



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Μ.Π.Σ. ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΧΡΗΣΗ ΕΥΛΩΔΟΥΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ–
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**

ΒΟΛΑΝΗ ΧΡΥΣΟΥΛΑ, Α. Μ. : 2011029005

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

Καθηγητής ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

Επίκουρος Καθηγητής ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Χρήση ξυλώδους βιομάζας για την αναβάθμιση της ποιότητας και των περιβαλλοντικών χαρακτηριστικών πυρίμαχων υλικών – Χαρακτηρισμός και θερμικές αναλύσεις», έχει ως στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς ξυλώδους βιομάζας ως πρόσθετο σε πυρίμαχα υλικά.

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την καθηγήτρια και επιβλέπουσα κυρία Δέσποινα Βάμβουκα - Καλούμενου για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστίες αποδίδω επίσης στους καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ. Γεώργιο Αλεβίζο, κ. Νικόλαο Πασαδάκη και κα. Δέσποινα Πεντάρη, καθώς και στον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, κ. Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τη σημαντική βοήθειά του και την κ. Καλλιόπη Αναστασιάδου του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, τον κ. Αντώνιο Στρατάκη και τον κ. Ευστράτιο Θωμαΐδη. Ιδιαίτερος ευχαριστώ και ολόκληρο το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων για την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο και τον Επίκουρο Καθηγητή, κ. Γεώργιο Αλεβίζο, για την συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΑΒSTRACT.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1Ο.....	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ.....	9
1.1 Πρώτη Ύλη – Παραγωγή Κεραμικών Υλικών.....	9
1.1.2 Ιδιότητες.....	11
1.1.3 Χρήσεις.....	11
1.2 ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ.....	13
1.2.1 Αφθονία και Ενεργειακό Δυναμικό.....	13
1.2.2 Ιδιότητες.....	14
1.2.3 Χρήσεις – Ανακύκλωση.....	15
1.3 ΧΡΗΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2Ο.....	24
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	25
2.1 ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	25
2.2 ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	25
2.2.1 Προσεγγιστική Ανάλυση.....	25
2.2.2 Στοιχειακή Ανάλυση.....	27
2.2.3 Μέτρηση Θερμογόνου Δύναμης.....	28
2.2.4 Χημική και Ορυκτολογική Ανάλυση Τεφρών.....	29
2.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ TGA/DTG.....	36
2.3.1 Περιγραφή Εξοπλισμού.....	36
2.3.2 Πειραματική Διαδικασία.....	37
2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΤΟΥΒΛΩΝ.....	38
2.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΤΟΥΒΛΩΝ.....	40
2.5.1 Απώλεια Βάρους μετά την Όπτηση και Υδατοαπορροφητικότητα.....	40
2.5.2 Πορώδες – Πυκνότητα.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3Ο.....	44

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	45
3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	45
3.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση Δειγμάτων.....	45
3.1.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη.....	46
3.1.3 Σύσταση Τέφρας.....	47
<i>Χημική Ανάλυση.....</i>	<i>47</i>
<i>Ορυκτολογική ανάλυση.....</i>	<i>50</i>
3.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΚΑΥΣΗ.....	51
3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΤΟΥΒΛΩΝ.....	54
3.3.1 Απώλεια μετά την Όπτηση – Γραμμική Συρρίκνωση.....	54
3.3.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Τούβλων.....	57
3.3.4 Αντοχή σε Κάμψη.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4Ο.....	63
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	66

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα. Παράλληλα παρατηρείται και μείωση των διαθέσιμων φυσικών πόρων στον τομέα των κατασκευών. Για τους λόγους αυτούς, είναι επιτακτική η ανάγκη αξιοποίησης και ανακύκλωσης των αγροτικών υπολειμμάτων.

Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια εναλλακτική χρήση των αγροτικών υπολειμμάτων ως πρόσθετο υλικό σε δομικά υλικά. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν έξι δείγματα αγροτικών στερεών αποβλήτων (κουκούτσι ροδάκινου, πευκοβελόνες, στελέχη άγριας αγκινάρας, κέλυφος φιστικιού, κλαδέματα ελιάς και πυρηνόξυλο), σε ποσοστά 2,5%, 8% και 13% σε πηλό, για τη δημιουργία πορώδων τούβλων, με σκοπό τη διερεύνηση της καλύτερης δυνατής σύνθεσης τούβλων με τη συν-χρήση βιομάζας.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις στα δοκίμια που αφορούσαν το χημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, τη θερμοβαρυτική ανάλυση TGA/DTG της καύσης των δειγμάτων βιομάζας, την απώλεια μετά την όπτηση των τούβλων, την υδατοαπορροφητικότητα των τούβλων, το πορώδες, τη φαινόμενη πυκνότητα, και τη μέγιστη αντοχή σε κάμψη τριών σημείων των τούβλων.

Από αυτήν την εργασία προκύπτει ότι η ενσωμάτωση αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε πυρίμαχα υλικά αποτελεί μία εναλλακτική λύση στο πρόβλημα διαχείρισης των αποβλήτων, τα οποία λόγω του οργανικού τους φορτίου παράγουν πορώδη τούβλα, ελαφρά και αρκετά ανθεκτικά. Με τον τρόπο αυτό γίνεται ανακύκλωση των αποβλήτων, διατήρηση των φυσικών πόρων και προτείνεται μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

ABSTRACT

The management of wastes is a global problem. In the field of construction materials, a reduction of available resources is observed. For these reasons, it is imperative the recovery and recycling of agricultural residues.

This work proposes an alternative use of agricultural residues as additional material in construction. Specifically, six agricultural waste samples (peach kernel, pine needles, wild artichoke stems, peanut shell, olive kernel and olive pruning) in percentages 2,5%, 8% and 13% in clay were selected for creating porous bricks, in order to investigate the optimum composition of bricks with co-utilization of biomass.

A series of analyzes were performed on the test pieces related to the chemical characterization, the thermogravimetric analysis in air of biomass samples, the mass loss after firing the bricks, the water absorption, the porosity, the bulk density and the maximum strength at three-point bending of the bricks.

The results of this work show that incorporating agro-industrial wastes in refractory materials is an alternative to the waste management problem. The bricks produced are porous, light and quite durable. In this way, waste recycling, conservation of natural resources and an environmentally friendly technology occur.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα. Παράλληλα παρατηρείται και μείωση των διαθέσιμων φυσικών πόρων στον τομέα των κατασκευών.

Επομένως, είναι επιτακτική η ανάγκη αξιοποίησης και ανακύκλωσης των αγροτικών υπολειμμάτων, ώστε να επιτύχουμε μικρότερη κατανάλωση ορυκτών πόρων, μείωση των αγροβιομηχανικών αποβλήτων, μέσω της αξιοποίησής τους και βελτίωση των ιδιοτήτων των δομικών υλικών.

Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια εναλλακτική χρήση αγροτικών υπολειμμάτων ως πρόσθετων υλικών σε δομικά υλικά. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν έξι δείγματα αγροτικών στερεών αποβλήτων για τη δημιουργία τούβλων, με σκοπό τη διερεύνηση της βελτίωσης των ιδιοτήτων των τούβλων με τη συν-χρήση βιομάζας.

Τα απόβλητα τα οποία επιλέχθηκαν για την παρασκευή των τούβλων ήταν το κουκούτσι ροδάκινου, οι πευκοβελόνες, τα στελέχη άγριας αγκινάρας, το κέλυφος φιστικιού, τα κλαδέματα ελιάς και το πυρηνόξυλο. Δημιουργήθηκαν συνολικά 42 δοκίμια από πηλό, 3 για κάθε δείγμα με περιεκτικότητα βιομάζας 2,5 και 8% και 3 για τα στελέχη αγκινάρας και το πυρηνόξυλο με περιεκτικότητα βιομάζας 13%. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις στα δοκίμια που αφορούσαν τη προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων (υγρασία, πτητικά, μόνιμος άνθρακας, τέφρα), τη στοιχειακή ανάλυση επί ξηρού και την ανώτερη θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων, τη χημική και ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων, τη θερμοβαρυτική ανάλυση TGA/DTG της καύσης των δειγμάτων βιομάζας, την απώλεια μάζας μετά την όπτηση των τούβλων, την υδατοαπορροφητικότητα των τούβλων, το πορώδες, τη φαινόμενη πυκνότητα, και τέλος τη μέγιστη αντοχή σε κάμψη τριών σημείων.

1. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Πρώτη Ύλη – Παραγωγή Κεραμικών Υλικών

Πυρίμαχα υλικά είναι τα μη μεταλλικά υλικά με υψηλό σημείο τήξεως. Η πυρίμαχη άργιλος (πυρόχωμα) ήταν το πρώτο πυρίμαχο που χρησιμοποιήθηκε. Η πυριτία, ο μαγνησίτης, ο δολομίτης και ο χρωμίτης αποτελούν επίσης πρώτη ύλη για την παραγωγή πυρίμαχων [Κοντόπουλος, 1983].

Τα αργιλικά δομικά στοιχεία παράγονται από πηλό [Κορωνάιος, Πουλάκος, 2006]. Ο πηλός είναι φυσικό μίγμα από άργιλο και λεπτόκοκκα ως μεσόκοκκα αμμώδη συστατικά. Το χρώμα του εξαρτάται από τη σύνθεσή του. Με την ξήρανσή του σκληρύνεται και συστέλλεται τόσο περισσότερο, όσο περισσότερη άργιλο περιέχει. Ο πηλός στην τελική ξηρή κατάσταση έχει καλές ηχομονωτικές και θερμομονωτικές ιδιότητες. Παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στο νερό και στον παγετό όταν υγρανθεί. Είναι υλικό πυρανασταλτικό.

Η άργιλος προέρχεται από την αποσάθρωση των αστρίων. Περιέχει λευκό καθαρό καολίνη, καθώς και οξειδία του σιδήρου και άλλες προσμίξεις που καθορίζουν το χρώμα της. Τα σωματίδια της αργίλου είναι λεπτά ή πλακόμορφα και αποτελούνται από διστρωματικούς ή τριστρωματικούς σχηματισμούς πυριτικών τετραέδρων και αργιλικών οκταέδρων. Ανάλογα με την ποιότητά τους οι άργιλοι χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: Λευκοί Καολίνες, Λευκή Άργιλος, Πυρίμαχη Άργιλος, Πυριτική Άργιλος [Κοντόπουλος, 1983].

Η ανάμειξή της με το νερό δίνει μια πλαστική μάζα που μορφοποιείται εύκολα. Αφθονεί σε πολλά μέρη του κόσμου και χρησιμοποιείται κατά κόρον στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και κεραμικών [Κορωνάιος & Πουλάκος, 2006].

Τα αργιλικά δομικά στοιχεία παράγονται από τον πηλό μετά από προεργασία, μόρφωση με τα χέρια ή με μηχανικά μέσα, σε κατάλληλα καλούπια, ξήρανση του υλικού στον αέρα ή σε ρεύματα θερμού αέρα, όπτηση σε δακτυλοειδή καμίνια ή καμίνια συνεχούς καύσης και ψύξη. Η μόρφωση των προϊόντων, ώστε να αποκτήσουν το επιθυμητό σχήμα, γίνεται με την εφαρμογή πίεσης χειρωνακτικά ή με κατάλληλες συσκευές. Υπάρχουν δύο μέθοδοι μόρφωσης, η υγρή και η ξηρή. Η επιλογή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από την ποιότητα του πηλού και από το προϊόν που θα κατασκευαστεί. Η ξήρανση γίνεται με φυσικό ή τεχνητό τρόπο. Η φυσική ξήρανση πλεονεκτεί της τεχνητής, ως προς την ομοιομορφία και την ομαλότητα ξήρανσης. Παρουσιάζει, όμως, τα μειονεκτήματα ότι χρειάζεται μεγάλους

χώρους και σημαντικό χρόνο για την ολοκλήρωσή της. Η όπτηση δίνει στα προϊόντα σταθερή μορφή και ικανές μηχανικές αντοχές. Η τελευταία φάση της παραγωγής είναι η ψύξη του προϊόντος που πρέπει να γίνεται με βραδύ ρυθμό, ώστε να αποφευχθούν μικρορηγματώσεις, και τέλος ακολουθούν τα τεστ αντοχής.

Η χημική σύσταση του πηλού και η θερμοκρασία όπτησης καθορίζουν το χρώμα του προϊόντος. Η παρουσία επιβλαβών προσμίξεων στα προϊόντα αργίλου, όπως και η κακή όπτηση δημιουργούν προβλήματα στα προϊόντα που παρασκευάζονται, όπως εξανθήματα, τριχοειδείς ρωγμές, κηλίδες, διαρρήξεις, κ.ά.

Η πιο συνηθισμένη μορφή των βιομηχανικών πυρίμαχων είναι τα πυρότουβλα (firebricks), τα οποία κατασκευάζονται από μίγματα πλούσια σε οξειδία του αργιλίου και του πυριτίου. Τα πυρότουβλα παράγονται με την ίδια διαδικασία που παράγονται και τα κοινά τούβλα [Κορωνάιος, Πουλάκος, 2006]. Τα πορώδη τούβλα είναι ελαφριά και παράγονται με την ανάμιξη του πηλού με υλικά, τα οποία είναι δυνατόν να καούν, όπως πριονίδια. Κατά τη διάρκεια της όπτησης καίγονται οι πρόσθετες ουσίες οπότε δημιουργούνται πόροι μέσα στην αργιλομάζα. Είναι ελαφρότερα και προσφέρουν καλύτερη θερμομόνωση από τα κοινά τούβλα.

Προϊόντα αργίλου όπως τα τούβλα, τα κεραμίδια κλπ., τα οποία είναι καλής ποιότητας, παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη θλίψη, στις καιρικές συνθήκες, στη φωτιά και στις χημικές επιδράσεις. Έχουν μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, διαπερατότητα από τον αέρα και ικανοποιούν τους όρους υγιεινής. Επίσης, έχουν ωραίους χρωματισμούς, επιθυμητές διαστάσεις και είναι εύχρηστα σε κάθε έργο [Κοντόπουλος, 1983].

Η ενσωμάτωση αποβλήτων στα κεραμικά μελετάται εκτενώς τα τελευταία 20 χρόνια [Devant et al., 2011]. Στις περισσότερες μελέτες η μεθοδολογία αποτελείται από το στάδιο του χαρακτηρισμού των αποβλήτων, την παραγωγή των κεραμικών, συνήθως τούβλων, και τον χαρακτηρισμό τους. Τα απόβλητα δρουν ως πρόσθετα για τη μείωση του βάρους και ως διαμορφωτές πόρων [Eliche-Quesada D. et al., 2011].

Η μελέτη των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων για χρήση σε δομικά υλικά έχει δείξει ότι η ενσωμάτωση των οργανικών στερεών αποβλήτων στην παραδοσιακή κεραμική είναι μια εναλλακτική χρήση. Τα υλικά που παράγονται είναι ανθεκτικά, φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους.

1.1.2 Ιδιότητες

Οι τεχνητοί δομικοί πλίνθοι έχουν γενικά σχήμα πρισματικό και διακρίνονται σε συμπαγείς και σε διάτρητους, οι οποίοι φέρουν οπές κατακόρυφες ή οριζόντιες.

Φυσικές

Για τη σωστή χρήση των τεχνητών δομικών λίθων πρέπει να είναι γνωστές οι χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, όπως είναι η φαινόμενη πυκνότητά τους και η υδροαπορρόφηση. Σημαντικός παράγοντας για τους πλίνθους, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τοιχοποιίας, είναι και η ταχύτητα απορρόφησης της υγρασίας. Επίσης, είναι απαραίτητο να προσδιορίζονται το πορώδες, η θερμική αγωγιμότητα, η θερμική διαστολή, η αντοχή στη φωτιά και στον παγετό, η ηχομονωτική ικανότητα και η ανθεκτικότητα στο χρόνο και στις καταπονήσεις των τεχνητών δομικών πλίνθων.

Μηχανικές

Η αντοχή σε θλίψη των τεχνητών δομικών πλίνθων είναι βασική ιδιότητά τους και χαρακτηρίζει την ποιότητά τους. Προσδιορίζεται σύμφωνα με τον αντίστοιχο κανονισμό και στη συνέχεια ανάγεται σε αντοχή σε θλίψη ξηρού πλίνθου με πλάτος 100 mm και με ύψος 100 mm και πολλαπλασιάζεται επί το συντελεστή δ. Η τιμή η οποία προκύπτει ονομάζεται ανοιγμένη αντοχή σε θλίψη, fb.

1.1.3 Χρήσεις

Οι τεχνητοί λίθοι, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν σε σχέση με τους φυσικούς λίθους, χρησιμοποιούνται ευρέως στις κατασκευές. Μερικά από τα πλεονεκτήματά τους είναι η δυνατότητα στην επιλογή πρώτων υλών, η παραγωγή δομικών στοιχείων με προκαθορισμένες διαστάσεις και ιδιότητες, η ομοιομορφία της δομής τους, όπως και η οικονομική κατασκευή τους, λόγω της δυνατότητας κατασκευής τους κοντά στο εργοτάξιο.

Χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία όπου χρειάζεται παρατεταμένη θέρμανση σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C. Ανήκουν στην κατηγορία των κεραμικών μαζί με τις πορσελάνες, τα αγγειοπλαστικά κλπ.. Έχουν ως πρώτη ύλη φυσικά ορυκτά ή πετρώματα με πιο σύνηθες την άργιλο. Τα πυρίμαχα υλικά παρουσιάζουν πληθώρα εφαρμογών εξαιτίας του γεγονότος ότι υφίστανται δύσκολα αλλοιώσεις και είναι αδύνατο να τακούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές των 1000 °C. Υπάρχουν, ωστόσο, και πυρίμαχα υλικά, όπως τα κεραμικά τα οποία είναι άτηκτα. Γι' αυτό το

λόγο, τα πυρίμαχα υλικά χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες υαλουργίας, μεταλλουργίας, κατασκευής τσιμέντου, όπου χρειάζεται υψηλή αντοχή στην θερμότητα. Επίσης, από πυρίμαχο υλικό κατασκευάζονται και οι στολές των πυροσβεστών. Πυρίμαχα είδη αποτελούν: οι πυρίμαχες επενδύσεις δαπέδου, τα πυρίμαχα τούβλα, οι κυβόλιθοι, τα πλακάκια και παρόμοια πυρίμαχα κεραμικά κατασκευαστικά είδη. Ενώ στη καθημερινότητά μας συναντάμε πυρίμαχα υλικά στους φούρνους των νοικοκυριών και στα σκεύη που χρησιμοποιούμε σ' αυτούς, όπου απαιτείται αυξημένη στεγανοποίηση και ανθεκτικότητα σε θερμικές καταπονήσεις.

Οι πλίνθοι ή τούβλα, τα κεραμίδια και τα κεραμικά πλακίδια επένδυσης τοίχων και επίστρωσης δαπέδων, ήταν γνωστά από αρχαιοτάτων χρόνων και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως βασικά υλικά δόμησης και στις σύγχρονες κατασκευές. Άλλοι τεχνητοί δομικοί λίθοι είναι τα εμφανή τούβλα, οι πυρίμαχοι πλίνθοι, οι πλίνθοι πατωμάτων και οροφής, οι πλίνθοι καπνοδόχων και επένδυσης σιηράγγων, τα υπέρθυρα τούβλα και οι πλάκες πεζοδρομίων και δρόμων. Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνονται και οι πηλοσωλήνες, τα κεραμικά πλακίδια, τα προϊόντα πορσελάνης, τα κεραμικά προηγμένης τεχνολογίας και τα σύνθετα κεραμικά. Περιλαμβάνονται ακόμα οι τσιμεντόλιθοι, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην τοιχοποιία. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε διάφορα έργα υλικά από σκυρόδεμα, όπως πλίνθοι και πλάκες πεζοδρομίου, πλάκες δαπέδου, κρασπεδόρειθρα, σωλήνες και άοπλα και οπλισμένα προκατασκευασμένα δομικά στοιχεία τοίχου και οροφής. Στους τεχνητούς δομικούς λίθους περιλαμβάνονται τα υαλότουβλα, διάφορα προϊόντα γύψου, όπως γυψότουβλα, πλάκες τοίχου και γυψοσανίδες καθώς και προϊόντα αμιαντοτσιμέντου και ελαφροσκυροδέματος.

1.2 ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι απορριπτόμενα υλικά, τα οποία περιέχουν οργανική ύλη και προέρχονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνουν τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και τα αστικά απορρίμματα.

Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά την συγκομιδή και τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς [Βάμβουκα, 2009].

1.2.1 Αφθονία και Ενεργειακό Δυναμικό

Κάθε χρόνο παράγονται στη βιόσφαιρα $250 \cdot 10^9$ τόνοι υλικού που αντιπροσωπεύουν αποθηκευμένη με την φωτοσύνθεση ενέργεια $2 \cdot 10^{21}$ Joule ($5 \cdot 10^{11}$ MWh), ποσότητα πολλαπλάσια από αυτήν που καταναλώνει η ολόκληρη η ανθρωπότητα ετησίως. Απ' αυτή την ποσότητα, μόνο το 0,5% κατά βάρος χρησιμοποιείται ως τροφή από τον άνθρωπο [Βάμβουκα, 2009].

Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα είναι μόνο διαθέσιμα για ένα περιορισμένο διάστημα του έτους. Για να είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων διαστάσεων. Δεν είναι δυνατόν να συλλεχθούν όλα τα υπολείμματα, ενώ ορισμένα πρέπει να παραμείνουν στη γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών και κατ' αυτόν τον τρόπο να εξασφαλίσουν τη μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί σε 3-4δισ τόνους ετησίως. Οι περισσότερες μελέτες υποθέτουν ότι είναι δυνατόν να συλλεχθεί 25% περίπου των παγκοσμίως διαθέσιμων αγροτικών υπολειμμάτων. Η συνεισφορά των αγροτικών υπολειμμάτων κυμαίνεται μεταξύ μίας υψηλής εκτίμησης του επιπέδου των 27EJ ετησίως και μιας χαμηλότερης, των 18EJ ετησίως. Οπότε, το εύρος των κύριων υπολειμμάτων από αγροτικές καλλιέργειες κυμαίνεται μεταξύ 5 και 27EJ ετησίως [Βάμβουκα, 2009].

Οι αποδόσεις τείνουν να αυξάνονται με το χρόνο, σαν αποτέλεσμα της γενικής εξέλιξης των γεωργικών διεργασιών και τείνουν σε κάποιο κορεσμό, με τους ρυθμούς αύξησης να μειώνονται με το χρόνο. Η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων της

αγροτικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση, όπως αυτές υπολογίστηκαν για το έτος 2010 είναι περίπου 297 εκ. τόνοι. Οι ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων από ετήσιες καλλιέργειες στην Ελλάδα, υπολογίζονται ετησίως σε περίπου 5 εκ. τόνους [Eurostat, 2010].

Στην Ελλάδα, η συνολική έκταση της γης, η οποία χρησιμοποιείται για αγροτική παραγωγή, είναι περίπου 3.8εκ. εκτάρια, από τα οποία το 60% αποτελείται από αρόσιμη γη, το 25% αποτελείται από καλλιέργειες αμπελιών και δένδρων, το 3% αποτελείται από κήπους και το 12% βρίσκεται σε αγρανάπαυση.

Η σωστή διαχείριση των αγροτικών υπολειμμάτων μπορεί να βρει εφαρμογές σε νέες εναλλακτικές χρήσεις της απόβλητης βιομάζας, χρήση ως πρόσθετο υλικό σε δομικά υλικά. Τα πλεονεκτήματα εναλλακτικής διαχείρισης τέτοιων αποβλήτων είναι πολλά και σε διαφορετικά επίπεδα, όπως στη προστασία του περιβάλλοντος από μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και εξάντληση των πόρων.

1.2.2 Ιδιότητες

Τα στερεά αγροτικά υπολείμματα αποτελούνται από 3 κύρια δομικά συστατικά: την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποτελούν σημαντικές πηγές βιομάζας και προέρχονται κυρίως από το ξύλο, το γρασίδι, τα γεωργικά κατάλοιπα και τα απόβλητα της δασοκομίας. Ως εκ τούτου, η ανακύκλωσή τους είναι απαραίτητη για τον κύκλο του άνθρακα, για να αποφεύγεται η υπερβολική συσσώρευση από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα.

Όσον αφορά τη ξυλώδη βιομάζα, οι περιεκτικότητες σε υγρασία, πτητικά συστατικά, τέφρα και μόνιμο άνθρακα κυμαίνονται από 30-60%, 65-82%, 0,1-11% και 15-34%, αντίστοιχα. Η τέφρα της βιομάζας περιέχει περισσότερο πυρίτιο και κάλιο, και λιγότερο αλουμίνιο και σίδηρο από τον γαιάνθρακα.

Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση ξυλώδους βιομάζας, οι περιεκτικότητες σε C, H, O, N, S, Cl, κυμαίνονται από 44-53%, 5-6,5%, 38-50%, 0,1-1,8%, <0.1-0,2%, <0,05-0,2%, αντίστοιχα και η θερμογόνος δύναμη από 16-30MJ/kg [Βάμβουκα, 2009].

1.2.3 Χρήσεις – Ανακύκλωση

Τα αγροτικά υπολείμματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολλούς τρόπους, επειδή είναι φθηνά, άφθονα και η χρήση τους προσφέρει περιβαλλοντικά και οικονομικά [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009].

Η πιο συνήθης χρήση τους είναι ως ζωοτροφή. Τα απόβλητα που χρησιμεύουν ως ζωοτροφή προέρχονται κυρίως από σιτηρά, όπως το στέλεχος του κριθαριού, του σιταριού και το άχυρο [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009]. Στο Ηνωμένο Βασίλειο το 40% των στελεχών του σιταριού κόβεται και επιστρέφει στο χώμα, το 30% χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή και το 30% πωλείται, μειώνοντας το κάλιο και τα άλατα που απαιτούνται για την επόμενη καλλιέργεια, συμβάλλοντας έτσι στη διατήρηση της υγρασίας και της δομής του εδάφους [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009]. Μια άλλη χρήση είναι ως εδαφοβελτιωτικό [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009 : Raupp-Pereira F. et al., 2005]. Ωστόσο, η τέφρα από την καύση των σιτηρών χρησιμεύει για την επιστροφή μετάλλων στο έδαφος και όχι για τη διατήρηση της δομής του. Το στέλεχος του ρυζιού, αλλά και η ανάμειξη σιτηρών με ρύζι και ξύλο, παρέχει χαρτοπολλτό [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009].

Η αναγωγή της παραγωγής αποβλήτων από τις αγροτοβιομηχανικές δραστηριότητες και η έλλειψη βελτιστοποίησης της διαχείρισης των καταλοίπων αυτών έχουν οδηγήσει σε αύξηση των εγκαταστάσεων κομποστοποίησης, ως εφικτή λύση για την διαχείρισή τους, σε συνδυασμό με τις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου [Galvez-Sola et al., 2010]. Το βιοαέριο παράγεται κάτω από αναερόβιες συνθήκες ζύμωσης [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009 : Andreola F. et al., 2010]. Τα αγροβιομηχανικά υπολείμματα παράγουν αιθανόλη και βιοαιθανόλη, ένα προϊόν με υψηλή δυναμική αξία που περιέχει μικρές ποσότητες διαλυτών σακχάρων, πηκτίνη, πρωτεΐνες, μέταλλα και βιταμίνες [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009].

Η βιοαιθανόλη παράγεται από ανανεώσιμες πηγές βιομάζας [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009 : Andreola F. et al., 2010 : Quaranta N. et al., 2010]. Η χρήση αιθανόλης ως πρόσθετο καύσιμο βενζίνης, καθώς και ως καύσιμο για τις μεταφορές, συμβάλλει στον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη και της ρύπανσης του περιβάλλοντος [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009].

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης αποβλήτων και σε δομικά στοιχεία όπως στα τούβλα και το τσιμέντο, κάνοντας ελαφρότερες τις

κατασκευές [Sutcu M. et al., 2010 : Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009 : Andreola F. et al., 2010 : Kung-Yuh Chianga : Quaranta N.et al. 2010 : Raut S.P. et al., 2011 : Eliche-Quesada D. et al., 2011].

1.3 ΧΡΗΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

Η μείωση των διαθέσιμων φυσικών πόρων σε συνδυασμό με την απόρριψη μεγάλου όγκου αποβλήτων από τις βιομηχανίες, έχει οδηγήσει στην ανάγκη ανάπτυξης βιώσιμων εναλλακτικών υλικών δόμησης. Έχει γίνει στροφή στη χρήση περιβαλλοντικά φιλικών, χαμηλού κόστους και ελαφρών υλικών κατασκευής. Αυτό έχει επιφέρει την ανάγκη να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο μπορεί αυτό να επιτευχθεί, ούτως ώστε να ωφεληθεί το περιβάλλον αλλά και να τηρούνται οι απαιτήσεις του υλικού βάσει των προτύπων [Raut S.P. et al., 2011]. Προσπάθεια ενσωμάτωσης αποβλήτων σε πυρίμαχα υλικά, όπως τούβλα και τσιμέντο, έχει γίνει από διάφορους μελετητές. Ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων ερευνών έχουν διεξαχθεί ιδίως τα τελευταία χρόνια. Έτσι, ποικίλουν οι έρευνες με παρεμφερή θέματα που προσπαθούν να αναλύσουν σε διαφορετικά επίπεδα τα θέματα της χρήσης ή της συν-χρήσης της βιομάζας ως δομικό υλικό.

Με τον τρόπο αυτό ανακυκλώνονται απόβλητα συμβάλλοντας στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και αποτρέπεται η κατάχραση των φυσικών πόρων με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των εκάστοτε δομικών υλικών και την ανακύκλωση των υπολειμμάτων της βιομάζας με ποικίλα θετικά αποτελέσματα στο περιβάλλον. Τα απόβλητα που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων φλοιό ρυζιού, φλοιό από το σπόρο του ηλιοτρόπιου, πριονίδια ξύλου, σπόρο σταφυλιού, σπόρο κερασιού, κριθάρι, κόκκους καφέ, τσάι κ.α. [Sutcu M. et al., 2011 : Raupp-Pereira F. et al., 2005 : Andreola F. et al., 2010 : Quaranta N. et al., 2010 : Kung-Yuh Chianga et al., 2009 : Raut S.P. et al., 2011 : Eliche-Quesada D. et al., 2011].

Προσπαθώντας να μειώσουν το βάρος των τούβλων οι Kung- Yuh Chiang et al., το 2009, πρόσθεσαν φλοιό ρυζιού και ιλύ από την επεξεργασία νερού της πόλης Ταϊβάν, όπου η βελτίωση της ποιότητας του νερού είναι προτεραιότητα. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν με βάση το πρότυπο ASTM C373. Είναι κυκλικά, διαμέτρου 20mm και πάχους 55mm και προήλθαν από ανάμειξη 5%,10%,20% και 25% ιλύος και φλοιού ρυζιού με 20% νερό.

Η χρήση διαφόρων μορφών αποβλήτων για την κατασκευή κεραμικών τούβλων μελετήθηκε και από τους Eliche-Quesada et al. το 2011. Τα απόβλητα προερχόμενα από την πόλη Χάεν της Ισπανίας περιελάμβαναν λύματα ελαιολιτριβείου, λάσπη από ζυθοποιία, λάσπη από το φιλτράρισμα του πόσιμου νερού, κριθάρι και

κόκκους καφέ. Κατασκευάστηκαν τούβλα με πίεση 54,5MPa, 8% νερό, 15% λάσπη από το φιλτράρισμα του νερού, 5% λάσπη από τη ζυθοποιία, 6,5% λύματα ελαιολιπιδίου, 2,5% κριθάρι και 3% καφέ.

Οι Andreola F. et al., το 2010, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την παραγωγή τσιμέντου, τη διατήρηση των φυσικών πόρων, αλλά και τη λύση στο πρόβλημα διάθεσης των αποβλήτων, κατασκεύασαν χαμηλής πυκνότητας θερμομονωτικά πήλινα τούβλα από σπόρους σταφυλιών, κερασιών και πριονίδια.

Σε άλλη μελέτη οι Nancy Quaranta et al., το 2010, πρότειναν την αξιοποίηση του φλοιού των καρπών, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή φυτικού λαδιού από τις βιομηχανίες, σαν πρώτη ύλη στα κεραμικά. Συγκεκριμένα, προέβηκαν στην παραγωγή κεραμικών από φλοιό ηλιοτρόπιου. Τα συμπαγή σώματα δημιούργησαν με ψήσιμο των μιγμάτων της τέφρας, του φλοιού και του υαλοθραύσματος (σε αναλογίες 30%,40% και 50%) στους 1300-1600°C, με προσθήκη υγρασίας 5-9% και μονοαξονική φόρτιση σε πίεση 100MPa.

Σύμφωνα με μία ακόμα έρευνα που πραγματοποιήθηκε για τη βιομάζα ως δομικό υλικό, το ξύλο του πεύκου διηθήθηκε σε κενό με αλουμίνα-, τιτάνια- και διοξείδιο του ζirkονίου- σε υγρό εναιώρημα κολλοειδούς στερεού σε υγρό. Ακολούθησε πυρόλυση στους 800°C και όπτηση σε αέρα έως 1550°C, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικροκυψελοειδούς α -Al₂O₃, TiO₂ (ρουτίλιο) και c-ZrO₂, αντίστοιχα. Η διαδικασία διατήρησε την μικροκυψελοειδή ανατομία του αρχικού ξύλου. Μια ανισοτροπική συρρίκνωση κατά την πυρόλυση και την όπτηση παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα. Ενώ μετά την επεξεργασία οι μικροί πόροι (<1 μm) στα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλου εξαφανίστηκαν, οι μεγάλοι πόροι παρέμειναν στα κεραμικά των οξειδίων και έδωσαν μία ακαθόριστη μικροδομή. Τέτοια βιομορφικά κεραμικά οξειδίων είναι κατάλληλα για θερμομόνωση, φίλτρα, ιατρικά εμφυτεύματα και καταλυτικούς μεταφορείς σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας [Cao J., Rambo C.R., Sieber H., 2004].

Μία έρευνα πραγματοποιήθηκε στο εργοστάσιο παραγωγής χαρτοπολτού της Εταιρείας Seka (στην Τουρκία), η οποία έχει 50.000 τόνους παραγωγή χαρτοπολτού ανά έτος, με αποτέλεσμα να δημιουργεί σημαντική ποσότητα οργανικών αποβλήτων. Για το σκοπό αυτό, μία ποσότητα αποβλήτων (0%, 2,5%, 5% και 10% κ.β.) αναμίχθηκε με ακατέργαστο πηλό, για την παραγωγή τούβλων. Τα δείγματα 2,5 έως 5% θεωρήθηκαν αποτελεσματικά για το σχηματισμό πόρων στο τούβλο με αποδεκτές

μηχανικές ιδιότητες. Παρατηρήθηκε ότι, η ινώδης φύση του αποβλήτου δε δημιουργεί κανένα πρόβλημα εξώθησης, αλλά αύξησε την περιεκτικότητα σε νερό, γεγονός που επηρέασε τη πλαστικότητα του τούβλου. Επομένως, τα υπολείμματα χαρτοπολτού, ως οργανικός παράγοντας σχηματισμού πόρων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συν-χρήση με πηλό για την κατεσκευή τούβλων και αποτελούν μία φιλοπεριβαλλοντική διαχείριση των αποβλήτων χαρτοπολτού [Demir I., Baspinar M. S., Orhan M., 2004].

Ο σκοπός μίας ακόμη μελέτης που πραγματοποιήθηκε ήταν να αναπτυχθούν νέα μονολιθικά πορώδη υλικά άνθρακα από αγγειόφυτα χρησιμοποιώντας αυστηρά ελεγχόμενη πυρόλυση. Για τη μελέτη επιλέχθηκαν πολυετή φυτά που ανήκουν στην οικογένεια Poaceae, όπως το μπαμπού (*Bambusa vulgaris*) και στην οικογένεια Agavaceae όπως το *Yucca* (*Yucca flaccida*). Τα δείγματα ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 550 και 950 ° C σε ατμόσφαιρα αζώτου για να παραχθεί ένα μονολιθικά πορώδες υλικό άνθρακα απαλλαγμένο από ρωγμές, και στη συνέχεια προσδιορίστηκαν τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως η πυκνότητα, το πορώδες, η απόδοση και η μεταβολή των διαστάσεων τους. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι, η μάζα και οι διαστάσεις μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας απανθράκωσης. Η ελαστικότητα των δειγμάτων που ψήθηκαν στους 950 ° C ήταν υψηλότερη από εκείνα που ψήθηκαν στους 550 ° C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα που ψήθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες ήταν πιο σκληρά και παρουσίαζαν καλύτερη δομή. Μικροσκοπικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας του γιούκα και του μπαμπού, η δομή του ιστού τους παρέμεινε αμετάβλητη. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι τα απανθρακωμένα πολυετή φυτά εμφανίζουν μεγάλο πορώδες, αλλά αποτελούν και άκαμπτα υλικά, γεγονός που μπορεί να τα καταστήσει άριστο σκελετό για τα νέα οικολογικά υλικά, π.χ., για ξυλο-κεραμικά [Krzyszowska M., Pilawa B., Pusz S., Ng J., 2005].

Η πλειοψηφία των αποβλήτων σκόνης ασβεστόλιθου (LPW) και πριονιδιού (WSW) που έχει συσσωρευτεί σε παγκόσμιο επίπεδο, προκαλεί ορισμένα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα και κινδύνους για την υγεία. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης ενός συνδυασμού WSW – LPW, ώστε να παραχθεί ένα νέο ελαφρύ συνθετικό οικοδομικό υλικό με χαμηλό κόστος. Μερικές από τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των μιγμάτων WSW και LPW διερευνήθηκαν, όπως η αντοχή σε θλίψη (7.2MPa), η αντοχή σε κάμψη (3,08MPa), το βάρος, η παλμική ταχύτητα υπερήχων (UPV) και η υδατοαπορροφητικότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντικατάσταση WSW με LPW σε ποσοστό 10-30%, δεν παρουσιάζει μια

ξαφνική θραύση, παρουσιάζει υψηλή ικανότητα απορρόφησης, μειώνει το βάρος δραματικά (65% ελαφρύτερο υλικό) και παράγει μία πιο λεία επιφάνεια σε σύγκριση με τα υπάρχοντα τσιμεντένια τούβλα στην αγορά. Επομένως, ένα τέτοιο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τοίχους, ή ξύλινες σανίδες, και αποτελεί μία οικονομικά εναλλακτική λύση σε σχέση με τους τσιμεντόλιθους, τα πάνελ οροφής, τα ηχομονωτικά πάνελ, κ.λπ. [Turgut P., Algin H. M., 2006].

Σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης η χρήση ελαιοπυρήνων, κριθαριού και σπόρων βερίκοκου ως παράγοντες που βοηθούν στο σχηματισμό πόρων σε αργιλικά τούβλα θερμομόνωσης, λόγω της υψηλής θερμικής αξίας των υποπροϊόντων τους, σχετίζεται με τις αυξημένες ποσότητες οργανικής ύλης που αυτά παρουσιάζουν στη σύνθεση τους. Η οργανική ύλη αποσυντίθεται κατά την διάρκεια της έψησης των τούβλων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η έρευνα αυτή πραγματοποιεί ένα πλήρη χαρακτηρισμό (χημική, στοιχειακή, ορυκτολογική και θερμική ανάλυση και χαμηλότερες τιμές θέρμανσης) από δέκα διαφορετικά γεωργικά υποπροϊόντα από φυτά που βρίσκονται στο νομό Χανίων. Η εργασία αυτή προτείνει βιώσιμες λύσεις σε κτίρια, με τη χρήση γεωργικών αποβλήτων ως δευτερογενείς πρώτες ύλες για την παραγωγή δομικών υλικών [Techniti S., Anastasiadou K., Vamvuka D, Gidarakos E., 2009].

Το πεδίο εφαρμογής μίας άλλης μελέτης ήταν η σύνθεση χαμηλού κόστους κεραμικών με οξειδίο του σιδήρου (Fe_2O_3) με πορώδη δομή, για εφαρμογές ελαφράς θωράκισης, μέσω ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (EMI) χρησιμοποιώντας απορρίμματα μύλων ως αρχικό υλικό, και ελληνικό ξύλο (πέυκο, έλατο, λεύκα και οξιά). Σύμφωνα με τις αναλύσεις, αποδείχθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ δημιούργησε μεγαλύτερους, αλλά λιγότερους πόρους σε κλίμακα μμ στα δείγματα και ηλεκτρικές (κυρίως) και μαγνητικές ιδιότητες κατάλληλες για εφαρμογές ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης [Bantsis G., Betsiou M., Bourliva A., Yioultsis T., Sikalidis C., 2012].

Σε μία μελέτη αναλύθηκαν οι θεμελιώδεις πτυχές της ανατομίας του ξύλου και η μοριακή δομή του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου που επηρεάζουν τη βιοοργανική και ανόργανη διαδικασία μετατροπής. Οι βασικές προσεγγίσεις για τη μετατροπή των βιοπολυμερικών υλικών σε κεραμικά οξειδίων ή μη κεραμικά προϊόντα περιλαμβάνουν: α) πυρόλυση που παράγει σε ένα πορώδες ανθρακικό αντίγραφο (πρότυπο), το οποίο μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει για να σχηματίσει φάσεις καρβιδίου ή να διηθηθεί με μη αντιδραστικά κolloειδή διαλύματα ή άλατα τα

οποία μπορούν περαιτέρω να υποβληθούν σε επεξεργασία για να δώσουν προϊόντα οξειδίου, β) η διήθηση των χημικά προεπεξεργασμένων προϊόντων λιγνοκυτταρίνης για να αφαιρεθεί η ελεύθερη φάση άνθρακα. Η μετατροπή λιγνοκυτταρικών υλικών σε κεραμικά με ψευδόμορφη μικροδομή σε βιοοργανικό πρότυπο προσφέρει μεγάλες δυνατότητες για το σχεδιασμό νέων κεραμικών με ανισοτροπική κυτταρική μορφολογία. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως φίλτρα αέρα υψηλής θερμοκρασίας και φορείς καταλυτών στον τομέα της ενέργειας, του περιβάλλοντος και τις αυτοκινητοβιομηχανίες, ως βιοαδρανές και ανθεκτικό στη διάβρωση υποστήριγμα για ζωντανά κύτταρα, μικρόβια, ή ένζυμα στον τομέα της βιοτεχνολογίας και της ιατρικής [Greil P., 2000].

Σε άλλη μελέτη κατασκευάστηκαν ανισοτροπικά, βιομορφικά SiOC / C-κεραμικά υλικά με διαφορετικά πορώδη και μικροδομή από υπολείμματα οξιάς και πεύκου. Σε ένα πρώτο στάδιο, σύνθετα υλικά «biotemplate / polysiloxane» παρασκευάστηκαν με διήθηση και με αντίδραση των προπλασμάτων του ξύλου με ένα προ-κεραμικό πολυμερές (polymethylhydrosiloxane-PMHS). Στη συνέχεια επιτεύχθηκε σκλήρυνση του PMHS με κατεργασία του σε θερμοκρασία 120°C για 12 ώρες. Ακολούθησε πυρόλυση στους 800°C, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός βιομορφικού SiOC / C- σύνθετου κεραμικού. Η εστεροποίηση του ξύλου με ανυδρίτη μηλεϊνικού οξέος (MA) χρησιμοποιήθηκε για να μεταβληθούν οι χημικές ιδιότητες του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου και να δημιουργηθούν CC-διπλοί δεσμοί για περαιτέρω αντίδραση με το PMHS. Η διήθηση του PMHS μείωσε την ανισοτροπική συρρίκνωση που συνδέεται με τη θερμική αποσύνθεση των βιοπολυμερών σε σύγκριση με το φυσικό ξύλο. Έτσι, τα παραπάνω δείγματα εμφάνισαν μία βελτιωμένη κεραμική απόδοση μετά την πυρόλυση. Επιπλέον, η διαδικασία που περιγράφηκε, έδωσε ένα επιπλέον πορώδες μέσα στη SiOC-φάση, το οποίο σταθεροποιεί το δείγμα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και εμποδίζει από το ράγισμα. [Zollfrank C., Kladny R., Sieber H., Greil P., 2004].

Μεγάλου πορώδους, βιομορφικά YSZ (ύττρια- σταθεροποιημένη ζirkόνια) κεραμικά έχουν κατασκευαστεί από τη διήθηση του ζirkονίου-οξυχλωριούχου διαλύματος σε βιολογικά πρότυπες δομές που προέρχονται από ψάθα και ξύλο πεύκου. Τα δείγματα πυρολύθηκαν στους 800°C σε ατμόσφαιρα N₂. Επανειλημμένες διηθήσεις και όπτηση σε αέρα σε θερμοκρασίες μέχρι 1550 ° C είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό βιομορφικών YSZ κεραμικών (ZrO₂ με ακαθόριστη μορφολογία πόρου και μια μεγάλη ποικιλία μικροδομών), τα οποία διατήρησαν τα

χαρακτηριστικά της βιολογικής μικροδομής του υλικού [Cao J., Rambo C. B., H. Sieber, 2004].

Τα βιομορφικά κεραμικά είναι μία νέα κατηγορία υλικών που παράγονται από ανανεώσιμες πηγές και απόβλητα. Σε μία μελέτη, κατασκευάστηκαν από πεύκο και jelutong πρόδρομα στοιχεία ξύλου, βιομορφικά κεραμικά οξειδίων του καρβιδίου και του πυριτίου. Αυτά τα βιομορφικά κεραμικά εμφάνισαν μια ευρεία ποικιλία μικροδομών, πυκνοτήτων και σκληρότητας, που καθορίστηκαν από το είδος του ξύλου και τη διήθηση που επιλέγεται [Singh M., Bo-Moon Yee, 2004].

Μία άλλη έρευνα επικεντρώθηκε στη δυνατότητα ανακύκλωσης της ιλύος που παράγεται από πορσελάνινα πλακιδία, χάλυβα, άνθρακα και τέφρα από δημοτικούς αποτεφρωτήρες (ανόργανα απόβλητα), ώστε να κατασκευάσει έναν ειδικό τύπο τούβλου με τη συν-χρήση πηλού. Η τέφρα από τους δημοτικούς αποτεφρωτήρες κρίθηκε ως η λιγότερο κατάλληλη για αυτό το σκοπό, λόγω του πορώδους και της υδατοαπορρόφησης που εμφάνισαν τα δείγματα, καθώς και της μειωμένης αντοχής τους. Η ιλύς, αντίθετα, παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα, και στη συνέχεια ο χάλυβας [Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Pozzi P., 2005].

Ακόμα μία εργασία που εξέτασε την κατασκευή τούβλων από τέφρα ήταν η ακόλουθη. Ο στόχος ήταν να καταλήξει σε ένα προϊόν το οποίο να πληροί δύο βασικές προϋποθέσεις: (α) να έχει αυξημένα ποσοστά ιπτάμενης τέφρας και (β) να επιτρέπει τη χρησιμοποίηση της τέφρας χωρίς οποιαδήποτε προκατεργασία. Έτσι, κατασκευάστηκαν τούβλα από τέφρα σε ποσοστό έως 20 wt.%.. Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί υποπροϊόν μίας βιομηχανίας ελαιολάδου που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες σε πολλές χώρες της ΕΕ. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα τούβλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο εμπόριο ως χαμηλής πυκνότητας δομικά υλικά τοιχοποιίας, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα καλές θερμομονωτικές ιδιότητες. Επιπλέον, το περιβαλλοντικό όφελος καθιστά τη συνολική διαδικασία περισσότερο ελκυστική [Fernandez-Pereira C., J.A. de la Casa, Gomez-Barea A., Arroyo F., Leiva C., Luna Y., 2011].

Σε μία μελέτη σαν πηγή οξειδίου του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν: μάρμαρο, κελύφη μυδιών και αντιδραστήριο υδροξείδιο του ασβεστίου του εμπορίου (ως πηγές οξειδίου του ασβεστίου), καθώς και τέφρα βιομάζας και κεραμικά υπολείμματα από σπασμένα κεραμικά και τα ελαττωματικά προϊόντα από ένα εργοστάσιο τούβλων (ως πηγή διοξειδίου του πυριτίου). Τα νέα κεραμικά υλικά που σχηματίστηκαν παρουσίασαν τιμές αγωγιμότητας μεταξύ 0,10 W/m²K και 0,18 W/m²K και αντοχή

σε θλίψη από 29,8 έως 59,3 MPa. Τα τούβλα ικανοποίησαν τις οδηγίες της Ε.Ε. για χρήση ως χαμηλής θερμοκρασίας μονωτικά οικοδομικά υλικά [Eliche-Quesada D., Felipe-Sese M., Corpas-Iglesias F.A., 2011].

Τέλος, στόχος μίας άλλης μελέτης ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της ενσωμάτωσης της τέφρας από αποτεφρωτήρα βιομάζα, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών τούβλων στον τομέα των κατασκευών. Έτσι, οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν ήταν 0%, 10%, 20%, 30%, 40% και 50% κ.β. τέφρα σε πηλό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απορρόφηση του νερού αυξήθηκε και η φαινομενική πυκνότητα και η αντοχή σε θλίψη μειώθηκαν για τα υψηλότερα ποσοστά τέφρας. Τα τούβλα με περιεκτικότητα έως και 20% τέφρα πληρούν τα πρότυπα της Ε.Ε. για αντοχή σε θλίψη. Επομένως, επιβεβαιώθηκε η συν-χρήση τέφρας βιομάζας έως 20 wt. % σε κεραμικά βιομηχανικού ενδιαφέροντος [Eliche-Quesada D., Perez-Villarejo L., Inglesias- Godino Fco. J., Martinez-Garcia C., Corpas-Iglesias Fco. A., 2012].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Κουκούτσι Ροδάκινου: προήλθε από την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Γιαννιτσών.

Πευκοβελόνες: συλλέχθηκαν από δασική περιοχή των Χανίων.

Στελέχη Αγκινάρας: προήλθαν από αγρό της Θεσσαλίας.

Κέλυφος Φιστικιού: προήλθαν από αγρό της Θεσσαλίας.

Κλαδέμματα και Φύλλα Ελιάς: προήλθαν από τον Συνεταιρισμό Ελαιοπαραγωγών Χανίων ΑΒΕΑ.

Πυρηνόξυλο: προήλθε από τον Συνεταιρισμό Ελαιοπαραγωγών Χανίων ΑΒΕΑ.

Τεμαχισμός

Ορισμένα από τα δείγματα τεμαχίστηκαν αρχικά σε μικρότερα κομμάτια λόγω της ανομοιογένειας τους. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε πιο εύκολα η ξήρανση και το άλεσμα του δείγματος.

Ξήρανση

Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες.

Άλεσμα

Το ξηραμένο δείγμα αλέστηκε σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 19 της εταιρίας Fritsch με σχάρα διαμέτρου 0,5mm και αποθηκεύτηκε σε γυάλινα δοχεία, που δεν επιτρέπουν την υγρασία να εισέλθει στο δείγμα, για τις μετέπειτα μετρήσεις.

Τα δείγματα κοκκομετρίας $< 0,5\text{mm}$ αναμείχθηκαν για την παρασκευή μιγμάτων αργίλου / βιομάζας. Για κάθε είδος βιομάζας, παρασκευάστηκαν τρία μίγματα με πηλό, όπου η συμμετοχή της βιομάζας στο κάθε ένα ήταν με ποσοστό 2.5, 8, και σε κάποια επιλεκτικά 13 % κατά βάρος, αντίστοιχα.

2.2 ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.2.1 Προσεγγιστική Ανάλυση

Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E871, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110°C . Εν συνεχεία, παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησε

θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία κάθε δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W - B}{W} * 100 \quad (1.1)$$

όπου W = το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g) και B = το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (σε g).

Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα CEN/TS 14775, σύμφωνα με τα οποία κάθε ξηρό δείγμα (110°C) κάηκε σε θερμοκρασία 560°C. Εν συνεχεία, η παραγόμενη τέφρα παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Η τέφρα κάθε ξηρού δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{F}{B} * 100 \quad (1.2)$$

όπου F = το βάρος της τέφρας (σε g) και B = το βάρος του ξηρού δείγματος (σε g).

Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρίας Perkin Elmer. Αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου παρέμεινε για 15 λεπτά έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε για κάθε ξηρό δείγμα από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{(W_{110^\circ\text{C}} - W_{850^\circ\text{C}})}{W_{110^\circ\text{C}}} * 100 \quad (1.3)$$

όπου $W_{110^\circ\text{C}}$ είναι το βάρος του δείγματος στους 110°C, όπου έχει απολέσει την υγρασία του και $W_{850^\circ\text{C}}$ είναι το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C.

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Το ποσοστό μόνιμου άνθρακα για κάθε δείγμα υπολογίστηκε μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} - \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} \quad (1.4)$$

2.2.2 Στοιχειακή Ανάλυση

Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S, O πραγματοποιήθηκε με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο στοιχειακός αναλυτής έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των παραπάνω στοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα. Στην περίπτωση μας η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε στερεά.

Ο αναλυτής αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C με σταθερή ροή ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Τέλος ο χρωματογράφος, συνδέεται με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.

Κάθε ένα από τα δείγματα, απαλλαγμένο από υγρασία, ζυγίστηκε και αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξης περίπου των 10 mg τοποθετήθηκε σε κάψα κασσίτερου και εν συνεχεία στο δειγματολήπτη. Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης/καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Με την έναρξη της ανάλυσης, ξεκίνησε ροή οξυγόνου στη στήλη χαλαζία και μερικά δευτερόλεπτα μετά, η κάψα κασσίτερου έπεσε στη στήλη, όπου βρέθηκε σε ένα ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον, κατάλληλο για την πλήρη καύση του δείγματος. Η εξώθερμη αντίδραση του κασσίτερου με το οξυγόνο ανέβασε τη θερμοκρασία στους 1800°C, όπου σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία το δείγμα κάηκε και όλα τα στοιχεία πέρασαν στην αέρια φάση. Το ήλιο ήταν το μέσο μεταφοράς των αερίων της καύσης από τη στήλη χαλαζία προς τον αέριο χρωματογράφο, περνώντας προηγουμένως από καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και SO₃ που τυχόν σχηματίστηκαν, σε N₂ και SO₂. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης (N₂, CO₂, H₂O και SO₂) διαχωρίστηκαν στο χρωματογράφο και στη συνέχεια ανιχνεύτηκαν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής παρείχε ηλεκτρικά σήματα τα οποία δέχθηκαν επεξεργασία από κατάλληλο λογισμικό, υπολογίζοντας τελικά τα ποσοστά επί τοις εκατό αζώτου, άνθρακα, υδρογόνου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα (ποσοστά επί ξηρού δείγματος).

Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S, συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C\%+H\%+N\%+S\%+τέφρα\%] \quad (1.5)$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στα δείγματα είτε δεν περιέχονταν ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές ήταν αμελητέες.

2.2.3 Μέτρηση Θερμογόνου Δύναμης

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης σε όλα τα δείγματα έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου θερμιδόμετρου τύπου AC-350, της εταιρίας Leco στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας αποτελείται πρωταρχικά από την οβίδα που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Στο εσωτερικό της οβίδας λαμβάνει χώρα η καύση μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο, την κάψα, η οποία στηρίζεται σε μια μεταλλική στεφάνη. Για την έναυση χρησιμοποιείται πολύ λεπτό σύρμα βολφραμίου του οποίου τα δυο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος και το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με ένα καπάκι περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια αντεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα. Εξωτερικά του κάδου τοποθετείται δεύτερος μεγαλύτερος κάδος με τοιχώματα όμοια του πρώτου ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Στην διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται αναδευτήρας που παίρνει κίνηση από έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας. Για την μέτρηση αυτής της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμιόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας όσο και ο ηλεκτροκινητήρας. Αφού πρώτα έγινε βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα, της τάξης των 0.5 g, τοποθετήθηκε στην οβίδα, η οποία στη συνέχεια βυθίστηκε στο νερό, στο εσωτερικό του

θερμιδόμετρου. Ακολούθησε καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης. Μετρήσεις της θερμοκρασίας του νερού που περιέβαλε την οβίδα πραγματοποιούνταν κάθε έξι λεπτά με το ηλεκτρικό θερμόμετρο, ενώ είχε προηγηθεί και μέτρηση αυτής πριν την έναρξη της καύσης. Η θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από την μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και τυπώθηκαν τα αποτελέσματα. Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος.

2.2.4 Χημική και Ορυκτολογική Ανάλυση Τεφρών

Οι τέφρες που παρήχθησαν από την καύση των δειγμάτων αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του περιεχομένου τους σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία. Οι χημικές αυτές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)) Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του πυριτίου, του φωσφόρου και του θείου χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης, του Χρωματομετρικού Προσδιορισμού και της ανάλυσης C, H, N, S, O με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, αντίστοιχα, καθώς δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός τους με τη μέθοδο ICP – MS. Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών, με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – X (XRD).

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

Η χημική ανάλυση των τεφρών των δειγμάτων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου ICP – MS τύπου 7500 cx της εταιρίας Agilent Technologies, στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Η μέτρηση στο συγκεκριμένο όργανο πραγματοποιείται σε υγρά δείγματα, συνεπώς της ανάλυσης των τεφρών προηγήθηκε η διαλυτοποίησή τους. Η διαλυτοποίηση έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a, η οποία έχει ως εξής: αντιπροσωπευτική ποσότητα 0.2 g από κάθε τέφρα αναμείχθηκε με 9 mL HNO₃ 69% μέσα σε οβίδα η οποία εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Στο χωνευτή εφαρμόστηκε άνοδος της πίεσης και της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων προκάλεσε αύξηση της ταχύτητας θερμικής αποσύνθεσης του δείγματος και της διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα. Το διάλυμα

που προέκυψε αραιώθηκε μέχρι τα 45 mL με την προσθήκη NaNO_3 , καθώς το HNO_3 που είχε προστεθεί για τη διαλυτοποίηση του στερεού ήταν πολύ πυκνό και μη κατάλληλο για μέτρηση στο όργανο ICP – MS. Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθιζήσουν τα αιωρούμενα στερεά που δεν διαλυτοποιήθηκαν και ακολούθησε διήθησή τους για μέτρηση των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP - MS.

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης. Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS είναι το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), ο αναλυτής μάζας, ο ανιχνευτής ιόντων και ο επεξεργαστής σήματος (Στράτης, κ.α, 2004). Το όργανο είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-500, της εταιρίας Agilent Technologies.

Κάθε υγρό δείγμα τοποθετήθηκε στη συσκευή ICP – MS, όπου μετατράπηκε σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (αεροζόλ). Στη συνέχεια, το αερόλυμα πέρασε στο σύστημα ατομοποίησης ή πλάσμα αργού. Το πλάσμα εξ' ορισμού, είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Οι διεργασίες που έλαβαν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα ήταν η απομάκρυνση του διαλύτη, η διάσπαση των συστατικών του δείγματος, η ατομοποίηση των στοιχείων και η διέγερση και ο ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού). Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν στην περιοχή του πλάσματος οδηγήθηκαν στη συνέχεια στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z . Έτσι προέκυψε ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά ήταν η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή m/z . Έπειτα, ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A, μέσα από μια σειρά διαφόρων διεργασιών πολλαπλασίασε το σήμα αυτό, ούτως ώστε να μπορέσει να καταγραφεί από τον επεξεργαστή σήματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η έξοδος των αποτελεσμάτων (συγκεντρώσεις στοιχείων σε mg/L ή $\mu\text{g/L}$), σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Κάθε μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές και αποδεκτά θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα για τα οποία η σχετική τυπική απόκλιση ήταν μικρότερη από 15%. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για τα διάφορα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP - MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppm)
Na	40,95
Mg	63,68
Al	0,01
K	17,17
Ca	1,63
Fe	0,03

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Mn	0,41
Cu	41,85
Zn	6,37
As	1,18
Se	56,48
Sr	34,20
Cd	3,26
Hg	10,76
Pb	1,96

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε αναγωγή της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου σε mg ανά κιλό δείγματος (ppm). Από τη συγκέντρωση των κύριων στοιχείων υπολογίστηκε η συγκέντρωση των κυρίων οξειδίων σε κάθε δείγμα.

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του πυριτίου στις τέφρες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματόμετρου τύπου Analyst 100 της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Οι μετρήσεις του πυριτίου στο φασματόμετρο πραγματοποιούνται σε υγρά διαλύματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών. Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε τέφρα, της τάξης του 0.1 g περίπου, τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο με προσθήκη 0.5 g συντηκτικού μέσου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και

LiBO₂). Τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία 980°C, για περίπου 20 λεπτά, όπου το υλικό μετατράπηκε από σκόνη σε υαλώδες τήγμα ευδιάλυτο σε αραιά οξέα. Στη συνέχεια, κάθε χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως όπου προστέθηκε μικρή ποσότητα αραιού HNO₃. Τα ποτήρια ζέσεως σκεπασμένα με υάλους ωρολογίου, οδηγήθηκαν στον οριζόντιο αναταράκτη, όπου ακολούθησε ανάδευση για περίπου μία ώρα, έως ότου τα τήγματα διαλυτοποιήθηκαν πλήρως. Τα διαυγή πλέον διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες και αραιώθηκαν μέχρι τα 100 mL με προσθήκη απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια τα διαλύματα οδηγήθηκαν στο φασματόμετρο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στην μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα ενός μεταλλοϊόντος, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, εκτεθούν σε ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος, απορροφούν μέρος αυτής και κατ' αυτό τον τρόπο παρέχεται στα ηλεκτρόνια του ατόμου η απαραίτητη ενέργεια για να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες, σε σχέση με αυτές που βρίσκονταν, να περάσουν δηλαδή από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Η απορρόφηση αυτή συνδέεται με την συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, καθώς ακολουθεί το νόμο του Lambert – Beer. Ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η ατομοποίηση του προς προσδιορισμό στοιχείου, η μέθοδος διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόστηκε η μέθοδος της ατομοποίησης με φλόγα.

Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής. Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το πυρίτιο, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος), αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης. Μετά τη φλόγα και οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούσαν την ίδια διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Στο σύστημα ατομοποίησης, μικρή ποσότητα από κάθε διάλυμα ψεκάστηκε μέσα στη φλόγα, όπου ακολούθησε εξαέρωσή του, διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα και διέγερση των ατόμων με την απορρόφηση μέρους της διερχόμενης από τη φλόγα ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μέτρησε την ισχύ των δύο ακτινοβολιών, εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή του δείγματος (I_1) και εκείνης που ακολούθησε την διαδρομή αναφοράς (I_0) και το σήμα του αποτυπώθηκε στο σύστημα καταγραφής. Τα

αποτελέσματα (συγκέντρωση πυριτίου σε mg / L) αποτυπώθηκαν στην οθόνη του οργάνου.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, υπολογίστηκε για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του πυριτίου σε mg ανά κιλό υλικού (ppm), έπειτα υπολογίστηκε η αντίστοιχη συγκέντρωση του SiO₂ και τέλος το ποσοστό του SiO₂ επί τοις εκατό ξηρού δείγματος.

Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Ο προσδιορισμός των οξειδίων του φωσφόρου που περιέχονταν στις τέφρες πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Χρωματομετρικού Προσδιορισμού του Φωσφόρου, με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο φώσφορος προσδιορίστηκε με το σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου, του μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460 nm.

Τα δείγματα της τέφρας διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλυτοποίησης EPA 3051a. Στη συνέχεια, σε κάθε διάλυμα παρασκευάστηκε το μολυβδοβαναδοφωσφορικό οξύ με συμπλοκοποίηση του φωσφόρου, χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο (NH₄VO₃) και μολυβδενικό αμμώνιο ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). 10 mL από κάθε διάλυμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και σε κάθε μία φιάλη προστέθηκαν 2.5 mL πυκνού HNO₃, 5 mL βαναδικού αμμωνίου, 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και τέλος αραιώθηκαν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL. Έπειτα ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρώματα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης. Η λειτουργία του βασίζεται στον νόμο του Lambert - Beer. Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή ρυθμίστηκε ούτως ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος 460 nm, στην οποία απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου. Πρώτα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα τυφλό δείγμα, το οποίο περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου και ορίστηκε η απορρόφηση αυτή ίση με το μηδέν. Στη συνέχεια έγιναν οι μετρήσεις για τα υπόλοιπα δείγματα. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστη απορρόφηση από το σύμπλοκο του φωσφόρου (εκτός του τυφλού δείγματος) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου

καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μηδενική απορρόφηση) και υπολογίστηκε η τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του P₂O₅ στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του P₂O₅ σε mg ανά κιλό υλικού (ppm) και το ποσοστό του, επί τοις εκατό ξηρού δείγματος. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν τα 0.09 ppm P₂O₅.

Περιθλασιμετρία Ακτίνων X

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με χρήση του συστήματος αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD), τύπου D-8 Advance, της εταιρίας Bruker στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος. Με τον προσδιορισμό αυτό εξετάστηκε η συμβολή της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των κρυσταλλικών αυτών φάσεων. Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων -X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους. Το φαινόμενο αυτό ερμήνευσε ο Bragg, σύμφωνα με τον οποίο περίθλαση είναι η ανάκλαση των ακτίνων -X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου. Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d.

Σύμφωνα με τον Bragg ισχύει ότι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta \quad (1.7)$$

όπου n ακέραιος αριθμός για τον οποίο η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, λ το μήκος κύματος των ακτίνων και θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης των ακτίνων X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα (Κωστάκης, 1999). Η γωνία μεταξύ αρχικής και περιθλασμένης δέσμης (2θ) για την οποία η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, δίνει την ανάκλαση με τη μέγιστη ένταση και αποκαλείται γωνία Bragg.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων - X., η οποία τυγχάνει ευρείας εφαρμογής, καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών, όσο και των

εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων - X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες του περιθλασίμετρου είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία χαλκού εκπομπής ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής ακτίνων X με φίλτρο Ni της εταιρίας Lynxeye και η μονάδα μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών. Το όργανο λειτούργησε με τάση 35 kV, ένταση 35 mA και ταχύτητα γωνιομέτρου $0,1^\circ / \text{sec}$.

Η προτετοιμασία των δειγμάτων περιέλαβε τη λειοτρίβηση κάθε τέφρας σε αχάτη και τοποθέτηση της σκόνης του δείγματος στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρισκόταν σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διέγραφε ο απαριθμητής ακτίνων X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ο απαριθμητής περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min , ούτως ώστε, με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση, ο απαριθμητής σχημάτιζε την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X. Δέσμη ακτίνων X κατευθύνθηκε στο δείγμα, όπου οι ακτίνες υπέστησαν περίθλαση. Κατά την περιστροφή του δείγματος ως προς τη δέσμη των ακτίνων, μόνο σε ορισμένες γωνίες (2θ) προέκυψε συμφασική ανάκλαση των ακτίνων από την επιφάνειά του και για κάθε τέτοια γωνία ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία θ , προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις. Με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς και χρήση του λογισμικού EVA programme, έγινε αντιστοίχιση των d στα κατάλληλα ορυκτά κι έτσι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούσαν τις κρυσταλλικές φάσεις σε κάθε τέφρα.

2.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ TGA/DTG

2.3.1 Περιγραφή Εξοπλισμού

Τα πειράματα θερμοβαρυντικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ο θερμοζυγός είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης και το σύστημα μέτρησης σήματος.

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη βασική κατασκευή και το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου. Η βασική κατασκευή αποτελείται από κυλινδρικό αλουμινένιο φούρνο, η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του οποίου είναι από 0 έως 1000°C με ακρίβεια 2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 έως 100°C/min. Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου περιλαμβάνει θερμοστοιχείο, το οποίο αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου / αλουμινίου και βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου.

Ολόκληρη η διάταξη του συστήματος θέρμανσης περιβάλλεται από το σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από ένα σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο.

Όλο το παραπάνω σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό. Το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και κατόπιν στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο υπολογιστής καταγράφει το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Pyris, της Perkin Elmer), τα αποτελέσματα που προκύπτουν

έχουν τη μορφή γραφημάτων στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DTG καμπύλες - Differential Thermogravimetry) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης.

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (συνήθως αέρας αν πρόκειται για καύση ή N_2 αν πρόκειται για πυρόλυση), τα οποία εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού και στα αέρια του ζυγού (συνήθως He, Ar ή N_2), τα οποία εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού και παρασύρουν τα εκλύόμενα από τις διεργασίες πυρόλυσης ή καύσης αέρια, ανερχόμενα σε ομοπαράλληλη ροή, έξω από το θερμοζυγό για την προστασία του ευαίσθητου μικροζυγού.

2.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο. Αρχικά, τοποθετήθηκε άδεια κεραμική κάψα στο θερμοζυγό και έγινε μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε στην κάψα δείγμα ποσότητας 25 mg κοκκομετρίας -250 μ m και η τιμή αυτή αποθηκεύτηκε από το πρόγραμμα του οργάνου ως αρχικό βάρος δείγματος. Η μονάδα ελέγχου του θερμοζυγού ρυθμίστηκε, έτσι ώστε η θέρμανση του δείγματος στο φούρνο να ακολουθήσει τα εξής βήματα:

- παραμονή στους 40°C για 1 λεπτό
- θέρμανση από τους 40°C στους 110°C με ρυθμό 10°C/ min
- παραμονή στους 110°C για 15 λεπτά
- θέρμανση από τους 110°C στους 850°C με ρυθμό 10°C/ min
- παραμονή στους 850°C για 10 λεπτά

Μετά την ολοκλήρωση αυτών των βημάτων, το σύστημα ψύξης ενεργοποιήθηκε και η θερμοκρασία του οργάνου επέστρεψε στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων καύσης το αέριο της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 21% O_2 , 79% N_2 (αέρας). Η διαδικασία ζύγισης ήταν όμοια με αυτήν που περιγράφηκε στο πείραμα πυρόλυσης και η διαδικασία θέρμανσης του φούρνου ακολούθησε τα εξής βήματα:

- παραμονή στους 40°C για ένα λεπτό
- θέρμανση από τους 40°C στους 110°C με ρυθμό 10°C/ min

- παραμονή στους 110°C για 15 λεπτά
- θέρμανση από τους 110°C στους 900°C με ρυθμό 10°C/ min
- παραμονή στους 900°C για 5 λεπτά.

Στη συνέχεια ακολούθησε ψύξη του φούρνου μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυντικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση και την καύση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα, διαγράμματα δηλαδή στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης.

Από την επεξεργασία των θερμογραφημάτων πυρόλυσης, προσδιορίστηκε το περιεχόμενο των δειγμάτων σε πτητική ύλη και μόνιμο άνθρακα.

2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΤΟΥΒΛΩΝ

Για την δημιουργία πυρίμαχων τούβλων (πλακιδίων) επιλέχθηκαν 6 υλικά: το κουκούτσι ροδάκινου, οι πευκοβελόνες, τα στελέχη αγκινάρας, το κέλυφος φιστικιού, τα κλαδέματα ελιάς και το πυρηνόξυλο. Τα κριτήρια επιλογής ήταν η υψηλή θερμογόνος δύναμη που αποδίδουν κατά την καύση τους και η χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, γεγονός που τα καθιστά ακίνδυνα. Συνολικά δημιουργήθηκαν 42 δοκίμια, 3 δοκίμια * 2 διαφορετικές περιεκτικότητες (2,5 και 8%) για κάθε υλικό (*6 υλικά, δηλαδή 3*2*6) και 3 δοκίμια περιεκτικότητας 13% βιομάζας για τα στελέχη αγκινάρας και το πυρηνόξυλο (3*1*2). Η σύσταση τους είναι βιομάζα, πηλός και νερό. Η βιομάζα βοηθά στη δημιουργία πόρων κατά την καύση.

Αρχικά ο επιλεγμένος πηλός πουδροποιείται στον αχάτη σε μέγεθος μικρότερο από 600 μm. Έπεται η προσθήκη του ξηρού μίγματος της βιομάζας, σε περιεκτικότητες 2,5, 8 και 13%, και του νερού, περιεκτικότητας 6% κατά βάρος, στον πηλό. Τα υλικά αναμειγνύονται και αναδεύονται και έπειτα συμπίεζονται σε χειροκίνητη πρέσα στα 400 psi (2,75 MPa) για τη λήψη κυλινδρικού δοκιμίου. Ακολουθεί η ξήρανση των δοκιμίων στους 105 ° C για 12hr και η έψησή τους στους 900° C, θερμικού κύκλου 10°C/min μέχρι κατ'ανώτατο όριο θερμοκρασίας, διάρκειας 1 ώρας.

Μετά το πέρας της έψησης πέρασαν 10hr για να φθάσει ο κλίβανος στην αρχική του θερμοκρασία 25°C, όπου ο ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας για 1hr

περίπου είναι σταθερός και γρήγορος και στη συνέχεια η πτώση ακολουθεί με αργό ρυθμό.

2.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΤΟΥΒΛΩΝ

2.5.1 Απώλεια Βάρους μετά την Όπτηση και Υδατοαπορροφητικότητα

Το ποσοστό απώλειας βάρους υπολογίστηκε μετρώντας το βάρος μετά τη ξήρανση των δοκιμίων στους 105° C και μετά το ψήσιμο στους 900° C. Δίνεται από τον τύπο:

$$WL (\%) = \frac{T.105 - T.900}{T.105} \cdot 100$$

όπου T.105: βάρος δοκιμίου μετά τη ξήρανση στους 105° C και T.900: βάρος δοκιμίου μετά το ψήσιμο στους 900° C.

Η απώλεια βάρους του δείγματος πριν και μετά το ψήσιμο μετράται για την αξιολόγηση του ρόλου που διαδραματίζει η βιομάζα.

Μετά το ψήσιμο γίνονται τα τεστ υδροαπορροφητικότητας με βάση το UNI ISO 8942.3. Η μέτρηση της απορρόφησης του νερού, WA%, γίνεται μετά την εμφύσηση σε αποσταγμένο νερό για 24 hr σε θερμοκρασία δωματίου. Στο τέλος μετράται το βάρος του δείγματος και υπολογίζεται η απορρόφηση του νερού ως εξής:

$$WA (\%) = \frac{M2 - M1}{M1} \cdot 100$$

όπου M1: βάρος δοκιμίου πριν από το τεστ και M2: βάρος δοκιμίου μετά το τεστ.

Η απορρόφηση νερού είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της αντοχής των τούβλων και συνδέεται με το πορώδες τους. Το πορώδες επηρεάζει πολλές ιδιότητες όπως την ηχομόνωση, τη θερμομόνωση, την αντοχή στον παγετό και την διαπερατότητα [Andreola F. et al., 2010]. Όσο μικρότερη είναι η απορρόφηση νερού τόσο καλύτερη είναι η ζωή του κεραμικού και η αντίσταση του στις καιρικές συνθήκες [Eliche-Quesad D. et al., 2011]. Το ποσοστό της απορρόφησης νερού δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 15-20% κατά βάρος του δοκιμίου [Raut S.P. et al., 2011].

2.5.2 Πορώδες – Πυκνότητα

Στα κεραμικά δοκίμια προσδιορίστηκε το πορώδες και η πυκνότητα τους σύμφωνα με τη μέθοδο Αρχιμήδη, όπως προβλέπεται από το πρότυπο DIN EN 993-1. Η διάταξη αποτελείται από ζυγό ακριβείας 0,01g, αντλία κενού και γυάλινο ξηραντήρα, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας.



Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη της μεθόδου DIN EN 993-1 (Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας).

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο ήταν η παρακάτω:

1. Προσδιορισμός μάζας m_1 (ακρίβεια 0,01 g) του ξηρού δοκιμίου με τον ζυγό.
2. Τοποθέτηση δοκιμίου εντός του δοχείου και ερμητικό κλείσιμο.
3. Δημιουργία κενού για 15 min.
4. Πλήρωση του δοχείου με νερό ως το 50% του ύψους των δοκιμίων.
Αναμονή για 30 min.
5. Αναμονή επιπλέον για 30 min με το καπάκι του δοχείου να παραμένει κλειστό για να είναι βέβαιο ότι το νερό έχει εισχωρήσει σε όλους τους πόρους.
6. Προσδιορισμός της φαινόμενης μάζας του εμβαπτισμένου δοκιμίου m_2 με ζύγιση (ακρίβεια 0,01 g) του δίσκου του ζυγού με το δοκίμιο εντός του δοχείου με το νερό.
7. Μέτρηση θερμοκρασίας νερού (+1° C)

8. Προσδιορισμός της εμβαπτισμένης μάζας m_3 (ακρίβεια 0,01 g). Τα δοκίμια απομακρύνονται από το νερό σκουπίζονται με υγρό μαλακό ύφασμα, ώστε να απομακρυνθούν σταγόνες από την επιφάνεια και ζυγίζονται στο ζυγό, ο δίσκος του οποίου βρίσκεται εκτός νερού.

Το φαινόμενο πορώδες (ε) υπολογίζεται:

$$\varepsilon(\%) = [(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)] * 100 [\%V/V],$$

Η πυκνότητα (ρ_b):

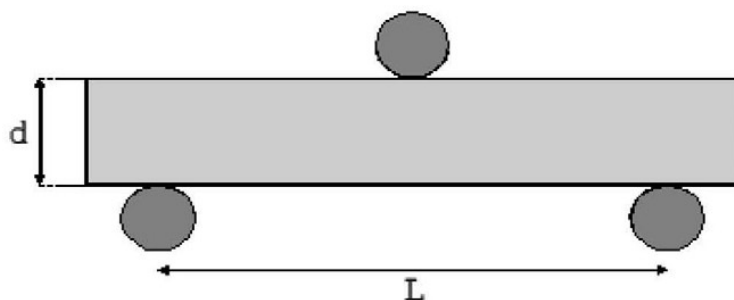
$$\rho_b = [m_1 / (m_3 - m_2)] * \rho_{liq} [g/cm^3]$$

όπου:

- m_1 : μάζα ξηρών δοκιμίων (ακρίβεια 0,01 g)
- m_2 : μάζας των εμβαπτισμένων δοκιμίων σε ζυγό εντός δοχείου με νερό (ακρίβεια 0,01 g)
- m_3 : εμβαπτισμένη μάζα σε ζυγό εκτός νερού (ακρίβεια 0,01 g)
- ρ_{liq} : πυκνότητα υγρού (νερό) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, υπολογίζεται από πίνακες.

3.5.3 Αντοχή σε Κάμψη Τριών Σημείων

Η δοκιμή προσδιορισμού κάμψης τριών σημείων πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή NETZSCH Biegefestigkeitspruefer 401 ακολουθώντας το πρότυπο DIN EN 100 στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας.



Εικόνα 2.2: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά κάμψης τριών σημείων.

Η μέγιστη αντοχή σε κάμψη αντιστοιχεί στην τιμή της τάσης η οποία οδηγεί σε αστοχία ενός υλικού, όταν σε αυτό εφαρμόζεται κάμψη τριών σημείων. Η μέγιστη τάση είναι ανάλογη του μέγιστου επιβαλλόμενου φορτίου και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου στο οποίο ασκείται. Η τάση R (MPa) έχει αποδειχτεί ότι δίνεται από την εξής σχέση (ASTM C293): $R = 3PL / 2bd^2$

Στην εξίσωση το P είναι το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο σε N , το L αντιστοιχεί στην απόσταση των δύο κάτω εδράνων στήριξης σε mm , το b είναι το πάχος του δοκιμίου σε mm , ενώ με d συμβολίζεται το ύψος του σε mm .



Εικόνα 2.3: Σύστημα δοκιμών κάμψης τριών σημείων (Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 30

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση Δειγμάτων

Πίνακας 3.1 Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων επί ξηρού (%)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Μον. Άνθρακας	Τέφρα
Κουκούτσι Ροδάκινου	8,50	74,60	23,20	2,20
Πευκοβελόνες	7,90	71,50	21,90	6,60
Στελέχη Αγκινάρας	8,70	77,70	18,70	3,60
Κέλυφος Φιστικιού	2,70	80,70	18,90	0,40
Κλαδέματα Ελιάς	2,50	76,50	19,09	4,41
Πυρηνόξυλο	2,40	72,70	21,88	5,42

Τα ποσοστά υγρασίας στα δείγματα βιομάζας κυμαίνονται από 2,4% στο πυρηνόξυλο έως 8,7% στα στελέχη της αγκινάρας, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1. Η υγρασία δυσκολεύει κατά πολύ τις διαδικασίες άλεσης των δειγμάτων για την επίτευξη μικρότερης κοκκομετρίας, καθώς επίσης επιδρά αρνητικά κατά την καύση καθιστώντας την ατελή, μειώνει την θερμική αποδοτικότητα του καυσίμου και προκαλεί αυξημένες εκπομπές CO και CO₂. Τα ξυλώδη υλικά έχουν χαμηλή τιμή υγρασίας, μειώνοντας έτσι το κόστος ξήρανσης. Τα δείγματα βιομάζας έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά από 71,5% στο κουκούτσι του ροδάκινου έως 80,7% στο κέλυφος του φιστικιού (πράγμα που σημαίνει πως οι βιομάζες αναφλέγονται και καίγονται ευκολότερα). Τα ποσοστά μόνιμου άνθρακα στα δείγματα βιομάζας κυμαίνονται από 18,7% στα στελέχη της αγκινάρας έως 23,2% στο κουκούτσι του ροδάκινου. Οι βιομάζες εμφανίζουν σχετικά μικρά ποσοστά τέφρας από 0,4% στο κέλυφος φιστικιού έως 6,6% στις πευκοβελόνες.

3.1.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Πίνακας 3.2. Στοιχειακή ανάλυση επί ξηρού (%) και ανώτερη θερμογόνος δύναμη δειγμάτων (MJ/kg).

Δείγμα	C	H	N	O	S	Τέφρα	ΑΘΔ(MJ/kg)
Κουκούτσι Ροδάκινου	53,8 0	7,0 0	2,1 0	34,3 0	0,6 0	2,20	21,90
Πευκοβελόνες	49,7 0	6,6 0	2,7 0	33,8 0	0,6 0	6,60	20,00
Στελέχη Αγκινάρας	41,6 0	6,1 0	0,8 0	47,8 5	0,0 5	3,60	21,50
Κέλυφος Φιστικιού	48,1 0	6,6 0	0,4 5	44,4 5	-	0,40	19,00
Κλαδέματα Ελιάς	49,7 0	6,1 0	1,6 0	38,11	0,0 8	4,41	19,10
Πυρηνόξυλο	51,2 0	6,1 0	0,8 0	36,3 9	0,0 9	5,42	20,80

Η στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων βιομάζας παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2. Όπως είναι εμφανές, τα δείγματα στο σύνολό τους έχουν χαμηλά ποσοστά τέφρας, όπως αναλύθηκε και παραπάνω και αρκετά υψηλή θερμογόνο δύναμη, που κυμαίνεται από 19MJ/kg στο κέλυφος φιστικιού έως 21,9MJ/kg στο κουκούτσι του ροδάκινου. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες των γαιανθράκων χαμηλής τάξης [Βάμβουκα, 2009] και δείχνουν ότι τα υπολείμματα αυτά μπορούν να συνεισφέρουν στις απαιτήσεις σε θερμότητα κατά τη διαδικασία κατασκευής τούβλων [Βάμβουκα, 2002]. Ο άνθρακας (41,6 % στα στελέχη αγκινάρας έως 53,8 % στο κουκούτσι ροδάκινου) και το υδρογόνο (6,1 % στα στελέχη αγκινάρας, στα κλαδέματα ελιάς και στο πυρηνόξυλο έως 7 % στο κουκούτσι ροδάκινου) συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη σε αντίθεση με το στοιχειακό οξυγόνο και την τέφρα, τα οποία αποτελούν αντιθερμογόνα στοιχεία. Συγκεκριμένα, το στοιχειακό οξυγόνο βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά στα δείγματα βιομάζας, από 33,8 % στις πευκοβελόνες μέχρι 47,85 % στα στελέχη αγκινάρας, με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμογόνου δύναμής τους.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άζωτο για το κέλυφος φιστικιού, τα στελέχη αγκινάρας και το πυρηνόξυλο (0,45 έως 0,8%,) είναι χαμηλή, ενώ για τα κλαδέματα ελιάς, το κουκούτσι ροδάκινου και τις πευκοβελόνες θεωρείται αρκετά σημαντική και μπορεί να δημιουργήσει αυξημένες εκπομπές ενώσεων του αζώτου,

όπως τα NO_x κατά τη καύση. Οι τιμές του θείου (0 % στο κέλυφος φιστικιού έως 0,6 % στο κουκούτσι ροδάκινου και στις πευκοβελόνες) είναι εξαιρετικά χαμηλές, γεγονός που εξασφαλίζει ότι δεν αναμένονται εκπομπές τοξικών ενώσεων του θείου, όπως SO₂ κατά τη καύση.

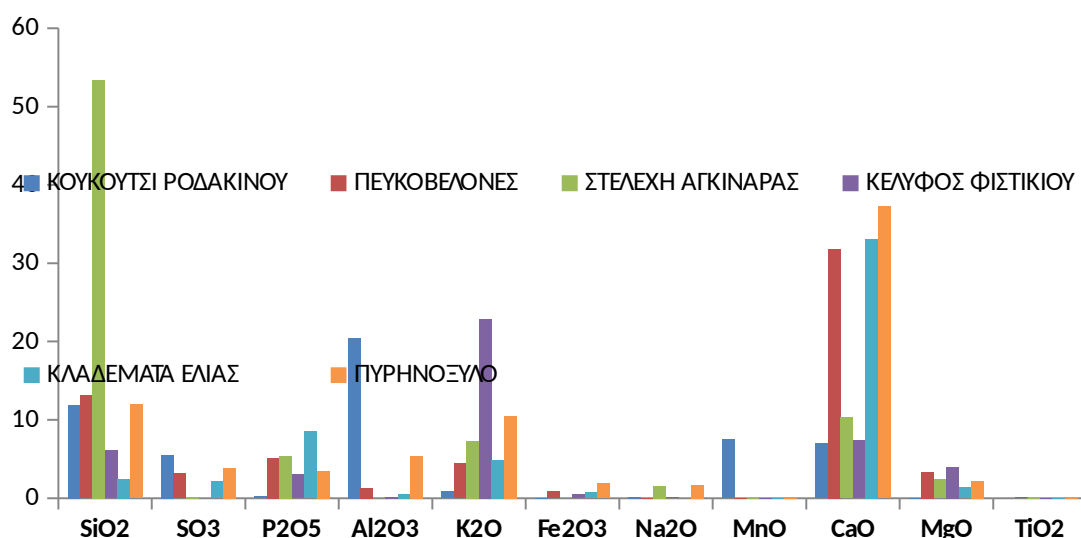
3.1.3 Σύσταση Τέφρας

Χημική Ανάλυση

Στον Πίνακα 3.3 και στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η ανάλυση σε κύρια οξειδία των τεφρών που παρήχθησαν από την καύση των δειγμάτων σε θερμοκρασία 560°C.

Πίνακας 3.3 Χημική ανάλυση - ICP τέφρας δειγμάτων από καύση στους 560 °C σε κύρια οξειδία (%).

Δείγμα											
	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	CaO	MgO	TiO ₂
Κουκούτσι Ροδάκινου	11,9	0,02	5,5	0,24	20,4	0,87	0,02	0,11	7,5	7,0	0,03
Πευκοβελόνες	13,1	3,1	5,1	1,33	4,4	0,88	0,02	0,05	31,8	3,34	0,07
Στελ. Αγκινάρας	53,4	0,13	5,4	0,07	7,3	0,08	1,6	0,02	10,3	2,37	0,01
Κέλυφος Φιστικιού	6,1	-	3,0	0,13	22,9	0,46	0,09	0,04	7,4	3,97	0,01
Κλαδέματα Ελιάς	2,5	2,1	8,5	0,55	4,9	0,75	-	0,03	33,1	1,37	0,02
Πυρηνόξυλο	12,0	3,8	3,5	5,4	10,5	1,8	1,7	0,05	37,2	2,2	0,11



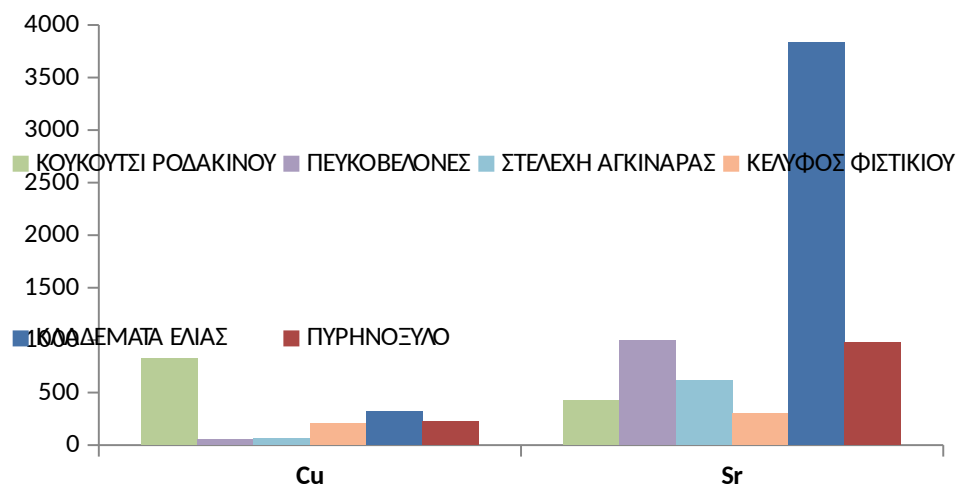
Σχήμα 3.1 Κύρια οξειδία στις τέφρες των δειγμάτων από την καύση τους στους 560 °C. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα κύρια οξειδία, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (%) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε κύρια οξείδια συμφωνούν με αντίστοιχες αναλύσεις τεφρών παρόμοιων δειγμάτων βιομάζας. Παρατηρείται ότι οι τέφρες των βιομαζών είναι γενικά πλούσιες σε πυρίτιο Si, καθώς και σε ασβέστιο Ca, κάλιο K και φώσφορο P, τα οποία αποτελούν θρεπτικά συστατικά των φυτών. Επίσης, περιέχουν σημαντική ποσότητα μαγνησίου Mg, χαρακτηριστικό των τεφρών από ξυλώδη υλικά. Τα στελέχη της αγκινάρας έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Si. Η μικρή συγκέντρωση αργιλίου Al και σιδήρου Fe δηλώνει ότι τα στοιχεία αυτά περιέχονταν στη χημική δομή των δειγμάτων και δεν προέρχονται από αργιλικό υλικό, άμμο ή έδαφος που προσχώρησε στα δείγματα. Το κουκούτσι του ροδάκινου και το κέλυφος φιστικιού πιθανόν να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά σε αγροτικές εφαρμογές, λόγω των υψηλών ποσοστών σε K και P που παρουσιάζουν.

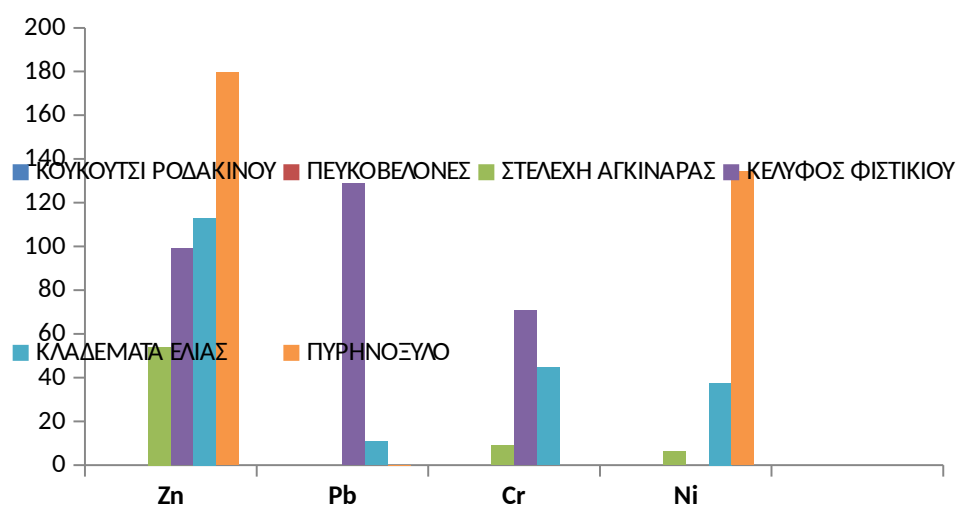
Στον Πίνακα 3.4 και στο Σχήμα 3.2 και 3.3 παρουσιάζεται η ανάλυση σε ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) της τέφρας των δειγμάτων που κάηκαν στους 560°C.

Πίνακας 3.4 Χημική ανάλυση - ICP τέφρας δειγμάτων από καύση στους 560 °C σε ιχνοστοιχεία (ppm).

Δείγμα	Cu	Zn	As	Co	Sr	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni
Κουκούτσι Ροδάκινου	823,2	216,3	-	-	427,7	-	-	23,7	102,9	60,0
Πευκοβελόνες	50,4	118,3	2,1	0,8	994,1	-	-	4,2	17,6	19,2
Στελέχη Αγκινάρας	60,8	54,0	-	-	617,7	-	-	-	9,0	6,1
Κέλυφος Φιστικιού	207,1	99,1	-	-	299,5	-	-	-	128,8	70,8
Κλαδέματα Έλιας	318,1	113,1	-	4,8	3830,4	2,6	-	10,8	44,8	37,6
Πυρηνόξυλο	224,2	179,6	-	11,8	975,0	-	-	0,00925	316,1	134,4



Σχήμα 3.2 Ιχνοστοιχεία στις τέφρες των δειγμάτων από την καύση τους στους 560 °C. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα ιχνοστοιχεία Cu και Sr, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (mg/kg) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.



Σχήμα 3.3 Ιχνοστοιχεία στις τέφρες των δειγμάτων από την καύση τους στους 560 °C. Στον x – άξονα απεικονίζονται τα ιχνοστοιχεία Zn, Pb, Cr και Ni, στον y – άξονα η συγκέντρωσή τους (mg/kg) και σε χρωματική κλίμακα τα είδη των δειγμάτων.

Παρατηρείται ότι οι τέφρες των δειγμάτων είναι πλούσιες σε χαλκό Cu και στρόντιο Sr, και σε μικρότερο ποσοστό σε ψευδάργυρο Zn και νικέλιο Ni. Τα υψηλά ποσοστά του Sr είναι πιθανό να οφείλονται σε ρύπανση του εδάφους. Οι τέφρες που αναλύθηκαν δε διαθέτουν Hg, ενώ έχουν μηδενική ή χαμηλή περιεκτικότητα σε Cd (κλαδέματα ελιάς: 2,6 ppm), σε As (πευκοβελόνες 2,1 ppm), σε Co και Pb, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά, καθώς δεν υπερβαίνουν το όριο της νομοθεσίας [European Commission Decision, 2000; Andreola et al., 2010].

Ορυκτολογική ανάλυση

Πίνακας 3.5 Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 600 °C.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ	ΔΕΙΓΜΑ*					
	P	Π	A	Φ	E	ΠΞ
Calcite (CaCO ₃)	+	+++			+++	+++
Quartz (SiO ₂)		++	+++		+	++
Dolomite (CaMg(CO ₃) ₂)	+	+		+	+	+
Anhydrite (CaSO ₄)	+			+		+
Albite (NaAlSi ₃ O ₈)						
Muscovite (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂)						
Lime (CaO)						
Hydroxylapatite (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	+			+	+	+
Hematite (Fe ₂ O ₃)	+	+	+	+		+
Arkanite (K ₂ SO ₄)	++			++	+	++
Periclase (MgO)	+	+	+	+	+	+
Gehlenite (Ca ₂ Al(AlSi)O ₇)						
Talc (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)						
Clinocllore ((MgAlFe)6(SiAl)4O10(OH)8)						
Fairchildite K ₂ Ca(CO ₃) ₂	+			+	+	++
Hedenbergite Ca(Fe,Mg)(SiO ₃) ₂						
Goethite FeO(OH)						
Sylvite KCl		+	+			++
Siderite FeCO ₃					+	
Monticellite CaMgSiO ₄						
Microcline KAlSi ₃ O ₈	+			+		
Rutile TiO ₂						
Calcium iron oxide Ca ₂ Fe ₂ O ₅						
Feldspars KAlSi ₃ O ₈						
Halite NaCl			+			
Nyerereite (Na _{0,82} K _{0,18}) ₂ Ca(CO ₃) ₂			++			
Kutnohorite (Ca(Mn,Mg)(CO ₃) ₂)		+			+	
Sabieite (NH ₄ Fe(SO ₄) ₂)			+			
Sal ammoniac (NH ₄)Cl					+	
Hydrocalumite Ca ₈ Al ₄ (OH) ₂₄ (CO ₃)Cl ₂ (H ₂ O) _{1,6} (H ₂ O) ₈				+		
Aphthitalite K ₃ Na(SO ₄) ₂				+		+
Langbeinite K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃				+		
Fluorapatite Ca _{4,9101} (PO ₄) _{3,03} Cl ₂₀₅ (OH) ₁₆₅ F ₇₅		+				
Krausite KFe(SO ₄) ₂ H ₂ O		+				
Boehmite AlO(OH)	+					
Paranatrolite Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ *3H ₂ O	++					
Sincosite Ca(VO) ₂ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄	+					
Ammonioleucite ((NH ₄) _{0,5295} K _{0,3395})(Al _{0,892} Si _{2,115} O ₆)	+					

+++: high intensity ++: medium intensity +: low intensity

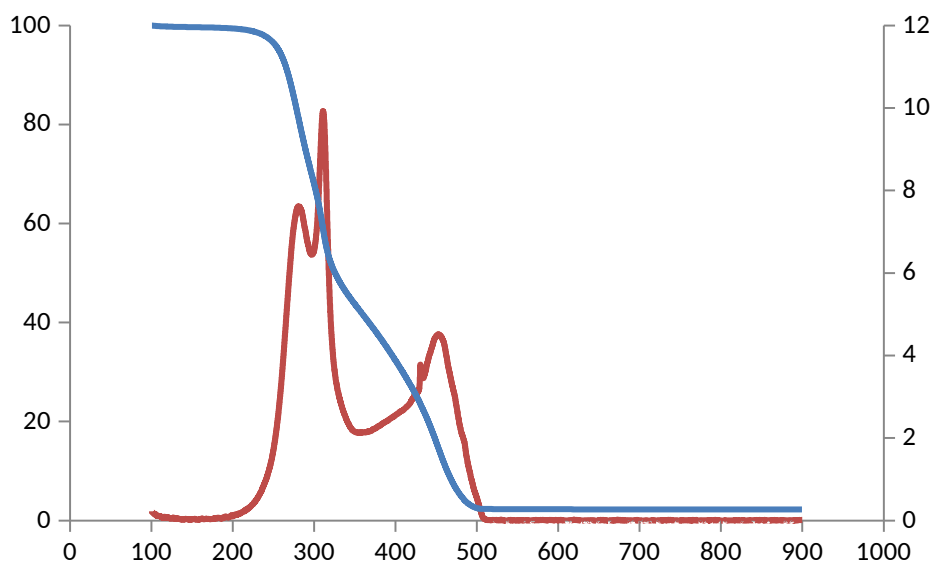
*Δείγμα: P: κουκούτσι ροδάκινου Π: πευκοβελόνες A: στελέχη αγκινάρας Φ: κέλυφος φιστικιού E: κλαδέματα ελιάς ΠΞ: πυρηνόξυλο

Με βάση την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών στον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα δείγματα πευκοβελόνων, κλαδεμάτων ελιάς και πυρηνόξυλου είναι πολύ πλούσια σε ασβεστίτη CaCO₃. Τα στελέχη αγκινάρας είναι πολύ πλούσια σε χαλαζία SiO₂, ενώ οι πευκοβελόνες και το πυρηνόξυλο εμφανίζουν μέτρια περιεκτικότητα σε αυτό. Οι πευκοβελόνες, το κέλυφος φιστικιού και το πυρηνόξυλο έχουν μέτρια περιεκτικότητα σε Αρκανίτη K₂SO₄. Το πυρηνόξυλο περιέχει επίσης Φερτσιλδίτη K₂Ca(CO₃)₂ και Συλβίτη KCl σε μέτρια ποσοστά. Ο Νιερερείτης (Na_{0,82}K_{0,18})₂Ca(CO₃)₂ και ο Παρανατρολίτης Na₂Al₂Si₃O₁₀*3H₂O

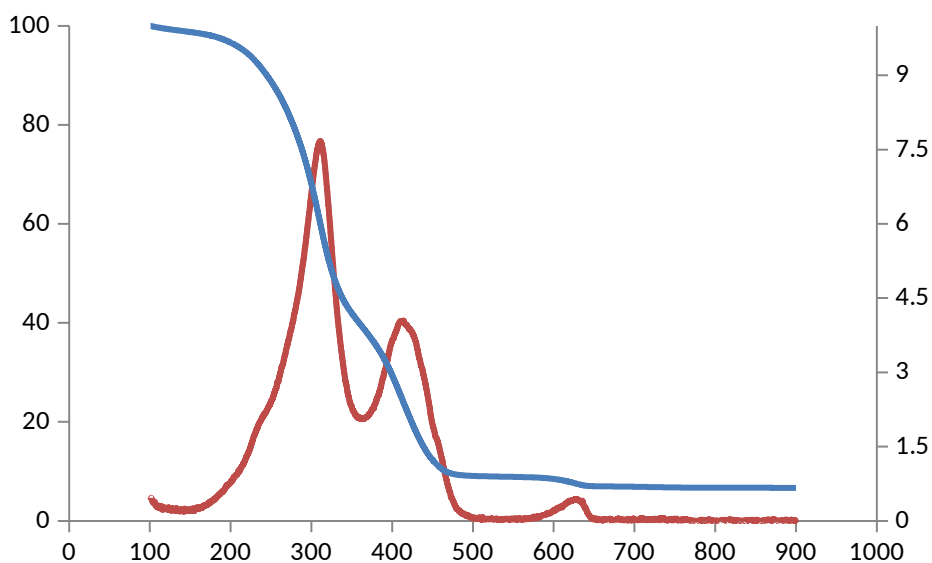
περιέχονται σε μέτρια ποσοστά συγκέντρωσης στα στελέχη αγκινάρας και στις πευκοβελόνες.

3.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ

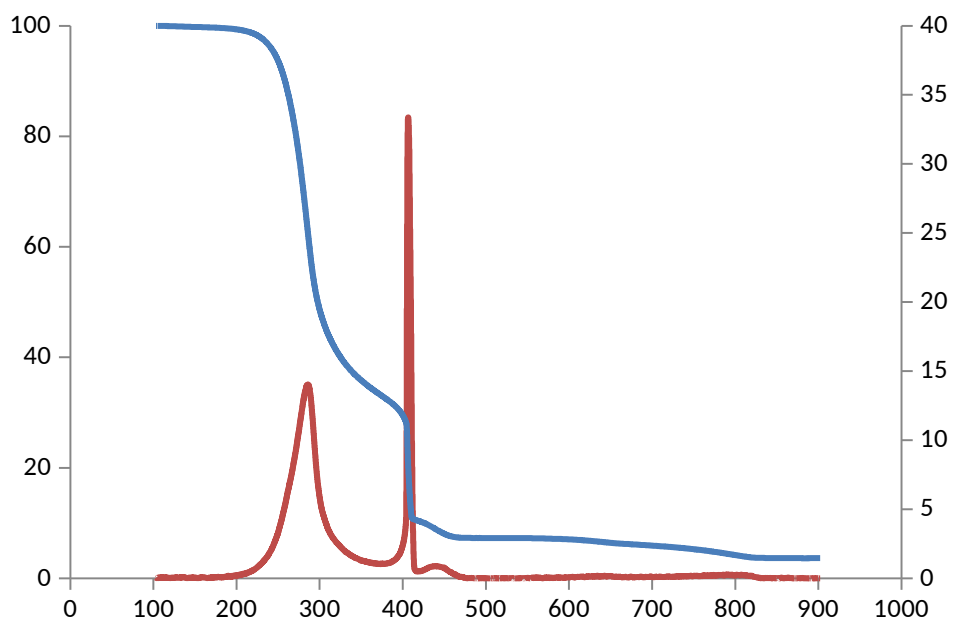
Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης TGA/DTG της καύσης των δειγμάτων βιομάζας σε ατμόσφαιρα αέρα έως τους 900 °C.



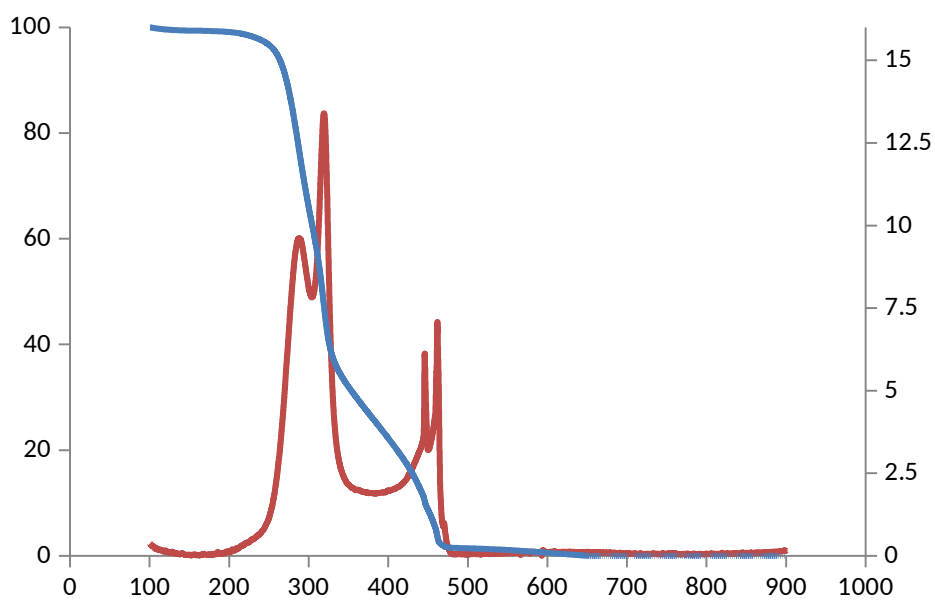
Σχήμα 3.4 : Θερμοβαρυτική ανάλυση κουκούτσι ροδάκινου (TGA/DTG) σε ατμόσφαιρα αέρα.



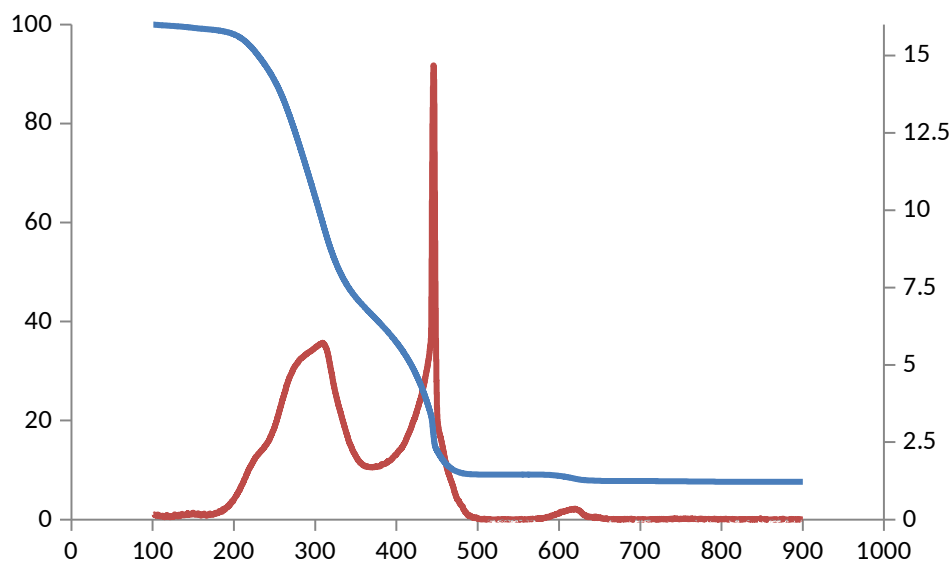
Σχήμα 3.5 : Θερμοβαρυτική ανάλυση πευκοβελόνων (TGA/DTG) σε ατμόσφαιρα αέρα.



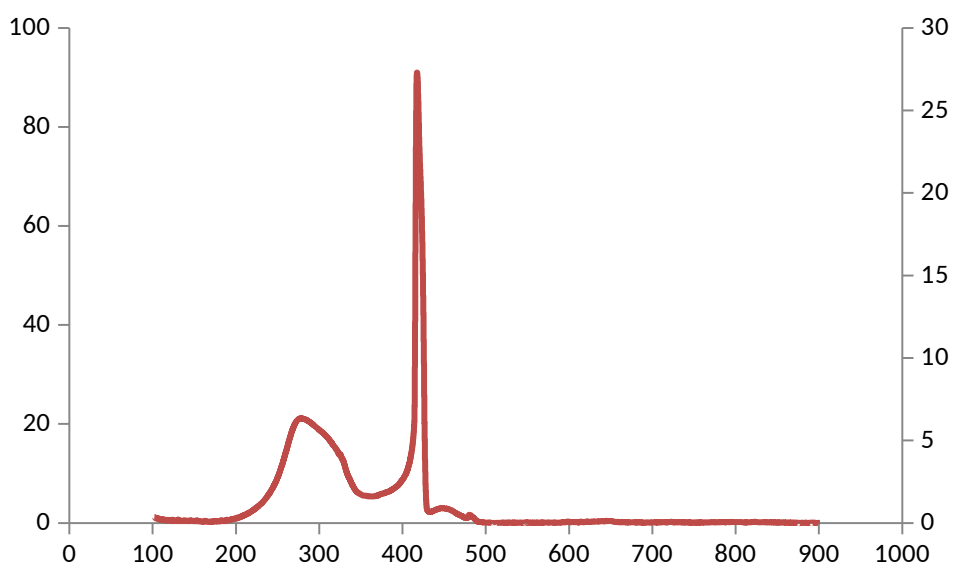
Σχήμα 3.6: Θερμοβαρυτική ανάλυση στελεχών αγκινάρας (TGA/DTG) σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 3.7 : Θερμοβαρυτική ανάλυση κέλυφος φιστικιού (TGA/DTG) σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 3.8 : Θερμοβαρυντική ανάλυση κλαδεμάτων ελιάς (TGA/DTG) σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 3.9 : Θερμοβαρυντική ανάλυση πυρηνόξυλου (TGA/DTG) σε ατμόσφαιρα αέρα.

Από τα Διαγράμματα καύσης παρατηρείται ότι οι DTG καμπύλες των δειγμάτων βιομάζας χωρίζονται σε δύο φάσεις. Η 1^η φάση ξεκινά σε θερμοκρασία 200°C περίπου και ολοκληρώνεται περίπου στους 380°C, ενώ η 2^η φάση ξεκινά στους 380°C και ολοκληρώνεται μεταξύ 450 και 500°C.

Περίπου το 80 με 90% της μάζας των δειγμάτων βιομάζας καίγεται σαν πτητική ύλη κατά την πρώτη φάση. Όλα σχεδόν τα δείγματα βιομάζας εμφανίζουν μία κορυφή κατά τις δύο φάσεις εκτός από α) το κουκούτσι του ροδάκινου και β) το

κέλυφος του φιστικιού, τα οποία εμφανίζουν δύο κορυφές (peaks) στο 1^ο και στο 2^ο θερμοκρασιακό εύρος κατά τη 1^η φάση (συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες 281 και 311°C περίπου και 287 και 319 °C περίπου αντίστοιχα). Γενικά, η αντιδραστικότητα ενός δείγματος είναι ανάλογη με το ύψος της κορυφής της DTG καμπύλης και αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί η κορυφή αυτή (μεγαλύτερη κορυφή σε χαμηλότερη θερμοκρασία). Συνεπώς, το κουκούτσι ροδάκινου και το κέλυφος φιστικιού είναι τα πιο αντιδραστικά δείγματα.

3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΤΟΥΒΛΩΝ

3.3.1 Απώλεια μετά την Όπτηση – Γραμμική Συρρίκνωση

Πίνακας 3.6. : Απώλεια μετά την όπτηση των δοκιμίων σε ποσοστό βιομάζας 0, 2,5, 8 και 13% για καθένα από τα 6 δείγματα.

Δείγμα	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΕΤΑ ΟΠΤΗΣΗ (%)			
	0	2,5	8	13
Κουκούτσι Ροδάκινου	10,4	17,1	21,5	
Πευκοβελόνες	10,4	17,3	21,9	
Στελέχη Αγκινάρας	10,4	17,6	21,9	26,8
Κέλυφος Φιστικιού	10,4	14,4	18,6	
Κλαδέματα Ελιάς	10,4	13,3	19,5	
Πυρηνόξυλο	10,4	14,3	20,6	26,7

Μετά την δημιουργία των τούβλων από αγροβιομηχανικά απόβλητα ακουλούθησε μία σειρά από μετρήσεις των βασικών παραμέτρων τους. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους μετά την όπτηση, της απορρόφησης νερού μετά το πέρας 24 ωρών, της γραμμικής συρρίκνωσης, του ποσοστού του πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμίων και δοκιμές αντοχής σε κάμψη. Στον Πίνακα 3.6 και στον συγκεντρωτικό πίνακα παρακάτω δίνονται οι τιμές όλων των παραπάνω μετρήσεων που προαναφέρθηκαν.

Η απώλεια βάρους μετά το ψήσιμο έφθασε έως την τιμή 26,8% (δοκίμιο από 13% στελέχη αγκινάρας). Η μικρότερη τιμή που παρατηρείται είναι 10,4% και αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους του πρότυπου δοκιμίου (0% βιομάζα). Τα δοκίμια με περιεκτικότητα βιομάζας 13% είχαν μεγαλύτερη απώλεια βάρους κατά την όπτηση, ακολουθούν τα τούβλα με περιεκτικότητα βιομάζας 8% (περίπου 18 έως

22%) και τέλος αυτά με περιεκτικότητα 2,5% κατά βάρος (περίπου 13 έως 17%). Αυτό σημαίνει πως η προσθήκη οργανικών αποβλήτων σε διάφορες περιεκτικότητες στα τούβλα αυξάνει το ποσοστό απώλειας βάρους τους κατά το ψήσιμο, κάνοντας τα ελαφρύτερα.

Η γραμμική συρρίκνωση των τούβλων βάσει του μήκους, του πλάτους και του ύψους ήταν ως επί το πλείστον μηδαμινή ή αμελητέα και κυμάνθηκε από 0,04 έως 0,5%.

3.3.2 Υδατοαπορροφητικότητα Τούβλων

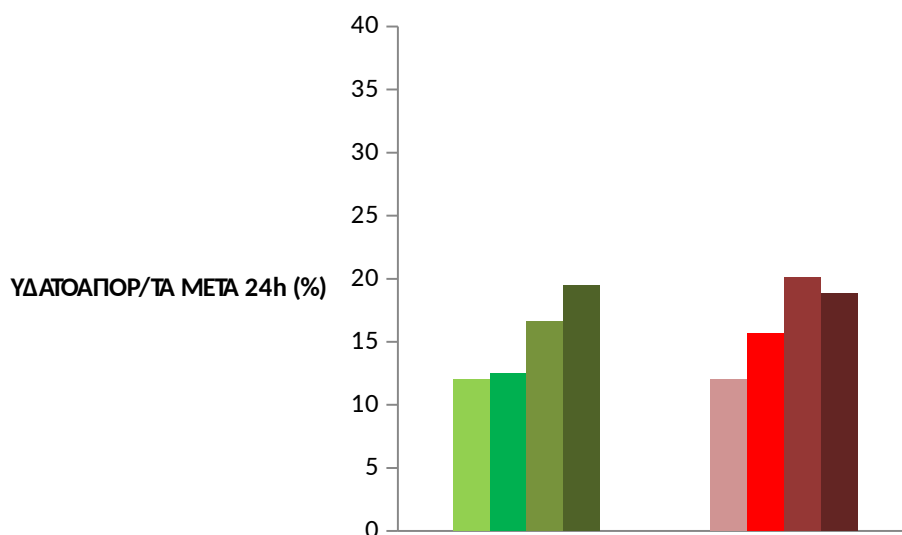
Η απορρόφηση του νερού, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την μορφολογία και ιδίως με το πορώδες του τούβλου [Andreola et al., 2005]. Η απορρόφηση του νερού αποτελεί βασικό παράγοντα που επηρεάζει την αντοχή των τούβλων. Όσο χαμηλότερη είναι η απορρόφηση του νερού, τόσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια ζωής του κεραμικού τεμαχίου και η αντοχή σε εξωτερικές καιρικές συνθήκες [Eliche-Quesad D. et al., 2011]. Η απορρόφηση νερού των τούβλων δεν πρέπει να είναι περισσότερο από 15-20% κατά βάρος [Raut SP et al., 2011].

Ο Πίνακας 3.7 δείχνει ότι η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων φτάνει έως το 19,5 % (δοκίμιο 13% από στελέχη αγκινάρας). Ό,τι συμβαίνει με την απώλεια βάρους μετά την όπτηση, το αντίστοιχο συμβαίνει και με την απορρόφηση νερού για τα διάφορα ποσοστά βιομάζας μετά το πέρας των 24 ωρών. Δηλαδή, όσο αυξάνεται το ποσοστό της βιομάζας στα δοκίμια, τόσο αυξάνεται σταδιακά και η απορρόφηση νερού σε αυτά. Αυτό φαίνεται καθαρά από το Σχήμα 3.10, όπου διακρίνεται το ποσοστό της υδατοαπορροφητικότητας των τούβλων μετά από 24 ώρες για τα δείγματα των στελεχών αγκινάρας και του πυρηνόξυλου, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε βιομάζα από 0, 2.5, 8 έως 13%. Για τα παραπάνω ποσοστά βιομάζας, η υδατοαπορροφητικότητα των τούβλων θεωρείται αποδεκτή [Αιμ. Κορωνάιος και Γ. Πουλάκος 2006].

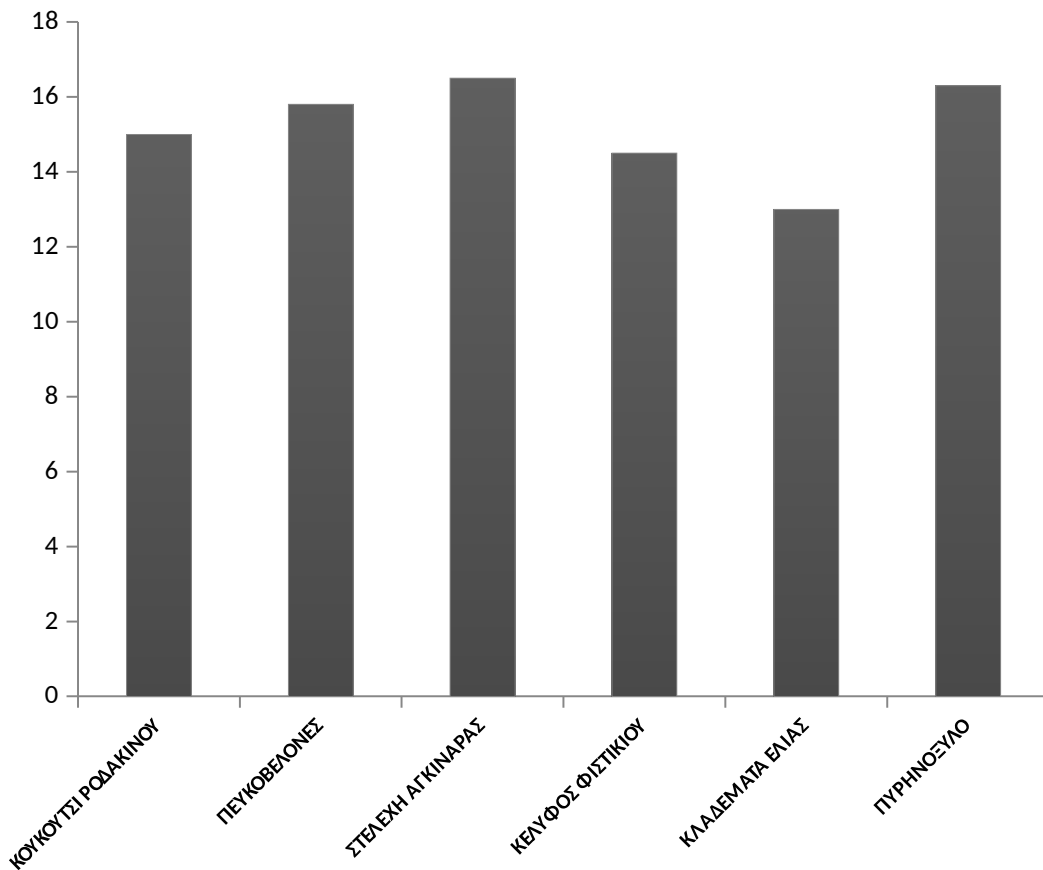
Πίνακας 3.7. : Απορρόφηση νερού μετά το πέρας 24 ωρών, Πορώδες, Φαινόμενη πυκνότητα και Μέγιστη αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων σε ποσοστό βιομάζας 0, 2.5, 8 και 13% για καθένα από τα 6 είδη βιομάζας.

Δείγμα	ΥΔΑΤΟΑΠΟΡ/ΤΑ ΜΕΤΑ 24h (%)				ΠΟΡΩΔΕΣ (%)				ΦΑΙΝ. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm ³)				Μ.Α. ΚΑΜΨΗ (MPa)			
	0	2,5	8	13	0	2,5	8	13	0	2,5	8	13	0*	2,5	8	13
Κουκούτσι Ροδάκινου	12	12,4	15,0	19,5	25	26,4	29,9	38,2	2,5	1,8	1,6	1,3	10-17	6,7	5,7	3,2
Πευκοβελόνες	12	12,3	15,8	19,5	25	26,3	31,0	38,2	2,5	1,6	1,6	1,3	10-17	6,2	3,2	2,2
Στελέχη Αγκινάρας	12	12,5	16,5	19,5	25	27,6	32,8	38,2	2,5	1,8	1,8	1,3	10-17	7,0	2,2	0,5
Κέλυφος Φιστικιού	12	12,1	14,5	19,5	25	31,7	34,2	38,2	2,5	1,6	1,5	1,3	10-17	8,6	6,1	3,3
Κλαδέματα Ελιάς	12	12,8	13,0	19,5	25	31,8	33,9	38,2	2,5	1,5	1,6	1,3	10-17	1,6	3,3	3,3
Πυρηνόξυλο	12	12,6	16,3	18,8	25	30,4	34,7	37,3	2,5	1,7	1,5	1,3	10-17	10,7	7,6	1,0

*(Θωμαΐδης, 2009)



Σχήμα 3.10. : Απορρόφηση νερού (%) τούβλων Στελεχών αγκινάρας & Πυρηνόξυλου μετά από 24h



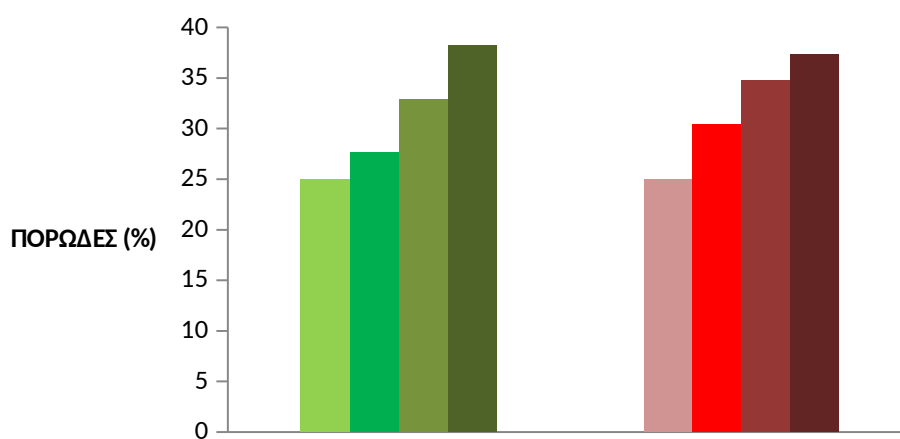
Σχήμα 3.11. : Υδατοαπορροφητικότητα (%) τούβλων με ποσοστό βιομάζας 8%

Στον Πίνακα 3.7 και στο Σχήμα 3.11 παρατηρούμε πως η υδροαπορρόφηση μετά το πέρας των 24h για τα δοκίμια με ποσοστό βιομάζας 8% κυμαίνεται από 13% για τα κλαδέματα ελιάς έως 16,5% για τα στελέχη αγκινάρας. Για το κέλυφος φιστικιού το ποσοστό απορρόφησης νερού είναι 14,5%, ενώ για το κουκούτσι ροδάκινου και τις πευκοβελόνες είναι 15 και 15,8 % αντίστοιχα. Τέλος, ακόμη μεγαλύτερη απορρόφηση νερού παρουσιάζουν το πυρηνόξυλο και τα στελέχη αγκινάρας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με 16,3 και 16,5 % αντίστοιχα.

3.3.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Τούβλων

Στον Πίνακα 3.7 και στο Σχήμα 3.12 διακρίνεται το ποσοστό του πορώδους των τούβλων για τα δείγματα των στελεχών αγκινάρας και του πυρηνόξυλου που περιλαμβάνουν όλα τα ποσοστά 0, 2.5, 8 και 13% σε βιομάζα. Όσο αυξάνεται το ποσοστό της βιομάζας στα δοκίμια, τόσο αυξάνεται και το ποσοστό του πορώδους, γεγονός που φανερώνει πως το πορώδες των παραπάνω δοκιμίων είναι ομοιόμορφα

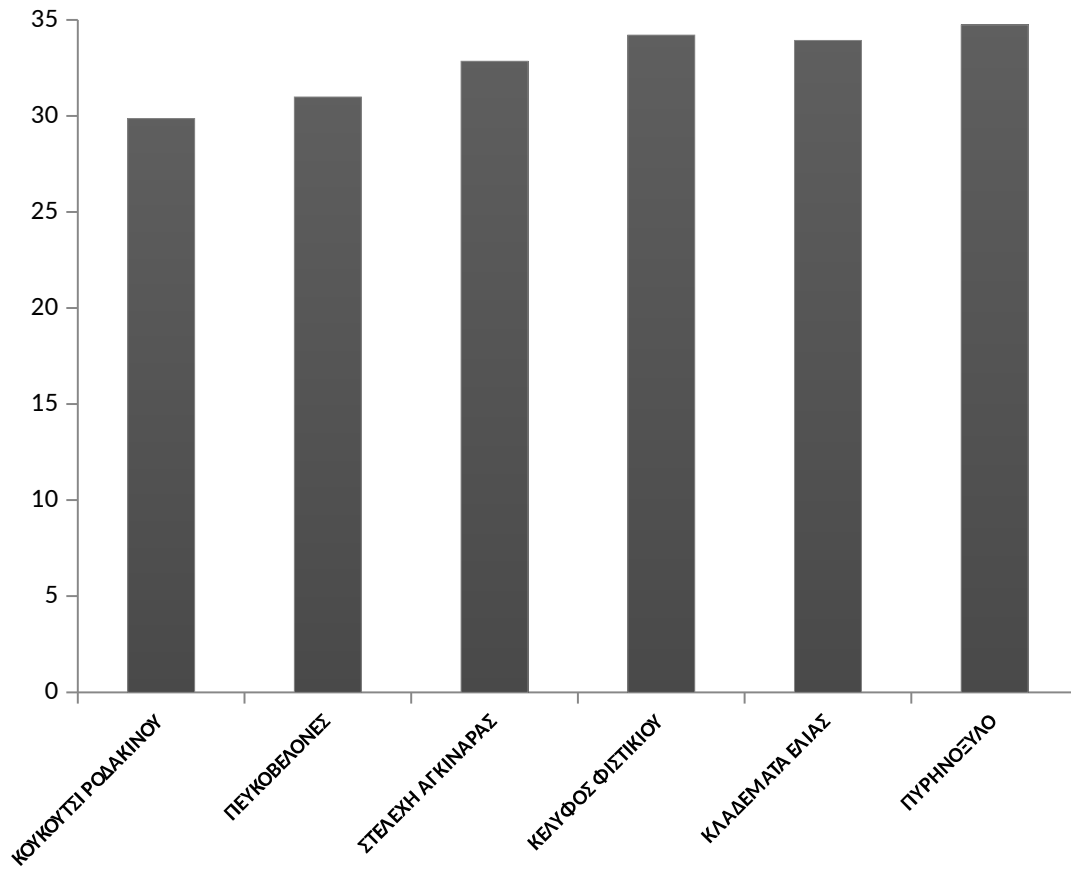
κατανεμημένο. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το πορώδες επηρεάζεται από την ικανότητα του τούβλου να απορροφά νερό, επομένως τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα, αν αναλογιστούμε την αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας όσο αυξάνει το ποσοστό βιομάζας στα δοκίμια. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του πορώδους των δοκιμίων φτάνει έως το 38,2 % (δοκίμιο 13% από στελέχη αγκινάρας). Το πορώδες της ψημένης μάζας αργίλου ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση και το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται μεταξύ 0 και 25%. Πορώδες που κυμαίνεται από 15-30% είναι ιδανικό για τη κατασκευή πήλινων αντικειμένων, κεραμιδιών και τούβλων [Θωμαΐδης, 2009].



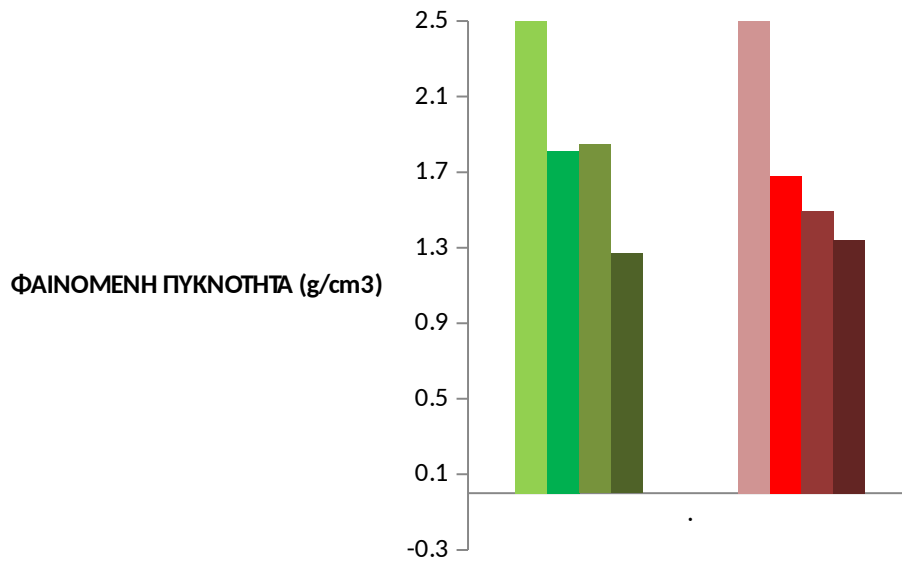
Σχήμα 3.12. : Πορώδες (%) τούβλων Στελεχών Αγκινάρας και Πυρηνόξυλου

Στο Σχήμα 3.13 διακρίνεται το ποσοστό του πορώδους των τούβλων για όλα τα δοκίμια με ποσοστό βιομάζας 8%. Το μικρότερο πορώδες, 29,9 % αντιστοιχεί στο κουκούτσι ροδάκινου, ενώ το μεγαλύτερο 34,7% στο πυρηνόξυλο. Για τα τούβλα που κατασκευάζονται αποκλειστικά από άργιλο το ολικό πορώδες τους κυμαίνεται από 10 ÷ 50 % [Αιμ. Κορωνάιος και Γ. Πουλάκος 2006].

Στον Πίνακα 3.7 και στο Σχήμα 3.14 διακρίνεται το ποσοστό της φαινόμενης πυκνότητας των τούβλων για τα δείγματα των στελεχών αγκινάρας και του πυρηνόξυλου, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε βιομάζα από 0, 2,5, 8 έως και 13%.



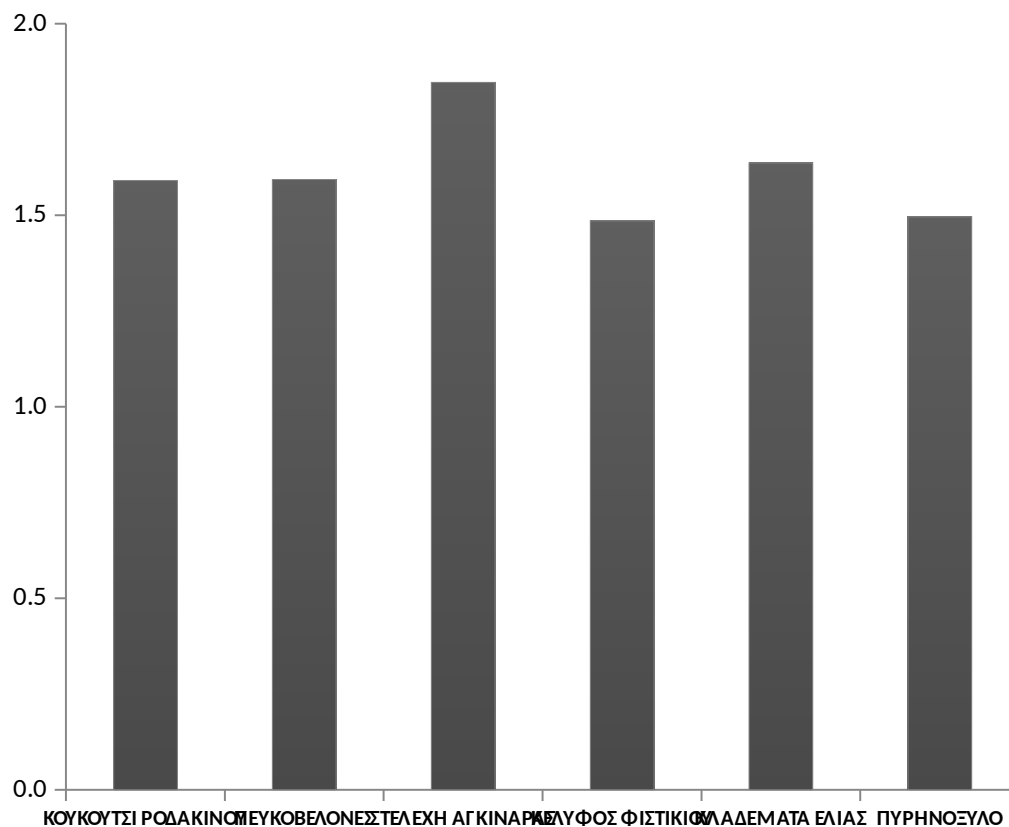
Σχήμα 3.13. : Πορώδες (%) τούβλων σε ποσοστό βιομάζας 8%



Σχήμα 3.14.: Φαινόμενη πυκνότητα τούβλων Στελεχών Αγκινάρας και Πυρηνόξυλου

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται πως όσο αυξάνεται το ποσοστό της βιομάζας στα δοκίμια, τόσο μειώνεται και το ποσοστό της φαινόμενης πυκνότητας. Αυτό συνδέεται με το αυξημένο πορώδες των τούβλων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Η φαινόμενη πυκνότητά αργιλικών τούβλων κυμαίνεται από $0,75 \div 2,3 \text{ g/cm}^3$ [Αιμ. Κορωνάιος και Γ. Πουλάκος 2006].

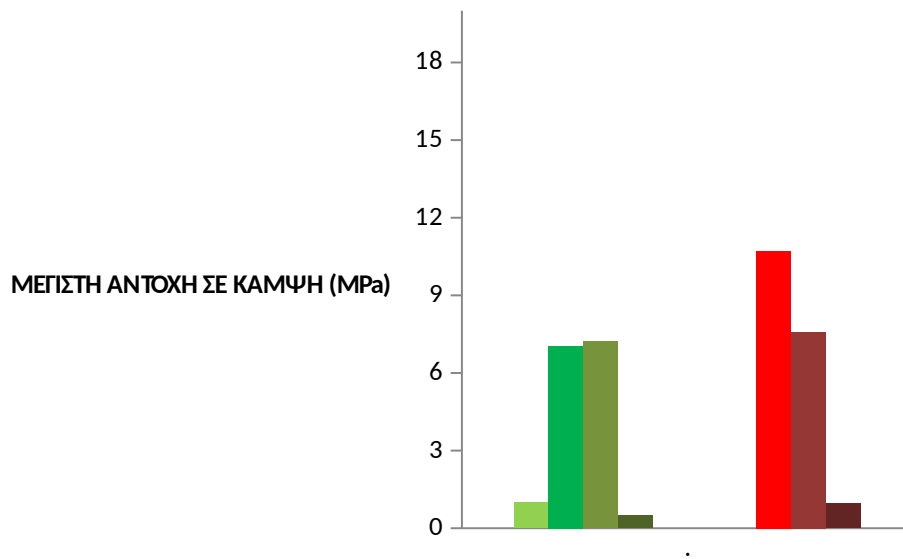


Σχήμα 3.15. : Φαινόμενη πυκνότητα τούβλων σε ποσοστό βιομάζας 8%

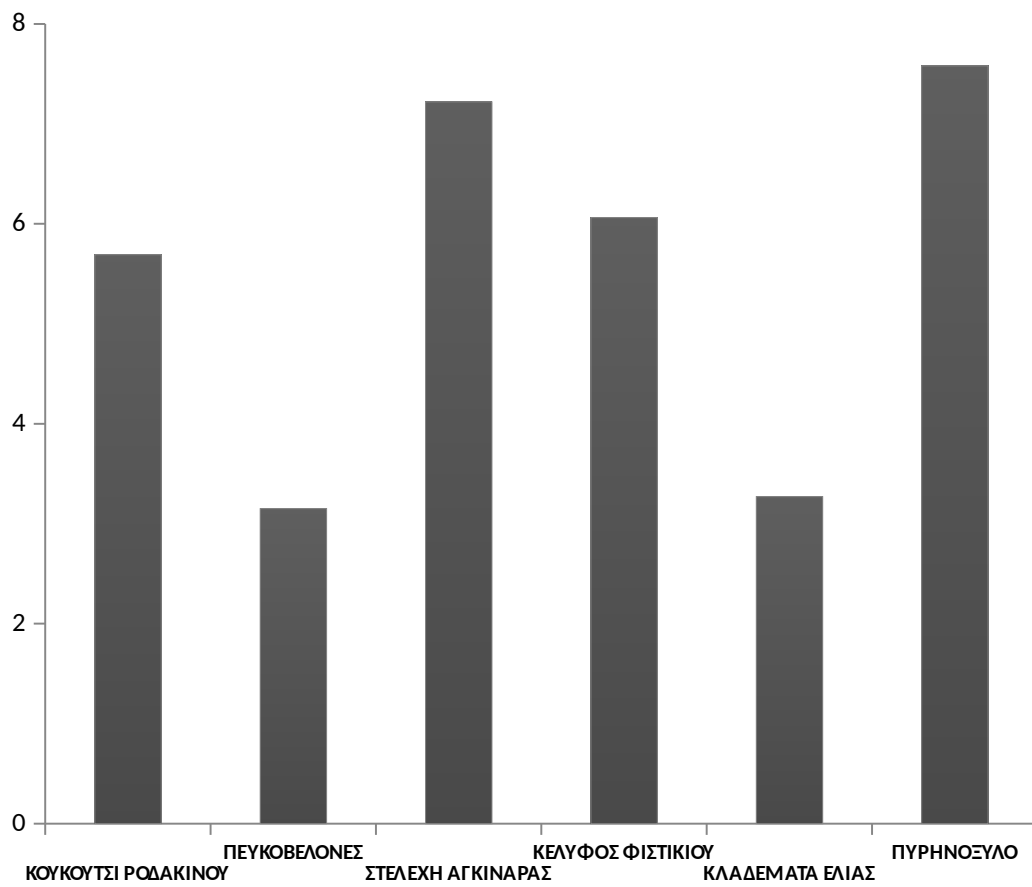
3.3.4 Αντοχή σε Κάμψη

Στον Πίνακα 3.7 και στο Σχήμα 3.16 διακρίνεται η μέγιστη αντοχή σε κάμψη (Μ.Α.Κ.) των τούβλων για τα δείγματα των στελεχών αγκινάρας και του πυρηνόξυλου, που περιλαμβάνουν όλα τα ποσοστά 0, 2,5, 8 και 13% σε βιομάζα. Τα δοκίμια εμφανίζουν Μ.Α.Κ. από 1MPa έως 10,7MPa (ποσοστό πυρηνόξυλου 13% και 2,5% αντίστοιχα). Ακόμα, τα δοκίμια με βιομάζα στελέχη αγκινάρας με ποσοστό 13% εμφανίζουν Μ.Α.Κ. 0,5MPa, ενώ με ποσοστό 8% στελεχών αγκινάρας έχουν Μ.Α.Κ. 7,2MPa. Αυτό επομένως, υποδηλώνει πως η αύξηση του ποσοστού βιομάζας μειώνει και την αντοχή στην κάμψη, με εξαίρεση τα στελέχη της αγκινάρας(από 7MPa σε 7,2MPa για ποσοστό βιομάζας 2,5 και 8%) και τα κλαδέματα ελιάς (από 1,6 έως 3,3 MPa), αντίστοιχα. Όταν το ποσοστό της βιομάζας αυξήθηκε σε 13% η Μ.Α.Κ. μειώθηκε απότομα. Όσον αφορά τα αργιλικά τούβλα (ερυθρά ιλής) η μέγιστη αντοχή σε κάμψη κυμαίνεται απο ~10-17 MPa [Αιμ. Κορωναίος και Γ. Πουλάκος 2006].

Στο Σχήμα 3.17 διακρίνεται η μέγιστη αντοχή σε κάμψη των τούβλων για όλα τα δείγματα βιομάζας 8%. Τα δοκίμια εμφανίζουν Μ.Α.Κ. από 3,2 MPa για τις πευκοβελόνες έως 7,6 MPa για το πυρηνόξυλο. Αυξημένη αντοχή σε κάμψη τριών σημείων εμφανίζουν επίσης, μετά το πυρηνόξυλο με 7,6 MPa και τα στελέχη αγκινάρας με 7,2 MPa, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί το κέλυφος του φιστικιού με 6,1 MPa. Το κουκούτσι ροδάκινου έχει αντοχή 5,7 MPa. Χαμηλότερες τιμές αντοχής σε κάμψη, πολύ κοντά μεταξύ τους εμφανίζουν τα κλαδέματα ελιάς με 3,3 MPa και οι πευκοβελόνες με 3,2 MPa.



Σχήμα 3.16 : Μέγιστη αντοχή σε κάμψη (MPa) τούβλων Στελεχών αγκινάρας και Πυρηνόξυλου



Σχήμα 3.17. : Μέγιστη αντοχή σε κάμψη (MPa) τούβλων σε ποσοστό βιομάζας 8%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 40

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα δείγματα βιομάζας έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (71%-81%) και σχετικά μικρά ποσοστά τέφρας (0,4%-6%), ενώ στο σύνολό τους έχουν αρκετά υψηλή θερμογόνο δύναμη. Επομένως, τα υπολείμματα αυτά μπορούν να συνεισφέρουν στις απαιτήσεις σε θερμότητα κατά τη διαδικασία κατασκευής τούβλων.
- Η περιεκτικότητα σε άζωτο για τα κλαδέματα ελιάς, το κουκούτσι ροδάκινου και τις πευκοβελόνες θεωρείται σημαντική για τη δημιουργία εκπομπών NO_x κατά τη καύση. Οι τιμές του θείου είναι εξαιρετικά χαμηλές σε όλα τα δείγματα.
- Οι τέφρες των δειγμάτων είναι γενικά πλούσιες σε Ca, K, P, και Si, ιδιαίτερα τα στελέχη της αγκινάρας. Η περιεκτικότητά τους σε τοξικά μέταλλα είναι πολύ μικρή, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά, καθώς δεν υπερβαίνουν το όριο της νομοθεσίας.
- Σύμφωνα με την θερμοβαρυντομετρική ανάλυση, το κουκούτσι ροδάκινου και το κέλυφος φιστικιού είναι τα πιο αντιδραστικά δείγματα, γιατί κάηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία με υψηλότερο ρυθμό.
- Σύμφωνα με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, η προσθήκη οργανικών αποβλήτων σε διάφορες περιεκτικότητες στα τούβλα αύξησε το ποσοστό απώλειας βάρους τους κατά το ψήσιμο, κάνοντάς τα ελαφρύτερα. Η γραμμική συρρίκνωση των τούβλων ήταν ως επί το πλείστον μηδαμινή ή αμελητέα.
- Σύμφωνα με τις μετρήσεις της υδατοαπορροφητικότητας, με την αύξηση του ποσοστού βιομάζας στα δοκίμια αυξήθηκε σταδιακά και η απορρόφηση νερού σε αυτά. Η υδατοαπορροφητικότητα των τούβλων κυμάνθηκε από 12,1% έως 19,5% και θεωρείται αποδεκτή.
- Με την αύξηση του ποσοστού βιομάζας στα δοκίμια, αυξήθηκε και το ποσοστό του πορώδους, το οποίο κυμάνθηκε από 26 έως 38%. Τα δείγματα είναι κατάλληλα για την κατασκευή τούβλων, ιδιαίτερα αυτά με ποσοστό βιομάζας 2,5%. Επίσης, όσο αυξήθηκε το ποσοστό της βιομάζας στα δοκίμια, τόσο μειώθηκε και το ποσοστό της φαινόμενης πυκνότητας, λόγω του αυξημένου πορώδους των τούβλων. Οι τιμές φαινόμενης πυκνότητας από 1,3-1,8 g/cm³ είναι αποδεκτές για την κατασκευή των τούβλων.
- Τα δοκίμια εμφάνισαν μέγιστη αντοχή σε κάμψη από 1MPa έως 10,7MPa. Η αύξηση του ποσοστού βιομάζας μείωσε την αντοχή στην κάμψη. Αποδεκτή τιμή

παρουσίασε μόνο το δοκίμιο με πυρηνόξυλο 2,5%. Με περισσότερες μετρήσεις θα μπορούσε ίσως να διαπιστωθεί ότι και για μεγαλύτερο ποσοστό πυρηνόξυλου, η αντοχή σε κάμψη είναι αποδεκτή ή εκείνη, επίσης, που αντιστοιχεί στο κέλυφος φιστικιού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Βάμβουκα Δ., 2009. Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα
- Θωμαΐδης Ε., 2009. Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών κεραμικών. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Καλκάνη Γ., Χατήρη Ι., 1999. Τεχνολογία Υλικών. Εκδόσεις ΙΩΝ
- Κοντόπουλος Α., 1983. Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά. Επιστημονικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- Κορωναίος Αιμ., Πουλάκος Α., 2006. Τεχνικά Υλικά, τόμος 4. Επιστημονικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Ξενόγλωσση

- Andreola F., et al., 2010. Agricultural Biomass Waste: Preliminary Study on Characterization and Valorisation in Construction Materials. 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2010, Chania, Crete, Greece
- Bantsis G., et al., 2012. Synthesis of porous iron oxide ceramics using Greek wooden templates and mill scale waste for EMI applications. *Ceramics International* 38, pp 721-9
- Cao J., Rambo C.R., Sieber H., 2004. Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 87, pp 345-352
- Demir I., 2006. An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Build Environ* 41, pp.1274-8
- Devant M., J.A. Cusido, Soriano C., 2011. Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste. *Applied Clay Science* 53, pp.669–675
- Eliche-Quesada D., et al., 2011. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Applied Clay Science* 52, pp.270–276
- Eliche-Quesada D., et al., 2012. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *Journal of Environmental Management* 95, pp S349-S354
- European Commission. Situation and outlook-cereals, oilseeds and protein crops. European Commission Directorate General for Agriculture (DG VI). CAP 2000 Working Documents; 1997
- Eurostat, 2010. Agriculture statistics at regional level, http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Agriculture_statistics_at_regional_level.

- Fernandez-Pereira C., et al., 2011. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, pp 220-232
- Galvez-Sola L., et al., 2010. The potential of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the estimation of agroindustrial compost quality. *Science of The Total Environment* 6, pp1414-1421. Spain
- Greil P., 2001. Biomorphous ceramics from lignocellulosics. *Journal of European Ceramic Society* 21, pp 105-118
- Krzesinska M., Pilawa B., Pusz S., Ng J., 2006. Physical characteristics of carbon materials derived from pyrolysed vascular plants. *Biomass and Bioenergy* 30, pp 166-176
- Kung-Yuh Chianga, et al., 2009. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *Journal of Hazardous Materials* 171 pp.76–82
- Poonam Singh nee' Nigam, Pandey A., 2009. *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation. Utilisation of Agro-Residues.* Εκδόσεις Springer
- Quaranta N., et al., 2010. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. *Ceramics International* 37, pp.377–385
- Raupp-Pereira F., et al., 2005. Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. *Ceramics International* 32, pp.173-179
- Raut S.P., Ralegaonkar R.V., Mandavgane S.A., 2011. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks. *Construction and Building Materials* 25, pp.4037–4042
- Singh M., Bo-Moon Yee, 2004. Reactive processing of environmentally conscious, biomorphic ceramics from natural wood precursors. *Journal of European Ceramic Society* 24, pp 209-214
- Sutcu M., et al., 2011. Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition. *Ceramics International* 38, pp.1033–1041
- Techniti S., Anastasiadou K., Vamvuka D, Gidaracos E., 2009. Investigating the recycling of agricultural biomass waste in construction materials.
- Turgut P., Algin H. M., 2007. Limestone dust and wood sawdust as brick material. *Building and Environment* 42, pp. 3399-3403
- Zollfrank C., Kladny R., Sieber H., Greil P., 2004. Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates. *Journal of European Ceramic Society* 24, pp. 479-487