

**ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΑΥΟΣ  
ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΩΝ**

**ΕΠΟΠΤΗΣ Α : Καθ. ΠΑΡΑΣΧΟΣ Δ. ΜΕΛΙΔΗΣ  
ΕΠΟΠΤΗΣ Β :Καθ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΚΑΤΩΠΟΔΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ**

**A.M.:142392**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

*Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε για το ΕΑΠ και το Τμήμα Διαχείρισης Αποβλήτων της Σχολής Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας.*

*Η ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας συντελέστηκε με την πολύτιμη βοήθεια και ηθική υποστήριξη του καθηγητή μου Δρ. Μελίδη Παράσχου, καθώς και του καθηγητή Δρ. Κομνίτσα Κωνσταντίνου, τους οποίους και ευχαριστώ ιδιαίτερα.*

*Επίσης θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τα δυο μου αγοράκια τον Διονύση και τον Αντώνη, και ιδιαίτερα την σύζυγό μου Κάτια (Φιλόλογο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων-Ιστορικό Τέχνης ΑΣΚΤ Αθηνών) για την αμέριστη συμπαράστασή τους, την απίστευτη υπομονή τους και την αγάπη τους. Χωρίς την παρουσία τους η συγγραφή αυτής της εργασίας θα ήταν αδύνατη.*

*Λευκάδα, Οκτώβρης 2023*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ .....	4
ABSTRACT.....	4
KEY WORDS.....	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	5
1.ΚΑΥΣΗ .....	8
2. ΠΥΡΟΛΥΣΗ.....	13
3. ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ .....	20
4. ΞΗΡΑΝΣΗ. ΜΙΑ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΗ ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΗ.....	24
5. ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ-ΒΙΟCHAR.....	31
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	43
7. ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ.....	44
8. ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ.....	54
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	55

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι θερμοχημικές μέθοδοι της καύσης, πυρόλυσης και αεριοποίησης σαν τεχνικές διαχείρισης της ενεργού ιλύος βιολογικών καθαρισμών αστικών λυμάτων. Επιλέγουμε σαν την βέλτιστη τεχνική διαχείρισης την τεχνική της πυρόλυσης σε περιβαλλοντικό, οικονομικό και κοινωνικό επίπεδο. Μετά από έρευνα στην αγορά καταλήξαμε στην μονάδα πυρόλυσης PyregPX500<sup>®</sup> σαν την βέλτιστη λύση προκειμένου να διαχειριστούμε την παραγόμενη ενεργός ιλύ της Ε.Ε.Λ. Ιωαννίνων. Με την προσθήκη της PyregPX500<sup>®</sup> μπορέσαμε να μετατρέψουμε την ενεργό ιλύ σε χρήσιμο biochar ( 719 τόνοι ετησίως ) και να ανακτήσουμε ενέργεια. Η ανακτηθείσα ενέργεια υπερκαλύπτει τις ανάγκες της μονάδας πυρόλυσης και το ποσό της πλεονάζουσας ενέργειας ανέρχεται στις 1.631 MW ετησίως. Από την παραγωγή biochar και ενέργειας προκύπτουν οικονομικά οφέλη της τάξης των 410.000 € ετησίως. Η προσθήκη της PyregPX500<sup>®</sup> έχει θετικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθώς διαχειρίζεται πλήρως την παραγόμενη ενεργό ιλύς και μετατρέπει την Ε.Ε.Λ. Ιωαννίνων σε μονάδα μηδενικών αποβλήτων.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Θερμοχημικές μέθοδοι, ενεργός ιλύ, πυρόλυση, βιοεξανθράκωμα (biochar), ανάκτηση ενέργειας, μονάδα μηδενικών αποβλήτων.

## ABSTRACT

In this paper presented the thermochemical methods of incineration, pyrolysis and gasification as treatment methods of sewage sludge produced from WWTPs. As novel technique we choose pyrolysis in an environmental, economic and social view. After a long-time research in industry we ended in pyrolysis unit PyregPX500<sup>®</sup> as the best solution for the treatment of sewage sludge produced from WWTP of Ioannina City. Adding PyregPX500<sup>®</sup> we managed converting sewage sludge to useful biochar ( 719 ton/annually ) and recover energy. Recovered energy used for the energy demands of the unit and the surplus of energy amount comes up to 1.631 MW annually. From the biochar production and the energy recovery, financially benefits arise about 410.000€ annually. Using PyregPX500<sup>®</sup> we achieved positive environmental footprint, as we fully treated produced sewage sludge and we converted WWTP of Ioannina to zero waste unit.

## KEY WORDS

Thermochemical methods, sewage sludge, pyrolysis, biochar, energy recovery, zero waste unit.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο παγκόσμιος πληθυσμός αναμένεται να αυξηθεί στα 9,7 δισεκατομμύρια το 2050 από 7,7 που βρίσκεται σήμερα. Η ραγδαία αυτή πληθυσμιακή αύξηση προκαλεί αυξημένες ανάγκες για τροφή και διάφορα προϊόντα χρήσης, που σε συνδυασμό με την αστικοποίηση και την εκβιομηχάνιση της παραγωγής δημιουργούν πληθώρα αποβλήτων (στερεά, υγρά, αέρια), έλλειψη πρώτων υλών και ακραία κλιματολογικά φαινόμενα (κλιματική αλλαγή). (Saud A. 2021), (Elkhalifa S. 2022) Μεγάλη πίεση δέχονται και οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων που σχεδιάστηκαν και λειτουργούν για να μειώσουν τις επιπτώσεις των αστικών λυμάτων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Τα στερεά της πρωτοβάθμιας καθίζησης και η ενεργός ιλύ είναι το κύριο παραπροϊόν της μηχανικής και βιολογικής διεργασίας καθαρισμού των αστικών λυμάτων (Ding A. 2021), (Liew C. S. 2022) με την παραγωγή της να αυξάνεται ραγδαία παγκοσμίως και την αειφόρο διαχείριση της διάθεσής της να αποτελεί μείζονα πρόκληση. (Zaltauskaite J. 2022) Ο (Zhang X. 2022) αναφέρει ότι η μέση ετήσια παραγωγή ενεργού ιλύος (αφυδάτωμένης) για τις τρεις μεγαλύτερες οικονομίες του πλανήτη ΗΠΑ, ΕΕ και Κίνα είναι 10Mt, 7,2Mt 39Mt αντίστοιχα. Ο (Ling W. 2022) αναφέρει ότι για το έτος 2017-18 η παραγωγή ενεργού ιλύος για τις ΗΠΑ, ΕΕ, Κίνα ήταν 38, 44, 55 εκατομμύρια τόνοι αντίστοιχα.

Η ενεργός ιλύς αποτελεί ένα παραπροϊόν που παράγεται παγκόσμια και σε μεγάλες ποσότητες. Είναι ένα σύνθετο ετερογενές μίγμα που μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από έξι ομάδες συστατικών:

- ο Νερό (περιεκτικότητα >95%),
- ο Μη τοξικές οργανικές ενώσεις (περιεκτικότητα ≈60% ξηρής βάσης), κυρίως προϊόν βιολογικής διεργασίας,
- ο Θρεπτικά: Φωσφόρος (P), Άζωτο (N), Κάλιο (K)
- ο Τοξικοί ανόργανοι ρύποι: Βαρέα μέταλλα όπως σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), κάδμιο (Cd), υδράργυρος (Hg), αρσενικό (As) και τοξικοί οργανικοί ρύποι όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS), διοξίνες, εντομοκτόνα, φαινόλες, φαρμακευτικά, μικροπλαστικά κ.α.
- ο Παθογόνοι μικροοργανισμοί και βακτήρια όπως σαλμονέλα, εσερίχια κόλι (E. coli), εντερόκοκκος, κολοβακτηρίδιο κ.α.
- ο Ανόργανες ενώσεις όπως πυριτικές, αργιλικές, ενώσεις ασβεστίου, μαγνησίου κ.α. (Hoang S.A., 2022), (Liew C. S., 2022), (Galey B., 2022)

Έτσι η ενεργός ιλύ ενώ αποτελεί δύσκολα διαχειρίσιμο απόβλητο είναι ταυτόχρονα μια πολύτιμη πηγή πρώτων υλών, (Li M. 2022) με δύο στοιχεία να μπορούν να ανακτηθούν, τα θρεπτικά (οργανική ύλη, άζωτο, φωσφόρο και κάλιο) και την ενέργεια (συνδέεται άμεσα με την οργανική ύλη). Ανάλογα την προέλευση και τη σύνθεση της ενεργού ιλύος διαφορετικές τεχνολογίες διαχείρισης μπορούν να εφαρμοστούν (Galey B. 2022).

Προκειμένου να αποφευχθεί περιβαλλοντική ρύπανση από τη διάθεση της ενεργού ιλύος και να επιτευχθεί η ανάκτηση υλικών και ενέργειας, μια σειρά

τεχνολογιών έχουν εφαρμοστεί. (Ding A. 2021) Οι τεχνολογίες αυτές μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- ο Ταφή σε ΧΥΤΑ.
- ο Τεχνολογίες εδαφικών εφαρμογών: απευθείας εφαρμογή στις καλλιέργειες, αποκατάσταση εδαφών, ενίσχυση δασικών εκτάσεων και κομποστοποίηση.
- ο Τεχνολογίες ανάκτησης/παραγωγής ενέργειας (θερμοχημικές τεχνικές) : καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση, αναερόβια χώνευση, υδροθερμική εξανθράκωση/ υγροποίηση/αεριοποίηση, παραγωγή υδρογόνου
- ο Εφαρμογή σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου, τούβλων, ασφάλτου, γυαλιού και την παραγωγή φίλτρων και προσροφητών. (Elkhalifa S. 2022), (Tarragoa M. 2017), (Saud A. 2021)

Ο (Saud A. 2021) αναφέρει ότι στην ΕΕ οι τωρινές τεχνολογίες διαχείρισης της ενεργού ύλης είναι η καύση (27%), απευθείας χρήση στις καλλιέργειες (42%), ταφή σε ΧΥΤΑ (14%) και κομποστοποίηση και άλλες εφαρμογές (17%), ενώ ο (Husek M. 2022) αναφέρει ότι για το 2018 η ταφή σε ΧΥΤΑ (6%), απευθείας χρήση στις καλλιέργειες (35%), καύση (37%) και κομποστοποίηση και άλλες εφαρμογές (12%). Πιο συγκεκριμένα ο (Galey B. 2022) αναφέρει ότι στη Γαλλία το 2019 η απευθείας χρήση στις καλλιέργειες φτάνει το 40%, η κομποστοποίηση το 30%, η καύση το 28% και η ταφή το 2%. Στη Γερμανία το 55% της παραγόμενης ύλης καίγεται, ενώ στην Ολλανδία και την Ελβετία το 100% διαχειρίζεται με θερμικές τεχνικές (κυρίως καύση).

Συναρτήσει της παρούσας νομοθεσίας της ΕΕ η μέθοδος της ταφής της ενεργού ύλης σε ΧΥΤΑ εγκαταλείπεται λόγω της μειούμενης ποσότητας βιοαποικοδομήσιμων αποβλήτων που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ, της απώλειας πολύτιμων υλικών και των ολοένα και αυστηρότερων ορίων που επιβάλλονται στους ρύπους (βαρέα μέταλλα, οργανικοί ρύποι, κ.α.) στο τελικό προϊόν διάθεσης. (Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου, περί υγειονομικής ταφής αποβλήτων, Οδηγία 2008/98/ΕΚ, Ευρωπαϊκή Επιτροπή 2020b ). (Husek M. 2022) Άλλωστε στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας η διάθεση σε ΧΥΤΑ είναι η έσχατη λύση (COM/2020/98 2020)

Τρεις είναι οι κύριες νομοθετικές πράξεις που καθορίζουν την «τύχη» της ενεργού ύλης στην ΕΕ, η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Ιουνίου 1986 σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ύλης καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία, η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21ης Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων και ο Κανονισμός 2019/1009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 5ης Ιουνίου 2019 για τη θέσπιση κανόνων σχετικά με τη διάθεση προϊόντων λίπανσης της ΕΕ στην αγορά (Anderson N. 2021) οι οποίες ρυθμίζουν την χρήση της ενεργού ύλης για απευθείας χρήση στις καλλιέργειες και για την παραγωγή οργανικού λιπάσματος (κομπόστ). (Zaltauskaite J. 2022) Η επαναχρησιμοποίηση της ενεργού ύλης απευθείας στη γεωργία ή για παραγωγή κομπόστ είναι μέρος της κυκλικής οικονομίας, καθώς αποτελεί πηγή οργανικής ύλης και θρεπτικών για την ανάπτυξη των καλλιεργειών και την βελτίωση της ποιότητας του εδάφους. (Husek M. 2022), (Kamizela T. 2021) Παράλληλα όμως αποτίθενται στο έδαφος και οι ρύποι που περιέχονται σε αυτή (βαρέα μέταλλα, οργανικοί ρύποι), με αποτέλεσμα την εισροή τους στο έδαφος, στον υδροφόρο ορίζοντα και κατ' επέκταση στην τροφική αλυσίδα,

προκαλώντας βλάβες τόσο στο οικοσύστημα όσο και στην ανθρώπινη υγεία λόγω της τοξικότητάς τους. (Husek M. 2022) (Kamizela T. 2021) Εδαφικές αναλύσεις έδειξαν ότι μετά από μακροχρόνια χρήση ενεργού ιλύος στα εδάφη παρατηρήθηκε αύξηση στην περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και άζωτο, καθώς και στη μικροβιακή δραστηριότητα, όμως παρατηρήθηκε αύξηση στα βαρέα μέταλλα, φαινόλες, PAHs, PCBs, φαρμακευτικά, μικροπλαστικά, έκπλυση νιτρικών ιόντων, φωσφόρου, αργύρου, κ.α. (Zaltauskaite J. 2022) (Anderson N. 2021) Διάφοροι μελετητές καθώς και κράτη-μέλη της ΕΕ (Σουηδία-Δανία) θεωρούν ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερος κίνδυνος από τη χρήση ενεργού ιλύος στα εδάφη ή σε κομπόστ. (Anderson N. 2021) Αντίθετα άλλα κράτη-μέλη έχουν εφαρμόσει αυστηρότερα όρια για τα βαρέα μέταλλα και άλλους ρύπους από αυτά της Οδηγίας 86/278/ΕΟΚ. (Anderson N. 2021) (Husek M. 2022). Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θεώρησε ότι η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ δεν ανταποκρίνεται πλέον στις τρέχουσες ανάγκες και προσδοκίες, το 2014 με την “ Ex-post Evaluation of certain waste steam directives”, που οδήγησε στην αναθεώρησή της (Anderson N. 2021) και κατόπιν στον Κανονισμό 2019/1009 περί προϊόντων λίπανσης ο οποίος απαγορεύει την πώληση προϊόντων λίπανσης στην αγορά της ΕΕ που περιέχουν κομπόστ ή στερεό υπόλειμμα που παράχθηκε με τη χρήση ενεργού ιλύος κάτω από το σήμα πιστοποίησης «CE» από τον 7<sup>ο</sup> του 2022. (Husek M. 2022)

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια δημοφιλή και δοκιμασμένη τεχνολογία διαχείρισης της ενεργού ιλύος, ιδιαίτερα αν η περιεκτικότητά της σε νερό είναι >90%, οπότε δεν χρειάζεται καμία προεργασία. (Hoang S.A. 2022), (Liew C. S. 2022) Κατά την αναερόβια χώνευση η οργανική ύλη της ενεργού ιλύος μετατρέπεται σε ανανεώσιμη ενέργεια και οργανικό λίπασμα. (Gahlot P. 2022) Παράγεται ένα υπόλειμμα χώνευσης (digestate) αρκετά πιο σταθερό από την ενεργό ιλύ και πολύ μικρότερου όγκου και βιοαέριο (Liu X. 2022) Έτσι επιτυγχάνεται μικρότερο κόστος διάθεσης της λάσπης λόγω της μείωσης του όγκου και παραγωγή ενέργειας από την καύση του βιοαερίου. (Shrestha B. 2020) Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται το μεγάλο κόστος επένδυσης (Liew C. S. 2022) και η διαχείριση του υπολείμματος χώνευσης (digestate) το οποίο περιέχει ρύπους όπως βαρέα μέταλλα, PAHs, PCBs, φαρμακευτικά, μικροπλαστικά κ.α. και δεν μπορεί να ταφεί σε ΧΥΤΑ της ΕΕ (Husek M. 2022) (Anderson N. 2021)

Καθώς οι εδαφικές εφαρμογές και η κομποστοποίηση της ενεργού ιλύος πιθανόν να αποτελούν κίνδυνο για τα εδάφη, το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία και η αναερόβια χώνευση δεν επαρκεί από μόνη της σαν λύση οι θερμοχημικές τεχνικές (καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση) αποτελούν μια ικανοποιητική εναλλακτική. (Husek M. 2022) Οι θερμοχημικές τεχνικές μας επιτρέπουν την ανάκτηση ενέργειας και φωσφόρου, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του όγκου της ενεργού ιλύος και εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών αποσύνθεση των οργανικών ρύπων και εξουδετέρωση των παθογόνων. (Zhu Y. 2022), (Ding A. 2021), (Galey B. 2022) Η ανάκτηση ενέργειας και φωσφόρου από την ενεργό ιλύ είναι άμεσα συνδεδεμένη με τους Στόχους 7 και 12 της Βιώσιμης Ανάπτυξης των Ηνωμένων Εθνών (UN Sustainable Development Goals), σύμφωνα τους οποίους αντικαθίσταται η παραγωγή μη ανανεώσιμης ενέργειας από μορφές πράσινης ενέργειας και η επαναχρησιμοποίηση καίριας σημασίας υλικών με αποτέλεσμα την αειφόρο ανάπτυξη των κοινωνιών. (Bagheri M. 2022) Επιπρόσθετα η Ευρωπαϊκή Επιτροπή συμπεριέλαβε τον φωσφορίτη

και τον φώσφορο στη λίστα πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας για την ΕΕ το 2014 και το 2017 αντίστοιχα. (COM/2014/0297 2014), (COM/2017/490 2017) Το 95% του φωσφόρου παγκοσμίως χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες (λίπασμα) κυρίως ή σαν συμπλήρωμα διατροφής στην κτηνοτροφία. Επειδή στην ΕΕ η πρώτη ύλη για την παραγωγή φωσφόρου, φωσφορίτης, εισάγεται και είναι μη ανανεώσιμη πηγή, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη ανάκτησής του από ρεύματα αποβλήτων. Ένα από τα ρεύματα αποβλήτων που έχουν απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα για την ανάκτηση φωσφόρου είναι η ενεργός ιλύ, στην οποία περιέχεται φώσφορος σε ποσοστό 4-12%, παρόμοιο με αυτό του φωσφορίτη 2-18%. (Luycx L. 2022) (Zhu Y. 2022)

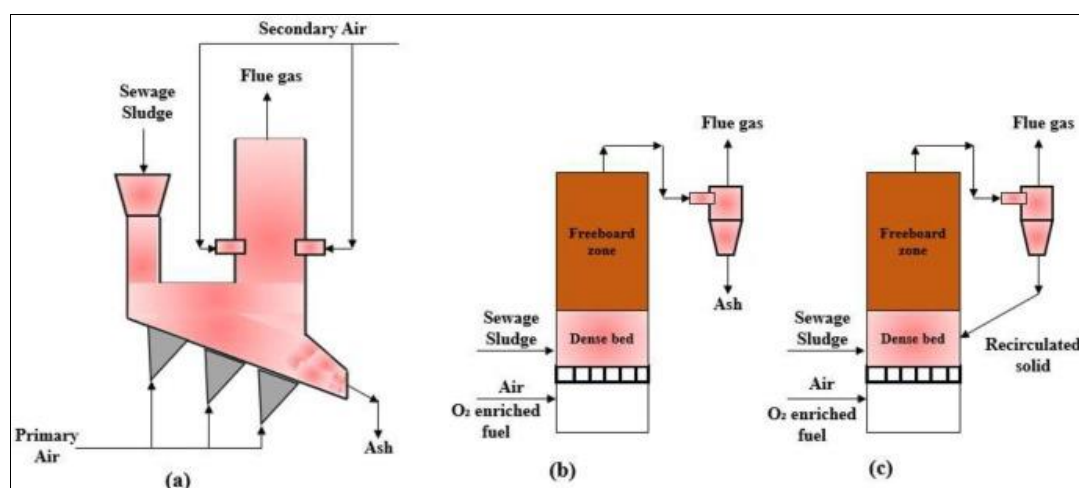
## 1.ΚΑΥΣΗ

Η καύση είναι μια συνήθης και δοκιμασμένη τεχνική διαχείρισης της ενεργού ιλύος στην ΕΕ με περίπου 500 μονάδες σε λειτουργία το 2019 (Ronda A. 2023), κατά την οποία επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του όγκου της, καταστροφή των οργανικών ρύπων, των παθογόνων και παραγωγή ενέργειας. Είναι η πιο δημοφιλής τεχνική από τις θερμοχημικές αλλά λόγω του κόστους της και των απαιτήσεών της σε τροφοδοσία (> 100.000 τόνων το χρόνο) έχει εφαρμοστεί σε αστικά κέντρα και σε υψηλά ανεπτυγμένες οικονομίες ( ΗΠΑ , Κίνα, ΕΕ, Ιαπωνία, Χονγκ Κονγκ). (Ding A. 2021) (Galey B. 2022) (Zhu Y. 2022) (Bagheri M. 2022) Τα προϊόντα της καύσης της ενεργού ιλύος είναι τέφρα πυθμένα (υπόλειμμα καύσης), ιπτάμενη τέφρα και θερμότητα. Από την θερμότητα παράγεται ηλεκτρισμός, ενώ από την τέφρα μπορούμε να ανακτήσουμε φώσφορο, καθώς κατά την καύση όλη η ποσότητα φωσφόρου που περιέχεται στην ενεργό ιλύ μεταφέρεται στην τέφρα. (Husek M. 2022) (Luycx L. 2022)

Η καύση διεξάγεται σε θερμοκρασίες 750-950°C σε περίσσεια οξυγόνου, παρέχοντας σχεδόν πλήρη καύση των πτητικών στερεών της λάσπης (Husek M. 2022), (Z. Y. Chang H. 2022) και όπως κάθε αντίδραση καύσης παράγει καυσαέρια υψηλής θερμότητας που αποτελούνται κυρίως από CO<sub>2</sub> και νερό (υδρατμούς), αλλά και μικρές ποσότητες NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub>. (Quan L. M. 2022) Ακόμη στα καυσαέρια της καύσης ενεργού ιλύος, λόγω της σύνθεσής της, βρίσκουμε HCl, πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια λόγω της ύπαρξης χλωριωμένων οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της καύσης, και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες λόγω της ατελούς καύσης μέρους της λάσπης. (Hu M. 2022) Τέλος λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο θάλαμο καύσης μερικά βαρέα μέταλλα με χαμηλό σημείο βρασμού (υδράργυρος και κάδμιο) εξατμίζονται και περνούν στα καυσαέρια. (Zhu Y. 2022) Όσον αφορά το άλλο προϊόν της καύσης την τέφρα (ιπτάμενη και πυθμένα) η ποιότητά της καθορίζεται από την σύστασή της. Ενώ οι οργανικοί ρύποι που περιέχονται στην λάσπη καταστρέφονται κατά την καύση, τα βαρέα μέταλλα καθώς και ο φώσφορος παραμένουν στην τέφρα. Έτσι ενώ η τέφρα, περιεκτικότητα 10-25% σε P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή φωσφόρου στις καλλιέργειες, η περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα καθιστά την χρήση της αδύνατη σύμφωνα με τις ισχύουσες διατάξεις σε ΕΕ, ΗΠΑ, Καναδά κ.α. (Husek M. 2022) (Z. Y. Chang H. 2022) (Bagheri M. 2022)



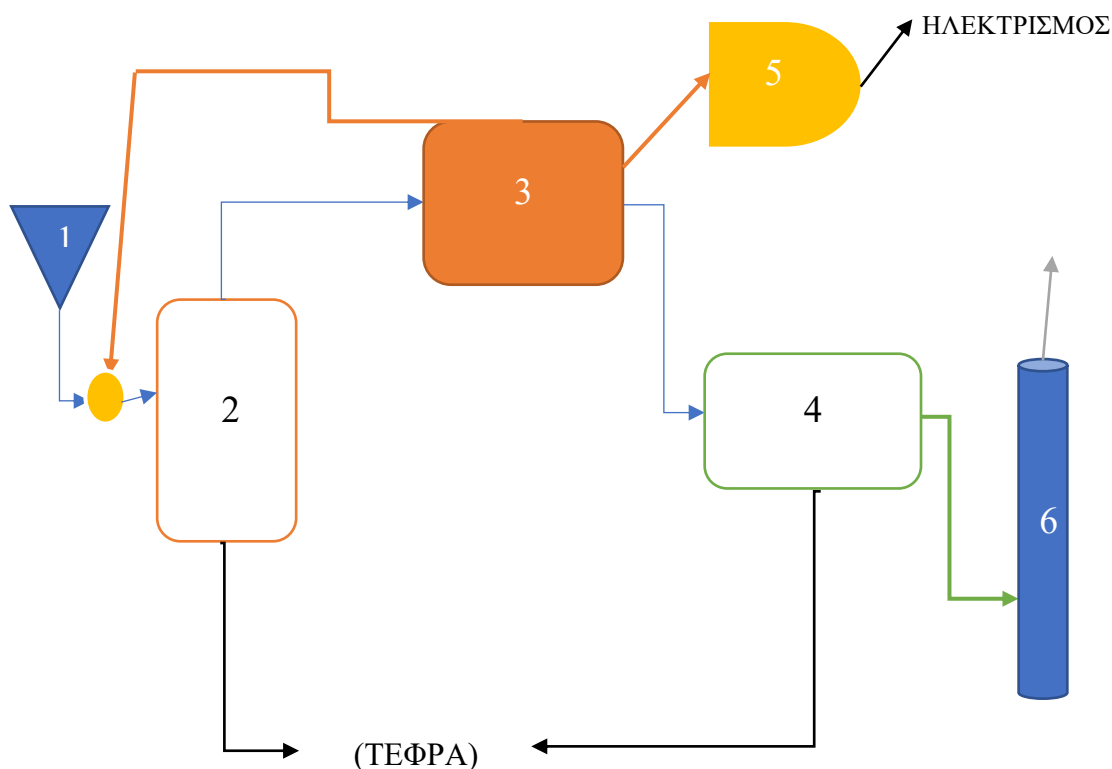
Τυπικά η διαδικασία καύσης της ενεργού ιλύος εξελίσσεται σε 6 στάδια : ξήρανση, αποσύνθεση στερεών, αεριοποίηση, οξειδωση της οργανικής ύλης, τήξη της τέφρας και μετάκαυση. Τρεις είναι οι κύριοι τύποι αντιδραστήρων καύσης : εστίες καύσης με εσχάρες, αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης και περιστροφικοί κλίβανοι. (Quan L. M. 2022) Οι πιο κοινοί αντιδραστήρες καύσης φαίνονται στην Εικόνα 1 : (α) εστία καύσης με εσχάρες, (β) αντιδραστήρας αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης και (γ) αντιδραστήρας κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης (Quan L. M. 2022). Στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης ο αέρας και η ενεργός ιλύ εισέρχονται από τον πυθμένα του θαλάμου, ανερχόμενης ομοροής. Στους καυστήρες με εσχάρα ένα επικλινές σύστημα εσχάρων μεταφέρει την ενεργό ιλύ από την χοάνη τροφοδοσίας στο θάλαμο καύσης και στο τέλος του απορρίπτεται η τέφρα (πυθμένα). Ο πρωτεύων αέρας εισέρχεται στο θάλαμο κάτω και μέσα από τις εσχάρες και ο δευτερεύων εισέρχεται από ακροφύσια πάνω από το θάλαμο καύσης προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης καύση. (Z. Y. Chang H. 2022) Συνήθως για την καύση της ενεργού ιλύος χρησιμοποιούνται οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης γιατί σαν τροφοδοσία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ακατέργαστη και αφυδατωμένη ιλύ. (Zhu Y. 2022) (Husek M. 2022) Στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης ο αέρας, οξειδωτικό μέσο, εισέρχεται με υψηλή ταχύτητα «ρευστοποιώντας» το στερεό καύσιμο, ενεργό ιλύ, και διασφαλίζει βέλτιστη επαφή και εναλλαγή θερμότητας μεταξύ στερεάς (ενεργός ιλύ και καταλύτης) και αέριας φάσης. Έχει αναφερθεί ότι ο βαθμός απόδοσης της καύσης φτάνει το 98-99% όταν η διεργασία συντελείται στους 800-850°C. Πιο συγκεκριμένα για την αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη η απόδοση φτάνει το 99,2%. Επίσης οι εκπομπές σε CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> είναι χαμηλότερες στην κυκλοφορούσα ρευστοποιημένη κλίνη σε σχέση με την αναβράζουσα. (Quan L. M. 2022)



Εικόνα 1: Τύποι αντιδραστήρων καύσης. (α) Εστίες καύσης με εσχάρες, (β) αντιδραστήρας αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης, (γ) αντιδραστήρας κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης. Πηγή : Quan L.M., 2022

Μια τυπική μονάδα καύσης απεικονίζεται στο διάγραμμα ροής του Διαγράμματος 2. Η ενεργός ιλύ εισέρχεται από τη χοάνη τροφοδοσίας (1) αφυδατωμένη (65-80% υγρασία) και ξηραίνεται (40-5% υγρασία) πριν εισέλθει στον

αντιδραστήρα καύσης (2). (Z. Y. Chang H. 2022) Από την κορυφή του αντιδραστήρα εξέρχονται καυσαέρια και ιπτάμενη τέφρα σε θερμοκρασίες έως 900-950°C. (Husek M. 2022) (Quan L. M. 2022)



Διάγραμμα 1 : Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας καύσης ενεργού ιλύος. 1: Χοάνη τροφοδοσίας, 2: Καυστήρας, 3: Λέβητας, 4: Σύστημα καθαρισμού καυσαερίων, 5: Τουρμπίνα, 6: Καμινάδα. Πηγή : (Bagheri M. 2022) (Zhu Y. 2022)

Εν συνεχεία η θερμότητα των καυσαερίων αξιοποιείται στον λέβητα (3) για την παραγωγή υπέρθερμου ατμού ο οποίος διοχετεύεται στην τουρμπίνα (5) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μέρος της παραγόμενης θερμότητας αξιοποιείται για την ξήρανση της εισερχόμενης στο ιλύος. (Bagheri M. 2022) Τα καυσαέρια οδηγούνται στο σύστημα καθαρισμού (4) προκειμένου να διατεθούν μέσω της καμινάδας (6) στο περιβάλλον με ασφάλεια. Το σύστημα καθαρισμού μπορεί να αποτελείται από κυκλώνες, σακόφιλτρα, ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές, πύργους απορρόφησης, ίλτρα ενεργού άνθρακα κ.α. (Z. Y. Chang H. 2022) Στις εστίες καύσης με εσχάρα η μεγαλύτερη ποσότητα τέφρας συλλέγεται στον πυθμένα του καυστήρα (77-99%), τέφρα πυθμένα, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα σαν ιπτάμενη τέφρα στο σύστημα καθαρισμού (κυκλώνες, σακόφιλτρα, ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές). Αντίθετα στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης σχεδόν όλη η ποσότητα της τέφρας (98-99%) συλλέγεται σαν ιπτάμενη τέφρα στο σύστημα καθαρισμού. (Z. Y. Chang H. 2022)

Η ενεργός ιλύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο, με προοπτική να αντικαταστήσει την καύση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας, καθώς η ανώτερη θερμογόνο δύναμη είναι 23-29 MJ/kg. (Shi T. 2023) Η (Ronda A. 2023) αναφέρει ότι σε μια μονάδα καύσης η ολική ενέργεια που παράγεται από την καύση της ιλύος είναι 11730 MJ/t DSS (αφυδατωμένη ενεργό ιλύ) και το ρεύμα ατμού είναι

ενέργειας  $Q=7522$  MJ/t DSS. Ένα μέρος της ενέργειας αυτής χρησιμοποιείται για την ξήρανση της εισερχόμενης ύλης ( $338,41$  MJ/t DSS) και το υπόλοιπο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης ο (Hu M. 2022) αναφέρει ότι η πραγματική θερμική ενέργεια που ανακτάται από την καύση είναι  $11,1$  GJ/t DS, η οποία μεταφράζεται σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας  $2480$  kWh/t DSS. Όμως το ισοζύγιο ενέργειας στην μονάδα καύσης παρουσιάζει έλλειμα κατά  $109$  kWh/t DSS, αν αφαιρέσουμε από την παραγόμενη ενέργεια την ενέργεια που απαιτείται για αφυδάτωση ( $60$  kWh/t DSS) και ξήρανση ( $2529$  kWh/t DSS) της ύλης.

Όσον αφορά την ανάκτηση του φωσφόρου από την τέφρα πρέπει να εξετάσουμε την πορεία του κατά τη διάρκεια της καύσης. Στους  $450^{\circ}\text{C}$  ο φώσφορος από την οργανική μορφή στην οποία βρίσκεται μετατρέπεται σε ανόργανο φώσφορο. Στη συνέχεια στους  $600-800^{\circ}\text{C}$  η μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου αντιδρά με μεταλλικά ιόντα που περιέχονται στην ύλη προς σχηματισμό ανόργανων ενώσεων φωσφόρου. Ο συνδυασμός των βαρέων μετάλλων και του φωσφόρου κατά τη διάρκεια της καύσης είναι συνεπώς μια πρόκληση που πρέπει να υπερκεράσουμε προκειμένου να ανακτήσουμε φώσφορο από τη στάχτη της ενεργού ύλης. (Zhu Y. 2022) Στις μονάδες καύσης ενεργού ύλης ανάλογα την τροφοδοσία παρατηρούμε μόνο-καύση και συν-καύση. Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι με την προσθήκη χημικών στη διεργασία της καύσης μπορείς να αυξήσεις την ανάκτηση της ποσότητας του φωσφόρου από την τέφρα και τη βιοδιαθεσιμότητα του παραγόμενου προϊόντος, καθώς και να ενισχύσεις την εξάτμιση των βαρέων μετάλλων. Σαν πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν χημικές ενώσεις του ασβεστίου, του χλωρίου, του σιδήρου, του μαγνησίου και οξέα όπως οξείδιο του ασβεστίου, ανθρακικό νάτριο, χλωριούχο ασβέστιο, υδροξείδιο του ασβεστίου, υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ, τριχλωριούχος σίδηρος, χλωριούχο μαγνήσιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, χλωριούχο νάτριο, θειικό νάτριο κ.α. Επίσης σε πρόσφατες έρευνες έχει χρησιμοποιηθεί βιομάζα όπως βλαστός καλαμποκιού και μίσχος σιταριού, τα οποία είναι πλούσια σε κάλιο. (Luyckx L. 2022) (Zhu Y. 2022) (Bagheri M. 2022)

Διάφορες τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση φωσφόρου από την τέφρα της ενεργού ύλης όπως η υγρή εκχύλιση, η θερμοχημική επεξεργασία, η βιοαπόπλυση και η ηλεκτροδιάλυση. (Luyckx L. 2022) (Sun Y. 2023) Η εκχύλιση είναι μια χημική διεργασία που χρησιμοποιείται αρκετά λόγω της απλότητάς της, της υψηλής απόδοσής της και του χαμηλού κόστους. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής είναι το «σπάσιμο» του δεσμού μετάλλου-φωσφόρου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οξέα, βάσεις και χημικοί παράγοντες. Η τέφρα διαλύεται στο υγρό εκχύλισης, μεταφέροντας ιόντα φωσφόρου καθώς και άλλων στοιχείων όπως αργίλιο, ασβέστιο, κάλιο, μαγνήσιο και βαρέα μέταλλα από την στερεά στην υγρή φάση. Στη συνέχεια το πλούσιο σε φώσφορο εκχύλισμα διαχωρίζεται από το ίζημα της τέφρας και αφού καθαριστεί αποτελεί ένα προϊόν πλούσιο σε φώσφορο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν λίπασμα. (Luyckx L. 2022) (Zhu Y. 2022) Η ηλεκτροδιάλυση είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, όπως η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού και η παραγωγή χημικών προϊόντων. Ο θεμελιώδης μηχανισμός της είναι η μεταφορά ιόντων και κατιόντων στο νερό υπό την επίρεια εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ο επιλεκτικός διαχωρισμός τους μέσω ηλεκτρικά αγώγιμων μεμβράνων κατάλληλης εκλεκτικότητας. Ερευνητές έχουν

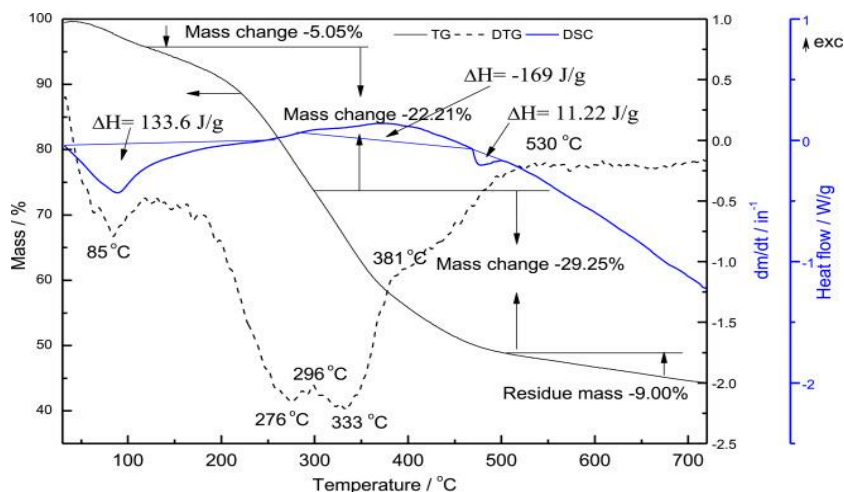
χρησιμοποιήσει μονάδα ηλεκτροδιάλυσης τριών τμημάτων για την επεξεργασία τέφρας, επιτυγχάνοντας ανάκτηση φωσφόρου και ταυτόχρονη απομόνωση των βαρέων μετάλλων. Στη συνέχεια από το πλούσιο σε φώσφορο διάλυμα μπορούν να αναχθούν προϊόντα φωσφόρου με χημική καταβύθιση, χημική κρυστάλλωση κ.α. Η ηλεκτροδιάλυση αποτελεί μια υψηλής απόδοσης και οικονομική τεχνική ανάκτησης φωσφόρου. (Sun Y. 2023) (Zhu Y. 2022) Οι θερμοχημικές μέθοδοι έχουν σαν αρχή λειτουργίας την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων της τέφρας μέσω της εξάτμισής τους. Η τέφρα αφού αναμιχθεί με απεσταγμένο νερό υψηλής θερμοκρασίας αποτεφρώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C, με αποτέλεσμα την μεταφορά των βαρέων μετάλλων στην αέρια φάση, λόγω εξάτμισης, και την παραμονή στην στερεά φάση των μεταλλικών ενώσεων του φωσφόρου. Η απαλλαγμένη από βαρέα μέταλλα τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια στις καλλιέργειες χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Στα αρνητικά της μεθόδου συγκαταλέγεται η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, το υψηλό κόστος και η λειτουργική πολυπλοκότητα της. (Zhu Y. 2022) (Wang Y. 2023) Η βιοαπόπλυση είναι μια μέθοδος διαλυτοποίησης μετάλλων από μικροοργανισμούς που περιέχονται σε δευτερεύοντα αδιάλυτα ρεύματα αποβλήτων. Δια μέσου της μικροβιακής εκχύλισης (βιοαπόπλυση) τα μέταλλα που βρίσκονται στη μορφή οξειδίων ή σουλφιδίων διαλυτοποιούνται στο εκχυλιστικό μέσο σαν κατιόντα μετάλλων. Περαιτέρω διεργασίες μπορούν να εφαρμοστούν προκειμένου να ανακτηθούν τα επιθυμητά μέταλλα. Η διαδικασία ανάκτησης του φωσφόρου από την τέφρα είναι μια διαδικασία δύο σταδίων. Αρχικά οι ενώσεις του φωσφόρου, μαζί με άλλες, διαλυτοποιούνται και εν συνεχεία μια βιοσυσσώρευση του φωσφόρου λαμβάνει χώρα. Τα πιο κοινά είδη βακτηρίων είναι οι ψευδομονάδες (*Pseudomonas*) και οι βάκιλοι (*Bacillus*), και μύκητες ο ασπέργιλλος (*Aspergillus*) και το πενικίλλιο (*Penicillium*). Το κύριο πλεονέκτημα της βιοαπόπλυσης είναι ότι οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως πολύ κοινοί και δεν αποτελούν απειλή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Οι βιολογικές μέθοδοι εξελίσσονται ικανοποιητικά, ώστε να μπορούν να αντικαταστήσουν επάξια τις χημικές. (Kasina M. 2023)

Η οικονομική βιωσιμότητα μονάδων καύσης αποτελεί μια πρόκληση για τους ερευνητές στις μέρες μας. Ο (Shi T. 2023) αναφέρει ότι για μια μονάδα καύσης το κόστος παραγωγής ενέργειας ανέρχεται στα 0,4229 \$/kWh, το ολικό ετήσιο κόστος λειτουργίας στα 46,56 εκατομμύρια \$, αρχικό κόστος κεφαλαίου στα 498,12 εκατομμύρια \$. Το κόστος διαχείρισης της ενεργού ύλης υπολογίζεται στα 121,29 \$/t ενώ το συνολικό οικονομικό ισοζύγιο της επένδυσης είναι ελλειμματικό κατά 2,551 \$ τον χρόνο. Οι τιμές υπολογίστηκαν χωρίς κρατικές επιδοτήσεις και με τιμή πώλησης της ηλεκτρικής ενέργειας στα 0,052\$/kWh. Ο (Chen Z. 2023) αναφέρει ότι το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι 0,034\$/kWh, η καθαρή παρούσα αξία είναι 34,2 εκατομμύρια \$ και η περίοδος απόσβεσης είναι τα 15,59 χρόνια. Ο (Liu H. 2023) μελέτησε διάφορες τεχνικές καύσης (εστίες εσχάρας, περιστρεφόμενος κλίβανος, ρευστοποιημένη κλίνη, μόνο-καύση, συν-καύση με αστικά απορρίμματα ή κάρβουνο) και τις σύγκρινε με τη διάθεση σε ΧΥΤΑ βρίσκοντάς τες οικονομικότερες από 4,29\$ ως 30,67\$ τον τόνο. Επίσης αναφέρει ότι το κόστος επένδυσης είναι μικρότερο για τον περιστρεφόμενο από την ρευστοποιημένη κλίνη. Ο (Bagheri M. 2022) μελέτησε 16 διαφορετικά σενάρια (εστίες εσχάρας, ρευστοποιημένη κλίνη, μόνο-καύση, συν-καύση με μίσχο σιταριού, ανάκτηση φωσφόρου, παραγωγή ενέργειας) και αναφέρει ότι η

οικονομική βιωσιμότητα των μονάδων είναι άμεσα συνυφασμένη με την τιμή πώλησης της ηλεκτρικής ενέργειας και τις κρατικές επιδοτήσεις για την διαχείριση της ενεργού ιλύος. Η παραγωγή θερμότητας είναι ευνοϊκότερη από οικονομικής άποψης, ενώ η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι οικονομικά εφικτή μόνο για μεγάλες μονάδες καύσης (100 MW). Τέλος η τιμή του παραγόμενου φωσφορικού λιπάσματος είναι τετραπλάσια της τιμής των εμπορικών λιπασμάτων.

## 2. ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Μια καινοτόμος και πολλά υποσχόμενη διεργασία διαχείρισης της ενεργού ιλύος για ανάκτηση ενέργειας και υλικών, σημαντική μείωση του όγκου της και καταστροφής των οργανικών ρύπων είναι η πυρόλυση. (Hu J. 2022) (Gopinath A. 2021) Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική διεργασία που διεξάγεται κάτω από αναερόβιες ή ανοξικές συνθήκες στους 300-800 °C, παρουσία ενός αδρανούς αερίου (π.χ. N<sub>2</sub>, He) ή CO<sub>2</sub>, αποσυνθέτοντας οργανική ύλη, παράγοντας βίο-καύσιμο (bio-oil), αέριο σύνθεσης (syngas) και ένα στερεό υπόλειμμα το βιοεξανθράκωμα (biochar). (Callegari A. 2018) (Hu J. 2022) Σύμφωνα με τον (Lin J. 2022) τρία στάδια διαχωρίζουν την διαδικασία της πυρόλυσης. Ξήρανση, πρωταρχική πυρόλυση και δευτερογενής διάσπαση μακρομοριακών ενώσεων. Στην πρωταρχική πυρόλυση (200-600°C) η θερμική αποικοδόμηση της οργανικής ύλης παράγει αέριο σύνθεσης και βιοκαύσιμο. Στο δεύτερο στάδιο της διάσπασης (600-800°C) το βιοκαύσιμο αποικοδομείται θερμικά προς H<sub>2</sub> και CO μέσω της αφυδρογόνωσης και της αποκαρβοξυλίωσης. (Lin J. 2022) Ο (Gao N. 2020) αναφέρει τρία στάδια απώλειας βάρους που αποτυπώθηκαν από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) για την ενεργό ιλύ σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών (Εικόνα 2). Στους 180-200°C πραγματοποιείται η εξάτμιση του νερού (5-10%), μια ενδόθερμη αντίδραση. Στη συνέχεια, 200-600°C, λαμβάνει χώρα η αποσύνθεση των πτητικών οργανικών ενώσεων, που αποτελεί το κύριο μέρος της διαδικασίας με το μεγαλύτερο ποσοστό στην απώλεια βάρους (40-70%), μια εξώθερμη αντίδραση. Τέλος, 400-700°C, η αποσύνθεση των βαρύτερων οργανικών και ανόργανων ενώσεων (9-40%), μια ενδόθερμη αντίδραση. Στην εικόνα 1 φαίνονται τα τρία στάδια απώλειας μάζας σε θερμοκρασίες 120°C, 130-492°C και 492-720°C κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ενεργού ιλύος σε συνθήκες πυρόλυσης. (Gao N. 2020) Η διεργασία της πυρόλυσης απαιτεί η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε νερό να είναι κάτω από 15%, οπότε η ενεργός ιλύ, η οποία περιέχει 90% νερό, απαιτεί κατάλληλη προεπεξεργασία προκειμένου



Εικόνα 2 : Ανάλυση απώλειας βάρους της ενεργού ιλύος με τη βοήθεια της TGA, DSC και DTG. Πηγή : Gao N. 2020

να φθάσει στα απαιτούμενα επίπεδα υγρασίας. Μηχανική και θερμική ξήρανση είναι οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται. Πιο πρόσφατες έρευνες παρουσιάζουν την ηλιακή ξήρανση σαν μια βέλτιστη τεχνική. (Zimmer T. 2022)

Το αέριο σύνθεσης αποτελείται από  $H_2$  και  $CO$ , μαζί με μικρές ποσότητες νερού,  $CH_4$ ,  $CO_2$  και άλλων χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών ενώσεων. Η θερμογόνος δύναμή του είναι περίπου  $6 \text{ MJ/kg}$ , πολύ χαμηλότερη του φυσικού αερίου  $54 \text{ MJ/kg}$ , και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ζεστού νερού και για ανάγκες ξήρανσης σε άλλα ρεύματα στην βιομηχανία. Πριν την εκτεταμένη διάδοση του φυσικού αερίου, το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιούνταν για θέρμανση, μαγείρεμα, ηλεκτροφωτισμό κ.α. (Callegari A. 2018) Η σύνθεσή του και η παραγωγή του εξαρτάται από την σύνθεση της ενεργού ιλύος και την θερμοκρασία πυρόλυσης. Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι το αέριο σύνθεσης που παράγεται από πυρόλυση της ενεργού ιλύος περιέχει υψηλές ποσότητες  $H_2$ . Η προσθήκη ανόργανων ενώσεων όπως το  $CaO$  ενισχύει την παραγωγή πλούσιου σε  $H_2$  αερίου σύνθεσης. Η πυρόλυση ενεργού ιλύος ανάμεσα στους  $200\text{-}600^\circ\text{C}$  είναι κατάλληλη για την μέγιστη παραγωγή αερίου, καθώς σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών λαμβάνει χώρα η έκλυση πτητικών από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, αλειφατικές ενώσεις και άλλους υδρογονάνθρακες. Το ποσοστό του αερίου σύνθεσης που παράγεται είναι περίπου  $20\text{-}25\%$  και δεν εξαρτάται από την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η μέγιστη παραγωγή του είναι σε θερμοκρασίες από  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ . (Gopinath A. 2021) Το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας, αλλά κυρίως χρησιμοποιείται εντός της μονάδας (in situ) για την ξήρανση της ενεργού ιλύος.

Το βιοκαύσιμο είναι ένα μίγμα οξυγονούχων οργανικών ενώσεων όπως οργανικά οξέα, αλδεΐδες, αλκοόλες, φαινόλες, κετόνες, εστέρες, υδατάνθρακες, οργανικές ενώσεις θείου και αζώτου και νερό. (Gao N. 2020) (Callegari A. 2018) (Gopinath A. 2021) Η σύστασή του και η ενεργειακή του αξία εξαρτάται από την θερμοκρασία πυρόλυσης και την σύσταση της ενεργού ιλύος. (Callegari A. 2018) Η παραγωγή του βιοκαυσίμου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και ποικίλει από  $20\text{-}25\%$  ως  $45\text{-}50\%$ . (Gopinath A. 2021) Η μέγιστη παραγωγή του επιτυγχάνεται γύρω στους  $570^\circ\text{C}$  και η μέση θερμογόνος δύναμή του, γύρω στα  $30 \text{ MJ/kg}$ , μικρότερη από αυτή του πετρελαίου,  $40 \text{ MJ/kg}$ . (Gao N. 2020) Ο

(Gopinath A. 2021) αναφέρει ότι σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500°C παρατηρήθηκε ανάκτηση βιοκαυσίμου στα 45,3%. Το βιοκαύσιμο που παράχθηκε σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C ήταν πλούσιο σε αλειφατικές ενώσεις, κάτι που το καθιστά κατάλληλο για καύσιμο, ενώ σε πάνω από 500°C αποτελούταν κυρίως από αρωματικές αζωτούχες ενώσεις. Η αυξανόμενη παρουσία αζώτου στο βιοκαύσιμο περιορίζει τη χρήση του σε μηχανές εσωτερικής καύσης και τουρμπίνες. (Gopinath A. 2021) Ακόμη το όξινο pH (~2) και η περιεκτικότητά του σε νερό απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο. (Gopinath A. 2021) (Callegari A. 2018) Το βιοκαύσιμο μπορεί λοιπόν να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο μηχανών και για θέρμανση κτιρίων, για την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρική και θερμική) ή σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών στη χημική βιομηχανία. (Callegari A. 2018) (Kaur R. 2022)

Το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης της ενεργού ύλης ονομάζεται βιοεξανθράκωμα (biochar) και αποτελεί ένα σταθερό και πλούσιο σε άνθρακα υλικό. (Li J. 2022) Αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, φώσφορο και κάλιο. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο biochar. (Ghorbani M. 2022) Ο (Ghodke P.K. 2021) αναφέρει ότι η περιεκτικότητα του biochar σε άνθρακα ήταν 27,36%κ.β., σε υδρογόνο 0,94%κ.β., άζωτο 1,29%κ.β. και 59,34%κ.β. τέφρα. Μία από τις πιο συνηθισμένες χρήσεις του biochar είναι η δέσμευση άνθρακα στα εδάφη, όταν χρησιμοποιείται σαν εδαφοβελτιωτικό, η οποία παρέχει ευεργετικές ιδιότητες για την ανάπτυξη των φυτών και παράλληλα συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής. (Regkouzas P. 2019) Η θερμογόνος δύναμη του biochar είναι 18,38 MJ/kg, κάτι που το καθιστά ικανό σαν καύσιμο. (Ronda A. 2023) Το biochar χαρακτηρίζεται από άφθονες επιφανειακές δραστικές ομάδες, μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλό πορώδες. Αυτές του οι ιδιότητες επιτρέπουν τη χρήση του σαν προσροφητή ή καταλύτη. (Hu J. 2022) Έχει ερευνηθεί η χρήση του σαν προσροφητής για την απομόνωση διαφόρων ρύπων όπως βαφές, βαρέα μέταλλα, φαινόλες, ζιζανιοκτόνα, φαρμακευτικά και αντιβιοτικά. (Hu J. 2022)

Τα προϊόντα της πυρόλυσης της ενεργού ύλης εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους λειτουργίας της διεργασίας της πυρόλυσης όπως ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας και η ποσότητα της τροφοδοσίας. (Gao N. 2020) Έτσι η πυρόλυση διακρίνεται σε αργή (slow), ενδιάμεση (intermediate), γρήγορη (fast), στιγμιαία (flash), κενού (vacuum), αφαιρετική (ablative), με χρήση μικροκυμάτων (microwave assistant), καταλυτική (catalytic) και συν-πυρόλυση (co-pyrolysis). (Kaur R. 2022) (Slezak R. 2023) Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται είναι σταθερής κλίνης (fixed bed), περιστρεφόμενοι κώνοι (rotating cone), περιστροφικοί κλίβανοι (rotary kilns), περιστροφικά τύμπανα (rotary drums), κενού (vacuum), εξαναγκασμένης ροής (entrained flow), αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης (bubbling fluidized bed-BFB), κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης (circulating fluidized bed-CFB), αντιδραστήρες με κοχλία (auger reactors), αντιδραστήρες αφαιρετικής πυρόλυσης κ.α. (Kaur R. 2022) (Slezak R. 2023) Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι επιδόσεις των πιο δημοφιλών αντιδραστήρων πυρόλυσης. (Kaur R. 2022) Στην αργή πυρόλυση χρησιμοποιούνται κυρίως αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, στην ενδιάμεση πυρόλυση αντιδραστήρες με κοχλία, εξαναγκασμένης ροής, κενού και περιστροφικά τύμπανα και στην γρήγορη πυρόλυση



αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης, κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης, αντιδραστήρες αφαιρετικής πυρόλυσης και περιστρεφόμενοι κώνοι. (Slezak R. 2023)

**Πίνακας 1:** Τύποι αντιδραστήρων πυρόλυσης. Πηγή : (Kaur R. 2022)

Reactor type	Overall Technology	Capital expense	Operational expense	Low temperature	Low gas/solid ratio	Easy Scale-up
BFB	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓	✓✓✓
CFB	■	✓	■	✓✓	□	✓✓
Ablative	■	✓✓	✓	✓✓	✓✓✓	□□
Rotating cone	■	✓	■	✓✓	✓✓	□
Auger	✓✓	✓✓✓	✓	✓✓	✓✓✓	□
Vacuum	■	✓✓✓	□	✓✓✓	✓✓✓	□

□□: Very Poor, □: Poor, ■: Fair, ✓: Good, ✓✓: Very Good, ✓✓✓: Excellent

Στην αργή πυρόλυση η θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλή, ως 400°C, ο χρόνος παραμονής από μερικά λεπτά (7-10 min) μέχρι αρκετές ώρες και ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας μικρότερος του 1°C/s. (Callegari A. 2018) (Li J. 2022) Η παραγωγή biochar, bio-oil και syngas είναι 35%,30%,35% αντίστοιχα. (Callegari A. 2018) (Slezak R. 2023) Η (Ronda A. 2023) αναφέρει ότι στην αργή πυρόλυση 1 τόνου αφυδατωμένης ενεργού ιλύος στους 400°C η παραγωγή biochar, bio-oil και syngas ήταν 46,35%, 36,41%, 17,24% αντίστοιχα. Ανακτήθηκαν 288,6 kg biochar, 470,6 kg bio-oil και 142,9 kg syngas σαν τελικό προϊόν, μετά τον καθαρισμό τους. Τέλος η θερμογόνος δύναμή τους ήταν 18,38MJ/kg, 15,91MJ/kg και 4,06MJ/kg αντίστοιχα. Όσον αφορά την ενεργειακή κατανομή των προϊόντων που ανακτήθηκαν από την αργή πυρόλυση της ενεργού ιλύος, το bio-oil κατέχει το 50% περίπου. Επίσης εκτιμήθηκε ότι το ενεργειακό περιεχόμενο του syngas (~700MJ/tDSS) δεν επαρκεί να καλύψει τις ανάγκες της μονάδας πυρόλυσης (~894MJ/tDSS). (Ronda A. 2023) Στην ενδιάμεση πυρόλυση η θερμοκρασία λειτουργίας ορίζεται μεταξύ των 400-550°C, ο χρόνος παραμονής είναι από 4-10min και ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας από 1-100°C/s. Η παραγωγή biochar, bio-oil και syngas είναι 25%, 50%, 25% αντίστοιχα. (Zimmer T. 2022) (Slezak R. 2023) Στην γρήγορη πυρόλυση η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 500-1200°C, ο χρόνος παραμονής είναι μικρότερος των 2sec και ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας είναι από 100-500°C/s. Η παραγωγή biochar, bio-oil και syngas είναι 10%, 75%, 15% αντίστοιχα. (Zimmer T. 2022) (Slezak R. 2023) Η στιγμιαία πυρόλυση συντελείται σε θερμοκρασίες από 800-1300°C, υπό πίεση, με ρυθμό μεταφοράς ενέργειας μεγαλύτερο των 1000°C/s και χρόνο παραμονής μικρότερο των 0,5sec, με παραγωγή 60% biochar και 40% πτητικών. (Callegari A. 2018) Η πυρόλυση σε κενό αποτελεί μια εξέλιξη της διεργασίας της πυρόλυσης. Στον αντιδραστήρα πυρόλυσης εφαρμόζεται υποπίεση, κάτι που επιτυγχάνει ένα αδρανές

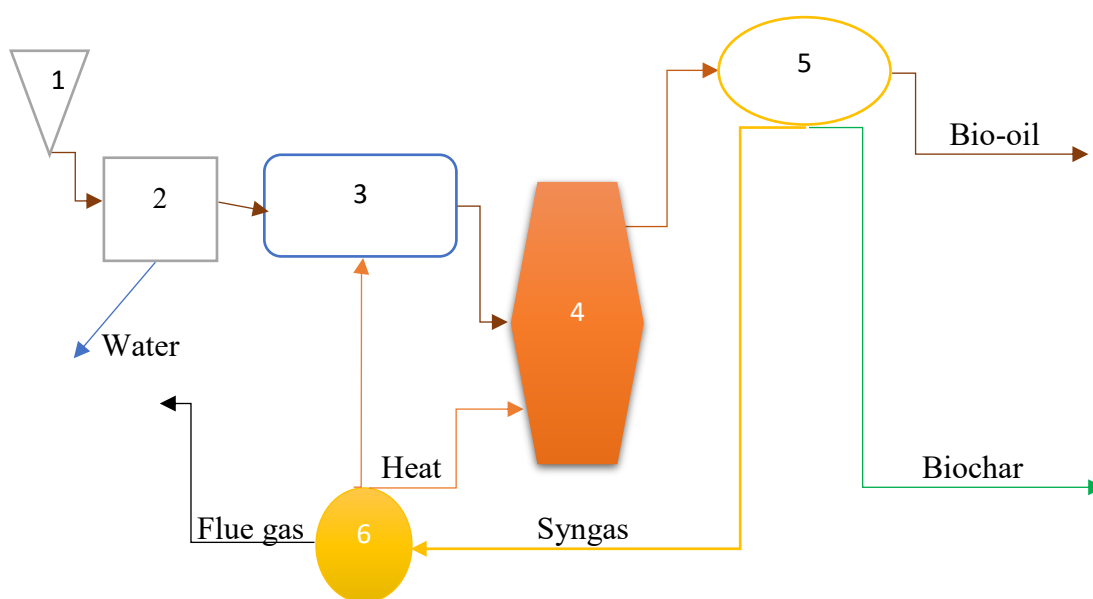


περιβάλλον αντίδρασης. Πλεονεκτεί έναντι της «κλασσικής» πυρόλυσης γιατί δεν απαιτείται η παρουσία αδρανούς αερίου, οι συνθήκες αρνητικής πίεσης χαμηλώνουν τα σημεία βρασμού των συστατικών της ενεργού ύλης, με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της αντίδρασης και αυξάνει την ειδική επιφάνεια και το πορώδες του biochar. Ακόμη λόγω της ελάττωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας της αντίδρασης απαιτούνται μικρότερα ποσά εισροής ενέργειας στο σύστημα, με αποτέλεσμα οικονομικά οφέλη (Hu J. 2022) Η θερμοκρασία λειτουργίας της πυρόλυσης σε κενό είναι στους 350-450°C, ο χρόνος παραμονής είναι από 2-30sec και ενισχύεται η παραγωγή βιοκαυσίμου. (Callegari A. 2018)

Προκειμένου να βελτιώσουμε την ποιότητα και την ποσότητα των προϊόντων της πυρόλυσης ενεργού ύλης, η προσθήκη άλλων υλικών όπως πριονίδι πεύκου, μπαμπού και ξύλου, μικροάλγη, βλαστοί ρυζιού και σιταριού, κέλυφος φουντουκιού, κοπριά, κοτσάνια βαμβακιού, λιγνίτης ερευνήθηκε από τους επιστήμονες για την συν-πυρόλυση της ενεργού ύλης. Οι προσθήκες αυτές ενίσχυσαν την παραγωγή H<sub>2</sub> και CO στο syngas, αύξησαν την ειδική επιφάνεια στο biochar και βοήθησαν στην ελάττωση των οξυγονούχων ενώσεων και του νερού στο bio-oil. (Gao N. 2020) Η μικρή περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα ίσως βελτιώνει τα χαρακτηριστικά του βιοκαυσίμου και του biochar. Αποδείχθηκε η μείωση της συγκέντρωσης φαινόλων, κετόνων, αλδεΐδων, αμίνων, αλειφατικών υδρογονανθράκων στη συν-πυρόλυση ενεργού ύλης με πριονίδι, ενώ παράλληλα αυξήθηκε η συγκέντρωση οξέων και εστέρων, με μια επιπρόσθετη αύξηση του 35% περίπου στην παραγωγή υδρογόνου. Η παραγωγή biochar από συν-πυρόλυση με λιγνίτη ή βιομάζα προάγει την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του biochar και της θερμογόνου δύναμής του. (Elkhalifa S. 2022) (Gao N. 2020) Η καταλυτική πυρόλυση βοηθά στην μεγαλύτερη ανάκτηση βιοκαυσίμου και στην βελτίωση των χαρακτηριστικών του. Ακόμη ενισχύεται η παραγωγή υδρογόνου και η απομάκρυνση αζώτου, θείου και χλωρίου. Οι καταλύτες μπορούν να προστεθούν σε τρία στάδια της διεργασίας της πυρόλυσης. Πριν την πυρόλυση, κατά τη διάρκεια (in-situ) ή μετά την πυρόλυση για την αναμόρφωση των παραγόμενων ατμών (ex-situ). Σαν καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν οξειδία μετάλλων (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, αλουμίνα κ.α. Οι όξινοι καταλύτες συνήθως αυξάνουν το ανακτώμενο biochar, ενώ οι βασικοί το bio-oil. (Haghighat M. 2020) Η πυρόλυση με χρήση μικροκυμάτων είναι μια αναδυόμενη τεχνική. Κατά την τεχνική αυτή η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα στο μοριακό επίπεδο της ύλης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μια ομοιόμορφη εσωτερική θέρμανση του υλικού, (Callegari A. 2018) «από μέσα προς τα έξω» (Hu J. 2022). Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί καθώς επιτυγχάνει γρήγορη, ομοιόμορφη, επιλεκτική θέρμανση και έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. (Hu J. 2022) Τα υλικά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, όπως η ενεργός ύλη, απορροφούν ικανοποιητικά την ακτινοβολία των μικροκυμάτων, λόγω της διπολικής μορφής των μορίων του νερού, τα οποία όταν βρεθούν στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο κινούνται προκαλώντας συγκρούσεις και τριβές με άλλα μόρια, με συνέπεια την αύξηση της θερμότητας. Οι ανόργανες ουσίες που περιέχονται στην ενεργό ύλη απορροφούν εξίσου ικανοποιητικά την ακτινοβολία των μικροκυμάτων. (Hu J. 2022) Η θερμοκρασία λειτουργίας της πυρόλυσης με χρήση μικροκυμάτων είναι από 600-800°C. Η μέθοδος αυτή ενισχύει την παραγωγή syngas, λόγω της θερμικής αποσύνθεσης του bio-oil. Επίσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών

που αναπτύσσονται καταστρέφεται η εσωτερική δομή του biochar και μειώνεται η ειδική του επιφάνεια, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων. (Lin J. 2022)

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται μια τυπική μονάδα γρήγορης πυρόλυσης. Η ενεργός ιλύ, με υγρασία ~90%, εισέρχεται από τη χοάνη τροφοδοσίας (1) για μηχανική αφυδάτωση (2) (φυγοκεντρικός διαχωριστής, ταινιοφιλτρόπρεςσες, κοχλίες αφυδάτωσης κ.α.), όπου η υγρασία μειώνεται στο 70-60%. Στη συνέχεια μετά την μονάδα ξήρανσης (3), υγρασία 15-10%, εισέρχεται στον αντιδραστήρα πυρόλυσης. Τα



Διάγραμμα 2 : Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας πυρόλυσης ενεργού ιλύος. 1: Χοάνη τροφοδοσίας, 2: Μηχανική αφυδάτωση, 3: Ξήρανση, 4: Αντιδραστήρας πυρόλυσης, 5: Διαχωριστής, 6: Καυστήρας.

προϊόντα της πυρόλυσης αφού ψυχθούν διαχωρίζονται (5). Το bio-oil και το biochar αφού καθαριστούν από τυχόν προσμίξεις και ψυχθούν οδηγούνται προς πώληση, ενώ το syngas καίγεται για την παραγωγή θερμότητας για τις ανάγκες της μονάδας. Στη συνέχεια τα καυσαέρια καθαρίζονται και εξέρχονται στην ατμόσφαιρα.

Ο (Zimmer T. 2022) παρουσιάζει το συνολικό κόστος μιας μονάδας πυρόλυσης Πίνακας 2 καθώς και το κόστος τμημάτων του εξοπλισμού της Πίνακας 3, μελετώντας δύο εκδοχές, με ηλιακή και μηχανική ξήρανση, και υποθέτοντας ότι η ετήσια παραγωγή biochar είναι 3577 τόνοι το χρόνο και υπολογίζει την ελάχιστη τιμή πώλησης ενός τόνου biochar ώστε η μονάδα να είναι οικονομικά βιώσιμη. Η παραγωγή syngas χρησιμοποιείται για της ανάγκες θέρμανσης της μονάδας και το bio-oil πωλείται σαν βιοκαύσιμο. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 παρόλο που το κόστος εγκατάστασης της μονάδας ηλιακής ξήρανσης είναι μεγαλύτερο από της μηχανικής, το κόστος παραγωγής του biochar από την μονάδα ηλιακής ξήρανσης είναι μικρότερο από αυτό της μηχανικής (Πίνακας 3).

**Πίνακας 2 :** Υπολογισμός ελάχιστης τιμής biochar. Πηγή : (Zimmer T. 2022)

	Υπολογισμός με ηλιακή ξήρανση	Υπολογισμός με ταινιοφιλτροπρέσσα (χρήση φυσικού αερίου)
Κεφάλαιο (€/year)	1.078.740	879,692
Εργατικό δυναμικό (€/year)	350.749	350,749
Καύσιμο (€/year)	363.111	798,913
Έσοδα από bio-oil (€/year)	-578.240	-575,835
Ολικό κόστος (€/year)	1.214.359	1,446,744
Παραγωγή bio-char (ton/year)	3577	3577
Ελάχιστη τιμή πώλησης bio-char	339,5	404,5

**Πίνακας 3 :** Κόστος εξοπλισμού τμημάτων μονάδας πυρόλυσης (σε €). Πηγή : (Zimmer T. 2022)

Equipment	Configuration with Greenhouse Solar Drying	Configuration with Belt Dryer (Natural Gas)
Storage feedstock	79.496	79.496
Decanter	46.397	46.397
Dryer	1.566.544	760.971
Pyrolysis reactor	2.029.668	2.029.668
Reformer	75.436	75.436
Condenser	2.301	2.301
Heat supply	32.897	103.935
Flue gas cleaning	6.591	6.591
Ammonia scrubber	10.493	10.493
Storage bio-coal	87.609	87.609
Storage bio-oil	43.691	43.691
Total	3.981.124	3.246.532

Ο (Zhuang Z 2022) σύγκρινε 4 μεθόδους διαχείρισης της ενεργού ιλύος για μια Ε.Ε.Λ. στον βόρειο Καναδά δυναμικότητας 175.000 m<sup>3</sup>, αναερόβια χώνευση, καύση, κομποστοποίηση και πυρόλυση αναφέροντας ότι το κόστος κύκλου ζωής ήταν 20,5 (17.000\$/t DM), 20,6 (18.000\$/t DM), 14 (12.200\$/t DM), 14,8 (12.900\$/t DM) εκατομμύρια δολάρια αντίστοιχα. Η πυρόλυση παρόλο που δεν ήταν η πιο φθηνή εγκατάσταση, πιο φθηνή η κομποστοποίηση, με την πώληση των προϊόντων της (biochar, bio-oil) και την ανάκτηση ενέργειας από το syngas δημιούργησε έσοδα της τάξης των 10,7 εκατομμυρίων δολαρίων, μειώνοντας το ολικό κόστος ζωής κατά 42%. Ο (Farago M. 2022) συγκρίνει 4 σενάρια διαχείρισης της ενεργού ιλύος, απευθείας διάθεση στις καλλιέργειες, καύση και ταφή της τέφρας, πυρόλυση με παραγωγή biochar και πυρόλυση με παραγωγή biochar και ενεργοποίησή για προσροφητή. Απέδειξε ότι το σενάριο πυρόλυση-biochar είναι οικονομικά βιώσιμα μόνο αν μπορεί να εκμεταλλευθεί εμπορικά η παραγωγή biochar, κάτι το οποίο ισχύει για το σενάριο

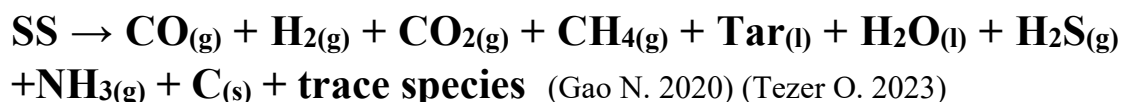
πυρόλυση-προσροφητής. Ακόμη αναφέρει ότι οι μονάδες αυτές προκειμένου να είναι βιώσιμες έχουν την ανάγκη των κρατικών επιδοτήσεων λόγω της μείωσης των εκπομπών σε CO<sub>2</sub>, μικροπλαστικά, αναδυόμενους ρύπους που επιτυγχάνουν (η χρηματική αποζημίωση για την μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> είναι 24€/t<sub>sludge</sub> και 41€/t<sub>sludge</sub> για την μονάδα πυρόλυση-biochar και πυρόλυση-προσροφητή αντίστοιχα). Ο (Mohamed B. A. 2023) εξέτασε μονάδα πυρόλυσης ενεργού ιλύος για την παραγωγή biochar σαν προσροφητή. Ανάφερε ότι το κόστος παραγωγής ήταν 2144 \$/ton biochar στην περίπτωση πυρόλυσης στους 500°C για 2 h με καταλύτη ZnCl<sub>2</sub> συγκέντρωσης 2,5M, ενώ το μικρότερο κόστος, 1087 \$/ton biochar, επιτεύχθηκε στους 500°C για 0,75 h με ZnCl<sub>2</sub> 1,5M. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το κόστος παραγωγής εξαρτάται από το χρόνο παραμονής και την ποσότητα του καταλύτη και όχι από την θερμοκρασία λειτουργίας. Τέλος υπολόγισε ότι το καθαρό κέρδος της μονάδας κυμαίνεται από 2,31-2,65 \$/kg biochar.

### 3. ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

Η αεριοποίηση είναι μια τεχνολογία που απασχολεί ευρέως την επιστημονική κοινότητα το τελευταίο διάστημα και υπάρχει συνεχής πρόοδος στις εργαστηριακές έρευνες. (Quan L.M. 2022) Η αεριοποίηση δεν είναι μια καινούρια τεχνική. Η αεριοποίηση του κάρβουνου είναι καθιερωμένη εδώ και αρκετά χρόνια. Η χρήση όμως βιομάζας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και άλλων υψηλής αξίας προϊόντων είναι ακόμη στην αρχή της εμπορικής της χρήσης. (Mariyam S. 2022) Η αεριοποίηση θεωρείται σαν μια από τις πλέον κατάλληλες θερμικές τεχνικές για την διαχείριση της ενεργού ιλύος με υγρασία ως 30%, σε θερμοκρασίες από 700-1000°C. Μπορεί να επιτύχει ανάκτηση ενέργειας, λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από άλλες τεχνικές, καταστροφή παθογόνων και τοξικών οργανικών ενώσεων και αμελητέα μεταφορά βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ στο αέριο σύνθεσης. (Tezer O. 2023) (Carotenuto A. 2023) Στην αεριοποίηση η ενεργός ιλύ υπόκειται σε μερική οξείδωση προκειμένου να παραχθεί το αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο είναι ένα μίγμα κυρίως από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά περιέχει και διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, ελαφρούς υδρογονάνθρακες, πίσσα, νερό, υδρόθειο, αμμωνία και ιπτάμενη τέφρα. (Carotenuto A. 2023) (Mariyam S. 2022) (Schmid M. 2023) Το αέριο σύνθεσης μπορεί να λογισθεί σαν μια πηγή για την παραγωγή βιοκαυσίμων και άλλων βιοχημικών ενώσεων, μέσω ζυμώνσεων C1, μικροβιακή επιμήκυνση ανθρακικής αλυσίδας, υποβοηθούμενη μικροβιακή βιο-ηλεκτροχημική σύνθεση για μετατροπή CO<sub>2</sub>/CO, μεθανίωση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. (Tezer O. 2023) Για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης απαιτείται η χρήση ενός παράγοντα αεριοποίησης, όπως αέρα, οξυγόνου, ατμού, διοξειδίου του άνθρακα ή μίξης τους. (Mariyam S. 2022) Η ποιότητα του αερίου σύνθεσης (σύνθεση, θερμογόνος δύναμη) καθώς και η απόδοση της διαδικασίας, η οποία προσδιορίζεται βάση του δείκτη απόδοσης ψυχρού αερίου (cold gas efficiency-CGE) και της απόδοσης μετατροπής άνθρακα (carbon conversion efficiency-CCE), εξαρτώνται από πλήθος παραμέτρων όπως η σύσταση της ενεργού ιλύος, η θερμοκρασία λειτουργίας, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας, ο χρόνος παραμονής, ο παράγοντας αεριοποίησης, ο τύπος του αντιδραστήρα και ο λόγος αναλογίας μεταξύ του πραγματικού αέρα που εισέρχεται στον αεροποιητή και του στοιχειομετρικού αέρα που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της ενεργού ιλύος

(equivalence ratio-ER) (Tezer O. 2023) (Carotenuto A. 2023) (Brequigny P. 2023) Ο CGE ορίζεται ως ο λόγος χημικής ενέργειας της ενέργειας που περικλείεται στο παραγόμενο αέριο προς την ενέργεια που περικλείεται στην τροφοδοσία. Ο CCE είναι ο λόγος του ογκομετρικού ποσοστού των αέριων ενώσεων με βάση τον άνθρακα που παράγονται προς το ποσοστό των στερεών οργανικών ενώσεων της τροφοδοσίας. (Mariyam S. 2022)

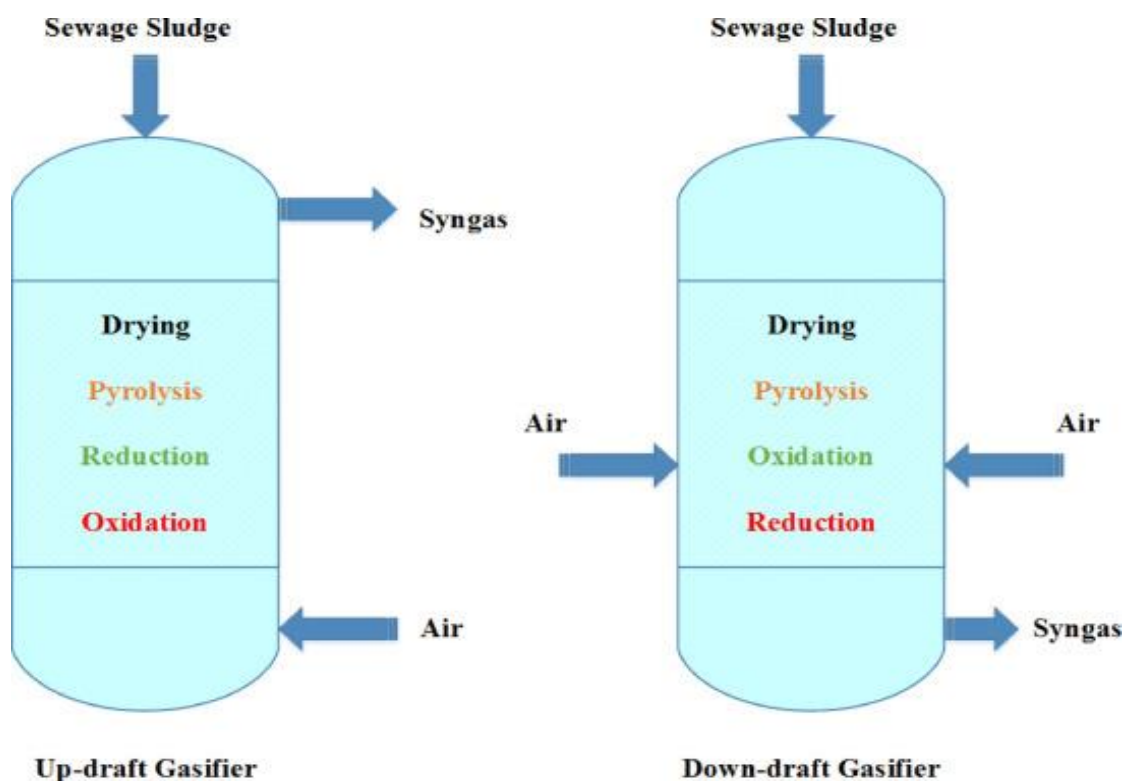
Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε την διεργασία της αεριοποίησης, αρκεί γνωρίζουμε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα : ξήρανση, πυρόλυση, καύση, αναμόρφωση. (Gao N. 2020) (Tezer O. 2023) Στο στάδιο της ξήρανσης, ενδόθερμη αντίδραση, μειώνεται η υγρασία της ενεργού ιλύος, μέσω της εξάτμισης, σε ποσοστά κάτω του 15%, με τη θερμοκρασία λειτουργίας να κυμαίνεται μεταξύ 70-200°C. Στο στάδιο τη πυρόλυσης, ενδόθερμη αντίδραση, αποδομείται θερμοχημικά η βιομάζα που περιέχεται στην ενεργό ιλύ σε πτητικές μορφές όπως CO, CO<sub>2</sub>, ελαφρούς υδρογονάνθρακες, bio-oil και biochar, σε θερμοκρασίες από 350-600°C. Στο στάδιο της καύσης τα προϊόντα της πυρόλυσης οξειδώνονται σε μια εξώθερμη αντίδραση οδηγώντας τη θερμοκρασία στους 1100°C. Σε αυτό το στάδιο ο παράγοντας αεριοποίησης εισέρχεται στο σύστημα. Στο στάδιο της αναμόρφωσης ή αεριοποίησης το biochar αντιδρά με τα υπάρχοντα αέρια και μετατρέπεται σε CO και H<sub>2</sub> μέσω των αντιδράσεων Boudouard, μερικής οξειδωσης, αεριοποίησης με ατμό (steam gasification), υδροαερίωσης (hydrogasification). Παράλληλα με το αέριο σύνθεσης δημιουργούνται και διάφοροι αέριοι ρύποι, υδρόθειο και αμμωνία, κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης. Ακόμη πίσσα και ιπτάμενη τέφρα, η οποία περιέχει βαρέα μέταλλα, δημιουργούν προβλήματα ρύπανσης, με αποτέλεσμα να απαιτείται ο καθαρισμός του αερίου προκειμένου να είναι εκμεταλλεύσιμο. (Gao N. 2020) (Tezer O. 2023) Η παρακάτω αντίδραση εκφράζει γενικά την διαδικασία της αεριοποίησης:



Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την αεριοποίηση της ενεργού ιλύος είναι οι σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης, κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης, εξαναγκασμένης ροής, περιστρεφόμενοι κλίβανοι, αντιδραστήρες με κοχλία και αντιδραστήρες πλάσμα. (Elbl P. 2023) (Gao N. 2020) Σημαντικό ρόλο παίζει η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του παράγοντα αεριοποίησης στον αντιδραστήρα, που για τους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης καθορίζει τον τύπο της αεριοποίησης σαν ανερχόμενης (up-draft) και κατερχόμενης (down-draft) ροής. (Εικόνα 3) Στην αεριοποίηση ανερχόμενης ροής η ενεργός ιλύ εισέρχεται από την κορυφή, ο παράγοντας αεριοποίησης από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και το παραγόμενο αέριο πλευρικά από την κορυφή του. Στην κατερχόμενης η ενεργός ιλύ εισέρχεται από την κορυφή, ο παράγοντας αεριοποίησης εισέρχεται στην ζώνη οξειδωσης και το παραγόμενο αέριο πλευρικά από τον πυθμένα. Η αεριοποίηση κατερχόμενης ροής πλεονεκτεί καθώς το αέριο σύνθεσης περιέχει λιγότερη πίσσα. Η υψηλή περιεκτικότητα της ενεργού ιλύος σε τέφρα δημιουργεί προβλήματα στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης όπως σκωρία και δημιουργία συσσωματωμάτων. (Netzer C. 2023) (Gao N. 2020) Στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης τα στερεά σωματίδια βρίσκονται σε αιώρηση από την υψηλής

ταχύτητας ροή του παράγοντα αεριοποίησης προκειμένου να επιτευχθεί καλή ροή μεταφοράς θερμότητα και συνθήκες ίσης θερμοκρασίας σε όλο το εύρος του αντιδραστήρα. Στους αντιδραστήρες κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό καύσης του biochar και αναγέννηση του καταλύτη, αν χρησιμοποιείται. Προβλήματα συντήρησης παρουσιάζονται και στους δύο λόγω των μεγάλων ταχυτήτων με τις οποίες τα σωματίδια κινούνται και προσκρούουν στα τοιχώματα των αντιδραστήρων. (Elbl P. 2023) (Gao N. 2020) Οι αντιδραστήρες με κοχλία παρουσιάζουν καλό ποσοστό απομάκρυνσης της πίσσας και καλή ποιότητα στο παραγόμενο αέριο. Οι περιστρεφόμενοι κλίβανοι λόγω της περιστροφής τους πετυχαίνουν καλή ανάμιξη των υλικών και εξαγωγή της πίσσας και του εξανθρακώματος, όμως επιτυγχάνουν χαμηλότερες ροές μεταφοράς θερμότητας εξαιτίας της περιστροφής τους με συγκεκριμένη ταχύτητα και παρουσιάζουν το μειονέκτημα ανεπαρκούς στεγανοποίησης. Τέλος οι αντιδραστήρες πλάσματος είναι αποτελεσματικοί για χρήση ενεργού ιλύος με μεγάλο ποσοστό υγρασίας και για την απομάκρυνση των ρυπογόνων αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά απαιτούν υψηλή κατανάλωση ενέργειας και είναι δύσκολο ακόμη να αναπτυχθούν σε εμπορική κλίμακα. (Gao N. 2020) (Netzer C. 2023)

Η υγρασία της ενεργού ιλύος παίζει καθοριστικό ρόλο στην διαδικασία αεριοποίησης για την ποιότητα και ποσότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης. Με την αύξηση της υγρασίας μειώνεται σημαντικά η θερμογόνος δύναμη και ο CGE του αερίου σύνθεσης, για αυτό απαιτείται πολύ μικρό ποσοστό υγρασίας, κάτω του 10 %, και είναι σημαντική η επιλογή της τεχνικής ξήρανσης. Μόνο η αεριοποίηση με πλάσμα μπορεί να διαχειριστή ενεργό ιλύ με μεγάλα ποσοστά υγρασίας (~40%). (Gao N. 2020) (Schmid M. 2023) Το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας και η σύσταση της ενεργού ιλύος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα τελικά προϊόντα της αεριοποίησης. Όσο μικρότερα σε μέγεθος τόσο καλύτερες συνθήκες αεριοποίησης επικρατούν. Ένας ικανοποιητικός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή H<sub>2</sub> και CO. Ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή εξανθρακώματος και εν συνεχεία τη μετατροπή του σε αέρια. (Gao N. 2020) Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης αυξάνεται η παραγωγή του αερίου σύνθεσης και μειώνεται η παραγωγή πίσσας και εξανθρακώματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει τις αντιδράσεις αεριοποίησης (Boudouard, μερικής οξείδωσης, steam gasification, hydrogasification, αποδόμησης του μεθανίου, μεθανίωσης) με αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση της παραγωγής σε H<sub>2</sub> και CO, μικρή αύξηση σε CH<sub>4</sub>, σταθερή παραγωγή C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και μείωση σε CO<sub>2</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Αύξηση παρατηρείται επίσης σε CCE, CGE και τη θερμογόνου δύναμη του αερίου σύνθεσης. (Carotenuto A. 2023) (Quan L.M. 2022) Με την αύξηση του ER η συγκέντρωση του οξυγόνου στον αεριοποιητή αυξάνεται, με αποτέλεσμα την ενίσχυση των αντιδράσεων οξείδωσης. Αυτό οδηγεί στην μετατροπή του C σε CO<sub>2</sub> και την μείωση της παραγωγής σε H<sub>2</sub> και CO, έτσι ώστε η θερμογόνου δύναμη και ο CGE να μειωθούν, ενώ ο CCE αυξάνεται.



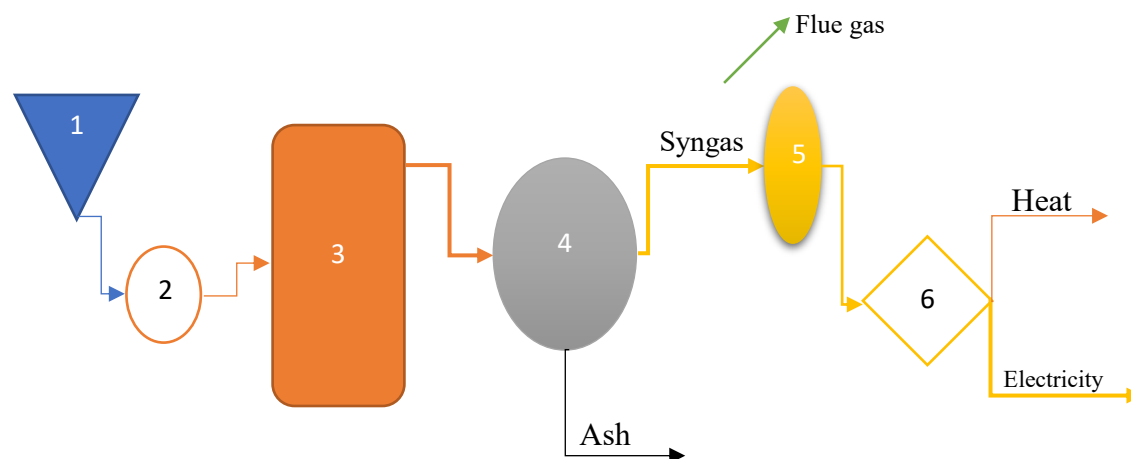
Εικόνα 3 : Στάδια της αεριοποίησης ενεργού ιλύος σε αντιδραστήρες ανερχόμενης (up-draft) και κατερχόμενης ροής (down-draft). Πηγή : (Gao N. 2020)

Αντίθετα ένας μικρός ER οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής των  $H_2$  και  $CO$ , αλλά η συνολική παραγωγή αερίου μειώνεται, συνθήκες που θυμίζουν περισσότερο πυρόλυση παρά αεριοποίηση. (Netzer C. 2023) (Carotenuto A. 2023) (Quan L.M. 2022) Επίσης καθοριστικό ρόλο παίζει και η επιλογή του παράγοντα αεριοποίησης. Η χρήση ατμού αντί αέρα αυξάνει την παραγωγή υδρογόνου, μειώνει την παραγωγή πίσσας και εξανθρακώματος, με αποτέλεσμα αύξηση της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης. Ακόμη καλύτερες επιδόσεις επιτυγχάνονται με τη χρήση ατμού-οξυγόνου. Επιπροσθέτως η προσθήκη  $CO_2$  στον αέρα, αυξάνει την παραγωγή αερίου κατά 70% και μειώνει την παραγωγή πίσσας κατά 45%. (Mariyam S. 2022) (Gao N. 2020) Η προσθήκη καταλύτη βοηθά στην αποσύνθεση της πίσσας και την παραγωγή υδρογονανθράκων μικρού M.B. και υδρογόνου. Σαν καταλύτες στην διαδικασία της αεριοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενεργός άνθρακας, biochar, δολομίτης, ολιβίνης, νικέλιο, σίδηρος, κ.α. Ωστόσο οι καταλύτες είναι επιρρεπείς στην απόθεση του κοκ, που παράγεται από την αποσύνθεση της πίσσας, στην επιφάνειά τους με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή τους. (Kang B.S. 2023) (Mariyam S. 2022)

Η αεριοποίηση της ενεργού ιλύος εμπεριέχει αρκετές δυσκολίες, όπως την ανάγκη για ξήρανση πριν την αεριοποίηση, τον σχηματισμό πίσσας και ενώσεων αζώτου, θείου και χλωρίου στο αέριο σύνθεσης, τα οποία πρέπει να αφαιρεθούν πριν τη χρήση του. Η συν-αεριοποίηση ενεργού ιλύος με άλλα είδη βιομάζας (διάφορα πριονίδια, κελύφη καρπών, κλαδέματα, πυρήνας ελιάς, κάρβουνο) ή αποβλήτων (υπολείμματα ελαστικών, πλαστικών, χαρτιού κ.α.) με τη χρήση αέρα ή ατμού θα μπορούσε να αποτελέσει μια πιθανή λύση. (Czerski G. 2023) Η συν-αεριοποίηση ενεργού ιλύος με υπολείμματα ελαστικών οδήγησε στην αύξηση της παραγωγής  $H_2, CO, CH_4$ , με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποσότητα και ποιότητα αερίου σύνθεσης,

στους 800-900<sup>0</sup>C και σε ποσοστό ανάμειξης 90% υπολείμματα ελαστικών και 10% ενεργό ιλύ. Συν-αεριοποίηση με κάρβουνο μειώνει την έκλυση CO<sub>2</sub>, ενώ η χρήση βιομάζας μειώνει τις εκπομπές NH<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>S. Γενικότερα η συν-αεριοποίηση ενεργού ιλύος με κάρβουνο ή διάφορα είδη βιομάζας είναι ευεργετική καθώς μειώνεται η παραγωγή πίσσας και αυξάνονται η παραγωγή αερίου σύνθεσης, η θερμογόνος δύναμή του και ο CGE. (Czerski G. 2023) (Gao N. 2020)

Ένα τυπικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας αεριοποίησης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3. Η ενεργός ιλύ εισέρχεται στη μονάδα μέσω της χοάνης τροφοδοσίας (1)



Διάγραμμα 3 : Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας αεριοποίησης ενεργού ιλύος. 1: Χοάνη τροφοδοσίας, 2: Σύστημα ξήρανσης, 3: Αεριοποιητής, 4: Σύστημα διαχωρισμού, 5: Λέβητας, 6: Τουρμπίνα. Πηγή: (Carotenuto A. 2023)

με υγρασία 80-90% και κατόπιν ξηραίνεται (2) (~15%) προτού εισέλθει στον αεριοποιητή (3). Εν συνεχεία το παραγόμενο αέριο μεταφέρεται στο σύστημα διαχωρισμού (4) όπου διαχωρίζεται από την τέφρα και καθαρίζεται, προκειμένου να οδηγηθεί προς αξιοποίηση. Στον λέβητα (5) δημιουργείται υπέρθερος ατμός ο οποίος εκτονώνεται στην τουρμπίνα (6) προς ηλεκτρισμό και ή θερμότητα. (Carotenuto A. 2023) Η δημιουργία πίσσας είναι μία πρόκληση για τις μονάδες αεριοποίησης. Η παραγωγή της μπορεί να μειωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, με τη χρήση κατάλληλου παράγοντα αεριοποίησης (οξυγόνο ή ατμό), με τη χρήση καταλύτη (ολιβίνης, οξειδίο του ασβεστίου κ.α.) ή με συνδυασμό τους. (Schmid M. 2023) Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο που μπορεί να εξεταστεί σε μια μονάδα αεριοποίησης είναι η ανάκτηση βαρέων μετάλλων και φωσφόρου-καλίου από την τέφρα που παράγεται. Η ανάκτηση φωσφόρου και καλίου μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ανόργανων οξέων. (Gao N. 2020)

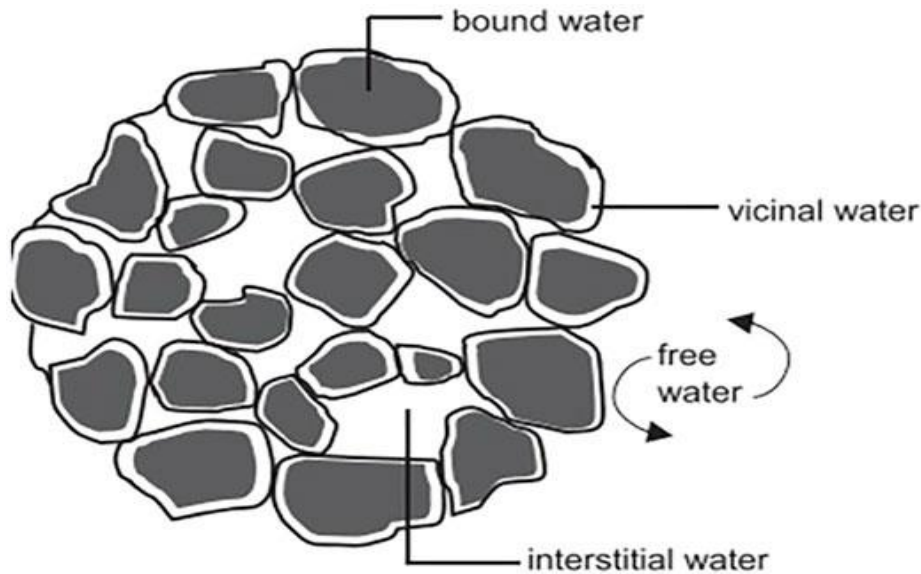
#### 4. ΞΗΡΑΝΣΗ. ΜΙΑ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΗ ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΗ

Η ενεργός ιλύ των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων είναι ένα προϊόν με περιεκτικότητα σε νερό περίπου στο 99%. (Zhang X. 2022) Η υψηλή περιεκτικότητα σε νερό οδηγεί σε μεγάλους όγκους αποβλήτου, εμποδίζει την ασφαλή διαχείρισή της, επιτρέπει την αναπαραγωγή παθογόνων οργανισμών και παρασίτων, αποτρέπει την



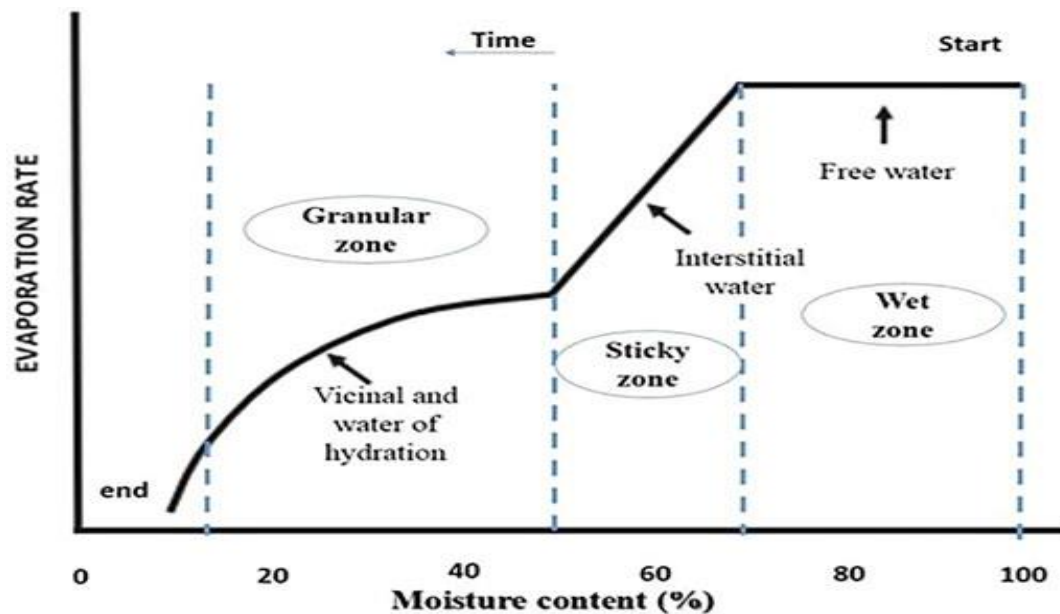
ανάκτηση πολύτιμων υλικών και ενέργειας. (Ling W. 2022) Η περιεκτικότητα της ύλης σε υγρασία είναι ένας αποφασιστικός παράγοντας του ενεργειακού κόστους των θερμικών τεχνικών και της σύστασης και παραγωγής των προϊόντων πυρόλυσης. Αυξημένη αρχική υγρασία στην προς πυρόλυση ενεργό ύλη οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής αερίου σύνθεσης και υδρογόνου και στην μείωση του biochar. (Nylen J. 2023) Η απομάκρυνση του νερού από την ενεργό ύλη μέσω των διεργασιών της αφυδάτωσης και της ξήρανσης πέραν του ότι μειώνει τον όγκο της κατά 85-90% και μειώνει το κόστος διαχείρισης και μεταφοράς, την καθιστά ικανή για τροφοδοσία σε θερμοχημικές διεργασίες προκειμένου την ανάκτηση υλικών και ενέργειας. (Gomes L. 2023) Το πρώτο βήμα που ακολουθείται σε όλες τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων είναι η πάχυνση της ενεργού ύλης, που συντελείται συνήθως σε δεξαμενές πάχυνσης, η οποία οδηγεί στην μείωση της υγρασίας στο 95% περίπου. Εν συνεχεία λαμβάνει χώρα η διεργασία της αφυδάτωσης, η οποία μπορεί να είναι χημική, φυσική ή βιολογική. Η χημική αφυδάτωση διακρίνεται σε χημική οξείδωση, με τη χρήση του παράγοντα Fenton, με υπερ-θεικό και φερριτικό κάλιο, και χημική συσσωμάτωση-κροκίδωση, με τη χρήση αλάτων σιδήρου, αλουμινίου και πολυμερών. Η φυσική αφυδάτωση διακρίνεται σε μηχανική, θερμική και χρήση μικροκυμάτων ή υπερήχων. Η μηχανική αφυδάτωση μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κενού, ηλεκτροστατικής ώσμωσης, φυγοκέντρωσης και πίεσης. Οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι αφυδάτωσης είναι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές και οι φιλτροπρέσες. Η ενεργός ύλη εξέρχεται των μονάδων αφυδάτωσης, οι οποίες απαντώνται σχεδόν σε όλες τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, με σχεδόν 85% υγρασία. (Zhang X. 2022) (Nylen J. 2023)

Ο διαχωρισμός ύλης-νερού είναι μια δύσκολη υπόθεση για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και εξαρτάται από την κατανομή του νερού στην ενεργό ύλη. (E. A. An-nori A. 2022) Οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των διαφόρων μορφών νερού και των αιωρούμενων σωματιδίων στην ενεργό ύλη διαφέρουν, εξ ου και η διαβάθμιση στην δυσκολία απομάκρυνσής του. Έτσι το νερό μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερις κατηγορίες, το ελεύθερο νερό (free water), διάμεσο νερό (interstitial water), επιφανειακό νερό (surface or vicinal water) και δεσμευμένο νερό (bound water). (Ling W. 2022) Εικόνα 4. Το ελεύθερο νερό είναι αδέσμευτο από τα σωματίδια και οι δυνάμεις συνοχής που κυριαρχούν είναι οι δυνάμεις Wan der Waals. Διαχωρίζεται με καθίζηση ή με την εφαρμογή ήπιων μηχανικών δράσεων (στάδιο πάχυνσης). Το διάμεσο νερό βρίσκεται ανάμεσα στα τριχοειδή κενά των αιωρούμενων σωματιδίων και απομακρύνεται με την εφαρμογή ισχυρών μηχανικών δυνάμεων (μηχανική αφυδάτωση). Το επιφανειακό νερό είναι οι ποσότητες νερού που είναι προσροφημένες στην ειδική επιφάνεια της ενεργού ύλης ενώ στο δεσμευμένο νερό επιδρούν χημικές δυνάμεις. Οι δύο αυτές μορφές μπορούν να απομακρυνθούν με την επίδραση εξωτερικής ενέργειας, θέρμανση (στάδιο ξήρανσης). (E. A. An-nori A. 2022) (Ling W. 2022) Η τυπική καμπύλη ξήρανσης που προτάθηκε από τον Vesilind (1994) και παρουσιάζεται στην Εικόνα 5 περιγράφει της τρεις ζώνες στις οποίες μπορεί να διαχωριστεί η όλη διεργασία. Στην πρώτη ζώνη που το ελεύθερο νερό υπάρχει η ενεργός ύλη ρέει ελεύθερα και διαχέεται εύκολα (wet zone). Στη δεύτερη ζώνη με την



Εικόνα 4 : Κατανομή νερού και αιωρούμενων σωματιδίων στην ενεργό ιλύ. Πηγή : (E. A. An-nori A. 2022)

απομάκρυνση του διάμεσου νερού δημιουργείται ένα κολλοειδές υλικό με μικρή ρευστότητα (sticky zone) και στην τρίτη ζώνη, με την απομάκρυνση του επιφανειακού και του δεσμευμένου νερού, η ενεργός ιλύ βρίσκεται σε κοκκώδη μορφή (granular zone). (E. A. An-nori A. 2022)

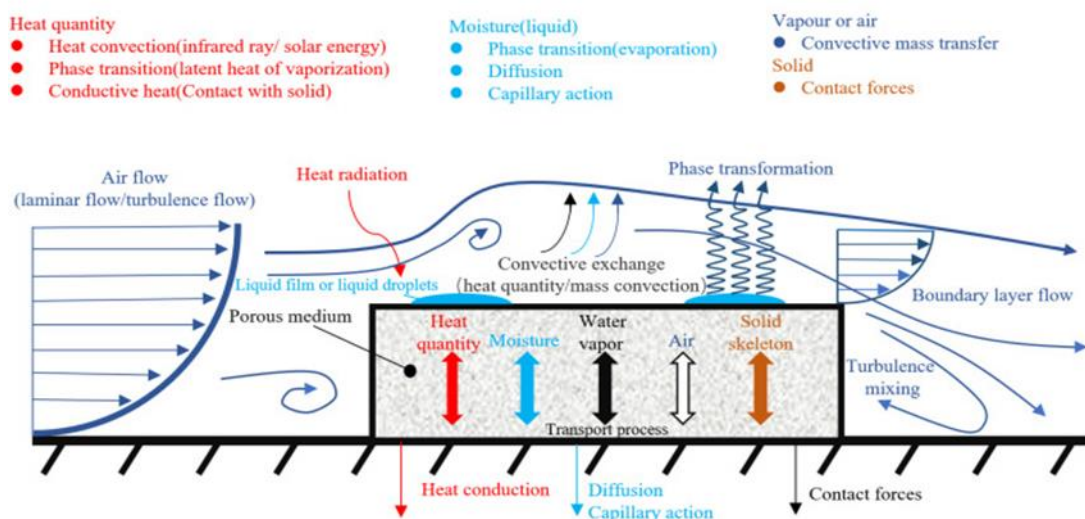


Εικόνα 5 : Καμπύλη ξήρανσης ενεργού ιλύος. Πηγή : (E. A. An-nori A. 2022)

Προκειμένου λοιπόν να απομακρύνουμε περισσότερα ποσοστά υγρασίας από την ενεργό ιλύ χρησιμοποιείται η μέθοδος της ξήρανσης, με την οποία μπορούμε να πετύχουμε ποσοστά υγρασίας κάτω του 10%. (E. A. An-nori A. 2022) Σύμφωνα με τον τρόπο αγωγής της θερμότητας η ξήρανση μπορεί να είναι άμεση ή έμμεση. Κατά την άμεση ξήρανση η ενεργός ιλύ έρχεται σε άμεση επαφή με το μέσο ξήρανσης και η υγρασία απομακρύνεται από την ιλύ μέσω του ζεστού αέρα. Κατά την έμμεση ξήρανση το μέσο ξήρανσης και η ιλύς δεν έρχονται σε επαφή, αλλά η θερμότητα μεταφέρεται από το ζεστό μέσο ξήρανσης στην ιλύ μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας. (Ling W.

2022) Οι τρόποι ξήρανσης ταξινομούνται σε φυσική, μηχανική, θερμική, βιο-ξήρανση και ηλιακή ξήρανση. (E. A. An-pori A. 2022) (Z. Y. Chang H. 2023) Η άμεση ξήρανση ή ξήρανση με συναγωγή πλεονεκτεί της φυσικής και μηχανικής ξήρανσης καθώς δεν επηρεάζεται από τις κλιματολογικές συνθήκες, έχει μικρό χρόνο ξήρανσης και επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις όσον αφορά την τελική υγρασία των προϊόντων της. Ακόμη αναπτύσσει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής και υψηλότερο ρυθμό ξήρανσης σε σχέση με την έμμεση ξήρανση και είναι διαθέτει απλούστερες κατασκευές. Όσον αφορά τα ποσά θερμότητας στις βιομηχανικές εφαρμογές προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων ή βιομάζας, ενώ σε ημι-βιομηχανική ή εργαστηριακή κλίμακα τα ποσά θερμότητας προέρχονται κυρίως από ηλεκτρικές αντιστάσεις. (Ling W. 2022) Σε κάποιες περιπτώσεις τα ποσά θερμότητας προέρχονται από τις θερμικές διεργασίες (καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση) που πιθανόν να ακολουθούν την ξήρανση. (Z. Y. Chang H. 2023) Στην Εικόνα 6 φαίνεται η διαδικασία της μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή. Σε ένα πορώδες υλικό, όπως η ενεργός ιλύ, διοχετεύεται θερμότητα μέσω ενός ρεύματος ζεστού αέρα. Η μεταφορά μάζας και θερμότητας συντελείται στην επιφάνεια της ενεργού ιλύος. Με την μεταφορά θερμότητας από τον αέρα προς την επιφάνεια της

#### EXCHANGE PROCESS



Εικόνα 6 : Διεργασία μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή . Πηγή : (Ling W. 2022)

ιλύος το νερό περνά από την υγρή στην αέρια φάση και η θερμοκρασία της επιφάνειας αυξάνεται. Κατόπιν μεταφέρεται θερμότητα μέσω αγωγής προς το εσωτερικό της ιλύος με αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής θερμότητας και ταυτόχρονα μεταφορά μάζας του νερού προς την εξωτερική επιφάνεια, το οποίο στη συνέχεια εξατμίζεται. Με την απώλεια υγρασίας η ενεργός ιλύ αναβαθμίζεται ποιοτικά. Ο ρυθμός ξήρανσης της ιλύος εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αέρα ξήρανσης, την ταχύτητα με την οποία διοχετεύεται στον ξηραντήρα και την σχετική υγρασία, την ικανότητά του να απορροφά την εκπεμπόμενη υγρασία. (Ling W. 2022) (Zhang X. 2022)

Η βιο-ξήρανση είναι μια εν μέρει διεργασία κομποστοποίησης η οποία όμως στοχεύει στην απομάκρυνση νερού αντί στην σταθεροποίηση της ιλύος. Η βιο-ξήρανση διαρκεί από 7-20 ημέρες σε έναν αντιδραστήρα με την εισροή μεγάλων ποσοτήτων αέρα. Η όλη διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες ως 65°C, λόγω της

μικροβιακής δραστηριότητας. (Z. Y. Chang H. 2023) Η θερμική ξήρανση είναι μια πολύ κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μείωση του νερού που περιέχεται στην ενεργό ύλη, με την προσθήκη θερμότητας στους 100-300°C για ένα μικρό χρονικό διάστημα των 2-5 ωρών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την θερμική ξήρανση μπορεί να είναι ξηραντήρες ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed dryer), ξηραντήρες με ιμάντα (belt dryer), ξηραντήρες με πτερύγια (paddle dryer), περιστρεφόμενοι ξηραντήρες (rotary dryer), ξηραντήρες με ψεκασμό (spray dryer), ξηραντήρες με τη χρήση μικροκυμάτων (microwave-assisted dryer), πνευματικοί ή στιγμιαίοι ξηραντήρες (pneumatic or flash dryer). (Ling W. 2022) (Z. Y. Chang H. 2023) Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται κάποιες πειραματικές τιμές από διάφορες δημοσιεύσεις τις οποίες συγκέντρωσε ο (Z. Y. Chang H. 2023). Η μηχανική αφυδάτωση, σαν προπομπός της ξήρανσης, παρουσιάζει καλή επίδοση στην απομάκρυνση νερού, με 25% TS, και σχετικά χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, 0,12 kWh/kg TS. Η βιο-ξήρανση αποδεικνύεται μια ήπια μορφή ξήρανσης με μέση απόδοση 60% TS, όμως με πολύ χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, 0,014 kWh/kg TS. Η θερμική ξήρανση παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση με 90% TS, αλλά παράλληλα και την μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας τόσο ηλεκτρικής 1,2 kWh/kg TS όσο και θερμικής 2,2 kWh/kg TS. Όμως αν η ενεργός ύλη προορίζεται για θερμική επεξεργασία σαν τελικό στάδιο διαχείρισής της η απομάκρυνση της υγρασίας σε επίπεδο του 10% στο τελικό προϊόν είναι μονόδρομος. (Z. Y. Chang H. 2023) (Wzorek M. 2021)

**Πίνακας 4:** Παρουσίαση πειραματικών δεδομένων για μηχανική αφυδάτωση, βιο-ξήρανση και θερμική ξήρανση. Πηγή : (Z. Y. Chang H. 2023)

	<b>MDW</b>	<b>BDR</b>	<b>TDR</b>
<b>Datasets</b>	25	9	12
		<b>Input</b>	
<b>TS (% of wet weight)</b>	1-9 (3,8±2,1)	1,1-57(30,7±2,1)	15-30(20,9±2,1)
<b>VS (% of TS)</b>	31-81(65,1±15)	43-75(54,6±9,3)	70-77(75,3±2,7)
<b>Chemical Agent (g/kg TS)</b>	1-15(7,0±4,2)	Not used	Not used
<b>Electricity (kWh/kg TS)</b>	0,03-0,33 (0,12±0,11)	0,014(one data)	0,2-3,5(1,6±1,6)
<b>Heat (kWh/kg TS)</b>	Not relevant	Not relevant	0,1-3,6(2,2±1,5)
		<b>Output</b>	
<b>TS (% of wet weight)</b>	16-49(24,7±8,2)	30-85(59,9±18,2)	69-99(89,6±9,8)
<b>VS (% of TS)</b>	No data	35-69(45,2±10,9)	70-78(74,3±2,8)
<b>Wastewater (L/kg TS input)</b>	8-97(32,0±27,0)	Not relevant	Not relevant

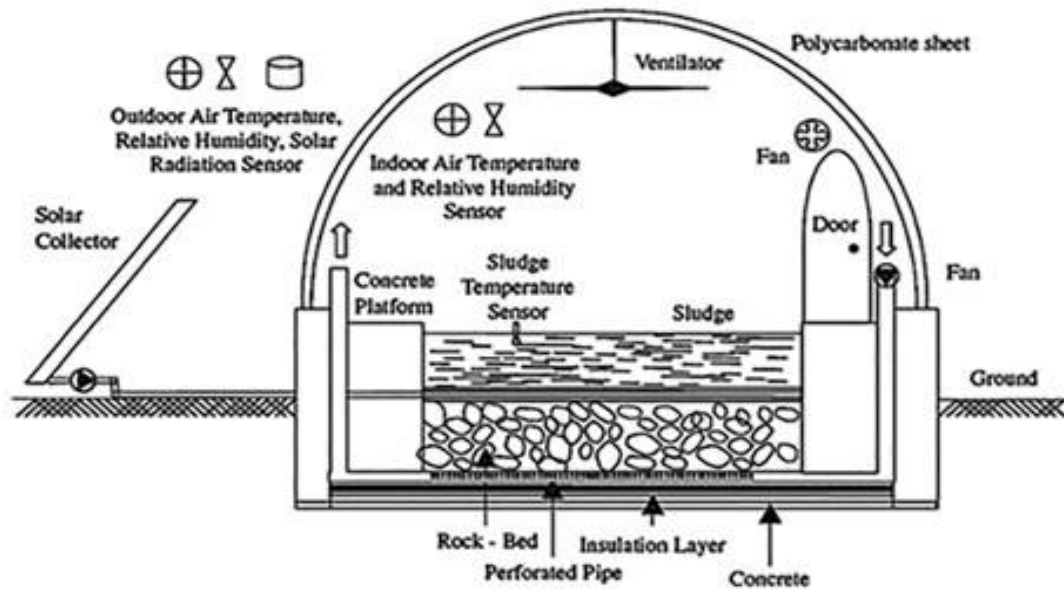
MDW: Μηχανική αφυδάτωση, BDR: Βιο-ξήρανση, TDR: Θερμική ξήρανση, TS: Ολικά στερεά, VS: Πτητικά στερεά.

Η θερμική ξήρανση παρουσιάζει υψηλό κόστος, κυρίως λόγω των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων της. Αντίθετα η ηλιακή ξήρανση εμφανίζεται σαν μια

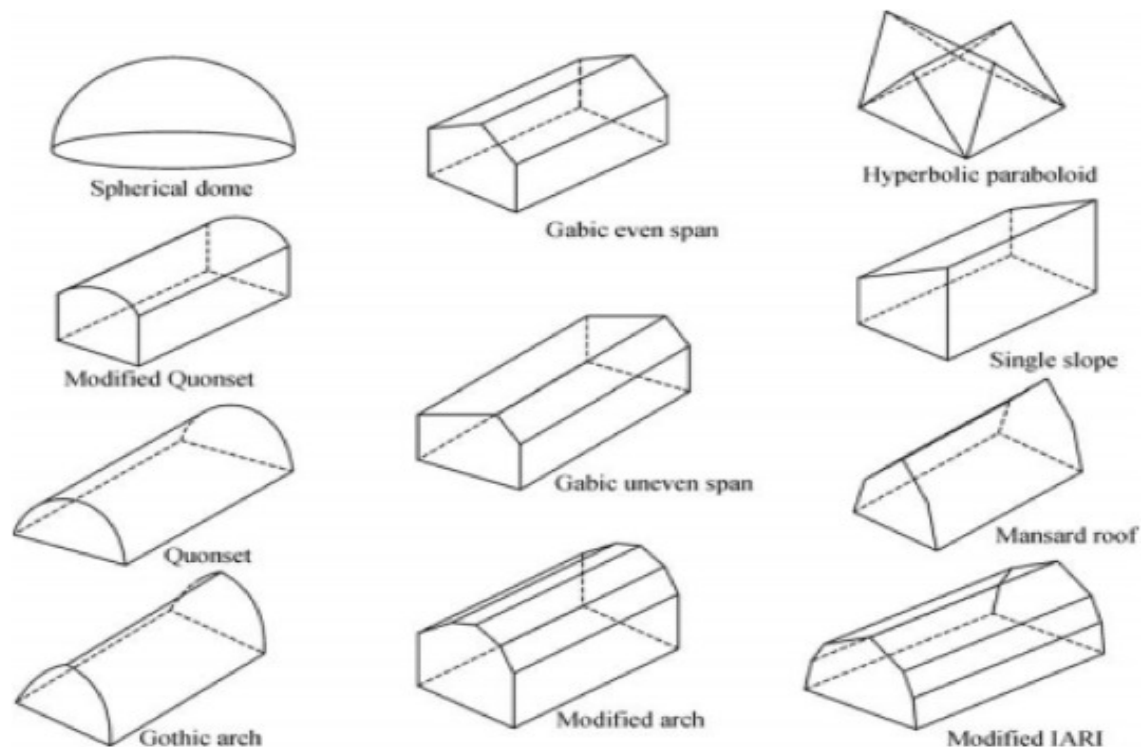
οικονομική λύση για την ξήρανση της ενεργού ιλύος, ιδίως στις περιοχές με μεγάλη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία. Παρά το χαμηλό κόστος εγκατάστασης, λειτουργίας και συντήρησης η ηλιακή ξήρανση παρουσιάζει ένα μεγάλο μειονέκτημα, την αυξημένη χρήση γης προκειμένου να εγκατασταθούν τα συστήματα ηλιακής ξήρανσης. (Gomes L. 2023) (Mathioudakis V.L. 2009) Δύο είναι οι κύριες τεχνικές ηλιακής ξήρανσης, η ηλιακή κλίνη ξήρανσης (solar drying bed) και τα ηλιακά θερμοκήπια (solar greenhouse). Οι πρώτες διατάξεις είναι πιο απλές και ανταποκρίνονται μόνο σε περιοχές με ηλιοφάνεια καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου. Τέτοιες εγκαταστάσεις υπάρχουν σε κάποιες χώρες της Ασίας και της Αφρικής. Το ηλιακό θερμοκήπιο είναι μια πιο σύνθετη εγκατάσταση που πληροί τις προϋποθέσεις για την ανάπτυξή της σε διάφορες χώρες. (Masmoudi A. 2020) Η ηλιακή ξήρανση σε θερμοκήπιο είναι μια ευρέως καθιερωμένη διεργασία που χρησιμοποιείται προκειμένου να επιταχύνει το ρυθμό εξάτμισης του νερού της ενεργού ιλύος, εκμεταλλευόμενη το τεχνητό φαινόμενο του θερμοκηπίου. Βασισμένη στη θερμοκρασία σαν βασική παράμετρο, η ηλιακή ξήρανση επιτυγχάνει σημαντική απόδοση στην απομάκρυνση του νερού. (E. A. An-pori A. 2022) Ο (E. F. An-pori A. 2021) αναφέρει ότι η μέγιστη διακύμανση της θερμοκρασίας σε θερμοκήπιο για ξήρανση ιλύος, σε περιοχή με εύκρατο κλίμα, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού είναι από 45-68°C. Η ιλύς που υπόκειται σε αυτές τις συνθήκες ξήρανσης μπορεί να φτάσει σε ποσοστό υγρασίας 10%. Ο (Gomes L. 2023) αναφέρει μια έρευνα του Mathioudakis et al 2013 κατά την οποία η ενεργός ιλύ μετά από ξήρανση σε θερμοκήπιο σε περίοδο 8-31 ημερών έφτασε σε επίπεδο ξηρής ύλης το 82,3-91%. Στο μικρότερο χρονικά πείραμα, 8 ημερών, επετεύχθη ποσοστό 93% ξηρής ύλης. (Gomes L. 2023) Επιπλέον η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας λειτουργεί επιζήμια για τα παράσιτα και τους παθογόνους μικροοργανισμούς που περιέχονται στην ενεργό ιλύ. Όσον αφορά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ιλύος, πέραν της μείωσης της υγρασίας και μια ελαφρά αύξηση στο pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, καμία επίπτωση στην οργανική ύλη και τα θρεπτικά δεν αναφέρεται. (E. A. An-pori A. 2022) (Gomes L. 2023) Ο (Ezzariai A. 2022) αναφέρει ότι κατά την ηλιακή ξήρανση της ενεργού ιλύος με την προσθήκη ασβέστη, πέραν της μείωσης της υγρασίας στο 10% σε διάστημα 15 ημερών, παρατηρήθηκε μια διάσπαση των οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους σε άλλες μικρότερου, με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης στην ξηραμένη ιλύ των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας και της έκπλυσης. (Ezzariai A. 2022)

Μονάδες ηλιακής ξήρανσης εφαρμόζονται παγκοσμίως στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων. Μόνο το 2006 περισσότερες από 70 μονάδες κατασκευάστηκαν σε Η.Π.Α., ΕΕ και Αυστραλία. Στο Μαρόκο λειτουργεί η μεγαλύτερη μονάδα ηλιακής ξήρανσης στον κόσμο με 28 ηλιακούς ξηραντήρες, σε μια έκταση 40.320m<sup>2</sup>, προκειμένου να καλύψει τις ανάγκες της ΕΕΑ του Μαρρακές των 75.000 ton/year ενεργού ιλύος. (Masmoudi A. 2020) (E. A. An-pori A. 2022) Οι ηλιακοί ξηραντήρες αποτελούνται από ένα θερμοκήπιο σχήματος τούνελ με τοξοειδής ή τριγωνική οροφή συνήθως. Στο προσαρμοσμένο δάπεδο τοποθετείται η ενεργός ιλύ σε στρώμα πάχους το πολύ 40 εκ.. Ανεμιστήρες και συστήματα εξαερισμού χρησιμοποιούνται προκειμένου να αναγεννάτε ο αέρας μέσα στο θερμοκήπιο και να εξέρχεται η δημιουργούμενη υγρασία. Ρομποτικά ή άλλα συστήματα χρησιμοποιούνται για την ανάδευση της ιλύος και αισθητήρες συνδυασμένοι με ένα σύστημα ελέγχου εγκαθίσταται προκειμένου να καταγράφονται και να ελέγχονται τα

δεδομένα (κυρίως θερμοκρασία και υγρασία) σε πραγματικό χρόνο. (Gomes L. 2023) (E. A. An-nori A. 2022) Στην Εικόνα 7 φαίνεται η τομή ενός ηλιακού θερμοκηπίου και στην Εικόνα 8 φαίνονται διάφορα είδη θερμοκηπίων. Τα πιο δημοφιλή σχήματα είναι το Quonset και το Gothic arch. (Gomes L. 2023)



Εικόνα 7 : Κάθετη τομή ηλιακού θερμοκηπίου. Πηγή : (E. A. An-nori A. 2022)



Εικόνα 8 : Διάφορα σχήματα θερμοκηπίων. Πηγή : (Gomes L. 2023)

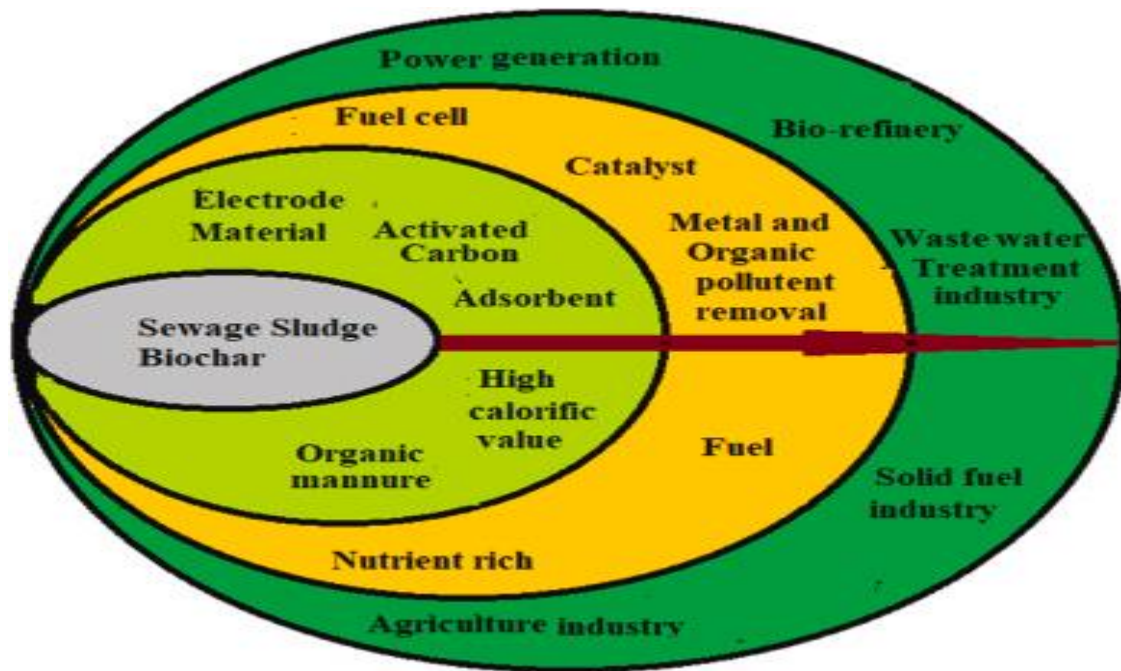
Η ηλιακή ξήρανση σαν μέθοδος απομάκρυνσης του νερού μειονεκτεί στην ανάγκη εγκατάστασης σε μεγάλη επιφάνεια, κάτι που την καθιστά απαγορευτική για μεγάλες ΕΕΛ σε πόλεις, λόγω έλλειψης χώρου. Επίσης είναι άμεσα εξαρτημένη από τις καιρικές

και κλιματολογικές συνθήκες καθώς εξαρτάται από την ηλιοφάνεια κάθε περιοχής. Προκειμένου να μειωθεί η εξάρτηση αυτή οι ερευνητές αναπτύσσουν διάφορους τρόπους ώστε να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Ένας τρόπος είναι να προστεθεί στο σύστημα εξωτερικές πηγές ενέργειας όπως φωτοβολταϊκά πάνελ, βιοαέριο, αέριο σύνθεσης, αντλίες θερμότητας, θερμοσυσσωρευτές, ηλιακοί συσσωρευτές κ.α. Ο δεύτερος τρόπος είναι η ολική αναβάθμιση του ηλιακού θερμοκηπίου και η επανεκτίμηση θεμάτων όπως η αύξηση της εσωτερικής θερμοκρασίας του θερμοκηπίου, η χρήση θερμομονωμένων και θερμοαγωγίμων υλικών, ο προσεκτικός σχεδιασμό του εξαερισμού, η σωστή επιλογή του σχήματος και του προσανατολισμού του θερμοκηπίου κ.α. (Gomes L. 2023) Οι μονάδες ξήρανσης αποτελούν πλέον βασικό στάδιο των ΕΕΛ και απαραίτητη προϋπόθεση για τις θερμικές μονάδες.

## 5. ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ-BIOCHAR

Η παραγωγή biochar από την ενεργό ιλύ εναρμονίζεται με τον στόχο της αιεφόρου ανάκτησης υλικών και προάγει την ανάπτυξη της κυκλικής οικονομίας στον τομέα των αστικών λυμάτων. (Gopinath A. 2021) Η ενεργός ιλύ χαρακτηρίζεται ως μια κατάλληλη πρώτη ύλη για την παραγωγή biochar, λόγω της μεγάλης της περιεκτικότητας σε άνθρακα και άλλων ενεργών στοιχείων. Το biochar χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες, μεγάλη ειδική επιφάνεια, πληθώρα επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων (υδροξύλιο, καρβοξύλιο, αμινο-ομάδα), εξαιρετική κατανομή στην επιφανειακή φόρτιση και χαμηλό κόστος παραγωγής. (Zhang H. 2023) (Hu J. 2022) Εξαιτίας της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας το biochar υποστηρίζει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και λόγω των χαρακτηριστικών του ομάδων έχει την ικανότητα να ρυθμίζει το pH και σταθεροποιεί την απελευθέρωση πηγών άνθρακα. (Xu L. 2023) Αυτές οι ιδιότητες επιτρέπουν στο biochar να ανταποκρίνεται σε ένα πλήθος εφαρμογών όπως η χρήση του σαν προσροφητής, καταλύτης, εδαφοβελτιωτικό, λίπασμα, στερεό καύσιμο και για αποκατάσταση εδαφών. (Zhang H. 2023) (Efthymiou A. 2023) (Hu J. 2022) (Ghodke P.K. 2021) (Xu L. 2023) Οι πιθανές εφαρμογές αναπαρίστανται γραφικά από τον (Ghodke P.K. 2021) στην Εικόνα 9 . Η παραγωγή, η σύσταση και τα χαρακτηριστικά του biochar εξαρτώνται από τη σύσταση της ενεργού ιλύος και τις συνθήκες πυρόλυσης. (Rangabhashiyam S. 2022) (Nair R.R. 2023) Σε





Εικόνα 9 : Πιθανές εφαρμογές του biochar σε διάφορους τομείς. Πηγή: (Ghodke P.K. 2021)

μια σύνοψη ο (Rangabhashiyam S. 2022) συγκέντρωσε στοιχεία από διάφορους ερευνητές για την σύσταση του biochar καθώς και για τα χαρακτηριστικά της επιφάνειάς του, σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας της πυρόλυσης και το χρόνο παραμονής. Το περιεχόμενο του biochar σε άνθρακα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, λόγω της εξάτμισης της οργανικής ύλης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ακόμη σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας η παραγωγή του biochar αυξάνεται. Ο λόγος N/C εκφράζει την περιεκτικότητα του μη αποικοδομήσιμου άνθρακα (recalcitrant organic carbon) στο biochar, ο λόγος H/C τον αρωματικό χαρακτήρα και ο O/C το περιεχόμενο οξυγόνο. Πίνακας 5 . Όσον αφορά την ειδική επιφάνεια σημειώνει ότι δεν σχετίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και το χρόνο παραμονής. Αντίθετα ο όγκος των πόρων αυξάνεται με την αύξησή τους. Πίνακας 6 (Rangabhashiyam S. 2022)

Η χρήση του biochar σαν προσροφητής ενισχύεται μέσω της ενεργοποίησης του. Η κατάλληλη μέθοδος ενεργοποίησης βελτιώνει τις προσροφητικές ή καταλυτικές ιδιότητες του biochar. Μετά την ενεργοποίηση η ειδική επιφάνεια και το πορώδες του biochar αυξάνουν και διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες αναπτύσσονται στην επιφάνειά του (οξυγόνο, φώσφορος, άζωτο). (Zhang H. 2023) Οι μέθοδοι ενεργοποίησης διακρίνονται στη φυσική και χημική ενεργοποίηση. Κατά τη φυσική ενεργοποίηση φυσικές ιδιότητες του biochar τροποποιούνται προκειμένου να βελτιωθούν η ειδική επιφάνεια, η πορώδης δομή, το μέγεθος των πόρων. Η φυσική ενεργοποίηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας, το χρόνο παραμονής, το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας και τον τύπο του ενεργοποιητή. Αέρας, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, ατμός και καυσαέρια είναι οι πιο συνηθισμένοι ενεργοποιητές



**Πίνακας 5 :** Σύσταση *biochar* ενεργού ιλύος. Πηγή : (Rangabhashiyam S. 2022)

Temperature (°C)	Residence time (min)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Atomic ratios			Ref.
							H/C	O/C	N/C	
300	30	39.70	4.10	–	7.1	–	0.1033	–	0.1788	Agrafioti et al., (2013)
500	30	9.800	0.40	–	2.1	–	0.0408	–	0.2143	Agrafioti et al., (2013)
500	50	17.46	0.70	10.45	1.54	–	0.0401	0.5985	0.0882	Tan et al., (2014)
600	50	18.40	0.34	7.353	1.38	–	0.0185	0.3996	0.0750	Tan et al., (2014)
700	50	16.92	0.21	6.860	0.95	–	0.0124	0.4054	0.0561	Tan et al., (2014)
800	50	16.20	0.03	3.641	0.50	–	0.0019	0.2248	0.0309	Tan et al., (2014)
900	50	15.92	0.11	2.439	0.53	–	0.0069	0.1532	0.0333	Tan et al., (2014)
400	60	21.90	1.85	–	3.10	0.8 5	0.0845	–	0.1416	Jin et al., (2016)
450	60	21.53	1.56	–	2.92	0.8 9	0.0725	–	0.1356	Jin et al., (2016)
500	60	21.24	1.20	–	2.83	0.8 4	0.0565	–	0.1332	Jin et al., (2016)
550	60	20.66	1.01	–	2.54	0.8 6	0.0489	–	0.1229	Jin et al., (2016)
600	60	19.88	0.71	–	2.04	0.8 7	0.0357	–	0.1026	Jin et al., (2016)
300	30	21.16	2.30	8.22	3.35	1.0 0	0.1087	0.3885	0.1583	Wang et al., (2019)
500	30	15.61	0.86	3.26	2.20	0.6 2	0.0551	0.2088	0.1409	Wang et al., (2019)
700	30	15,32	0.47	1.12	1.38	0.5 6	0.0307	0.0731	0.0901	Wang et al., (2019)

**Πίνακας 6 :** Χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας biochar ενεργού ιλύος. Πηγή : (Rangabhashiyam S. 2022)

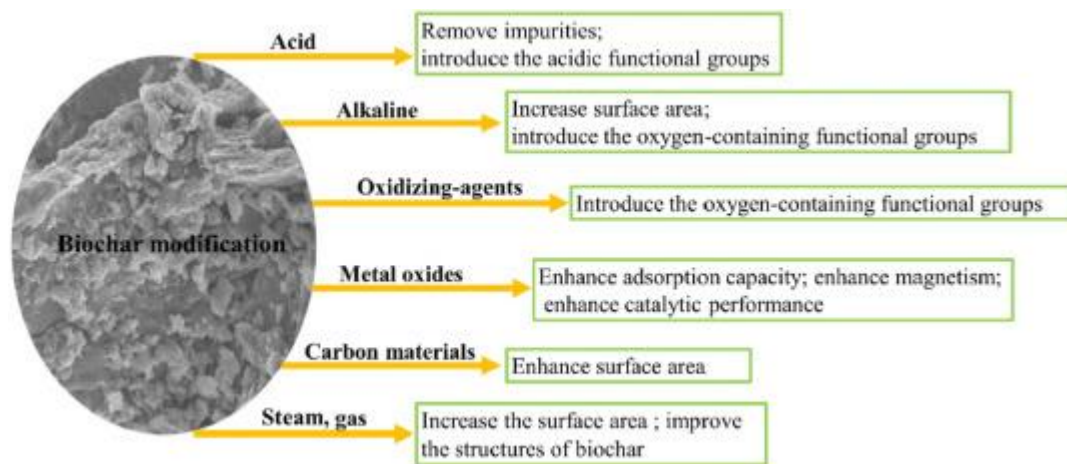
Temperature (°C)	Residence time (min)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Ref.
300	30	4.00	–	–	Agrafioti et al., (2013)
500	30	18.00	–	–	Agrafioti et al., (2013)
500	50	25.42	3.743	0.0561	Tan et al., (2014)
600	50	20.27	3.758	0.0537	Tan et al., (2014)
700	50	32.18	3.745	0.0684	Tan et al., (2014)
800	50	48.49	3.771	0.0899	Tan et al., (2014)
900	50	67.60	3.840	0.0986	Tan et al., (2014)
400	60	5.490	–	–	Jin et al., (2016)
450	60	7.210	–	–	Jin et al., (2016)
500	60	7.730	–	–	Jin et al., (2016)
550	60	8.450	–	–	Jin et al., (2016)
600	60	5.990	–	–	Jin et al., (2016)
400	120	33.44	9.462	0.058	Méndez et al., (2013)
600	120	37.18	8.366	0.054	Méndez et al., (2013)

για το biochar της ενεργού ιλύος. (Zhang H. 2023) Η ενεργοποίηση με ατμό προάγει την ανάπτυξη μεσοπόρων και μικροπόρων καθώς ενισχύεται η αποδόμηση των πτητικών στην επιφάνεια του biochar και εμφανίζονται στην επιφάνεια τα μέταλλα που περιέχονται στο biochar ενισχύοντας την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Η ειδική επιφάνεια του biochar αυξάνεται κατά 2,5 φορές (από 16,3 m<sup>2</sup>/g σε 41,1 m<sup>2</sup>/g). Ωστόσο μερικές έρευνες έδειξαν την μείωση της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων παρόλη την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. (Hu J. 2022) (Xiao Y. 2022) Το CO<sub>2</sub> αντιδρά με τα άτομα C παράγοντας CO δημιουργώντας μικροπόρους, ενισχύει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και διευκολύνει την εμφάνιση χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο. Η ειδική επιφάνεια του biochar αναφέρεται ότι αυξήθηκε κατά σχεδόν 5 φορές (από 18,5 m<sup>2</sup>/g σε 109,0 m<sup>2</sup>/g). (Hu J. 2022) (Zhang H. 2023)

Η χημική ενεργοποίηση είναι η διεργασία κατά την οποία στο biochar προστίθεται ένας χημικός παράγοντας σε συγκεκριμένη αναλογία και κατόπιν θερμαίνεται και ενανθρακώνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα. (Liu Y. 2022) Η συγκέντρωση του ενεργοποιητή, η θερμοκρασία της αντίδρασης και ο χρόνος ενεργοποίησης παίζουν σημαντικό ρόλο στο βαθμό ενεργοποίησης. (Zhang H. 2023) Ο ενεργοποιητής μπορεί να προστεθεί πριν την πυρόλυση της ενεργού ιλύος ή μετά την παραγωγή του biochar. (Hu J. 2022) Οι ενεργοποιητές συνήθως είναι οξέα, βάσεις και ενώσεις ανόργανων μετάλλων. (Hu J. 2022) (Zhang H. 2023). Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα οξέα είναι το υδροχλωρικό (HCl), το θειικό (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), το νιτρικό (HNO<sub>3</sub>), το φωσφορικό (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) και το οξαλικό (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Με τα οξέα επιτυγχάνεται απομάκρυνση των ανόργανων προσμίξεων από την επιφάνεια του biochar, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Ενδεικτικά αναφέρεται αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά 3 φορές (από 14,0 m<sup>2</sup>/g σε 41,6 m<sup>2</sup>/g).

(Liu Y. 2022) (Hu J. 2022) Για την αλκαλική ενεργοποίηση χρησιμοποιούνται κυρίως το καυστικό κάλιο (KOH) και το καυστικό νάτριο (NaOH), τα οποία αυξάνουν την ειδική επιφάνεια, εισάγουν χαρακτηριστικές ομάδες και ενισχύουν τον αρωματικό χαρακτήρα του biochar. Αναφέρεται σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ως και 10 φορές (από 81,35 m<sup>2</sup>/g σε 907,95 m<sup>2</sup>/g). (Hu J. 2022) (Zhang H. 2023) Η μίξη χλωριούχου ψευδάργυρου (ZnCl<sub>2</sub>) με ενεργό ιλύ πριν την πυρόλυση οδηγεί στην απελευθέρωση οξυγόνου και υδρογόνου από την ιλύ (αντίδραση αφυδάτωσης) και λόγω της αυτό-αποικοδόμησης δημιουργούνται πόροι με αποτέλεσμα το σχηματισμό τροποποιημένου biochar με ειδική επιφάνεια 3,7 φορές μεγαλύτερη από το κανονικό. Άλλες ανόργανες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>), ο τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl<sub>3</sub>) και ένυδρα σύμπλοκα όπως ο ροζενίτης (FeSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O), το μη αφυδατωμένο νιτρικό αργίλιο (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O), το ένυδρο νιτρικό μαγγάνιο (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O). (Xiao Y. 2022) (Hu J. 2022) Η προσθήκη μετάλλων και ενώσεών τους στην προς πυρόλυση ενεργό ιλύ για την παραγωγή τροποποιημένου biochar οδηγεί στην παρασκευή του μαγνητικού biochar. Το μαγνητικό biochar (ενεργοποιημένο με ενώσεις σιδήρου) παρουσιάζει χαμηλότερο pH, αύξηση των χαρακτηριστικών ομάδων του οξυγόνου και σχηματισμό άμορφων υδροξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του biochar. (Xu L. 2023). Ο (Hu J. 2022) αναφέρει την παραγωγή μαγνητικού biochar με τη χρήση πολυμερών όπως ο πολυμερικός θειικός σίδηρος και το πολυακρυλαμίδιο. Άλλες διαδικασίες ενεργοποίησης είναι η προσθήκη ενώσεων αζώτου ή φωσφόρου για την αύξηση της περιεχόμενης ποσότητας αζώτου ή φωσφόρου αντίστοιχα. Τέλος διάφορες οξειδωτικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του biochar, π.χ. η χρήση διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). (Xiao Y. 2022) (Hu J. 2022) Μια σύνοψη των μεθόδων ενεργοποίησης του biochar φαίνεται στην Εικόνα 10.

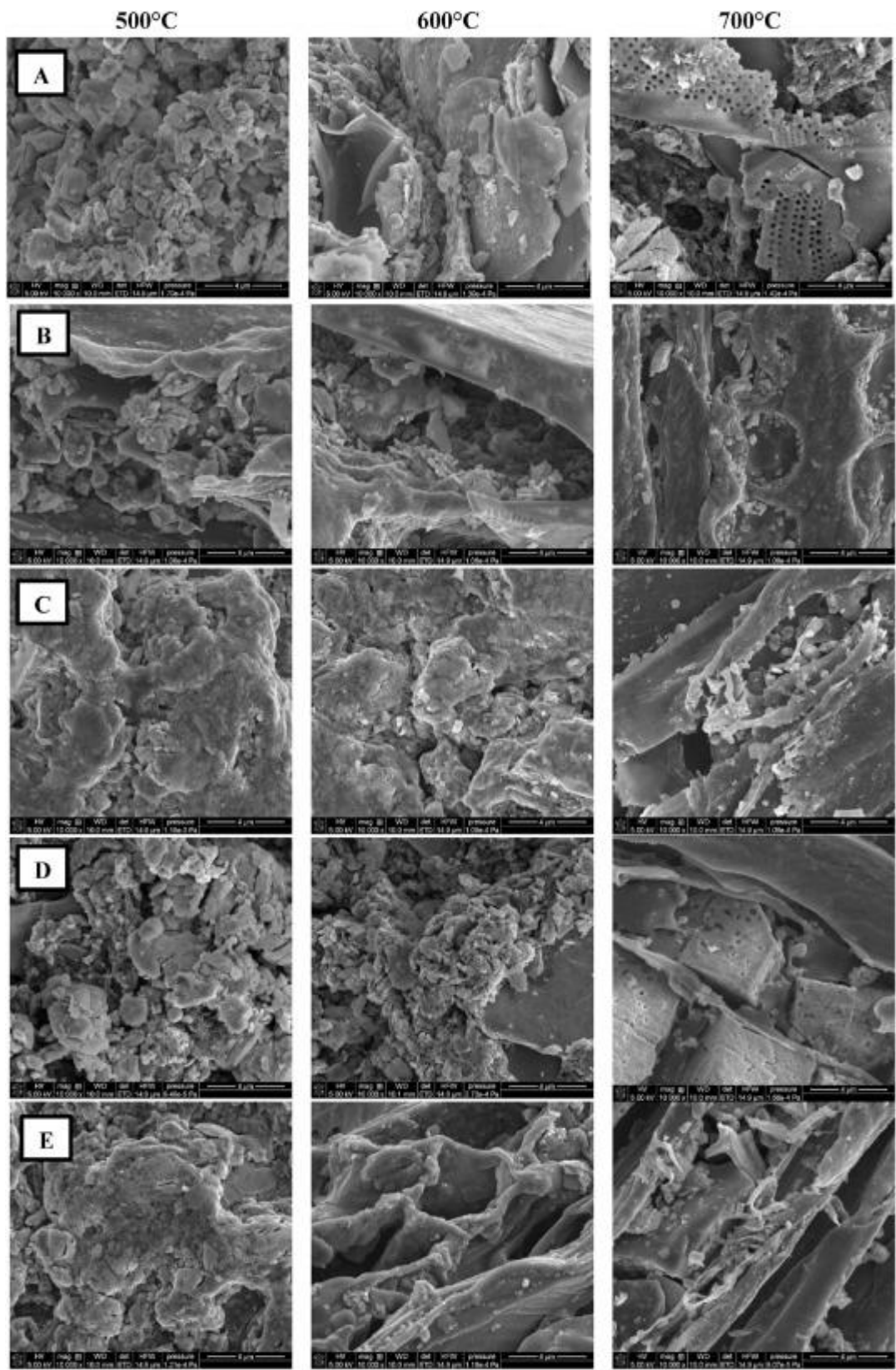
Μία ακόμη τεχνική για την καλύτερη επίδοση του biochar είναι η συν-πυρόλυση της ενεργού ιλύος με άλλες μορφές βιομάζας. Ο (Nair R.R. 2023) εξέτασε συν-πυρόλυση ενεργού ιλύος με βλαστούς μπανάνας, ο (Gopinath A. 2021) με πριονίδι ιτιάς και ο (Liu Y. 2022) με βλαστούς βαμβακιού και πριονίδια μπαμπού. Το παραγόμενο biochar παρουσίασε μεγαλύτερο πορώδες και διαφορά στη μορφολογία της επιφάνειας, σπογγώδης μορφή, εξαιτίας της ελάττωσης των πτητικών υλών λόγω της προσθήκης λιγνοκυτταρικής βιομάζας, ενώ παράλληλα μειώθηκε και η περιεκτικότητα σε στάχτη στο τελικό biochar. Παρατηρήθηκε επίσης σημαντική μείωση της τάσης βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ενεργό ιλύ και ο σχηματισμός σταθερών μορφών τους, με αποτέλεσμα να μειωθεί σημαντικά ο κίνδυνος τοξικότητας του biochar. (Gopinath A. 2021) (Liu Y. 2022) (Nair R.R. 2023) Ο (Gopinath A. 2021)



Εικόνα 10 : Μέθοδοι ενεργοποίησης του biochar. Πηγή : (Xiao Y. 2022)

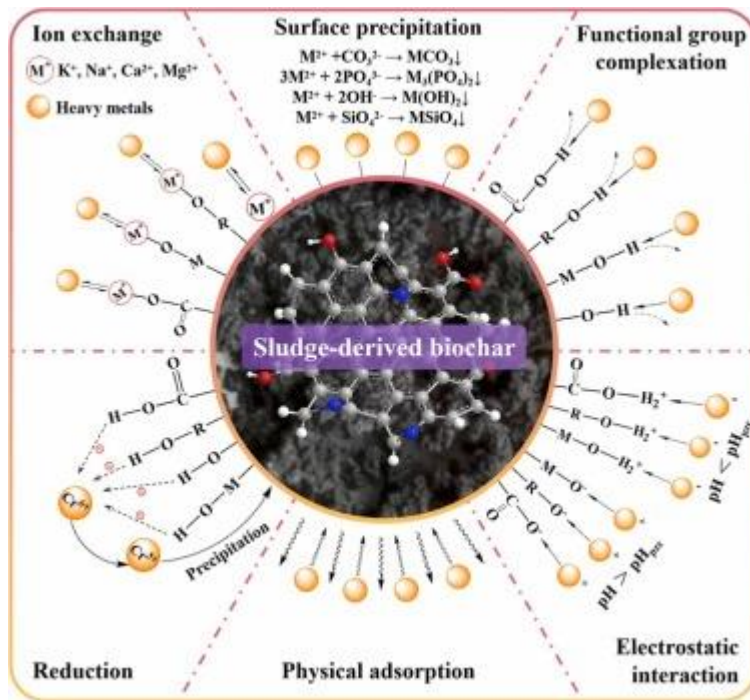
με τη χρήση σαρωτή ηλεκτρονικής μικρογραφίας (scanning electron micrograph-SEM) παρουσίασε τη μορφολογία της επιφάνειας του biochar από πυρόλυση ενεργού ιλύος και συν-πυρόλυση ενεργού ιλύος και πριονιδιού ιτιάς σε διάφορες θερμοκρασίες (500°C, 600°C, 700°C) και διαφορετικού φέροντος αερίου (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Εικόνα 11.

Το biochar που παράγεται από την ενεργό ιλύ έχει αναφερθεί σαν ένας εξαιρετικός προσροφητής για πλήθος ρύπων όπως βαρέα μέταλλα, αναδυόμενοι ρύποι, βαφές, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFASs) και άλλα βιομηχανικές χημικές ουσίες από τα υγρά λύματα. (Gopinath A. 2021) (Mohamed B. A. 2023) Βαρέα μέταλλα όπως μόλυβδος, άργυρος, χαλκός, κάδμιο, χρώμιο, υδράργυρος μπορούν να απομακρυνθούν από τα υγρά λύματα με την προσρόφηση τους από το biochar. Οι ακόλουθοι μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από το biochar : ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, συντονισμός π-ηλεκτρονίων, σχηματισμός συμπλόκων με χαρακτηριστικές ομάδες, επιφανειακή κατακρήμνιση, ανταλλαγή ιόντων και οξείδωση/αναγωγή. Στην Εικόνα 12 αναπαρίστανται οι μηχανισμοί προσρόφησης βαρέων μετάλλων. (Hu J. 2022) (Liu Y. 2022) Για την αύξηση της ικανότητας της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ενεργοποίηση με μεταλλικά άλατα (ZnCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>) και οξέα (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) συνιστάται από τους ερευνητές. (Hu J. 2022) (Liu Y. 2022) Ο (Xiao Y. 2022) προτείνει τη χρήση biochar από συν-πυρόλυση ιλύος με κάρβουνο ή βαγάσση ή μίσχους σιταριού. (Xiao Y. 2022) Το biochar είναι ιδανικός προσροφητής για οργανικούς ρύπους όπως βαφές, φαινόλες, αντιβιοτικά, φαρμακευτικά, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, PAHs, PFASs κ.α., λόγω χαρακτηριστικών ομάδων και δομών αρωματικών δακτυλίων που βρίσκονται στην πορώδη επιφάνειά του. Οι μηχανισμοί προσρόφησης είναι : υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις π-π, δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις Van der Waals και επικαθήσεις ρύπων στους πόρους του biochar. (Hu J. 2022) (Liu Y. 2022) (Gopinath A. 2021) Μια γραφική απεικόνιση των μηχανισμών προσρόφησης οργανικών ρύπων φαίνεται στην Εικόνα 13. Η ενεργοποίηση του biochar προκειμένου να επεξεργαστεί οργανικούς ρύπους γίνεται με μεταλλικά άλατα (ZnCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>), οξέα (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και βάσεις (NaOH). (Hu J. 2022)

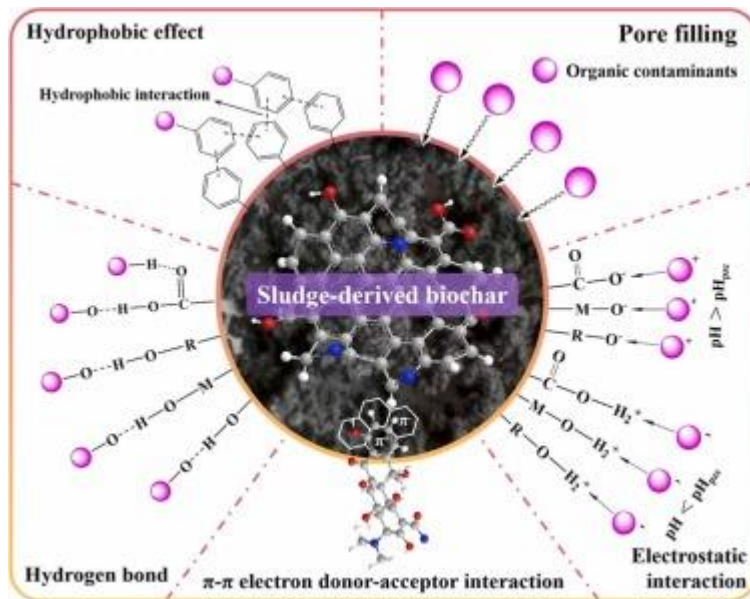


Εικόνα 11 : Εικόνες SEM από A) biochar παραγόμενο από ενεργό ιλύ (φέρων αέριο N<sub>2</sub>), B) biochar από συν-πυρόλυση πριονιδιού ιτιάς σε αναλογία 8:2 (φέρων αέριο N<sub>2</sub>), Γ) biochar από συν-πυρόλυση πριονιδιού ιτιάς σε αναλογία 6:4 (φέρων αέριο N<sub>2</sub>), Δ) biochar παραγόμενο από ενεργό ιλύ (φέρων αέριο CO<sub>2</sub>), Ε) biochar από συν-πυρόλυση πριονιδιού ιτιάς σε αναλογία 6:4 (φέρων αέριο CO<sub>2</sub>). Πηγή : (Gopinath A. 2021)





Εικόνα 12 : Μηχανισμός προσρόφησης βαρέων μετάλλων από biochar ενεργού ιλύος. Πηγή : (Hu J. 2022)



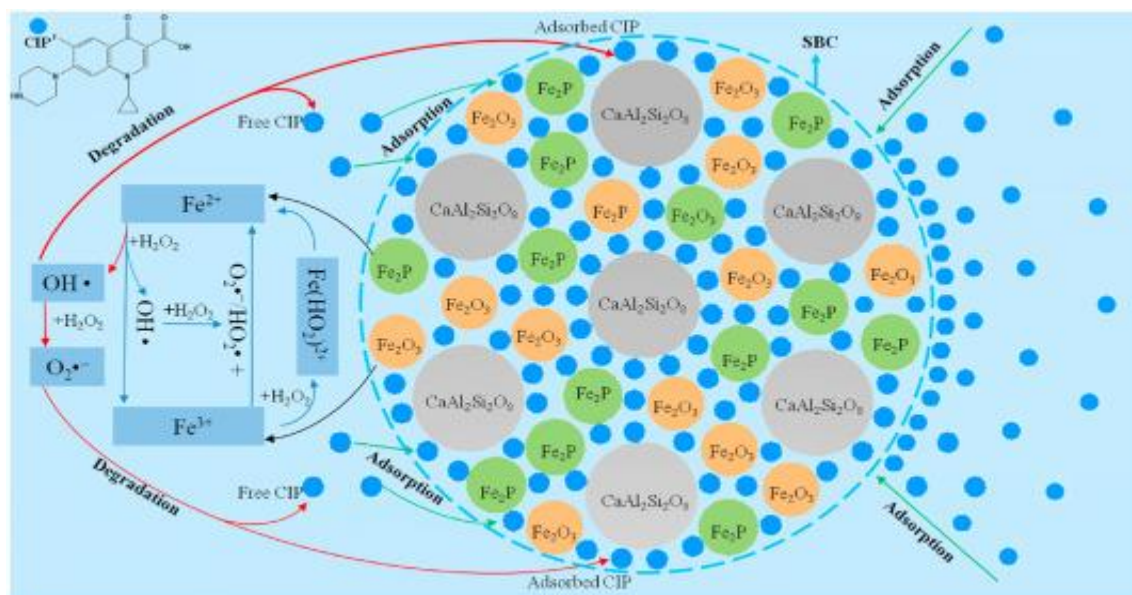
Εικόνα 13 : Μηχανισμός προσρόφησης οργανικών ρύπων από biochar ενεργού ιλύος. Πηγή : (Hu J. 2022)

Ο (Gorinath A. 2021) αναφέρει συν-πυρόλυση ενεργού ιλύος με υπολείμματα τσαγιού ή φλοιούς ρυζιού προκειμένου να παραχθεί biochar για την προσρόφηση βαφών και παρασκευή μαγνητικού biochar για την προσρόφηση φαινόλων και αντιβιοτικών.

Το biochar μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν προσροφητής για την απομάκρυνση φωσφορικών και νιτρικών από τα αστικά λύματα. Μαγνητικό biochar με βάση τον σίδηρο παρουσίασε εξαιρετική προσροφητική ικανότητα για τον φώσφορο (111,0 mg/g). Άλλη έρευνα έδειξε ότι ενεργοποιημένο biochar με Mg και Ca απέδωσε προσρόφηση ως 153,85 mg/g για τον φώσφορο, ενώ ενεργοποίηση με δολομίτη απέδωσε 29,18 mg/g. Συν-πυρόλυση ενεργού ιλύος και υπολειμμάτων σιτηρών από ζυθοποιία ή πυρόλυση υπολείμματος αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκαν για την

απομάκρυνση NH<sub>3</sub>-N. (Gopinath A. 2021) Ο συνδυασμός του biochar και βιοαντιδραστήρα με σύστημα μεμβράνων για τον καθαρισμό αποστραγγισμάτων αστικών λυμάτων βελτίωσε αισθητά την ικανότητα φιλτραρίσματος των μεμβράνων, βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα του συστήματος καθαρισμού των αστικών λυμάτων. Σε μια άλλη έρευνα ενεργοποιημένο biochar με ZnCl<sub>2</sub> και KOH παρουσίασε ειδική επιφάνεια παρόμοια με αυτή του εμπορικού ενεργού άνθρακα (495–515 m<sup>2</sup>/g) και προσρόφηση 17-18mg/g σε φαινόλες σε βιομηχανικά λύματα. Τέλος μια άλλη εφαρμογή του biochar σαν προσροφητή είναι για την απομάκρυνση ρύπων από αέρια ρεύματα. (Xiao Y. 2022)

Η χρήση του biochar σαν καταλύτης σε διάφορες διεργασίες είναι ένα πεδίο που απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (advanced oxidation process-AOPs) χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση επίμονων ρύπων στα υγρά λύματα καθώς παράγουν ιδιαίτερα ενεργά οξυγονούχες ρίζες μέσω διαφόρων μηχανισμών. Οι περισσότερες AOPs απαιτούν ομογενή ή ετερογενή κατάλυση προκειμένου να ενισχύσουν την παραγωγή ελευθέρων ριζών (<sup>•</sup>OH, SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-•</sup>, O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) για την αποτελεσματικότερη οξείδωση των ρύπων. (Gopinath A. 2021) τέτοιες διεργασίες είναι η καταλυτική παρόμοια με την Fenton αντίδραση (Fenton like reaction), η καταλυτική αντίδραση με υπερθειικό άλας ή υπερόξυ-μονοθειικό άλας, η φωτοκαταλυτική διεργασία, ο καταλυτικός οζονισμός, η καταλυτική υγρή οξείδωση και η καταλυτική ηλεκτροχημική οξείδωση. (Zhang H. 2023) Στην Εικόνα 14 φαίνεται ο μηχανισμός κατάλυσης από το biochar της οξείδωσης Fenton, παρουσία ενώσεων σιδήρου, για την μετατροπή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) σε ελεύθερες ρίζες <sup>•</sup>OH, οι οποίες είναι εξαιρετικά ενεργές, μη επιλεκτικές και έχουν μικρό χρόνο ζωής (t ≤ 1 μs), και μπορούν να οξειδώσουν ρύπους με συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης από 10<sup>7</sup>-10<sup>10</sup> l/(M\*s)]. (Gopinath A. 2021) Με



Εικόνα 14 : Μηχανισμός παραγωγής ελευθέρων ριζών μέσω της Fenton-like reaction που καταλύεται από άλατα σιδήρου προσροφημένα σε καταλύτη-biochar. Πηγή : (Gopinath A. 2021)

την Fenton like reaction μπορούν να οξειδωθούν οι περισσότεροι οργανικοί ρύποι στο νερό, με τη χρήση ισχυρά οξειδωτικών ελευθέρων ριζών (<sup>•</sup>OH) παρουσία καταλύτη, και την μετατροπή τους σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Είναι μια μη τοξική τεχνική, φιλική στο

περιβάλλον και πλέον μία από τις κύριες τεχνικές απομάκρυνσης της οργανικής ύλης από το νερό. Η καταλυτική αντίδραση με υπερθειικό άλας ή υπερόξυ-μονοθειικό άλας λειτουργεί με τον ίδιο μηχανισμό όπως η οξειδωση Fenton, αλλά αντί για ελεύθερες ρίζες  $\cdot\text{OH}$  εκλύονται  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . Στην φωτοκαταλυτική διεργασία παράγονται ισχυρά οξειδωτικές ελεύθερες ρίζες που χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση οργανικών ρύπων. Η παρουσία του biochar, σαν καταλύτης, ενισχύει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα λόγω της προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνειά του και της επιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ο καταλυτικός οζονισμός παρουσιάζει υψηλή οξειδωτική δράση γρήγορο ρυθμό αντίδρασης. Ο ετερογενής καταλυτικός οζονισμός με βάση των άνθρακα, biochar, κερδίζει συνεχώς έδαφος στις μέρες μας λόγω της εύκολης αναγέννησης και της υψηλής του απόδοσης. Η καταλυτική υγρή οξειδωση είναι μια καινοτόμος τεχνική που παρουσιάζει ήπιες συνθήκες λειτουργίας, υψηλή απόδοση και μπορεί να διαχειριστεί μεγάλες ποσότητες τοξικών και επικίνδυνων υγρών λυμάτων. Η παρουσία καταλύτη, biochar, αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης και μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Οι οργανικοί ρύποι που μπορούν να αποδομήσουν οι παραπάνω μέθοδοι είναι φαινόλες, οργανικά οξέα, φαρμακευτικά, βαφές, αντιβιοτικά, κ.α. (Zhang H. 2023) (Xiao Y. 2022) Το biochar μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή ηλεκτροδίων λόγω της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της επιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Διάφοροι ερευνητές το χρησιμοποίησαν για την κατασκευή υπερπυκνοτών και κυψελών καυσίμου με μεγάλη επιτυχία. Το μοναδικό πρόβλημα ήταν η μεγάλη περιεκτικότητα του biochar σε τέφρα. Σε μια άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκε και σε μικροβιακές κυψέλες καυσίμου, ένα σύστημα που μπορεί να αποδομήσει οργανικούς ρύπους και παράλληλα να παράγει ενέργεια, με παραπλήσιες επιδόσεις με τον γραφίτη και τον ενεργό άνθρακα. Τέλος και σαν υλικό είναι αρκετά φθηνότερο από τον γραφίτη με κόστος παραγωγής 51–381 US\$/t έναντι 500-2500 US\$/t του γραφίτη. (Xiao Y. 2022)

Η παρουσία αρκετών ανόργανων στοιχείων στο biochar, όπως C, N, K, P, Fe, Mg, Ca, και Na το καθιστούν ιδανικό σαν οργανικό λίπασμα. (Machuca M.A.V. 2019) (Ghodke P.K. 2021) Εξαιτίας της πλούσιας περιεκτικότητάς του σε άνθρακα, με τη χρήση του σαν εδαφοβελτιωτικό μπορεί παράλληλα να λειτουργήσει σαν δεξαμενή αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος και να συμβάλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. (Goldan E. 2022) Ο (Nair R.R. 2023) αναφέρει ότι η μέγιστη πιθανότητα αποθήκευσης άνθρακα από το παραγόμενο biochar από πυρόλυση ενεργού ιλύος ήταν 0,22 kg CO<sub>2</sub> ανά kg ενεργού ιλύος. Ο (Sun Y. 2023) αναφέρει ότι περίπου το 31,5% του οργανικού άνθρακα (και 0,97% ανόργανου άνθρακα) της ενεργού ιλύος μεταφέρθηκε στο biochar μετά την πυρόλυση, που μεταφράζεται kg CO<sub>2</sub>-C ή 340,7 kg CO<sub>2e</sub> απομονώθηκαν στο biochar ανά τόνο ξηρής ενεργού ιλύος. Ωστόσο δεν παραμένει όλη η ποσότητα του άνθρακα απομονωμένη στο έδαφος, καθώς ένα μέρος του οργανικού άνθρακα που περιέχεται στο biochar θα αποικοδομηθεί από το περιβάλλον. Πειράματα έδειξαν ότι το 7,2% αποικοδομήθηκε το πρώτο έτος. Σύμφωνα με τις συνθήκες πυρόλυσης μπορεί να υποθεθεί ότι το 71% του άνθρακα που περιέχεται στο biochar θα απομονωθεί στο έδαφος για 100 χρόνια, δηλαδή 252,2 kg CO<sub>2e</sub>. (Sun Y. 2023) Ο (Sun Y. 2023) υπολόγισε και τον βιογενή άνθρακα που απομονώνεται στο έδαφος μέσω της αναπνοής των φυτών, τα οποία υπολόγισε μετά από έρευνες ότι αναπτύχθηκαν κατά 30% λόγω της εφαρμογής του biochar σε αυτά σαν οργανικό λίπασμα, σε 957,6 kg CO<sub>2e</sub>. Επίσης λόγω της μειωμένης χρήσης ανόργανων



λιπασμάτων για την ανάπτυξη των φυτών, εξαιτίας της χρήσης του biochar, άλλα 164,8 kg CO<sub>2e</sub> απομονώνονται στο έδαφος. (Sun Y. 2023)

Το biochar όταν αναμιχθεί με το έδαφος σαν λίπασμα, σχηματίζει βιογεωχημικές διεπιφάνειες εξαιτίας του υψηλού του πορώδους και της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων, οι οποίες μπορούν να υποστηρίξουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, την προσρόφιση τοξικών ουσιών, την απορρόφιση μετάλλων, οργανικών ενώσεων, άνθρακα και θρεπτικών. Το σύστημα που δημιουργείται έδαφος-biochar-μικρόβια-ρίζα μπορεί να αποδειχθεί ευεργετικό για την ανάπτυξη των φυτών. (Efthymiou A. 2023) Πιο συγκεκριμένα οι μακροπόροι του biochar μπορούν να χρησιμεύσουν σαν κατοικία μικροοργανισμών όπως βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες, ενώ οι μεσοπόροι και οι μικροπόροι αποθηκεύουν νερό και αέρα. Συνεπώς με την εφαρμογή του στο έδαφος μειώνει την πυκνότητα του εδάφους και δημιουργεί συνθήκες ενυδάτωσης, αερισμού και χώρο για την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών και της ανάπτυξης μικροοργανισμών. (Goldan E. 2022) (Xiao Y. 2022) Λόγω της σύστασής του (C, N, P, K, Ca) αυξάνει τον ολικό οργανικό άνθρακα στο έδαφος και την παρουσία των θρεπτικών, με αποτέλεσμα την αύξηση της γονιμότητας του εδάφους. Παρέχει μακροπρόθεσμα οφέλη όσον αφορά τη θρεπτική ικανότητα καθώς σταθεροποιεί την οργανική ύλη και απελευθερώνει αργά τα θρεπτικά. (Goldan E. 2022) Το biochar συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό καθώς βελτιώνει τις φυσικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους, αυξάνει το θρεπτικό περιεχόμενο και την ικανότητα κατακράτησης νερού και λόγω της εσωτερικής δομής του μειώνει την έκπλυση των θρεπτικών και ενισχύει την θρεπτική ικανότητα των φυτών συνεισφέροντας στην ανάπτυξή τους. (Chu Q. 2020) (Goldan E. 2022)

Μια ακόμη πιθανή περίπτωση αξιοποίησης του biochar είναι η χρήση του σαν στερεό καύσιμο στην βιομηχανία ενέργειας ή για παραγωγή θερμότητας. Διάφορες μελέτες αναφέρουν ότι η θερμογόνο δύναμη του biochar είναι από 11,5-13,58 MJ/kg, ποσότητα που το καθιστά ενεργειακά ικανό για καύσιμο. Λόγω της περιεκτικότητάς του σε άζωτο και θείο κατά την καύση του θα υπάρχουν ανεπιθύμητες εκλύσεις NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub>. Με κατάλληλη προεργασία (υδροθερμική) της ενεργού ιλύος και ρύθμιση των συνθηκών πυρόλυση μπορεί η περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο του biochar να μειωθεί. Οι εκλύσεις σε N<sub>2</sub>O παρόλα αυτά είναι εξαιρετικά χαμηλές. Μια ακόμη ανεπιθύμητη ιδιότητά του σαν καύσιμο είναι η μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα. Στα προτερήματα μπορούμε να αναφέρουμε την εύκολη μεταφορά και αποθήκευση και το χαμηλό κόστος παραγωγής. (Menezes L.N.B. 2022) (Chen R. 2021) (Xiao Y. 2022)

Αρκετοί μελετητές εστίασαν στο κόστος παραγωγής του biochar, καθώς ένα τόσο πολυλειτουργικό υλικό μπορεί να ανταποκριθεί στα δεδομένα της εποχής, κυκλική οικονομία. Ο (Mohamed B. A. 2023) αναφέρει σαν κόστος παραγωγής του biochar τα 1,2 US\$/kg, χωρίς να συνυπολογίσει το λειτουργικό και το κόστος κεφαλαίου, κάτι που προσαυξάνει την τιμή του biochar κατά 75% περίπου. Το τελικό κόστος παραγωγής του biochar φτάνει λοιπόν τα 2,1 US\$/kg, αρκετά φθηνότερο από αυτό του ενεργού άνθρακα  $\geq 4$  US\$/kg. (Mohamed B. A. 2023) Ο (Xiao Y. 2022) αναφέρει ότι το κόστος παραγωγής του biochar κυμαίνεται από 51-381 US\$/kg. (Ghorbani M. 2022) και (Xiao Y. 2022) αναφέρουν ότι η εκτιμώμενη τιμή πώλησης του biochar στην αγορά θα είναι στα 246 US\$/t.

Το biochar μπορεί να περιέχει ανόργανους και οργανικούς ρύπους με την πιθανότητα να έχει τα αντίθετα αποτελέσματα στα εδάφη, στις καλλιέργειες και στην ανθρώπινη υγεία από τα αναμενόμενα. Η σύστασή του το καθιστά έναν πιθανό περιβαλλοντικό κίνδυνο, κυρίως λόγω της προέλευσής του, την ενεργό ιλύ. (Racek J. 2020) Δεδομένου αυτών των ανησυχιών και κυρίως λόγω της αβεβαιότητας της παραμονής των αναδυόμενων ρύπων, των οργανικών ρύπων, των βαρέων μετάλλων και των παθογόνων από την ενεργό ιλύ, τροφοδοσία, στο biochar, προϊόν, μετά την πυρόλυση, η ΕΕ στον Κανονισμό 2019/1009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τη θέσπιση κανόνων σχετικά με τη διάθεση προϊόντων λίπανσης της ΕΕ, απαγορεύει τη χρήση προϊόντων πυρόλυσης με τροφοδοσία την ενεργό ιλύ για χρήση στις καλλιέργειες σαν λίπασμα. (eur-lex.europa.eu/legal-content 2019) Ωστόσο στο άρθρο 42 του παραπάνω κανονισμού αναφέρεται η πιθανότητα αναθεώρησης των παραρτημάτων I και IV προκειμένου να εναρμονιστούν με την τεχνολογική εξέλιξη και την επιστημονική πρόοδο. (E.B.I. 2023) Ο (HUYGENS D. 2019) στην τεχνική τους έκθεση προς την Ευρωπαϊκή Επιτροπή αναφέρει την δυνατότητα να αφαιρεθεί η ενεργός ιλύ (που προέρχεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων) από τη λίστα των απαγορευμένων υλικών προς εδαφική χρήση σαν προϊόντα πυρόλυσης, καθώς πλήθος μελετών αποδεικνύει την ασφάλή τους χρήση. (HUYGENS D. 2019) Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (>350°C) εξοντώνουν όλους τους βλαβερούς μικροοργανισμούς που περιέχονται στην ενεργό ιλύ με αποτέλεσμα το προϊόν, biochar, να είναι απαλλαγμένο από αυτούς. (Paz-Ferreiro J. 2018) (E.B.I. 2023) Ένα πλήθος ερευνών αναφέρει την αποσύνθεση των περιεχόμενων στην ενεργό ιλύ οργανικών ρύπων (φαρμακευτικά, ορμόνες, αντιβιοτικά, μικροπλαστικά, PCBs, PAHs, PFASs) σε ποσοστά ως 99,9%, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται (~800°C) κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και του χρόνου παραμονής τους στον αντιδραστήρα. (Buss 2021) (Mosko J. 2021) (Sormo E. 2023) (De la Rosa J.M. 2019) (Raj A. 2021) Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα η συγκέντρωσή τους στο biochar αυξάνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Έχει παρατηρηθεί ότι Pb, Cr, Ni, Zn, Cu παραμένουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο biochar ενώ Hg, As, Cd, Se ανιχνεύονται κυρίως στα καυσαέρια λόγω της εξάτμισής τους στις υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Η μεταφορά τους στο έδαφος και στα φυτά (λίπασμα) ή στα προς επεξεργασία υγρά λύματα (προσροφητές-καταλύτες) έχει τοξικές συνέπειες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Ακόμη και τα Cu, Zn που λογίζονται σαν μικρο-θρεπτικά για την ανάπτυξη των φυτών, αν βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουν τοξικές επιδράσεις. Η φύση όμως του biochar (επιφανειακή φόρτιση, παρουσία χαρακτηριστικών ομάδων) οδηγεί στην μείωση της βιοδιαθεσιμότητας και της έκπλυσης των βαρέων μετάλλων και της δέσμευσής τους στη μάζα του biochar. Αυτό επιβεβαιώνεται και από έρευνες που έχουν διεξαχθεί σε εδάφη που έχει εφαρμοστεί το biochar, οι περισσότερες εκ των οποίων δείχνουν τις ποσότητες των βαρέων μετάλλων εντός των ορίων που έχει ορίσει η Ε.Ε. (Goldan E. 2022) (Liu Y. 2022) (Racek J. 2020) (Mohamed A.B. 2022) Πέραν των ερευνών που αποδεικνύουν την ασφάλή χρήση του biochar τρία κράτη-μέλη της ΕΕ έχουν υιοθετήσει την χρήση του biochar σαν εδαφοβελτιωτικό ή σαν λίπασμα. Τσεχική Δημοκρατία, Σουηδία και Δανία έχουν επιτρέψει τη χρήση του biochar σαν λίπασμα θέτοντας όρια στις τιμές βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων που μπορεί να περιέχονται σε αυτό ( 20 mg/kg DM

ΡΑΗs στην Τσεχική Δημοκρατία) και των συνθηκών πυρόλυσης (θερμοκρασία λειτουργίας 500°C και χρόνο παραμονής τουλάχιστον 3 λεπτά στη Δανία) προκειμένου την ασφαλή του εφαρμογή στα εδάφη. (E.B.I. 2023)

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το πεδίο της επεξεργασίας της ενεργού ιλύος που προέρχεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων αλλάζει άρδην. Οι παραδοσιακές τεχνικές επεξεργασίας (απευθείας χρήση στις καλλιέργειες, απόθεση σε ΧΥΤΑ, κομποστοποίηση) δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν στις σύνθετες ανάγκες της εποχής. Η παγκόσμια έλλειψη πρώτων υλών και η κλιματική αλλαγή δημιουργούν νέα δεδομένα στον τρόπο ανάπτυξης της οικονομίας και της γραμμής παραγωγής. Αν σε αυτά προστεθεί η ενεργειακή κρίση που προήλθε από τον πόλεμο στην Ουκρανία, τότε το μίγμα γίνεται εκρηκτικό. Η ανάγκη για ανακύκλωση υλικών κρίνεται επιτακτική για την οικονομία και τη βιωσιμότητα της ΕΕ, τόσο στον τομέα της οικονομίας όσο και στον τομέα του περιβάλλοντος. Το ζήτημα φυσικά δεν απασχολεί μόνο την ΕΕ αλλά κρίνεται παγκόσμιο. Η ΕΕ με την εισαγωγή του σχεδίου δράσης για την Κυκλική Οικονομία (EuropanCommission 2020) και την Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία (EuropanCommission 2019) προσπαθεί να δώσει κατευθυντήριες γραμμές τόσο για την θωράκιση της οικονομίας της όσο και για μια αειφόρο ανάπτυξη. Η απευθείας χρήση της ενεργού ιλύος στις καλλιέργειες καθώς και η κομποστοποίηση δεν ανταποκρίνονται στις αυξανόμενες ανησυχίες για την διασπορά ρύπων (αναδύομενοι ρύποι, μικροπλαστικά, βαρέα μέταλλα) στα εδάφη, αλλά ούτε και στην Οδηγία για τα προϊόντα λίπανσης της ΕΕ. (EuropanCommission 2019) Αντίστοιχα και η διάθεση σε ΧΥΤΑ οδηγεί σε απώλεια θρεπτικών και πολύτιμων πρώτων υλών (Κυκλική Οικονομία).

Η προσοχή στρέφεται στις θερμοχημικές τεχνικές σαν την σύγχρονη απάντηση στο πρόβλημα διαχείρισης του πολύτιμου αυτού αποβλήτου. Η καύση ενεργού ιλύος είναι μια τεχνική αρκετά διαδομένη στις πιο εύρωστες οικονομίες του πλανήτη (ΗΠΑ, ΕΕ, Κίνα, Ιαπωνία), η πυρόλυση ενεργού ιλύος βρίσκεται «στα σπάργανα» με ελάχιστες μονάδες σε λειτουργία ανά τον πλανήτη και η αεριοποίηση της ενεργού ιλύος σε εργαστηριακό επίπεδο. Η (Zaharioiu A.M. 2021) στον Πίνακα 7 παρουσίασε μια σύνοψη των χαρακτηριστικών των τριών τεχνικών. Από περιβαλλοντικής άποψης η πυρόλυση πλεονεκτεί των άλλων τεχνικών καθώς έχει μικρότερες εκπομπές αέριων ρύπων και λιγότερες ποσότητες αποβλήτων. Επίσης τα βαρέα μέταλλα εγκλωβίζονται στο biochar και αποτελούν μικρότερο κίνδυνο για το περιβάλλον. Η πυρόλυση θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι μια zero waste τεχνική. Από τεχνολογικής άποψης και οι τρεις τεχνικές είναι πολύπλοκες και απαιτούν υψηλό τεχνολογικό εξοπλισμό. Παρουσιάζουν υψηλό κόστος κατασκευής. Η υψηλή περιεκτικότητα της ενεργού ιλύος σε υγρασία είναι ένα λειτουργικό πρόβλημα και για τις τρεις τεχνικές, για αυτό προαπαιτείται η ξήρανσή της, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους στην όλη διαδικασία. Η πυρόλυση είναι πιο ευέλικτη από τις άλλες τεχνικές καθώς προσαρμόζοντας τις συνθήκες λειτουργίας της μπορείς να πριμοδοτήσεις την παραγωγή ενός προϊόντος (βιοκαύσιμο ή biochar). Συνοψίζοντας η πυρόλυση σαν τεχνική διαχείρισης της ενεργού ιλύος φαίνεται να υπερέχει της καύσης και της

αεριοποίησης. Παρόλα αυτά περαιτέρω έρευνα πρέπει να διεξαχθεί για την καταλληλότητα του biochar σαν εδαφοβελτιωτικό-λίπασμα ή για την ενεργοποίησή του σαν κατάλυτη. Η αναβάθμιση του βιοκαυσίμου, με τη χρήση καταλυτών ή συν-πυρόλυσης με άλλες μορφές βιομάζας, για τη χρήση του σαν καύσιμο ή σαν πρώτη ύλη για την χημική βιομηχανία είναι επιτακτική. Με την αναβάθμισή τους τα προϊόντα πυρόλυσης της ενεργού ιλύος θα αποκτήσουν μεγαλύτερη εμπορική οντότητα και αξία. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί και στο στάδιο της ξήρανσης, ιδιαίτερα στην ανάπτυξη της μεθόδου της ηλιακής ξήρανσης της ενεργού ιλύος, μιας μεθόδου φιλικής στο περιβάλλον και οικονομικά συμφέρουσας.

**Πίνακας 7 :** Χαρακτηριστικά θερμοχημικών τεχνικών για την επεξεργασία της ενεργού ιλύος. Πηγή : (Zaharioiu A.M. 2021)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΚΑΥΣΗ	ΠΥΡΟΛΥΣΗ	ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ
<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ (°C)</b>	>850	300-900	750-900
<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ</b>	-	Βιο-αέριο	Αέριο σύνθεσης
<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΓΡΟΥ</b>	-	Βιο-καύσιμο	Υγρό καύσιμο
<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΑΤΟΣ</b>	-	Biochar	Πίσσα
<b>ΕΚΛΥΣΕΙΣ</b>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, N <sub>2</sub> ; NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , PM, Smoke gases	Χαμηλές εκπομπές CO <sub>2</sub> και βαρέων μετάλλων	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
<b>ΚΟΣΤΟΣ</b>	Υψηλό	Υψηλό	Υψηλό
<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	Θερμότητα, Ηλεκτρισμός	Χαμηλές εκλύσεις Ωφέλιμα προϊόντα (βιοαέριο, βιοκαύσιμο, biochar)	Ανάκτηση καυσίμων
<b>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	Ιπτάμενη τέφρα Υψηλή υγρασία στην ενεργό ιλύ	Υψηλή υγρασία στην ενεργό ιλύ	Τοξικές επιδράσεις από την ανάμιξη βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων Υψηλή υγρασία στην ενεργό ιλύ

## 7. ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ

Η Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Ιωαννίνων βρίσκεται στην περιοχή του αεροδρομίου Ιωαννίνων στη θέση Χερσολίβαδο και απέχει 5km από τα Ιωάννινα. Καταλαμβάνει έκταση 52 στρεμμάτων (Εικόνα 15) και σύμφωνα με την Απόφαση Έγκρισης Περιβαλλοντικών Όρων με θέμα : ‘Τροποποίηση και κωδικοποίηση των περιβαλλοντικών όρων που έχουν επιβληθεί με την ΚΥΑ 127083/2010, όπως αυτή έχει τροποποιηθεί με την ΥΑ 203706/2011 για το έργο: «Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων και σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση βιοαερίου, στην περιοχή του αεροδρομίου του Δήμου Ιωαννιτών, στο Νομό Ιωαννίνων», με Α.Π. 170873/ΔΙΠΑ, στις 15/12/2014, του Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και

Κλιματικής Αλλαγής, προβλέπει επέκτασης της υφιστάμενης δομής κατά 12,5 στρέμματα, στα οποία προβλέπεται να κατασκευαστεί μονάδα επεξεργασίας της



Εικόνα 15 : Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Ιωαννίνων. Πηγή : (google maps 2023)

παραγόμενης ενεργού ιλύος (αερόβια κομποστοποίηση) μέχρι την κατασκευή Μονάδας Ξήρανσης (ηλιακή και θερμική ξήρανση) της ιλύος. Θα υπάρχει επίσης χώρος προσωρινής αποθήκευσης της επεξεργασμένης ιλύος μέχρι την διάθεσή της στον τελικό αποδέκτη. Ακόμη η υπό κατασκευή Μονάδας Αναερόβιας Χώνευσης θα συνδυαστεί με Μονάδα Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας με καύση βιοαερίου. (ypeka.gr 2014) Στους παρακάτω Πίνακες φαίνονται οι οικισμοί που εξυπηρετούνται και ο τύπος του δικτύου αποχέτευσης, η δυναμικότητα της εγκατάστασης και η παροχή αντίστοιχα. (ypeka.gr 2023)

**Πίνακας 8 :** Οικισμοί που εξυπηρετούνται από τον βιολογικό καθαρισμό μέσω δικτύου αποχέτευσης. Πηγή : (ypeka.gr 2023)

Οικισμός	Κωδικός	Πληθ. Αιχμής (Μ.Ι.Π.)	Ποσοστό % Δ.Α.	Τύπος δικτύου
ΙΩΑΝΝΙΝΑ	EL21300101	118.454	100	Χωριστικό
ΚΑΡΔΑΜΙΤΣΙΑ	EL21300103	12.500	0	Χωριστικό
ΑΝΑΤΟΛΗ	EL21300301	11.810	100	Χωριστικό
ΚΑΤΣΙΚΑΣ	EL21302201	4.746	100	Χωριστικό
ΕΛΕΟΥΣΑ	EL21302301	4.173	100	Χωριστικό
ΠΕΔΙΝΗ	EL21302101	3.400	100	Χωριστικό
ΠΕΡΑΜΑ	EL21302401	2.210	100	Χωριστικό
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>		157.293		

**Πίνακας 9 :** Δυναμικότητα εγκατάστασης. Πηγή : (ypeka.gr 2023)

<b>Δυναμικότητα κατασκευασμένης εγκατάστασης:</b>	<b>165.000 ι.κ.</b>	
	<b><u>Μέσο (Ετήσιος Μέσος Όρος)</u></b>	<b><u>Μέγιστο</u></b>
<b>Συνολικό εισερχόμενο φορτίο στην Μ.Ε.Α. (Kg BOD<sub>5</sub>/d):</b>	<b>5.616</b>	<b>10.216</b>
<b>Εισερχόμενο φορτίο από λύματα (Kg BOD<sub>5</sub>/d):</b>	5.100	9.360
<b>Εισερχόμενο φορτίο από βοθρολύματα (Kg BOD<sub>5</sub>/d):</b>	516	856

Η επεξεργασία στην οποία υπόκειται η ιλύς είναι μηχανική πάχυνση, αναερόβια χώνευση και μηχανική αφυδάτωση. Η παραγωγή της ιλύος είναι 6.000.000 kg/έτος και η υγρασία που περιέχει μετά την αφυδάτωση είναι 85%. (ypeka.gr 2023) Η σύσταση της ενεργού ιλύος φαίνεται στον Πίνακα 10.

**Πίνακας 10 :** Ετήσια παροχή εγκατάστασης. Πηγή : (ypeka.gr 2023)

Παροχή	<u>Μέσο (Ετήσιος Μέσος Όρος)</u>	<u>Μέγιστο</u>
Συνολική εισερχόμενη παροχή στην Μ.Ε.Λ. (m <sup>3</sup> /d):	<b>31.345</b>	<b>47.600</b>
Εισερχόμενη παροχή λυμάτων (m <sup>3</sup> /d):	30.845	47.000
Εισερχόμενη παροχή βοθρολυμάτων (m <sup>3</sup> /d):	500	600

**Πίνακας 11 :** Σύσταση ενεργού ιλύος ΜΕΛ Ιωαννίνων. Πηγή : (deyai.gr 2023)

TS (% of dry SS)	12,35
VS (% of TS)	66
Cd (mg/kg dry SS)	0,89
Cr (mg/kg dry SS)	22
Cu (mg/kg dry SS)	170
Pb (mg/kg dry SS)	53
Hg (mg/kg dry SS)	1,2
Ni (mg/kg dry SS)	19
Zn (mg/kg dry SS)	429
Fe (mg/kg dry SS)	5128,6
Mn (mg/kg dry SS)	144,4
Humidity (%)	85

Σύμφωνα με τη Διακήρυξη Ανοικτής Διαδικασίας με τίτλο : «ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΙΛΥΟΣ ΕΕΛ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ» του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας - Γενική Γραμματεία Συντονισμού Διαχείρισης Αποβλήτων, η ΔΕΥΑ Ιωαννίνων αναζητά ανάδοχο για την κατασκευή μονάδας ξήρανσης με προϋπολογισμό έργου 8.800.000 ευρώ χωρίς Φ.Π.Α. με φορέα χρηματοδότησης το Ταμείο Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας, ( Υπόεργο γ': Υλοποίηση υποδομής διαχείρισης ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ΙΔ της Δράσης 16486, Κωδικός ΟΠΣ ΤΑ 5164462 ). Ο απαραίτητος εξοπλισμός της μονάδας και βασικά έργα υποδομής θα είναι χώροι αποθήκευσης της αφυδατωμένης ιλύος, θερμοκήπια με τον κατάλληλο μηχανισμό ανάδευσης και χώροι αποθήκευσης της ξηραμένης πλέον ιλύος, συνολικής έκτασης 4,68 στρέμματα. Η ξήρανση της ιλύος θα πραγματοποιείται μέσω της ηλιακής θερμότητας και μηχανικής ανάδευσης, από κατάλληλο εξοπλισμό, και την προσθήκη επιπλέον ποσών εξωτερικής θερμότητας, τα οποία θα προέρχονται από την καύση της πλεονάζουσας ποσότητας βιοαερίου που θα προέρχεται από την αναερόβια χώνευση. Το ύψος της ιλύος στα θερμοκήπια θα είναι 20-25 εκ. και θα περιέχονται σε αυτή τουλάχιστον 60% στερεά. (deyai.gr 2023) Στην παρούσα φάση η ενεργός ιλύ συλλέγεται από ιδιώτη με συνολικό κόστος για 18 μήνες 385.290 € (Πίνακας 13) . (deyai.gr 2023)



**Πίνακας 13 :** Κόστος συλλογής ενεργού ιλύος Βιολογικού Ιωαννίνων. Πηγή : (deyai.gr 2023)

ΕΤΟΣ	ΔΙΑΡΚΕΙΑ (ΜΗΝΕΣ)	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ/ΑΓΩΓΙΑ	ΜΕΡΙΚΗ ΔΑΠΑΝΗ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΔΑΠΑΝΗ (ΧΩΡΙΣ ΦΠΑ)
2023	6	3000 tn παραγόμενα βιοστερεά	3000*42=126.000,00€	128.430,00€
		18 αποστολές μη βιοστερεών	18*135=2.430,00€	
2024	12	6000 tn παραγόμενα βιοστερεά	6000*42=252.000,00€	256.860,00€
		36 αποστολές μη βιοστερεών	36*135=4.860,00€	
ΣΥΝΟΛΑ ΕΤΩΝ 2023& 2024	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΣΥΜΒΑΣΗΣ	9000 tn παραγόμενα βιοστερεά	378.000,00€	385.290,00€
	18 ΜΗΝΕΣ	54 αποστολές μη βιοστερεών	7.290,00€	

Παρόλη τη σημαντική μείωση του όγκου της ενεργού ιλύος περίπου 65%, εάν θεωρήσουμε ότι το τελικό προϊόν μετά την ξήρανση περιέχει 20% υγρασία, το πρόβλημα της διάθεσής της παραμένει καθώς το σύνολο σχεδόν των ρύπων που περιέχονταν στην ενεργό ιλύ παραμένουν σε αυτή, μετά την αναερόβια χώνευση και την ξήρανσή της. Κάποια άλλη μορφή διαχείρισης πρέπει να εφαρμοστεί.

Η Pyreg είναι μια Γερμανική εταιρία κατασκευής μονάδων εξανθράκωσης για την μετατροπή οργανικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα (biochar) και ανανεώσιμη ενέργεια (θερμότητα). Ως πρωτοπόρα εταιρία στον τομέα της εξανθράκωσης βιομάζας η Pyreg έχει πατεντάρει μια τεχνολογία πυρόλυσης με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ελεγχόμενες παραμέτρους εξανθράκωσης. Πρόκειται για μια τεχνολογία αρνητικών εκπομπών (Negative Emission Technology-NET), κατά την οποία το παραγόμενο biochar, εφόσον διατεθεί στο έδαφος δημιουργεί μια δεξαμενή άνθρακα, προάγοντας την μείωσή του από την ατμόσφαιρα. Η Pyreg ιδρύθηκε το 2009 σαν παρακλάδι του Πανεπιστημίου Εφαρμοσμένων Επιστημών του Μπίνγκεν (Bingen Technical University of Applied Sciences-TH Bingen). Όλες οι μονάδες της Pyreg είναι πιστοποιημένες από το European Biochar Certificate και είναι σχεδιασμένες ώστε να εναρμονίζονται με τις Ευρωπαϊκές προδιαγραφές για την παραγωγή φιλικού προς το περιβάλλον biochar. (pyreg GmbH 2023)

Η μονάδα πυρόλυσης που μελετήσαμε για την περίπτωση του βιολογικού Ιωαννίνων είναι η Pyreg PX 500 για ενεργό ιλύ (Εικόνα 16) και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας φαίνονται στον Πίνακα 14. Πρόκειται για μια μονάδα μικρή σε μέγεθος, αυτόνομη και εύκολα προσαρμόσιμη στις υπάρχουσες ανάγκες και υποδομές. Η Pyreg PX 500 επιτυγχάνει 90% μείωση του αρχικού βάρους της ιλύος (αφυδατωμένης), είναι ενεργειακά αυτόνομη, καθώς η απαιτούμενη ενέργεια λειτουργίας της παράγεται στην μονάδα και επιπλέον ~600 kW<sub>th</sub> (θερμικής ενέργειας) μπορούν να καλύψουν άλλες ανάγκες. Επιτυγχάνεται ανάκτηση του φώσφορου της ενεργού ιλύος στο biochar της πυρόλυσης, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί εμπορικά σαν υποκατάστατο φωσφορικού λιπάσματος. Η ενεργός ιλύ ανακυκλώνεται πλήρως, χωρίς υπολείμματα. Η όλη

διεργασία είναι πλήρως εναρμονισμένη με τις περιβαλλοντικές διατάξεις της Ε.Ε.. Τέλος η χρήση του biochar σαν λίπασμα μεταφέρει στο έδαφος ποσότητες άνθρακα οι οποίες αφαιρούνται από τον φυσικό κύκλο του άνθρακα για αιώνες. (pyreg GmbH 2023)



Εικόνα 16 : Η μονάδα πυρόλυσης PX 500. Πηγή : (pyreg GmbH 2023)

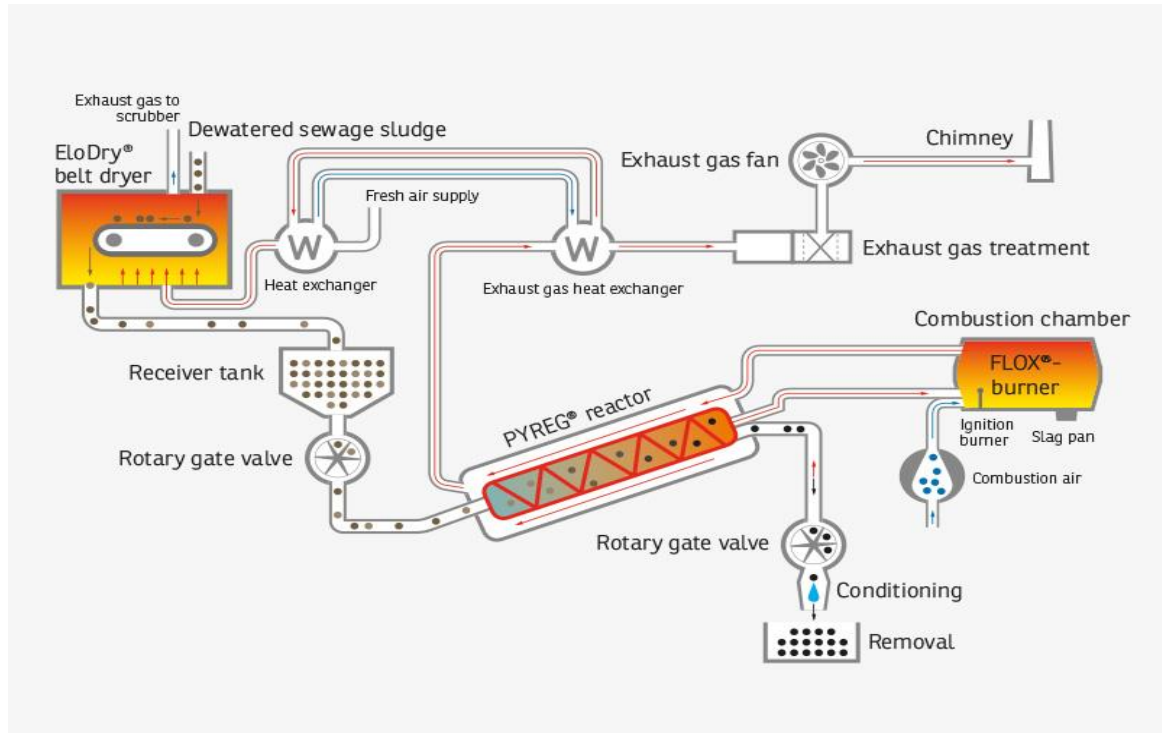
Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της Pyreg P500. Πηγή (pyreg GmbH 2023)

<b>Combustible rating</b>	500 kW
<b>Annual throughput</b> OS, 10% water content	1.300 t
<b>Annual production</b> OS, 20% water content	800 t
<b>Annual Carbon removal potential</b>	600 t CO <sub>2</sub>
<b>Maximum thermal capacity</b>	200 kW <sub>th</sub>
<b>Annual excess thermal energy</b>	1.600.000 kWh
<b>Annual hours of operation</b>	8.000h
<b>Daily labour</b>	4 h/d
<b>Power consumption</b>	16 kW <sub>el</sub>
<b>Size</b>	12 x 6 x 5 m (l, w, h)

Maximum values based on 8,000 operating hours. OS=original substance

Στην Εικόνα 17 φαίνεται η αρχή λειτουργίας της PyregPX500<sup>®</sup>. Η αφυδατωμένη ιλύς (περίπου 85% υγρασία) εισέρχεται σε έναν ξηραντήρα με ιμάντα (EloDry<sup>®</sup>-belt dryer) από όπου εξέρχεται με υγρασία 10%. Στη συνέχεια εισέρχεται σαν τροφοδοσία στον αντιδραστήρα πυρόλυσης (αντιδραστήρας με κοχλία-auger reactor) της Pyreg, με θερμοκρασία λειτουργίας 500-700°C. Μετά την πυρόλυση δεν υπάρχει στάδιο διαχωρισμού βιοκαυσίμου και αερίου σύνθεσης, αλλά όλη η ποσότητα των καυσίμων οδηγείται στον θάλαμο καύσης (FLOX<sup>®</sup>-burner) προς οξείδωση στους 1250°C. Η θερμότητα που παράγεται διοχετεύεται μέσω των καυσαερίων στον μανδύα του αντιδραστήρα πυρόλυσης, προκειμένου να τροφοδοτήσουν ενεργειακά την

διεργασία της πυρόλυσης. Το υπόλοιπο ποσό θερμότητας μέσω εναλλακτών θερμότητας χρησιμοποιείται στην μονάδα ξήρανσης. Στην συνέχεια τα καυσαέρια μέσω ενός συστήματος καθαρισμού διοχετεύονται με ασφάλεια στο περιβάλλον. Από τον πυθμένα του αντιδραστήρα πυρόλυσης συλλέγεται το biochar προς εξευγενισμό, αποθήκευση και πώληση σαν εδαφοβελτιωτικό. (pyreg GmbH 2023)



Εικόνα 17 : Σχηματική απεικόνιση της διάταξης PyregPX500<sup>®</sup>. Πηγή : (pyreg GmbH 2023)

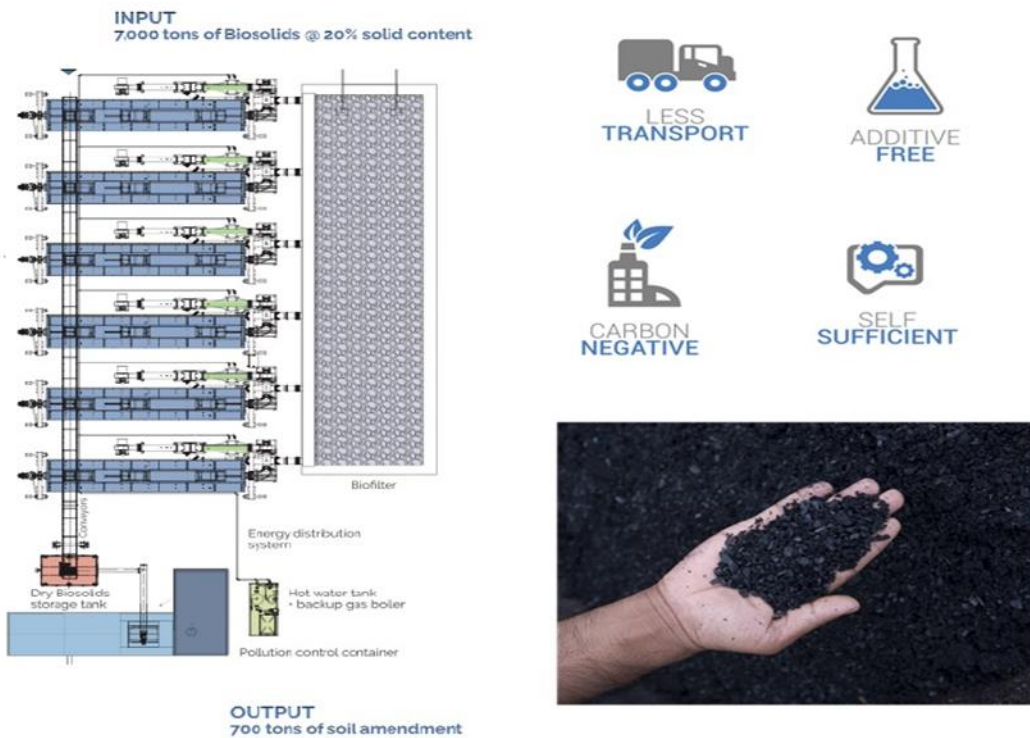
Κατά τη διάρκεια της διεργασίας η ενεργός ιλύς υπόκειται σε θερμική επεξεργασία και εξυγιαίνεται. Με την PyregPX500<sup>®</sup> οι οργανικοί ρύποι στο σύνολό τους αποδομούνται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και τα βαρέα μέταλλα αεριοποιούνται και προσροφούνται από τα καυσαέρια με φίλτρα ενεργού άνθρακα. Η ιπτάμενη τέφρα καθώς και τα αιωρούμενα σωματίδια κατακρατούνται επίσης από το σύστημα καθαρισμού, με αποτέλεσμα τα τελικά καυσαέρια να διατίθενται στην ατμόσφαιρα με ασφάλεια. Ο φώσφορος που περιέχεται στην ενεργό ιλύ παραμένει σε μορφή διαθέσιμη για τα φυτά μετά την επεξεργασία με την PyregPX500<sup>®</sup> και την μετατροπή του σε στρουβίτη, εξαιτίας των χαμηλότερων θερμοκρασιών λειτουργίας σε σχέση με την καύση, και η συγκέντρωση του P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στο biochar είναι 15%, ενώ η βιοδιαθεσιμότητα για τα φυτά >80%. (pyreg GmbH 2023)

Μονάδες πυρόλυσης της Pyreg είναι εγκαταστημένες στην WWTP LORSBACH-GERMANY από το 2020 (Εικόνα 18) και στην WWTP SILICON VALLEY CLEAN WATER-USA από το 2017. Στην WWTP LORSBACH-GERMANY έχει εγκατασταθεί η μονάδα PyregPX750<sup>®</sup> η οποία διαχειρίζεται την ιλύ μετά την αναερόβια χώνευση και επιτυγχάνει ενεργειακή αυτονομία, αιεφόρος διαχείριση, μείωση του όγκου της ιλύος κατά περίπου 90% και παραγωγή biochar που είναι εμπορεύσιμο στην Ε.Ε. σαν φωσφορικό λίπασμα. Πριν την είσοδό της στην PyregPX750<sup>®</sup> η ενεργός ιλύ ξηραίνεται με μηχανική ξήρανση. (pyreg GmbH 2023) Στην WWTP SILICON VALLEY CLEAN WATER-USA η Pyreg έχει εγκαταστήσει

τη μονάδα πυρόλυσης Pyreg500<sup>®</sup> και σε συνεργασία με την Bioforcetech Corporation έχει δημιουργήσει ένα σύστημα διαχείρισης της ιλύος με 6 βιο-ξηραντήρες (Bio-dryers) και μονάδα πυρόλυσης για την παραγωγή ενέργειας και biochar. (Εικόνα 19) Η WWTP SILICON VALLEY CLEAN WATER-USA χρησιμοποιεί παράλληλα μια μονάδα ηλιακής ξήρανσης. Επιτυγχάνεται μείωση του όγκου κατά 90%, παραγωγή ενέργειας η οποία αξιοποιείται εντός της μονάδας και το biochar είναι εμπορεύσιμο σαν εδαφοβελτιωτικό (svew.org 2023)



*Εικόνα 18 : Η μονάδα πυρόλυσης PyregPX750<sup>®</sup> στην WWTP LORSBACH-GERMANY.  
Πηγή : (Eliquo Stulz GmbH 2023)*



Εικόνα 19 : Η μονάδα ξήρανσης-πυρόλυσης της Bioforcetech Corporation. Πηγή : (svcw.org 2023)

Στο διάγραμμα ροής (Διάγραμμα 4) φαίνονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας της PyregPX500<sup>®</sup> υπολογισμένοι για την παραγωγή ενεργού ιλύος του βιολογικού των Ιωαννίνων, 6000 τόνοι το χρόνο με υγρασία 82%. Η είσοδος της ιλύος στον σύστημα της PyregPX500<sup>®</sup> γίνεται κατόπιν ξήρανσής της σε τελική υγρασία 10%. Έχουμε λοιπόν εισαγωγή ιλύος 153 kg/h (1255 t/a) με 10% υγρασία ή 138 kg/h (dry matter) 1103 t/a. Η ενεργειακή αξία της ιλύος είναι 554kW. Μετά την πυρόλυση το παραγόμενο αέριο σύνθεσης (140kg/h<sub>(dry)</sub>) με μεταφορά εσωτερικής θερμότητας 75 kJ/s καίγεται σε φούρνο παράγοντας συνολική ενέργεια 91.980 MWh/a. Η παραγόμενη ενέργεια υπερκαλύπτει τις ανάγκες της μονάδας. Το παραγόμενο biochar είναι 719 t/a (20% υγρασία) και βρίσκεται σε μορφή κατάλληλη προς πώληση. Τα καυσαέρια από την καύση των αερίων πυρόλυσης αφού μεταφέρουν ποσά θερμότητας στον αντιδραστήρα πυρόλυσης προκειμένου να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες της πυρόλυσης, διοχετεύονται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας για να μειωθεί η θερμοκρασία διάθεσής τους στην ατμόσφαιρα (παροχή 997kg/h) και παράγουν πλεονάζουσα θερμική ενέργεια (1.631 MW/a) πριν εξέλθουν από την καμινάδα στην ατμόσφαιρα με παροχή 738kg/h στους 149°C. Η μείωση της μάζας της ενεργού ιλύος είναι:

$$\alpha = [(6000 - 719) / 6000] * 100\% = 88,01\%$$

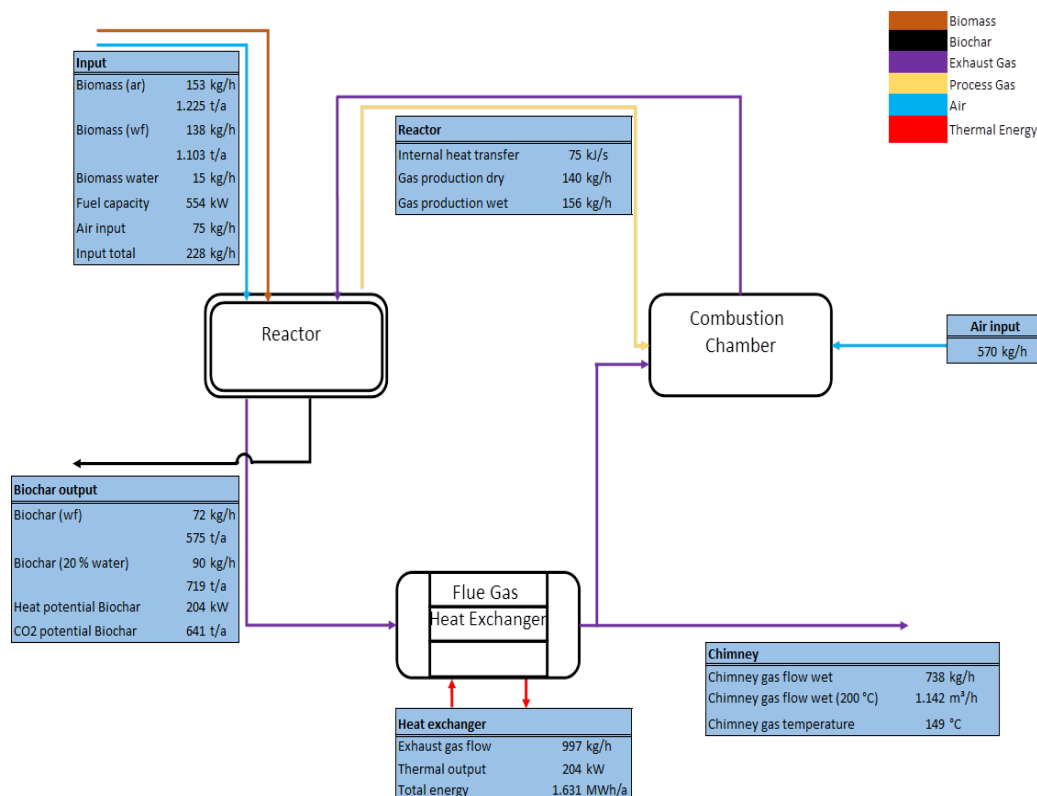
Η τιμή της MWh για το έτος 2023 καθορίζεται από τον ΑΔΜΗΕ στα 152,778€. (ΑΔΜΗΕ 2023) Άρα το εισόδημα που θα μπορούσε να υπάρχει από την πώληση της



πλεονάζουσας θερμικής ενέργειας, εάν μετατρέπονταν σε ηλεκτρική μέσω μιας τουρμπίνας, θα ήταν :

$$1631 * 152,778 = 249.180,918 \text{€}/\text{έτος}$$

Επίσης η πλεονάζουσα θερμική ενέργεια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε σύστημα τηλεθέρμανσης για κατοικίες στην πόλη των Ιωαννίνων, για κοινωνικούς και οικονομικούς λόγους και τέλος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν εξωτερική ενέργεια στη μονάδα ηλιακής ξήρανσης προκειμένου να μην χρησιμοποιηθεί η ενέργεια από την καύση του βιοαερίου από τη μονάδα αναερόβιας χώνευσης.



Διάγραμμα 4 : Διάγραμμα ροής της PyregPX500® με ισοζύγια μάζας και ενέργειας, προσαρμοσμένα στον Βιολογικό Ιωαννίνων. Πηγή : (pyreg GmbH 2023)

Το παραγόμενο biochar μπορεί να πωληθεί σαν εδαφοβελτιωτικό ή να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία για προσροφητής. Μια μέση τιμή πώλησης είναι στα 246\$/τόνο ή 226,36€/τόνο. Άρα ένα πιθανό κέρδος θα ήταν :

$$226,36 * 719 = 162.752,84 \text{€}/\text{έτος}$$

Το κόστος της μονάδας είναι στα 1.200.000€ χωρίς να συνυπολογίσουμε το κόστος μεταφοράς, διαμόρφωσης περιβάλλοντος χώρου, εγκατάστασης, σύνδεσης με τον Βιολογικό και κόστος γης. Με κόστος συλλογής 256.860€, η παρούσα υπόθεση κρίνεται ασύμφορη οικονομικά, εκτός και αν εξασφαλισθεί κρατική χρηματοδότηση για την κατασκευή του έργου. Πιθανόν θα πρέπει να εξετασθεί και η περίπτωση της συν-πυρόλυσης με υλικά που υπάρχουν σε αφθονία στο Νομό Ιωαννίνων όπως κοπριά και ή κλαδέματα, πριονίδια, αγροτικά-δασικά υπολείμματα. Η συν-πυρόλυση με βιομάζα παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά, οικονομικά πλεονεκτήματα και αυξημένη ενεργειακή απόδοση. Η προσθήκη βιομάζας στην πυρόλυση της ενεργού

ιλύος αυξάνει την παραγωγή βιοκαυσίμου καθώς και τη θερμογόνο δύναμή του με αποτέλεσμα καλύτερη ενεργειακή απόδοση και περισσότερα οικονομικά οφέλη. Επίσης η παρουσία βιομάζας στην διαδικασία πυρόλυσης ενισχύει την πορώδη δομή και αυξάνει την ειδική επιφάνεια του παραγόμενου biochar με αποτέλεσμα την δέσμευση μεγαλύτερου ποσού βαρέων μετάλλων και την περαιτέρω μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους και του περιβαλλοντικού κινδύνου. (Mohamed B.A. 2023) (Yu F. 2023) (Huang C. 2023) Η συν-πυρόλυση ενεργού ιλύος με κοπριά δεν έδειξε κάποια σημαντική αλλαγή στην παραγωγή των προϊόντων πυρόλυσης. Υπήρξε σημαντική αύξηση στο ποσοστό των βαρέων μετάλλων (80%) τα οποία δεσμευθήκαν από το biochar της συν-πυρόλυσης, εκτός As και Cd, μειώνοντας σημαντικά τον κίνδυνο τοξικότητας. Η συν-πυρόλυση ενεργού ιλύος και κοπριάς παρέχει την διαχείριση δύο ρευμάτων αποβλήτων σε μία μονάδα παρέχοντας οικονομικά οφέλη. (Ruiz-Gómez N. 2017) (Li C. 2020)

Συνοψίζοντας η μονάδα πυρόλυσης PyregPX500<sup>®</sup> ταιριάζει στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Ιωαννίνων καθώς, αν μπορέσει να ενταχθεί σε κάποιο κρατικό ή ευρωπαϊκό πρόγραμμα χρηματοδότησης, είναι μια μονάδα με χαμηλό κόστος λειτουργίας, συντήρησης και εργατικού δυναμικού και επιπλέον παρουσιάζει έσοδα  $249.180,918 + 162.752,84 = 411.933,758\text{€}/\text{έτος}$ . Η προσθήκη της PyregPX500<sup>®</sup> θα μετατρέψει την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Ιωαννίνων στην πρώτη zero waste μονάδα διαχείρισης λυμάτων στην Ελλάδα.

## 8. ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ

Για την επιλογή της μονάδας πυρόλυσης υπήρξε επικοινωνία με τρεις εταιρίες κατασκευής μονάδων πυρόλυσης. Την Pyreg GmbH (Γερμανία), την Beston Group (Κίνα) και την Etia Ecotechnologies (Γαλλία) μέλος της Vow ASA (Νορβηγία). Και οι τρεις εταιρίες δραστηριοποιούνται στο χώρο της οικοτεχνολογίας, κατασκευάζοντας μονάδες πυρόλυσης που θα διαχειρίζονται ρεύματα απορριμμάτων (υπολείμματα βιομάζας, χρησιμοποιημένα ελαστικά και ενεργό ιλύς) προς παραγωγή βιοκαυσίμου και biochar. Αφού κωδικοποιήθηκαν και διαστασιολογήθηκαν οι ροές στην ΕΕΛ Ιωαννίνων, αποδόθηκαν στις Pyreg GmbH και Beston Group, καθώς η Etia Ecotechnologies δεν απάντησε ποτέ στις εκκλήσεις μας. Η Beston Group δεν μπόρεσε να ανταποκριθεί στις ανάγκες μας, καθώς η μονάδα πυρόλυσης που διαθέτουν εξειδικεύεται στην πυρόλυση ελαστικών προς παραγωγή βιοκαυσίμου. Η Pyreg GmbH δέχθηκε τις προτάσεις μας και για τις ροές της ΕΕΛ Ιωαννίνων κοστολόγησε και διαστασιολόγησε για την μελέτη μας την μονάδα πυρόλυσης ενεργού ιλύος PyregPX500<sup>®</sup>. Η εφαρμογή της μονάδας πυρόλυσης PyregPX500<sup>®</sup> στην ΕΕΛ Ιωαννίνων ολοκληρώνει τον κύκλο διαχείρισης ενός ρεύματος αποβλήτου, ενεργός ιλύς, στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας, καθώς η τελική διάθεση της ιλύος μετουσιώνεται σε ενέργεια και biochar (λίπασμα ή καταλύτη) με κοινωνικο-οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Η καινοτομία αυτής της εργασίας συνίσταται :

- Στην πρώτη, κατά τη γνώση μας, μελέτη εγκατάστασης μονάδας πυρόλυσης ενεργού ιλύος σε ΕΕΛ στην Ελλάδα,
- Στην μετατροπή μιας ΕΕΛ σε zero waste εγκατάσταση και
- Στον υπολογισμό των πιθανών εσόδων μιας τέτοιας εγκατάστασης.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

2023. <https://www.google.com/maps/@38.8005888,20.6631341,13z?entry=ttu>.
2014.  
<http://astikalimata.ypeka.gr/FileSystem/Uploads/XUWWTP/GR213001013/Files/%ce%a5%ce%91%20170873-%ce%94%ce%99%ce%a0%ce%91.pdf>.
2023. <http://astikalimata.ypeka.gr/Services/Pages/WtpViewApp.aspx#>.
2023. <https://pyreg.com/>.
2023. <https://svcw.org/sustainability/innovation/solids-management-2/>.
2023. <https://www.eliquo-tech.com/en/pyreg.html>.
- Anderson N., Snaith R., Madzharova G., Bonfait J., Doyle L., Godley A., Lam M., Day G. «Sewage sludge and the circular economy.» *European Environmental Agency*, 2021, 7 εκδ.
- An-nori A., El Fels L., Ezzariai A., El Hayani B., El Mejahed K., El Gharous M., Hafidi M. «Effectiveness of helminth egg reduction by solar drying and liming of sewage sludge.» *Environmental Science and Pollution Research volume*, 2021: 14080–14091.
- An-nori A., Ezzariai A., El Mejahed K., El Fels K., El Gharous M., Hafidi M. «Solar Drying as an Eco-Friendly Technology for Sewage Sludge Stabilization: Assessment of Micropollutant Behavior, Pathogen Removal, and Agronomic Value.» *Frontiers in Environmental Science*, 2022.
- Bagheri M., Ohman M., Wetterlund E. «Techno-Economic Analysis of Scenarios on Energy and Phosphorus Recovery from Mono- and Co-Combustion of Municipal Sewage Sludge.» *Sustainability*, 2022.
- Brequigny P., Pacaud E., Mounaim-Rousselle C. «Performances of a producer gas from sewage sludge gasification enriched with ammonia in a spark-ignition engine.» *Biomass and Bioenergy*, 2023.
- Buss. «Pyrolysis Solves the Issue of Organic Contaminants in Sewage Sludge while Retaining Carbon—Making the Case for Sewage Sludge Treatment via Pyrolysis.» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021.
- Callegari A., Hlavinek P., Capodaglio A. G. «Production of energy (biodiesel) and recovery of materials (biochar) from pyrolysis of urban waste sludge.» *Journal of Applied Science*, 2018.
- Carotenuto A., Di Fraia S., Massarotti N., Sobek S., Uddin M.R., Vanoli L., Werle S. «Predictive modeling for energy recovery from sewage sludge gasification.» *Energy*, 2023.

- Chang H., Zhao Y., Xu A., Damgaard A., Christensen T.H. «Mini-review of inventory data for the dewatering and drying of sewage sludge.» *Waste Management & Research*, 2023.
- Chang H., Zhao Y., Zhao S., Damgaard A., Christensen T. H. «Review of inventory data for the thermal treatment of sewage sludge.» *Waste Management*, 2022.
- Chen R., Sheng Q., Dai X., Dong B. «Upgrading of sewage sludge by low temperature pyrolysis: Biochar fuel properties and combustion behavior.» *Fuel*, 2021.
- Chen Z., Hou Y., Liu M., Zhang G., Zhang K., Zhang D., Yang L., Kong Y., Du X. «Thermodynamic and economic analyses of sewage sludge resource utilization systems integrating Drying, Incineration, and power generation processes.» *Applied Energy*, 2023.
- Chu Q., Xue L., Singh B.P., Yu S., Muller K., Wang H., Feng Y., Pan G., Zheng X., Yang L. «Sewage sludge-derived hydrochar that inhibits ammonia volatilization, improves soil nitrogen retention and rice nitrogen utilization.» *Chemosphere*, 2020.
- COM/2014/0297, final. *On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative*. Brussels: European Commission, 2014.
- COM/2017/490, final. *the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU*. Brussels: European Commission, 2017.
- COM/2020/98, final. *A new Circular Economy Action Plan for a cleaner and more competitive Europe*. Brussels: European Commission, 2020.
- Czerski G., Spiewak K., Makowska D., Grycova B. «Study on Steam Co-Gasification of Waste Tire Char and Sewage Sludge.» *Energies*, 2023.
- De la Rosa J.M., Sanchez-Martin A.M., Campos P., Miller A.Z. «Effect of pyrolysis conditions on the total contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochars produced from organic residues: Assessment of their hazard potential.» *Science of The Total Environment*, 2019.
- deyai.gr*. 2023. <https://deyai.gr/>.
- Ding A., Zhang R., Ngo H. H., He X., Ma J., Nah J. «Life cycle assessment of sewage sludge treatment and disposal based on nutrient and energy recovery: A review.» *Science of the Total Environment*, 2021.
- E.B.I. *Sewage Sludge as feedstock for pyrolysis to be included in the scope of the EU Fertilizing Products Regulation (Update of the EBI Position Paper elaborated in March 2020)*. Freiburg: European Biochar Industry Consortium, 2023.
- Efthymiou A., Nunes I., Jensen B., Jakobsen I. «Response of bacterial communities to the application of sewage sludge biochar and *Penicillium aculeatum* in rhizosphere and bulk soil of wheat.» *Applied Soil Ecology*, 2023.

- Elbl P., Balas M., Lisy M., Lisa H. «Sewage sludge and digestate gasification in an atmospheric fluidized bed gasifier.» *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023.
- Elkhalifa S., Mackey H.R., Al-Ansari T., McKay G. «Pyrolysis of Biosolids to Produce Biochars: A Review.» *Sustainability*, 2022.
- eur-lex.europa.eu/legal-content. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2019/1009 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 5ης Ιουνίου 2019 για τη θέσπιση κανόνων σχετικά με τη διάθεση προϊόντων λίπανσης της ΕΕ στην αγορά και για την τροποποίηση των κανονισμών (ΕΚ) αριθ. 1069/2009 και (ΕΚ) αριθ. 1107. Βρυξέλλες: Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2019.
- EuropeanCommission. «ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟ, ΤΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ, ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΩΝ Ένα νέο σχέδιο δράσης για την κυκλική οικονομία Για μια πιο καθαρή και πιο ανταγωνιστική Ευρώπη.» Βρυξέλλες, 2020.
- EuropeanCommission. «Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία Ανάδειξή μας στην πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρο.» 2019.
- EuropeanCommission. «ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2019/1009 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ για τη θέσπιση κανόνων σχετικά με τη διάθεση προϊόντων λίπανσης της ΕΕ στην αγορά και για την τροποποίηση των κανονισμών (ΕΚ) αριθ. 1069/2009 και (ΕΚ) αριθ. 1107/2009.» 2019.
- Ezzariai A., An-nori A., El Fels L., Riboul D., Merlina G., Barret M., Lacroix M.Z., El Mejahed K., El Gharous M., Bousquet-Melou A., Kouisni L., Patureau D., Eric Pinelli E. «Combining sequential extraction and 3D fluorescence to investigate the behavior of antibiotic and polycyclic aromatic hydrocarbons during solar drying of sewage sludge.» *Chemosphere*, 2022.
- Farago M., Damgaard A., Logar I., Rygaard M. «Life Cycle Assessment and Cost-Benefit Analysis of Technologies in Water Resource Recovery Facilities: The Case of Sludge Pyrolysis.» *Environmental Science & Technology*, 2022.
- Gahlot P., Balasundaram G., Tyagi V.K., Atabani A.E., Suthar S., Kazmi A.A., Stepanec L., Kumar A. «Principles and potential of thermal hydrolysis of sewage sludge to enhance anaerobic digestion.» *Environmental Research*, 2022.
- Galey B., Gautier M., Kim B., Blanc D., Chatain V., Ducom G., Dumont N., Gourdon R. «Trace metal elements vaporization and phosphorus recovery during sewage sludge thermochemical treatment – A review.» *Journal of Hazardous Materials*, 2022.
- Gao N., Kamran K., Quan C., Williams P.T. «Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review.» *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020.

- Ghodke P.K., Sharma A.K., Pandey J.K., Chen W., Patel A., Ashokkumar V. «Pyrolysis of sewage sludge for sustainable biofuels and value-added biochar production.» *Journal of Environmental Management*, 2021.
- Ghorbani M., Konvalina P., Walkiewicz A., Neugschwandtner R., Kopecky M., Zamanian K., Chen W.H., Bucur D. «Feasibility of Biochar Derived from Sewage Sludge to Promote Sustainable Agriculture and Mitigate GHG Emissions—A Review.» *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022.
- Goldan E., Nedeff V., Barsan N., Culea M., Tomozei C., Panainte-Lehadus M., Mosnegutu E. «Evaluation of the Use of Sewage Sludge Biochar as a Soil Amendment—A Review.» *Sustainability*, 2022.
- Gomes L., Gonçalves R.F., Martins M.F., Sogari C.N. «Assessing the suitability of solar dryers applied to wastewater plants: A review.» *Journal of Environmental Management*, 2023.
- Gopinath A., Divyapriya G., Srivastava V., Laiju A.R., Nidheesh P.V., Kumar M.S. «Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment.» *Environmental Research*, 2021.
- Haghighat M., Majidian N., Hallajisani A., Mohammad samipourgiri. «Production of bio-oil from sewage sludge: A review on the thermal and catalytic conversion by pyrolysis.» *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2020.
- Hoang S.A., Bolan N., Madhubashani A.M.P., Vithanage M., Perera V., Wijesekara M., Wang H., Srivastava P. «Treatment processes to eliminate potential environmental hazards and restore agronomic value of sewage sludge: A review.» *Environmental Pollution*, 2022.
- Hu J., Zhao L., Luo J., Cong H., Zhu N. «A sustainable reuse strategy of converting waste activated sludge into biochar for contaminants removal from water: Modifications, applications and perspectives.» *Journal of Hazardous Materials*, 2022.
- Hu M., Hu H., Ye Z., Tan S., Yin K., Chen Z., Guo D., Rong H., Wang Z., Pan Z., Hu Z. T. «A review on turning sewage sludge to value-added energy and materials via thermochemical conversion towards carbon neutrality.» *Journal of Cleaner Production*, 2022.
- Huang C., Mohamed B.A., Li L.Y. «Comparative life-cycle energy and environmental analysis of sewage sludge and biomass co-pyrolysis for biofuel and biochar production.» *Chemical Engineering Journal*, 2023.
- Husek M., Mosko J., Pohorely M. «Sewage sludge treatment methods and P-recovery possibilities: Current state-of-the-art.» *Journal of Environmental Management*, 2022.
- HUYGENS D., SAVEYN H., TONINI D., EDER P., DELGADO SANCHO L. «Technical proposals for selected new fertilising materials under the

Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009).» *JRC Publications Repository*, 2019.

- Kamizela T., Lyng K.A., Saxegard S., Svedova B., Grobelak A. «Bionor sewage sludge technology – Biomass to fertiliser and a soil addition.» *Journal of Cleaner Production*, 2021.
- Kang B.S., Farooq A., Valizadeh B., Lee D., Seo M.W., Jung S.C., Hussain M., Kim Y.O., Khan M. A. «Valorization of sewage sludge via air/steam gasification using activated carbon and biochar as catalysts.» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
- Kasina M., Jarosz K. «Chemical and Microbiological Techniques for Recovery and/or Removal of Elements from Incinerated Sewage Sludge Ash—A Review of Basic Methods.» *Energies*, 2023.
- Kaur R., Singh S. P. «Commercial or Pilot-Scale Pyrolysis Units for Conversion of Biomass to Bio-Oils: State of the Art.» *Zero Waste Biorefinery*, 2022.
- Li C., Xie S., Wang Y., Pan X., Guangwei Yu G., Zhang Y., «Simultaneous heavy metal immobilization and antibiotics removal during synergetic treatment of sewage sludge and pig manure.» *Environmental Science and Pollution Research*, 2020: 30323–30332.
- Li J., Li L., Suvarna M., Pan L., Tabatabaei M., Ok Y.S., Wang X. «Wet wastes to bioenergy and biochar: A critical review with future perspectives.» *Science of The Total Environment*, 2022.
- Li M., Song G., Liu R., Huang X., Liu H. «Inactivation and risk control of pathogenic microorganisms in municipal sludge treatment: A review.» *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2022.
- Liew C. S., Yunus N.M., Chidi B. S., Lam M. K., Goh P.S., Mohamad M., Sin J.C., «A review on recent disposal of hazardous sewage sludge via anaerobic digestion and novel composting.» *Journal of Hazardous Materials*, 2022.
- Lin J., Cui C., Sun S., Ma R., Yang W., Chen Y. «Synergistic optimization of syngas quality and heavy metal immobilization during continuous microwave pyrolysis of sludge: Competitive relationships, reaction mechanisms, and energy efficiency assessment.» *Journal of Hazardous Materials*, 2022.
- Ling W., Xing Y., Hong C., Zhang B., Hu J., Zhao C., Wang Y., Feng L. «Methods, mechanisms, models and tail gas emissions of convective drying in sludge: A review.» *Science of the Total Environment*, 2022.
- Liu H., Qiao H., Liu S., Wei G., Zhao H., Li K., Weng F. «Energy, environment and economy assessment of sewage sludge incineration technologies in China.» *Energy*, 2023.
- Liu X., Wang D., Chen Z., Wei W., Mannina G., Ni B.J. «Advances in pretreatment strategies to enhance the biodegradability of waste activated sludge for the conversion of refractory substances.» *Bioresource Technology*, 2022.

- Liu Y., Zhou S., Liu R., Chen M., Xu J., Liao M., Tu W., Tang P. «Utilization of waste sludge: Activation/modification methods and adsorption applications of sludge-based activated carbon.» *Journal of Water Process Engineering*, 2022.
- Luyckx L., Caneghem J. V. «Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of chemical addition prior to incineration on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction.» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022.
- Machuca M.A.V., Soriano J.R.E., Gonzalez J.V., Soto J.L.M., Equihua J.L.P., Navia M.M. «Physical and chemical characterization of residual sludge biochar.» *Terra Latinoamericana*, 2019.
- Mariyam S., Shahbaz M., Al-Ansari T., Mackey H.R., McKay G. «A critical review on co-gasification and co-pyrolysis for gas production.» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022.
- Masmoudi A., Sik Ali A. B., Dhaouadi H., Mhiri H. «Comparison Between Two Solar Drying Techniques of Sewage Sludge: Draining Solar Drying and Drying Bed.» *Waste and Biomass Valorization*, 2020: 4089–4102.
- Mathioudakis V.L., Kapagiannidis A.G., Athanasoulia E., Diamantis V.I., Melidis P., Aivasidis A. «Extended Dewatering of Sewage Sludge in Solar Drying Plants.» *Science Direct*, 2009: 733-739.
- Menezes L.N.B., Silveira E.A., Mazzoni J.V.S., Evaristo R.B.W., Lamas G.C., Suarez P.A.S. «Alternative valuation pathways for primary, secondary, and tertiary sewage sludge: biochar and bio-oil production for sustainable energy.» *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022.
- Mohamed A.B., Ruan R., Bilal M., Khan N.A., Kumar Awasthi M., Amer M.A., Leng L., Hamouda M.A., Nguyen Vo D.V., Li J. «Co-pyrolysis of sewage sludge and biomass for stabilizing heavy metals and reducing biochar toxicity: A review.» *Environmental Chemistry Letters*, 2022: 1231–1250.
- Mohamed B. A., Nicomel N. R., Hamid H., Li L.Y. «Using circular economy principles in the optimisation of sludge-based activated carbon production for the removal of perfluoroalkyl substances.» *Science of The Total Environment*, 2023.
- Mohamed B.A., O'Boyle M., Li L.Y. «Co-pyrolysis of sewage sludge with lignocellulosic and algal biomass for sustainable liquid and gaseous fuel production: A life cycle assessment and techno-economic analysis.» *Applied Energy*, 2023.
- Mosko J., Pohorely M., Cajthaml T., Jeremias M., Robles-Aguilar A., Skoblia S., Beno Z., Innemanova P., Linhartova L., Michalikova K., Erik Meers E. «Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge.» *Chemosphere*, 2021.
- Nair R.R., Kibling P.A., Marchanka A., Lecinski J., Turcios A.E., Shamsuyeva M., Rajendiran N., Ganesan S., Srinivasan S.V., Papenbrock J., Weichgrebe D.

- «Biochar synthesis from mineral and ash-rich waste biomass, part 2: characterization of biochar and co-pyrolysis mechanism for carbon sequestration.» *Sustainable Environment Research*, 2023.
- Netzer C., Guo N., Stale Ertesvag E., Lovas T. «Feedstock flexible numerical analysis of sewage sludge gasification.» *Fuel*, 2023.
- Nylen J., Sheehan M. «Review of the Integration of Drying and Thermal Treatment Processes for Energy Efficient Reduction of Contaminants and Beneficial Reuse of Wastewater Treatment Plant Biosolids.» *Energies*, 2023.
- Paz-Ferreiro J., Nieto A., Mendez A., Gasco G. «Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review.» *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018.
- Quan L. M., Kamyab H., Yuzir A., Ashokumar V., Hosseini S. E., Balasubramanian B., Kirpichnikova I. «Review of the application of gasification and combustion technology and waste-to-energy technologies in sewage sludge treatment.» *Fuel*, 2022.
- Quan L.M., Yabar H., Warmadewanthi IDAA , Yuzir A. «Simulation of sewage sludge air gasification and application of electricity and steam generation: Case study of Pantai 1 sewage treatment plant.» *Energy Conversion and Management*, 2022.
- Racek J., Sevcik J., Chorazy T., Kucerik J., Hlavinek P. «Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review.» *Waste and Biomass Valorization*, 2020.
- Raj A., Yadav A., Arya S., Sirohi R., Kumar S., Rawat A.P., Thakur R.S., Patel D.K., Bahadur L., Pandey A. «Preparation, characterization and agri applications of biochar produced by pyrolysis of sewage sludge at different temperatures.» *Science of The Total Environment*, 2021.
- Rangabhashiyam S., Lins P.V.S., Oliveira M., Sepulveda P., Ighalo J.O., Rajapaksha U.A., Meili L. «Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review.» *Environmental Pollution*, 2022.
- Regkouzas P., Diamadopoulos E. «Adsorption of selected organic micro-pollutants on sewage sludge biochar.» *Chemosphere*, 2019.
- Ronda A., Haro P., Gomez-Barea A. «Sustainability assessment of alternative waste-to-energy technologies for the management of sewage sludge.» *Waste Management*, 2023.
- Ruiz-Gómez N., Quispe V., Abrego J, Atienza-Martínez M., Murillo M.B., Gea G. «Co-pyrolysis of sewage sludge and manure.» *Waste Management*, 2017.
- Saud A., Havukainen J., Peltola P., Horttanainen M. «Integrating Pyrolysis or Combustion with Scrubbing to Maximize the Nutrient and Energy Recovery from Municipal Sewage Sludge.» *Recycling*, 2021.



- Schmid M., Schmidberger C., Scheffknecht G. «Modelling and simulation of fluidized bed steam-oxygen gasification of sewage sludge using thermochemical equilibrium and experimental data.» *Fuel*, 2023.
- Shi T., Moktadir M.A., Ren J., Shen W. «Comparative economic, environmental and exergy analysis of power generation technologies from the waste sludge treatment.» *Energy Conversion and Management*, 2023.
- Shrestha B., Hernandez R., Fortela D.L.B., Sharp W., Christoserdov A., Gang D. «A Review of Pretreatment Methods to Enhance Solids Reduction during Anaerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludges and the Resulting Digester Performance: Implications to Future Urban Biorefineries.» *Applied Science*, 2020.
- Slezak R., Unyay H., Szufa S., Ledakowicz S. «An Extensive Review and Comparison of Modern Biomass Reactors Torrefaction vs. Biomass Pyrolyzers—Part 2.» *Energies*, 2023.
- Sormo E., Castro G., Hubert M., Licul-Kucera V., Quintanilla M., Asimakopoulos A., Cornelissen G., Arp H.P. «The decomposition and emission factors of a wide range of PFAS in diverse, contaminated organic waste fractions undergoing dry pyrolysis.» *Journal of Hazardous Materials*, 2023.
- Sun Y., Wang Z., Chen J., Fang Y., Wang L., Pan W., Zou B., Qian G., Xu Y. «Phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash using electro dialysis coupled with plant extractant enhancement technology.» *Waste Management*, 2023.
- Tarragoa M., Garcia-Valles M., Aly M. H., Martinez S. «Valorization of sludge from a wastewater treatment plant by glass-ceramic production.» *Ceramics International*, 2017.
- Tezer O., Karabag N., Ongen A., Ayol A. «Syngas production from municipal sewage sludge by gasification Process: Effects of fixed bed reactor types and gasification agents on syngas quality.» *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023.
- Wang Y., Feng J., Tan H., Li L. «Research progress on phosphorus speciation transformation and recovery during thermal chemical conversion of municipal sewage sludge.» *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023: 985-999.
- Wzorek M. «Solar drying of granulated waste blends for dry biofuel production.» *Environmental Science and Pollution Research*, 2021: 34290–34299.
- Xiao Y., Raheem A., Ding L., Chen W.H., Chen X., Wang F., Lin S.L. «Pretreatment, modification and applications of sewage sludge-derived biochar for resource recovery- A review.» *Chemosphere*, 2022.
- Xu L., Li L., Lu W., Gu Y., Zhuang H., He Q., Zhu L. «The modified properties of sludge-based biochar with ferric sulfate and its effectiveness in promoting

- carbon release from particulate organic matter in rural household wastewater.» *Environmental Research*, 2023.
- Yu F., Lv H., Fan L., Chen L., Hu Y., Wang X., Guo Q., Cui X., Zhou N., Jiao L. «Co-pyrolysis of sewage sludge and poplar sawdust under controlled low-oxygen conditions: Biochar properties and heavy metals behavior.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023.
- Zaharioiu A.M., Bucura F., Ionete R.E., Marin F., Constantinescu M., Oancea S. «Opportunities regarding the use of technologies of energy recovery from sewage sludge.» *SN Applied Sciences*, 2021.
- Zaltauskaite J., Kniupite I., Praspaliauskas M. «Earthworm *Eisenia fetida* potential for sewage sludge amended soil valorization by heavy metal remediation and soil quality improvement.» *Journal of Hazardous Materials*, 2022.
- Zhang H., Zhang M., Zhang H., Yu T., Qu C. «Recent development of sludge biochar-based catalysts in advanced oxidation processes for removing wastewater contaminants: A review.» *Fuel*, 2023.
- Zhang X., Ye P., Wu Y. «Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering practice perspective: A review.» *Journal of Environmental Management*, 2022.
- Zhu Y., Zhai Y., Li S., Liu X., Wang B., Liu X., Fan Y., Shi H., Li C., Zhu Y. «Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus.» *Chemosphere*, 2022.
- Zhuang Z, Mohamed B.A., Li L.Y., Sweil O. «An economic and global warming impact assessment of common sewage sludge treatment processes in North America.» *Journal of Cleaner Production*, 2022.
- Zimmer T., Rudi A., Glöser-Chahoud S., Schultmann F. «Techno-Economic Analysis of Intermediate Pyrolysis with Solar Drying: A Chilean Case Study.» *Energies*, 2022.
- AΔMHE. 2023. file:///C:/Users/user/Downloads/202305-Mesostathmiki\_Timi\_Agoras\_Hlektrikhs\_energeias\_sto\_Diasyndedemeno\_Sy stima\_v1.pdf.