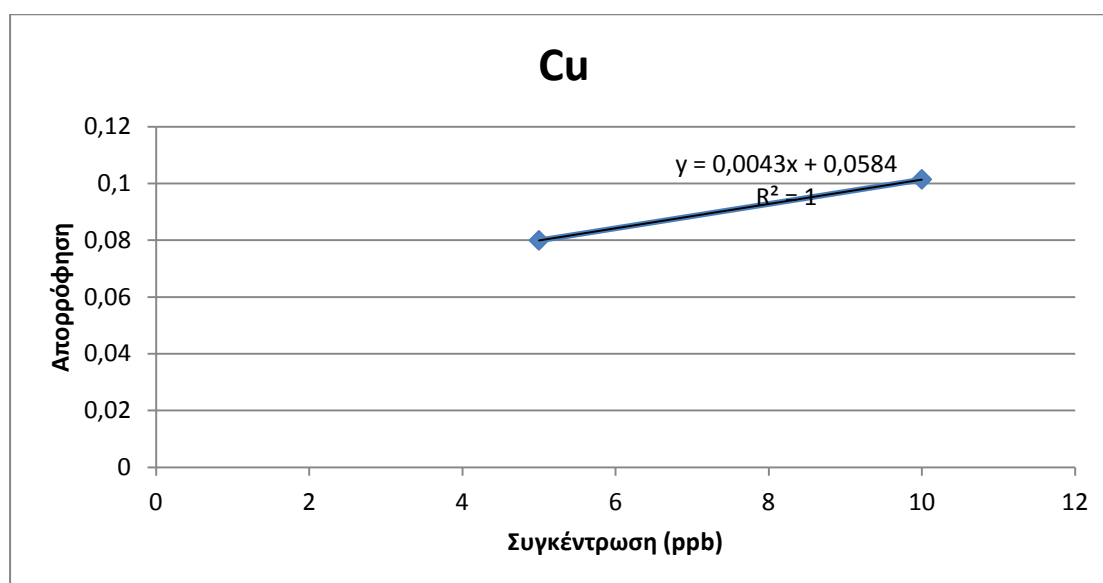
Π.3. Έκπλυση Χαλκού(Cu)

Π.3.1. Απορροφήσεις

Δείγμα	Απορρόφηση
Λυματολόαση	3,786
Εκπλύσεις	
Λυματολόαση	1,4148
Biochar	0,08823
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	0,1250
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	2,6766

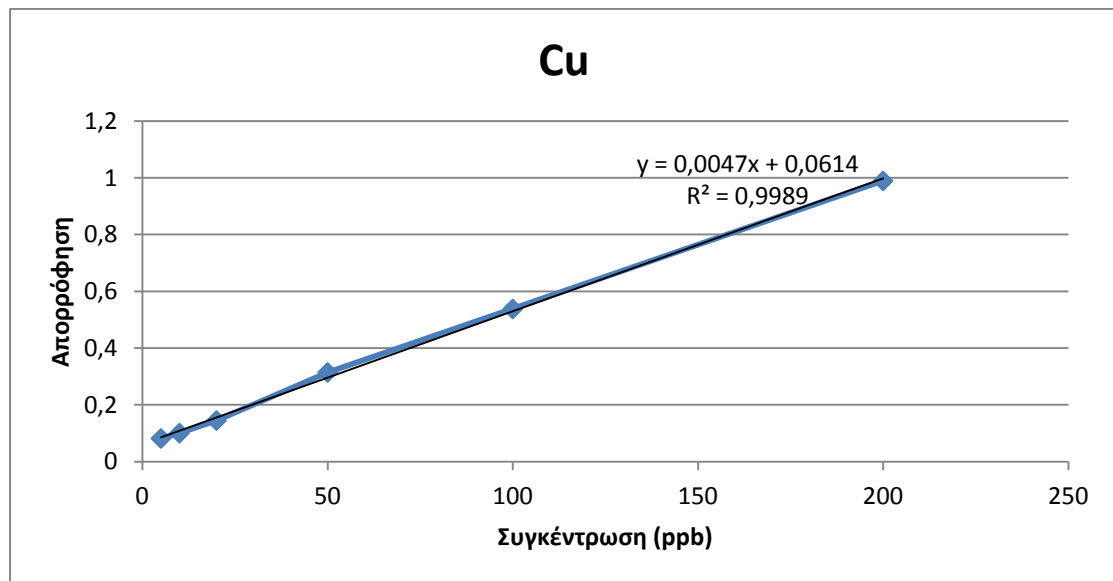
Π.3.2. Καμπύλες βαθμονόμησης Cu

Α) Για απορροφήσεις < 1:



Συγκέντρωση	Απορρόφηση
2,5	0,06778
5	0,08199
10	0,1007
20	0,1451
50	0,3146
100	0,5381
200	0,9894

Β) Για απορροφήσεις >1:



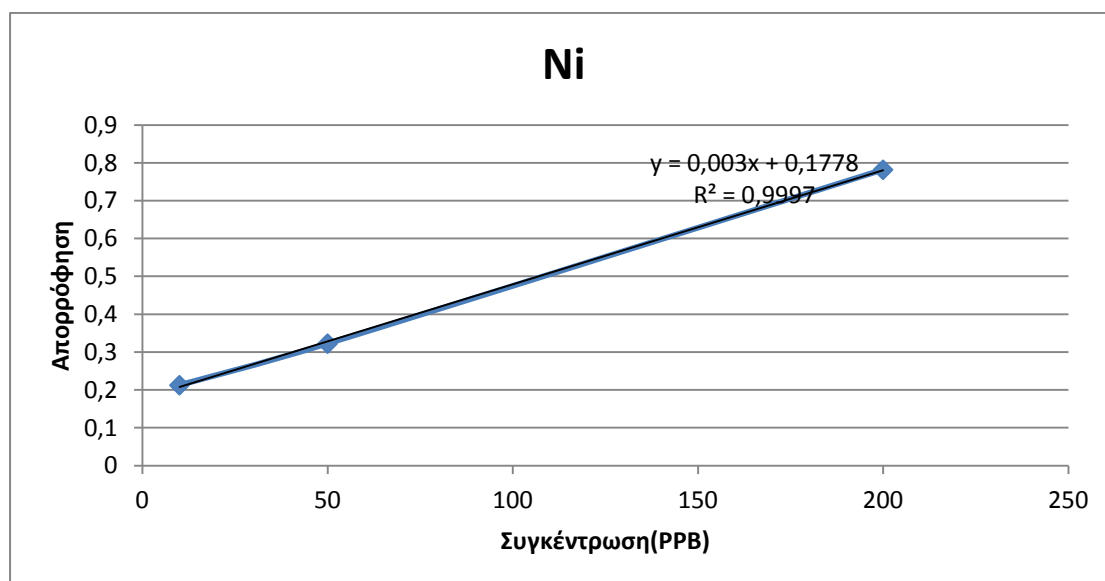
Συγκέντρωση	Απορρόφηση
2,5	0,06915
5	0,0799
10	0,1014

Π.4. Έκπλυση νικελίου(Ni)

Π.4.1. Απορροφήσεις

Δείγμα	Απορρόφηση
Λυματολάσπη	0,4732
Εκπλύσεις	
Λυματολάσπη	0,5143
Biochar	0,1966
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	0,5191
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	0,7190

Π.4.2. Καμπύλη βαθμονόμησης Ni



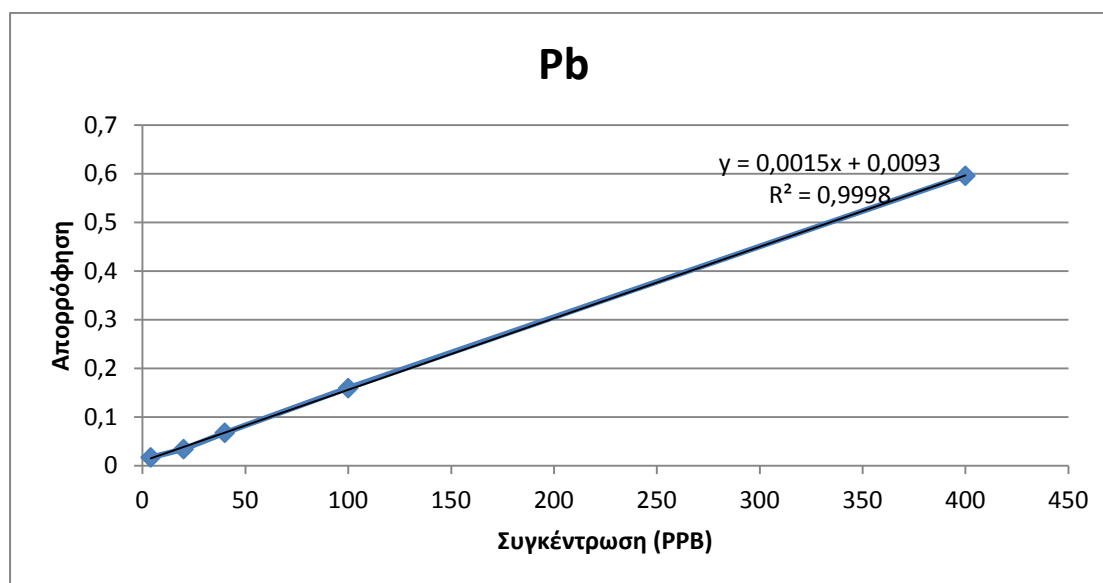
Συγκέντρωση(PPB)	Απορρόφηση
2	0,1895
10	0,2127
50	0,3225
200	0,782

Π.5 Έκπλυση Pb

Π.5.1 Απορροφήσεις

Δείγμα	Απορρόφηση
Λυματολάσπη	0,5941
Εκπλύσεις	
Λυματολάσπη	0,0876
Biochar	0,05357
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	0,01712
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	1,3746

Π.5.2. Καμπύλη βαθμονόμησης Pb



Συγκέντρωση(PPB)	Απορρόφηση
4	0,01712
20	0,03416
40	0,0677
100	0,1595
400	0,5959

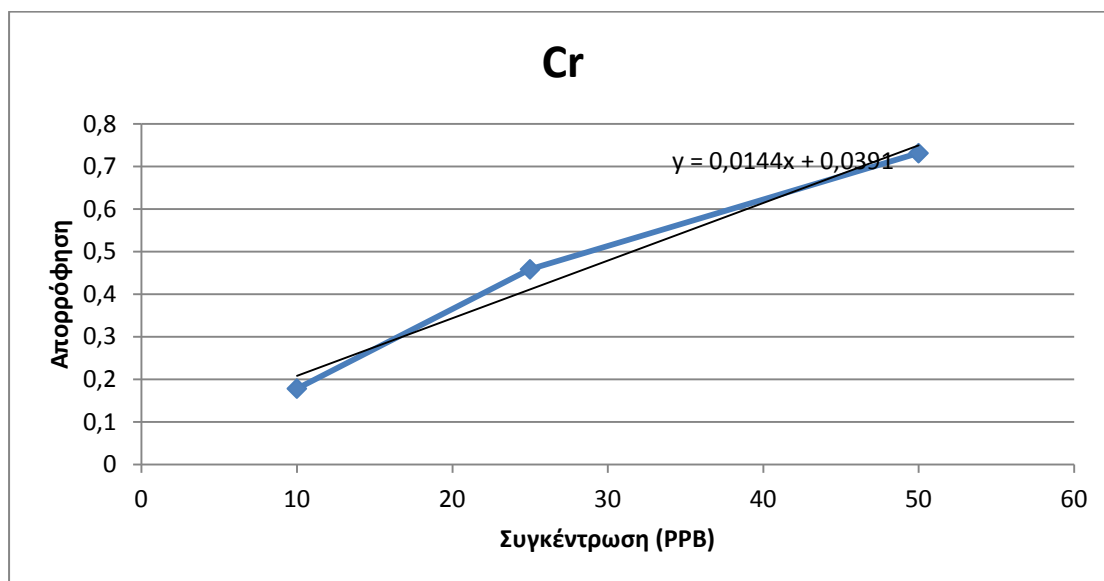
Π.6. Έκπλυση χρωμίου(Cr)

Π.6.1. Απορροφήσεις

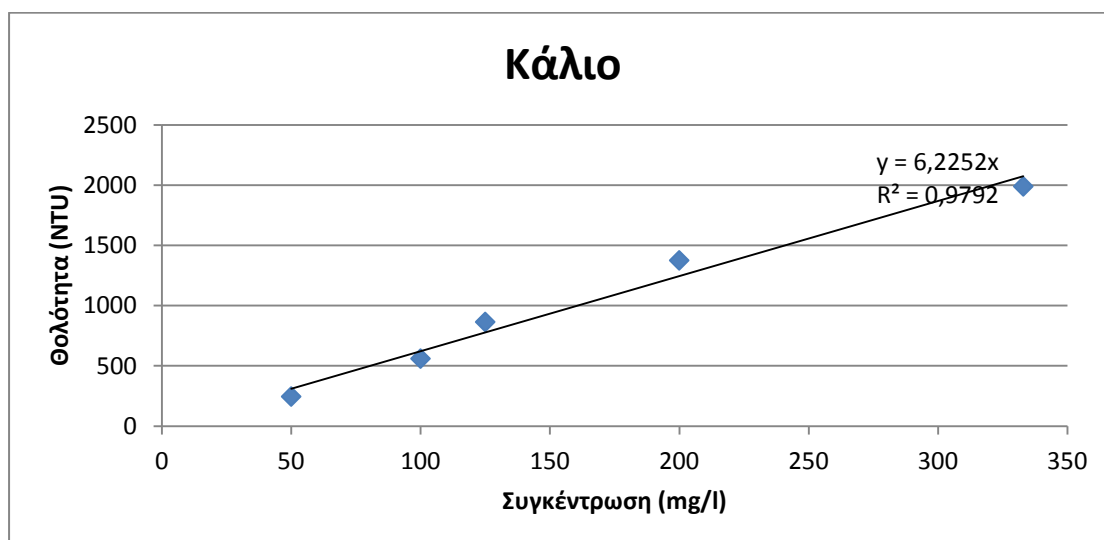
Δείγμα	Απορρόφηση
Λυματολάσπη	1,6635
Εκπλύσεις	
Λυματολάσπη	0,3262
Biochar	0,1021
Biochar (1:1) H ₃ PO ₄	9,938
Biochar (2:1) K ₂ CO ₃	3,6855

Π.6.2. Καμπύλη βαθμονόμησης Cr

Συγκέντρωση (PPB)	Απορρόφηση
5	0,08158
10	0,1782
25	0,4583
50	0,7312



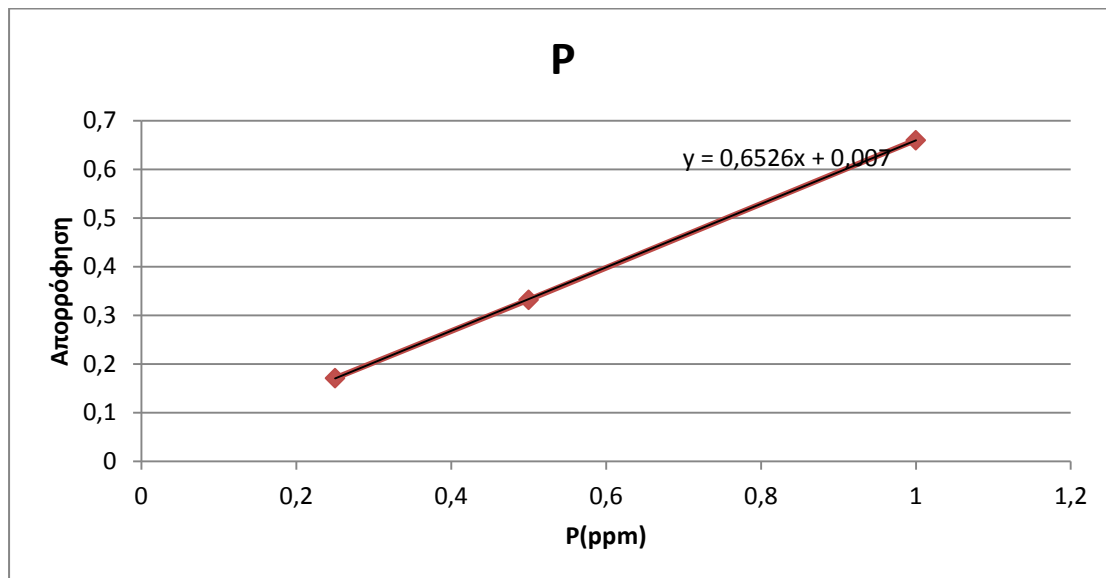
Π.7. Καμπύλη βαθμονόμησης Καλίου



ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΚΑΛΙΟΥ (mg/l)	ΘΟΛΟΤΗΤΑ (NTU)
25	116
50	246
100	561
125	865
200	1376
333	1990

Π.8. Καμπύλη βαθμονόμησης Φωσφορικών

- Για $P < 1$ ppm



P(ppm)	Απορρόφηση
0,1	0,073
0,25	0,171
0,5	0,332
1	0,66

- $P > 1$ ppm

P(ppm)	Απορρόφηση
1	0,66
2	0,91
3	1,105
5	1,453
7,5	1,78

