



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών
& Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη Χαρακτηρισμού και Αξιοποίησης
Αγροβιομηχανικών Αποβλήτων σε Δομικά Υλικά

Τεχνίτη Σταυρούλα | Α.Μ 2006050023



Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Γιδαράκος Ευάγγελος (επιβλέπων)

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα

Λέκτ. Βενιέρη Δανάη

Επ. Καθ. Πέτρος Γκίκας (αναπληρωματικό μέλος)

Ευχαριστίες

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας Κ. Γιδαράκο Ευάγγελο για την εμπιστοσύνη στην ανάθεση του θέματος.

Η εργασία αυτή δεν θα ερχόταν σε πέρας χωρίς την συνεχή καθοδήγηση και επίβλεψη της Δρ. Αναστασιάδου Καλλιόπης.

Στην εργασία αυτή συνέβαλαν με την παραχώρηση δειγμάτων ο Κ. Χατζηράκης Παναγιώτης από τη ΔΕΔΙΣΑ, ο Κ. Καψωμένος από τη ΒΙΟΧΥΜ, ο Κ. Λιονάκης από Κρητική Ζυθοποιία Χάρμα αλλά και τα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων Pivnenko Kostyantyn, Πελλέρα Φταντσέσκα-Μαρία και Πλιάσσας Λευτέρης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω , επίσης, και τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για την βοήθεια τους στην εκπόνηση των πειραματικών μετρήσεων καθώς και την Κ. Σμαριά Λίλη από το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Για τον σχεδιασμό του εξωφύλλου θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κ. Τουβρά Παναγιώτη.

Η υποστήριξη και η εμπύχωση της οικογένειάς μου και των φίλων μου ήταν πολύτιμη για αυτό τους οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ!

Περίληψη

Οργανικά απόβλητα όπως οι φλούδες, τα κουκούτσια, τα τσόφλια, τα ξερά φύλλα και τα κλαδιά είναι μερικά μόνο από τα υλικά που καθημερινά καταλήγουν στους κάδους απορριμμάτων αλλά και στους ΧΥΤΑ.

Τα οργανικά αυτά απόβλητα μπορούν να προέρχονται όχι μόνο από νοικοκυριά αλλά και από βιομηχανίες. Τα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα καλούνται αγροβιομηχανικά απόβλητα. Αυτά, άλλοτε απλώς αποτίθενται στους ΧΥΤΑ και άλλοτε χρησιμεύουν ως ζωτροφές ή καίγονται. Τα τελευταία χρόνια, ανά τον κόσμο, παρατηρείται ανάλογη αξιοποίησή τους ως βιομάζα καθώς και ως βιοκαύσιμο.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν δέκα αγροβιομηχανικά απόβλητα από μονάδες που βρίσκονται, ως επί το πλείστον, στο Νομό Χανίων. Αυτά ήταν κριθάρι, που είναι το στερεό απόβλητο της κρητικής ζυθοποιίας Χάρμα, φλούδες και κουκούτσια πορτοκαλιού και λεμονιού από την εταιρία ΒΙΟΧΥΜ, πυρηνόξυλο από ελαιοτριβείο, στέμφυλα από οινοποιείο, τσόφλια από φιστίκια Αιγίνης επώνυμης εταιρείας, κουκούτσια από βερίκοκα, βαμβάκι από βιομηχανία εκκοκκισμού βάμβακος στη Λάρισα, κλαδέματα από ελιές αλλά και κλαδέματα από όλο τον νομό.

Μέσα από μία σειρά πειραμάτων για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, σκοπός είναι η πρόταση για χρήση των αγροβιομηχανικών αυτών αποβλήτων ως πρώτη ύλη σε δομικά υλικά. Συγκεκριμένα, προτείνεται η χρήση τους σε κεραμικά τούβλα ως πρόσθετο υλικό μέχρι 8% κ.β., με στόχο την αύξηση του πορώδους και τη μείωση του ειδικού βάρους των πυρίμαχων υλικών.

Τα πειράματα για τον χαρακτηρισμό των υλικών περιελάμβαναν μέτρηση της υγρασίας και της θερμογόνου δύναμης, ανάλυση των βαρέων μετάλλων με χρήση της φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), στοιχειακή ανάλυση, θερμοσταθμική ανάλυση (TG), διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και μέτρηση της τέφρας και της πτητικής ύλης.

Τα πορώδη τούβλα που κατασκευάστηκαν ελέγχθηκαν ως προς τις βασικές παραμέτρους τους όπως την απορρόφηση νερού, την αντοχή σε θραύση, την απώλεια βάρους κατά την όπτηση αλλά και κατά την θραύση.

Abstract

Materials such as peel, seeds, shells, dried leaves and branches are daily dropped in bins and landfills.

These waste's source is households or industries. The wastes from industries which process agricultural products are called agricultural wastes. These, sometimes simply deposited in landfills or burned and sometimes used as animal feed. In recent years, worldwide, there is use as biomass and as biofuel.

In the present work studied ten agro-industrial wastes from plants located in the prefecture of Chania. These are barley, which is the solid waste of Cretan brewing Harma, peel and seed from orange and lemon from the company VIOCHYM, olive pits, pomace from winery, nut's shell, apricot kernels, pruning olive trees and pruning of throughout the county by the company DEDISA and cotton.

Through a series of experiments to characterize the samples the goal is to propose the use of these agro-industrial wastes as part of construction materials. Specifically, their use in ceramic brick as an additional up to 8 wt% to increase porosity and reduce the specific gravity of refractory materials.

The characterization's experiments included measurement of moisture, calorific value, heavy metals using mass spectroscopy inductively coupled plasma (ICP-MS), elemental analysis, thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA) and measurement of ash and fly matter.

The created porous bricks were tested on basic parameters such as water absorption, mechanical strength, weight loss during firing and during the break.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	5
Abstract	6
Περιεχόμενα.....	7
Κατάλογος Πινάκων	11
Κατάλογος Σχημάτων	13
Κατάλογος Διαγραμμάτων	15
Εισαγωγή.....	17
1. Αγροβιομηχανικά Απόβλητα.....	21
1.1 Γενικά.....	21
1.1.1 Πορτοκάλι.....	22
1.1.2 Λεμόνι.....	23
1.1.3 Βαμβάκι	23
1.1.4 Κριθάρι	25
1.1.5 Στέμφυλα.....	25
1.1.6 Κλαδέματα.....	26
1.1.7 Πυρηνόξυλο.....	27
1.1.8 Φιστίκι	28
1.1.9 Βερίκοκο	29
1.2 Χρήσεις των Αγροβιομηχανικών υπολειμμάτων	29
1.3 Ετήσια Απόδοση	30
2. Πυρίμαχα Υλικά.....	37
2.1 Πρώτη Ύλη	37
2.2 Παραγωγή Κεραμικών Υλικών.....	39
2.3 Ιδιότητες Πυρίμαχων.....	41
2.4 Χρήση αποβλήτων υλικών σε πυρίμαχα	43
3. Υλικά και Μεθοδολογία	47
3.1 Υλικά	47
3.1.1 Πορτοκάλι.....	47
3.1.2 Λεμόνι.....	48
3.1.3 Βαμβάκι	49
3.1.4 Κριθάρι	49
3.1.5 Στέμφυλα.....	50
3.1.6 Κλαδέματα Ελιάς	51
3.1.7 Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ	52

3.1.8	Πυρηνόξυλο.....	53
3.1.9	Φιστίκι	54
3.1.10	Βερίκοκο	55
3.2	Χαρακτηρισμός Υλικών.....	55
3.3	Μετρήσεις	58
3.3.1	Υγρασία	58
3.3.2	Θερμογόνος Δύναμη	59
3.3.3	Στοιχειακή Ανάλυση	60
3.3.4	Χημική Σύσταση και Βαρέα Μέταλλα	61
3.3.5	DTA και TGA.....	64
3.3.6	Τέφρα και Πτητική Ύλη.....	65
3.4	Παρασκευή Πυρίμαχων Δοκιμών και Δοκιμές.....	66
3.4.1	Παρασκευή Δοκιμών	66
3.4.2	Απώλεια Βάρους μετά την όπτηση	68
3.4.3	Απορρόφηση Νερού.....	68
3.4.4	Δοκιμές Αντοχής.....	70
3.4.5	Δείκτης IRI.....	71
3.4.6	Μείωση Βάρους λόγω θραύσης.....	72
3.4.7	Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction – XRPD)	72
4.	Αποτελέσματα	77
4.1	Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	77
4.1.1	Υγρασία	77
4.1.2	Θερμογόνος Δύναμη	79
4.1.3	Στοιχειακή Ανάλυση	81
4.1.4	Χημική Σύσταση	82
4.1.5	DTA-TG.....	84
4.1.6	Τέφρα και Πτητική Ύλη.....	87
4.2	Συγκεντρωτικός Πίνακας Χαρακτηρισμού Δειγμάτων	89
4.3	Πειράματα σε Πυρίμαχα	92
4.3.1	Χαρακτηρισμός Τούβλων	92
4.3.2	Δοκιμές Αντοχής.....	95
4.4	Όφελος Χρήσης Αποβλήτων σε Δομικά Υλικά	97
5.	Συμπεράσματα και προτάσεις	103
5.1	Συμπεράσματα	103
5.2	Προτάσεις για περεταίρω έρευνα.....	104
6.	Βιβλιογραφία.....	107
6.1	Ελληνική Βιβλιογραφία	107

6.2 Διεθνής Βιβλιογραφία.....	109
6.3 Διαδίκτυο.....	112
7. Παράρτημα.....	116

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Ισοζύγιο μάζας Βαμβακιού	24
Πίνακας 1.2: Υφιστάμενη καλλιέργεια Καρποφόρων Δέντρων για Παραγωγή φρούτων στην Κρήτη	27
Πίνακας 1.2: Παγκόσμια παραγωγή Pistachio	32
Πίνακας 1.3: Παραγωγή βερίκοκων σε περιοχές της Ελλάδας το 2009 και 2010	33
Πίνακας 2.1: Κύρια Ορυκτά στην Παραγωγή Αργιλοπυριτικών Πυρίμαχων & Περιεκτικότητα Οξειδίων.....	38
Πίνακας 2.2: Βασικές Ιδιότητες Τούβλων	42
Πίνακας 3.6: Παράμετροι λειτουργίας οργάνου για την ανάλυση ICP-MS.....	63
Πίνακας 3.7: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	65
Πίνακας 3.8: Τιμές παραμέτρων της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ	73
Πίνακας 4.1: Τιμές Υγρασίας Δειγμάτων.....	77
Πίνακας 4.2: Τιμές Θερμογόνου Δύναμης Δειγμάτων.....	79
Πίνακας 4.3: Τιμές Στοιχειακής Ανάλυσης Δειγμάτων.....	81
Πίνακας 4.4: Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων στα Δείγματα.....	83
Πίνακας 4.5: Συνολικές Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων στα Δείγματα.....	84
Πίνακας 4.6: Τιμές Τέφρας και Πτητικής Ύλης	87
Πίνακας 4.6 Συγκεντρωτικός Πίνακας.....	89
Πίνακας 4.7: Απώλεια Βάρους και Απορρόφηση Νερού Τούβλων	92
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα Δοκιμών Αντοχής.....	95
Πίνακας 4.9: Περιβαλλοντικά & Οικονομικά Οφέλη Χρήσης Αποβλήτων σε Δομικά Υλικά ..	97
Πίνακας 4.10: Κόστος Παραγωγής Τούβλων από Αγροβιομηχανικά Απόβλητα.....	98

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Τομή Καρπού Εσπεριδοειδούς.....	22
Σχήμα 1.2: Λειτουργία Εκκοκκιστηρίου	24
Σχήμα 1.3: Η παγκόσμια κατανομή της παραγωγής βερίκοκων	33
Σχήμα 2.1: Μεθοδολογία Κατασκευής Βιομηχανικών Οπτόπλινθων.....	40
Σχήμα 2.2: Μεθοδολογία Κατασκευής Τούβλων από Απόβλητα	41
Σχήμα 3.1: Πορτοκάλι μετά την ξήρανση και μετά το άλεσμα	47
Σχήμα 3.2: Λεμόνια πριν και μετά την ξήρανση	48
Σχήμα 3.3: Λεμόνια μετά το άλεσμα.....	48
Σχήμα 3.4: Βαμβάκι πριν και μετά την ξήρανση	49
Σχήμα 3.5 Κριθάρι μετά την ξήρανση και το άλεσμα	50
Σχήμα 3.6: Στέμφυλα πριν και μετά την ξήρανση.....	50
Σχήμα 3.7: Στέμφυλα μετά το άλεσμα	51
Σχήμα 3.8: Κλαδέματα ελιάς μετά την ξήρανση και το άλεσμα	51
Σχήμα 3.9: Τεμαχισμός των κλαδεμάτων.....	52
Σχήμα 3.10: Δείγμα Κλαδεμάτων από τη ΔΕΔΙΣΑ	52
Σχήμα 3.11: Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ πριν την ξήρανση και μετά το άλεσμα	53
Σχήμα 3.12: Πυρηνόξυλο μετά την ξήρανση και το άλεσμα.....	53
Σχήμα 3.13: Φιστίκια πριν και μετά την ξήρανση.....	54
Σχήμα 3.14: Φιστίκια μετά το άλεσμα	54
Σχήμα 3.15: Βερίκοκα πριν και μετά την ξήρανση.....	55
Σχήμα 3.16: Βερίκοκα μετά το άλεσμα	55
Σχήμα 3.17: Προετοιμασία Δείγματος	56
Σχήμα 3.18: Πειραματική διαδικασία μέτρησης Θερμογόνου δύναμης.....	59
Σχήμα 3.19 Θερμιδόμετρο AC-350 της LECO	59
Σχήμα 3.20: Στοιχειακός Αναλυτής Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O	61
Σχήμα 3.21: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διαδικασιών του ICP-MS.....	62
Σχήμα 3.22: Πουδροποίηση δείγματος στον αχάτη	63
Σχήμα 3.23: Perkin Elmer Diamond TG/DTA	65
Σχήμα 3.24: Προετοιμασία του Πηλού	67
Σχήμα 3.25: Δημιουργία Τούβλων στη Χειροκίνητη Πρέσα	67
Σχήμα 3.26: Τεστ Υδροαπορροφητικότητας	69
Σχήμα 3.28: Drop Test	71

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.2: Βασικά Αγροβιομηχανικά Απόβλητα στην Ελλάδα (tn/year)	31
Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας	57
Διάγραμμα 3.2: Θερμικός Κύκλος Έψησης Δοκιμίων	68
Διάγραμμα 4.1: Υγρασία Δειγμάτων	78
Διάγραμμα 4.2: Θερμογόνος Δύναμη Δειγμάτων	80
Διάγραμμα 4.3: TG-DTA πυρηνόξυλου (air)	84
Διάγραμμα 4.4: TG-DTG πυρηνόξυλου (N ₂)	85
Διάγραμμα 4.5: TG-DTA βερίκοκου (air)	86
Διάγραμμα 4.6: TG-DTG βερίκοκου (N ₂)	86
Διάγραμμα 4.7: Απώλεια Βάρους Δοκιμίων μετά την Όπτηση	93
Διάγραμμα 4.8: Απορρόφηση Νερού μετά από 45sec	93
Διάγραμμα 4.9: Απορρόφηση Νερού μετά από 24hr	94
Διάγραμμα 4.10: Δείκτης IR ανά Δείγμα	96
Διάγραμμα 4.11: Μείωση Βάρους λόγω θραύσης	97
Διάγραμμα 7.1: TG-DTA κριθαριού (air)	116
Διάγραμμα 7.2: TG-DTA κριθαριού (N ₂)	116
Διάγραμμα 7.3: TG-DTA πυρηνόξυλου (N ₂)	117
Διάγραμμα 7.4: TG-DTA βαμβακιού (air)	117
Διάγραμμα 7.5: TG-DTA βαμβακιού (N ₂)	118
Διάγραμμα 7.6: TG-DTA κλαδεμάτων ελιάς (air)	118
Διάγραμμα 7.7: TG-DTA κλαδεμάτων ελιάς (N ₂)	119
Διάγραμμα 7.8: TG-DTA κλαδεμάτων ΔΕΔΙΣΑ (air)	119
Διάγραμμα 7.9: TG-DTA κλαδεμάτων ΔΕΔΙΣΑ (N ₂)	120
Διάγραμμα 7.10: TG-DTA στέμφυλων (air)	120
Διάγραμμα 7.11: TG-DTA κλαδεμάτων ΔΕΔΙΣΑ (N ₂)	121
Διάγραμμα 7.12: TG-DTA λεμονιού (air)	121
Διάγραμμα 7.13: TG-DTA λεμονιού (N ₂)	122
Διάγραμμα 7.14: TG-DTA φιστικιού (air)	122
Διάγραμμα 7.15: TG-DTA φιστικιού (N ₂)	123
Διάγραμμα 7.16: TG-DTA βερίκοκου (N ₂)	123
Διάγραμμα 7.17: TG-DTA πορτοκαλιού (air)	124
Διάγραμμα 7.18: TG-DTA πορτοκαλιού (N ₂)	124

Εισαγωγή

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα αέναο πρόβλημα στις κυβερνήσεις πολλών χωρών. Η αύξηση του πληθυσμού και του βαθμού ανάπτυξης της τεχνολογίας οδήγησε σε αύξηση όχι μόνο των αποβλήτων αλλά και του βαθμού τοξικότητάς τους [D. Eliche-Quesada et al., 2011] . Παράλληλα με την αύξηση του όγκου των αποβλήτων παρατηρείται και μείωση των διαθέσιμων φυσικών πόρων [F. Raupp-Pereira et al., 2006].

Οι βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα έχουν μεγάλο όγκο οργανικών αποβλήτων αποτελούμενα από κουκούτσια, φύλλα, κλαδιά κλπ.

Τα στερεά απόβλητα προερχόμενα από αγροτοβιομηχανίες συνήθως χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά, ως ζωοτροφή ή καταλήγουν στους χώρους υγειονομικής ταφής [Roopam Singh nee' Nigam et al., 2009 : F. Raupp-Pereira et al., 2006]. Λόγω της οργανικής τους φύσης τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου [D. Eliche-Quesada et al., 2011].

Στην εργασία αυτή προτείνεται μια εναλλακτική αξιοποίηση των αγροβιομηχανικών αποβλήτων ως πρόσθετο υλικό σε δομικά υλικά. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν 10 δείγματα αγροβιομηχανικών στερεών αποβλήτων προερχόμενα, κυρίως, από τον Νομό Χανίων και αφού χαρακτηρίστηκαν, επιλέχθηκαν 3 από αυτά, με κριτήριο την υψηλή θερμογόνο δύναμη που αποδίδουν κατά την καύση τους, για τη δημιουργία πορώδων τούβλων κυκλικού σχήματος.

Τα απόβλητα τα οποία επιλέχθηκαν για την παρασκευή των πορώδων τούβλων είναι το κριθάρι, το κουκούτσι από το βερίκοκο και το πυρηνόξυλο. Δημιουργήθηκαν συνολικά 30 δοκίμια, 3 πρότυπα και 9 για κάθε δείγμα με περιεκτικότητα βιομάζας 2,5, 5 και 8%. Έπειτα, έγιναν δοκιμές αντοχής των κυκλικών δοκιμίων που περιελάμβαναν εξέταση της υδροαπορροφησης και της αντοχής σε θραύση, καθώς και εξέταση της μεταβολής της κρυσταλλικής δομής. Όλα τα προαναφερθέντα, καθώς και άλλα στοιχεία, αναπτύσσονται εκτενώς στα 5 Κεφάλαια της διπλωματικής εργασίας που ακολουθούν.

Το 1^ο Κεφάλαιο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας περιγράφει το θέμα των αγροβιομηχανικών αποβλήτων. Πέρα από τον ορισμό γίνεται αναφορά στις χρήσεις των αγροβιομηχανικών αποβλήτων καθώς και στις ετήσιες ποσότητες που παράγονται ανά τον κόσμο.

Το 2^ο Κεφάλαιο παρέχει πληροφορίες για τις ιδιότητες, τις χρήσεις και την παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Συγκεκριμένα, αναφέρονται ο πηλός, η άργιλος, τα αργιλοπυριτικά υλικά και περιγράφεται η διαδικασία παραγωγής βιομηχανικών τούβλων αλλά και τούβλων με βιομάζα. Τέλος, γίνεται μια σύνοψη της χρήσης

αποβλήτων σε τούβλα και δομικά στοιχεία, όπως αυτή παρουσιάστηκε από διάφορους ερευνητές.

Τα υλικά που μελετήθηκαν, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε τόσο στον χαρακτηρισμό των αγροβιομηχανικών αποβλήτων όσο και των δοκιμίων, καθώς και η διαδικασία παραγωγής των δοκιμίων, αναλύονται στο 3^ο Κεφάλαιο.

Στο 4^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, τα οποία συγκρίνονται με αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Επίσης, παρουσιάζονται και ερμηνεύονται τα διαγράμματα που αφορούν την καταλληλότητα των τούβλων με περιεχόμενη βιομάζα.

Στο 5^ο Κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα της εργασίας και γίνονται μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΑΓΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

1.1 Γενικά.....	21
1.2 Χρήσεις των Αγροβιομηχανικών υπολειμμάτων.....	29
1.3 Ετήσια Απόδοση.....	30

1. Αγροβιομηχανικά Απόβλητα

1.1 Γενικά

Ως αγροβιομηχανικό απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο προερχόμενο από εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για τη γεωργία ή την κηπουρική, το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει, προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει. Πρόκειται για ειδικά απόβλητα που παράγονται από τις γεωργικές δραστηριότητες [Environment Agency UK, 2012].

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνουν τα υπολείμματα των καλλιεργειών, του δάσους, χόρτα και απόβλητα ζώων και συνήθως προέρχονται από τις βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα [Roopam Singh nee' Nigam et al., 2009]. Χωρίζονται σε 2 κατηγορίες: στα υπολείμματα των καλλιεργειών και στα κατάλοιπα της επεξεργασίας των καρπών [Demirbas A., 2011] .

Στα υπολείμματα των καλλιεργειών περιλαμβάνονται τα εναπομείναντα υλικά στο έδαφος μετά τη συγκομιδή των καρπών [Demirbas A., 2011] .

Συγκεκριμένα αποτελούνται από όλα τα γεωργικά απόβλητα όπως άχυρα, στελέχη φυτών, κορμούς, φύλλα, φλοιούς, κελύφη, φλούδες, σπόρους, χαρτοπολτό, καλάμια και άλλα τα οποία προέρχονται από δημητριακά (ρύζι, σιτάρι, καλαμπόκι, σόργο, κριθάρι), βαμβάκι, , όσπρια, καφέ, κακάο, ελιά, τσάι και φρούτα [Roopam Singh nee' Nigam et al., 2009].

Τα κατάλοιπα της επεξεργασίας των καρπών περιλαμβάνουν στελέχη, μίσχους, φύλλα, φλοιούς, λοβούς του σπόρου και ρίζες [Demirbas A., 2011] . Τέτοια υλικά είναι τα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου, τα υποπροϊόντα από το άλεσμα του καλαμποκιού και τα απόβλητα μπύρας [Roopam Singh nee' Nigam et al., 2009].

Τα στερεά αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από 3 κύρια δομικά συστατικά: την κυτταρίνη, τις ημικυτταρίνες και τη λιγνίνη [Πελλέρα, 2010]. Στη φύση η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη που αποτελούν σημαντικές πηγές βιομάζας των φυτών και προέρχονται κυρίως από το ξύλο, το γρασίδι, τα γεωργικά κατάλοιπα, τα απόβλητα της δασοκομίας και των δημοτικών στερεών αποβλήτων, ως εκ τούτου, η ανακύκλωσή τους είναι απαραίτητη για τον κύκλο του άνθρακα, για να αποφεύγεται η υπερβολική συσσώρευση από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα [Salgado J.M. et al., 2012].

1.1.1 Πορτοκάλι

Το πορτοκάλι ανήκει στο γένος των εσπεριδοειδών και αποτελεί το 71% της παγκόσμιας παραγωγής εσπεριδοειδών [Salunke et al., 1995].

Οι φλούδες και τα φύλλα αποτελούν τα κυριότερα υποπροϊόντα της επεξεργασίας των πορτοκαλιών [Bejar et al., 2011]. Τα φύλλα είναι πλούσια σε χλωροφύλλη, στην οποία οφείλουν το πράσινο χρώμα τους, περιέχουν πρωτεΐνες, μέταλλα και άλλα θρεπτικά [Bejar et al., 2011].

Η φλούδα αποτελείται από το επικάρπιο και το μεσοκάρπιο, τα οποία αποτελούν δύο από τα τρία μέρη της μορφολογίας των εσπεριδοειδών. Το τρίτο μέρος είναι το ενδοκάρπιο.



Σχήμα 1.1: Τομή Καρπού Εσπεριδοειδούς [Πελλέρα, 2010]

Η διάθεση της πορτοκαλόφλουδας στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντική ρύπανση. Για το λόγο αυτό, η σωστή διαχείριση του εν λόγω υποπροϊόντος αποτελεί ένα μόνιμο πρόβλημα στις βιομηχανίες χυμών, κονσερβοποίησης, ή χημικών [Bicu et al., 2011].

Η κομποστοποίηση των φλοιών εσπεριδοειδών για παραγωγή ζωοτροφών είναι χαμηλού κόστους και απλής τεχνολογίας. Η περιεκτικότητα των φλοιών εσπεριδοειδών ως έχει, σε πρωτεΐνες αποτελεί περίπου τα 3 -6% επί ξηρού βάρους, δηλαδή φτωχή για ζωοτροφή ακόμα και για μηρυκαστικά. Η ποσότητα της πρωτεΐνης μπορεί να ανέλθει πάνω του 15 % με την διαδικασία κομποστοποίησης με ημιστερεά ζύμωση με επιλεγμένες καλλιέργειες, πράγμα που καθιστά δυνατή την αναβάθμιση των στερεών αποβλήτων σε υψηλής ποιότητας ζωοτροφή. Η ζυμωμένη πορτοκαλόφλουδα μπορεί να υποκαταστήσει τα δημητριακά στην ημερήσια διατροφή των μηρυκαστικών έως 30%. Από τους φλοιούς γίνεται επίσης η παραλαβή αιθερίων ελαίων, πηκτίνης και εσπεριδίνης μέσω της αποξήρανσής τους. Το κόστος ξήρανσης των φλοιών είναι πολύ υψηλό στην Ελλάδα. Έτσι, λόγω του ότι κρίνεται ασύμφορος η παραγωγή πηκτίνης στην Ελλάδα οι φλοιοί πωλούνται στο

εξωτερικό για παραγωγή πηκτίνης και εσπεριδίνης [Βιοτεχνικό Επιμελητήριο Πειραιά, 2012].

Σε διάφορες μελέτες αναφέρεται η επιδίωξη για εξαγωγή ορισμένων φυσικών υποπροϊόντων πέραν της πηκτίνης όπως σάκχαρα, καροτενοειδή και φλαβονοειδή και σε άλλες η μετατροπή των φλοιών πορτοκαλιού σε άλλα πολύτιμα προϊόντα, όπως αιθανόλη, κιτρικό οξύ, ηλεκτρικό οξύ, μεθάνιο και ένζυμα μέσω διαδικασιών ζύμωσης [Bicu et al., 2011]. Άλλη μια χρήση της φλούδας του πορτοκαλιού είναι στη μαγειρική, για μαρμελάδες, σιρόπια αλλά και λικέρ.

1.1.2 Λεμόνι

Το λεμόνι είναι ο καρπός της λεμονιάς που ανήκει στην οικογένεια των Ρυτοειδών, δηλαδή των εσπεριδοειδών. Αποτελεί το 10% της παγκόσμιας παραγωγής εσπεριδοειδών [Salunke et al., 1995].

Τα λεμόνια έχουν πολλά και σημαντικά φυσικά χημικά συστατικά, όπως κιτρικό οξύ, ασκορβικό οξύ, ιχνοστοιχεία, φλαβονοειδή και αιθέρια έλαια [Vaio et al., 2011]. Ως εσπεριδοειδές φρούτο μορφολογικά αποτελείται από το περικάρπιο και το ενδοκάρπιο. Η δομή στα εσπεριδοειδή είναι κοινή.

Ο φλοιός του λεμονιού είναι το κύριο υποπροϊόν των βιομηχανιών που το επεξεργάζονται. Η απόθεση της φλούδας του στο έδαφος δύναται να προκαλέσει περιβαλλοντική ρύπανση. Έτσι, κρίνεται αναγκαία η εύρεση τρόπων αξιοποίησής της.

Γίνεται ζωοτροφή, με κατάλληλη ζύμωση ή χρησιμοποιείται για παραγωγή πηκτίνης. Το αιθέριο έλαιο του λεμονιού είναι ένα από τα πολυτιμότερα έλαια των εσπεριδοειδών, βρίσκεται στο επικάρπιο, και χρησιμοποιείται για να προσδίδει γεύση σε ποτά, φαγητά και στη ζαχαροπλαστική [Salunke et al., 1995]. Το αιθέριο έλαιο του λεμονιού χρησιμοποιείται επίσης και στην κοσμετολογία.

1.1.3 Βαμβάκι

Το βαμβάκι ανήκει στο γένος *Gossypium* της οικογενείας *Malvaceae* και καλλιεργείται κυρίως για τις εμπορικές χρήσεις της ίνας του [Καλτσίκη Π.Ι., 1992].

Μετά τη συγκομιδή του σύσπορου βαμβακιού ακολουθεί η εκκόκκιση. Η εκκόκκιση γίνεται σε ειδικούς χώρους τα εκκοκκιστήρια βάμβακος. Εκεί γίνεται διαχωρισμός της ίνας του βαμβακιού από το σπόρο. Έτσι, είναι εφικτή η παραγωγή νήματος, βαμβακέλαιου, βαμβακόπιτας και λίντερ.

Το ισοζύγιο μάζας για 1 τόνο σύσπορου βαμβακιού δίνεται στον Πίνακα 1.1:

Πίνακας 1.1: Ισοζύγιο μάζας Βαμβακιού[ΑΔΑ:45097ΛΡ-Μ9Θ, Καρδίτσα 2011]

Πρώτη Ύλη (1 τόνος)	Προκύπτουν	Ποσότητα (κιλά)
Σύσπορο Βαμβάκι	Βαμβακόσπορος	570
	Εκκοκκισμένο βαμβάκι	330
	Νερό	50
	Ξένες ύλες και αποβάμбакας	50

Λειτουργία Εκκοκκιστηρίου

Αρχικά το σύσπορο βαμβάκι καθαρίζεται από πέτρες, μεταλλικά αντικείμενα και άλλες ξένες ύλες. Ακολουθεί η ξήρανση με τη βοήθεια θερμού αέρα, η εκκόκκιση και τέλος το καθάρισμα του εκκοκκισμένου βαμβακιού. Το βαμβάκι συμπιέζεται σε μπάλες 225 κιλών, ενώ ο βαμβακόσπορος πωλείται σε σπορελαιουργεία για παραγωγή βαμβακέλαιου [ΑΔΑ:45097ΛΡ-Μ9Θ, Καρδίτσα 2011].



Σχήμα 1.2: Λειτουργία Εκκοκκιστηρίου

Το εκκοκκισμένο βαμβάκι χρησιμοποιείται στην κλωστοϋφαντουργία, στην φαρμακοβιομηχανία για γάζες κλπ.[Εκκοκκιστήρια Λειβαδιάς ΜΙΧΑΣ Α.Ε.Β.Ε., 2012].

1.1.4 Κριθάρι

Το Κριθάρι είναι το στερεό απόβλητο της ζυθοποίησης. Το απομένον απόβλητο είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες, άμυλο, ιχνοστοιχεία και για αυτόν το λόγο η απόρριψή του συμβάλει στη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Πρώτες ύλες για την παραγωγή μύρας αποτελούν η βύνη, ο λυκίσκος, η μαγιά και το νερό. Ο σπόρος του κριθαριού χρησιμοποιείται για την παραγωγή βύνης, ως ζωτροφή, στη διατροφή του ανθρώπου αλλά και ως χορτοδοτικό φυτό [Καλτσίκη Π.Ι., 1992]. Το κριθάρι είναι σιτηρό πλούσιο σε βιταμίνες Β3, Β6 και μέταλλα όπως κάλιο, σίδηρο, θείο και φωσφορικά οξέα [Ariston Kitchen, 2012].

Ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο προορίζεται το κριθάρι πρέπει να παρουσιάζει ορισμένα χαρακτηριστικά. Το βυνοποιήσιμο κριθάρι πρέπει να προέρχεται από σπόρο καλής ποιότητας, να έχει περιεκτικότητα σε άμυλο μεγαλύτερη από ότι σε πρωτεΐνη [Καλτσίκη Π.Ι., 1992]. Το κριθάρι που προορίζεται για ζωτροφή πρέπει να περιέχει περισσότερα θρεπτικά συστατικά.

Το κριθάρι μπορεί να είναι δίστοιχο ή εξάστοιχο. Στην ζυθοποιία χρησιμοποιείται κυρίως το δίστοιχο.

1.1.5 Στέμφυλα

Τα Στέμφυλα είναι το στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από τις φλούδες, τα κοτσάνια(τσαμπιά) και τους σπόρους(ρώγες) που απομένουν μετά την παραγωγή κρασιού και συγκεκριμένα μετά την εξαγωγή του χυμού από τα σταφύλια [Hang Yong et al., 2006].

Διαφέρουν ανάλογα με το αν προέρχονται από λευκό ή κόκκινο κρασί. Τα στέμφυλα από το κόκκινο κρασί έχουν χρώμα κόκκινο-μαύρο και περιλαμβάνουν τα υπολείμματα από φλούδες και μίσχους σταφυλιών. Είναι πιο οينوπνευματώδη και με περισσότερες τανίνες από τα στέμφυλα του λευκού κρασιού. Τα στέμφυλα του λευκού κρασιού έχουν χρώμα πρασινωπό-καφέ και περιέχουν περισσότερα σάκχαρα [Robinson & Jancis, 2006].

Η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων υπολειμμάτων οινοποιείου στο έδαφος γίνεται ολοένα και πιο σοβαρό πρόβλημα αφού η παγκόσμια παραγωγή σταφυλιών υπερβαίνει το άθροισμα της παραγωγής πορτοκαλιών, μπανανών και μήλων [Streichsbier et al., 1982]. Αυτό γιατί τα στραγγίσματά τους μειώνουν το οξυγόνο στο έδαφος, αναστέλλουν την ανάπτυξη των ριζών και προκαλούν επιφανειακή ρύπανση, ενώ εκλύουν οσμές και ευνοείται η ανάπτυξη ζιζανίων με κίνδυνο εξάπλωσης ασθενειών [Saurin Enterprises Pty Ltd, 2012]. Τα στέμφυλα, συνήθως, κομποστοποιούνται και γίνονται εδαφοβελτιωτικό. Η υψηλή περιεκτικότητά τους σε

διαλυτές φυτικές ίνες τα καθιστούν κατάλληλα για ζωοτροφή μηρυκαστικών [Basalam et al., 2009]. Σε άλλες χώρες, όπως στην Ιταλία, τα στέμφυλα γίνονται ποτό(τύπου μπράντι). Η Grappa είναι ένα παραδοσιακό αποσταγμένο ποτό που παράγεται στην Ιταλία από στέμφυλα είτε με φυσική ζύμωση είτε με εμβολιασμό με μαγιά [Hang Yong et al., 2006].

1.1.6 Κλαδέματα

Η γεωργική γη της Κρήτης ανέρχεται περίπου σε 3,6 Km² και αποτελεί το 37% της συνολικής του έκτασης του νησιού. Καταλαμβάνεται κατά 65% από ελαιώνες, κατά 10% από αμπελώνες, κατά 3% από Κηπευτικά, κατά 3% από Εσπεριδοειδή και κατά το υπόλοιπο 20% από διάφορα άλλα οπωροφόρα και ετήσιες καλλιέργειες.

Η ελιά αποτελεί την βασική καλλιέργεια σε όλη την Κρήτη και είναι ο καρπός του ελαιόδεντρου. Στα Χανιά καλλιεργούνται κυρίως δυο είδη ελιάς, οι λιανές και οι τσουνάτες. Οι λιανές είναι δέντρα μικρά, με καρπό μικρότερο και πιο πολυάριθμο από τις τσουνάτες. Η συγκομιδή τους αρχίζει το Νοέμβρη και συνεχίζεται έως τον Φεβρουάριο. Οι τσουνάτες είναι δέντρα που βρίσκονται σε μεγαλύτερα υψόμετρα, ωριμάζουν γρηγορότερα και έχουν μεγάλο καρπό [Περιφέρεια Κρήτης-Περιφερειακή Κοινότητα Χανίων, 2012].

Οι ελαιώνες της Κρήτης καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος της συνολικής έκτασης του νησιού, περίπου 2.350.000 στρέμματα [ΣΕΔΗΚ, 2012]. Η έκταση που καταλαμβάνουν τα Εσπεριδοειδή στην Κρήτη ανέρχεται σε 49.000 στρέμματα περίπου και η παραγωγή υπερβαίνει τους 115.000 τόνους ετησίως [ΣΕΔΗΚ, 2012].

Στην Κρήτη εκτός από την καλλιέργεια της ελιάς και των εσπεριδοειδών καλλιεργούνται και άλλα καρποφόρα δένδρα μεταξύ των οποίων η Μπανάνα, το Αβοκάντο, η Μηλιά, η Κερασιά, η Συκιά, ο Λωτός, η Βερικοκιά, η Αχλαδιά, η Ροδακινιά, η Δαμασκηλιά, η Κυδωνιά, η Δεσπολιά, η Ροδιά, η Καρυδιά, η Αμυγδαλιά, η Φιστικιά Αιγίνης και η Καστανιά [Λιονάκης Σ., 2008].

Η έκταση που καταλαμβάνει η καλλιέργεια διαφόρων καρποφόρων δέντρων καθώς και η ετήσια παραγωγή τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: Υφιστάμενη καλλιέργεια Καρποφόρων Δέντρων για Παραγωγή φρούτων στην Κρήτη [Λιονάκης Σ., 2008]

Καρποφόρο Δέντρο	Φυτείες (στρέμματα)	Παραγωγή (tn)
Πορτοκαλιά	41.725	101.000
Μανταρινιά	5.075	10.250
Λεμονιά	1.800	2.500
Grape Fruit	750	2.500
Ροδακινιά	450	500
Βερικοκιά	905	1.420
Φιστικά Αιγίνης	50	2

1.1.7 Πυρηνόξυλο

Μετά την εξαγωγή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, παραλαμβάνεται σαν κύριο υποπροϊόν η ελαιοπυρήνα και απομακρύνονται τα απόνερα. Μεταξύ των αγροβιομηχανικών αποβλήτων, η ελαιοπυρήνα είναι ένα από τα αφθονότερα στην Μεσόγειο και αποτελείται από μια λιγνο-κυτταρινική βάση με πολυφαινολικές ενώσεις, ουρανικά οξέα και ελαιώδη υπολείμματα. Επίσης, περιέχει ομάδες όπως οι καρβοξυλικές, οι υδροξυλικές, οι μεθοξυλικές και οι φαινολικές, οι οποίες ενεργοποιούνται στην απομάκρυνση μετάλλων. Το μεγαλύτερο μέρος της ελαιοπυρήνας οδηγείται στο πυρηνελαιουργείο για περεταίρω επεξεργασία και εξαγωγή του πυρηνελαίου. Το πυρηνόξυλο, ή αλλιώς η εκχυλισμένη ελαιοπυρήνα, είναι το υποπροϊόν το οποίο παραμένει μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα. Περιέχει μεγάλο ποσοστό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και μικρό ποσοστό πρωτεϊνών. Κατά μέσο όρο από 1tn ελαιοκαρπού προκύπτουν 300kg πυρηνόξυλο [Πελλέρα, 2010].

Το πυρηνόξυλο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αυτούσιο, ως ζωοτροφή, αφού λόγω της σύστασής του δεν είναι εύληπτο από τα ζώα. Ορισμένα πυρηνελαιουργεία διαθέτουν μονάδες διαχωρισμού του πυρηνόξυλου σε δύο τμήματα: το ένα πλούσιο σε κυτταρίνες και το άλλο πλούσιο σε πρωτεΐνες, το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ζωοτροφών. Η κύρια χρήση του πυρηνόξυλου όμως, είναι ως καύσιμη ύλη στα ελαιουργεία για την παραγωγή ενέργειας (θέρμανση νερού) σε ειδικούς καυστήρες. Ειδικότερα στην Κρήτη, χρησιμοποιείται για παραγωγή

θερμότητας σε βιομηχανίες, βιοτεχνίες, κτίρια και θερμοκήπια. Τελευταία ορισμένες ποσότητες εξάγονται στην Ευρώπη όπου χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για παραγωγή τούβλων. Γενικότερα το πυρηνόξυλο, αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό πόρο για όλα τα μέρη όπου καλλιεργείται η ελιά [Πελλέρα, 2010].

Ένας εναλλακτικός τρόπος αξιοποίησης των τεμαχίων των ελαιοπυρήνων του καρπού, αφού διαχωριστούν από το πυρηνέλαιο και μετά από σχετική άλεση, είναι να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία των πλαστικών και αλλού. Επίσης το πυρηνόξυλο όταν αναμιχθεί με υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων και κομποστοποιηθεί παράγει ένα εδαφοβελτιωτικό πολύ καλής ποιότητας, με ταυτόχρονη εξάλειψη της τοξικότητας των απόνερων ελαιοσυρμάτων. Άλλες πιθανές χρήσεις του πυρηνόξυλου είναι η παραγωγή ενεργού άνθρακα, φουρφουρόλης, μορεοσανίδων κτλ. [Πελλέρα, 2010].

1.1.8 Φιστίκι

Το φιστίκι είναι ο καρπός της φιστικιάς που ανήκει στο γένος *Pistachia* και το είδος *Vera* [Ελληνική Wikipedia, 2012]. Το κέλυφος του είναι λευκό και το εσωτερικό του πράσινο και κόκκινο με πράσινη ψίχα. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται δύο ποικιλίες η Αιγινήτικη και η Νυχάτη [Μακίν Ξηροί Καρποί, 2012]. Οι φυτικοπαραγωγές περιοχές είναι κυρίως η Αίγινα και τα Μέγαρα και ακολουθούν η Εύβοια, η Φθιώτιδα και η Θεσσαλία [Ελληνική Wikipedia, 2012].

Στην Αίγινα η καλλιέργεια των κελυφωτών φιστικιών ξεκίνησε το 1860 και από εκεί επεκτάθηκε και στην υπόλοιπη Ελλάδα. Η ποικιλία που καλλιεργείται στο νησί είναι η κοίλαράτη φιστικιά, με καρπό σε κυκλικό σχήμα.

Τα φιστίκια Αιγίνης θεωρούνται υψηλής ποιότητας και προστατεύονται από την Ε.Ε [Greeka, 2012].

Χημική Σύσταση

Τα *Pistachios* περιέχουν 5,3% υγρασία, 19,3% πρωτεΐνη, 53,7% λιπίδια, 19% υδρογονάνθρακες και 2,9% μεταλλικά στοιχεία. Είναι πηγή μαγνησίου, φωσφόρου, σιδήρου, θιαμίνης και ριβοφλαβίνης [Salunke et al., 1995].

1.1.9 Βερίκοκο

Το βερίκοκο ανήκει στο είδος *Prunus Armenicana*, δηλαδή «δαμάσκηνο των Αρμένων» και στην οικογένεια των Ροδοειδών (*Rosaecae*). Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες, βιταμίνη Α, C, Β1 και Β2, υδατάνθρακες, πηκτίνη, β-καροτένιο, σίδηρο, ασβέστιο και κάλιο [Εφημερίδα Καθημερινή, 8 Ιουνίου 2010].

Το κουκούτσι του βερίκοκου είναι μικρό σε μέγεθος και περιέχει βιταμίνη Β17 ή αμυγδαλίνη, που θεωρείται πως έχει αντικαρκινικές ιδιότητες. Το βερίκοκο εκτός από ωμό καταναλώνεται σε μορφή κομπόστας, αποξηραμένο ή ως μαρμελάδα [Καραγιάννη, 2007 : Εφημερίδα Καθημερινή, 8 Ιουνίου 2010].

Στην Ελλάδα οι σημαντικότερες ποικιλίες είναι η Μπεμπέκου, η Διαμαντοπούλου, η πρώιμη Τύρινθος(ή Επιδαύρου) και στους Νομούς Ημαθίας και Πέλλας η Αroga και η Orange Red η οποία είναι ξενόφερτη. Ο νομός Κορινθίας είναι ο πρώτος σε παραγωγή βερίκοκου στην Ελλάδα. Παγκοσμίως οι πιο εμπορικές ποικιλίες είναι η Royal και η Tilton [Καραγιάννη, 2007].

1.2 Χρήσεις των Αγροβιομηχανικών υπολειμμάτων

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολλούς τρόπους, επειδή είναι φθηνά, άφθονα και η χρήση τους ωφελεί περιβαλλοντικά και οικονομικά [Roopam 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 [Pathak B.S. et al., 1986 : Gifty Ewurama Acquah, 2010 : Roopam 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 [Roopam Singh nee' Nigam et al., 2009]. Μια άλλη χρήση είναι ως **εδαφοβελτιωτικό** [Pathak B.S. et al., 1986 : Gifty Ewurama Acquah, 2010 : Roopam 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 **χαρτοπολτό**[Roopam 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

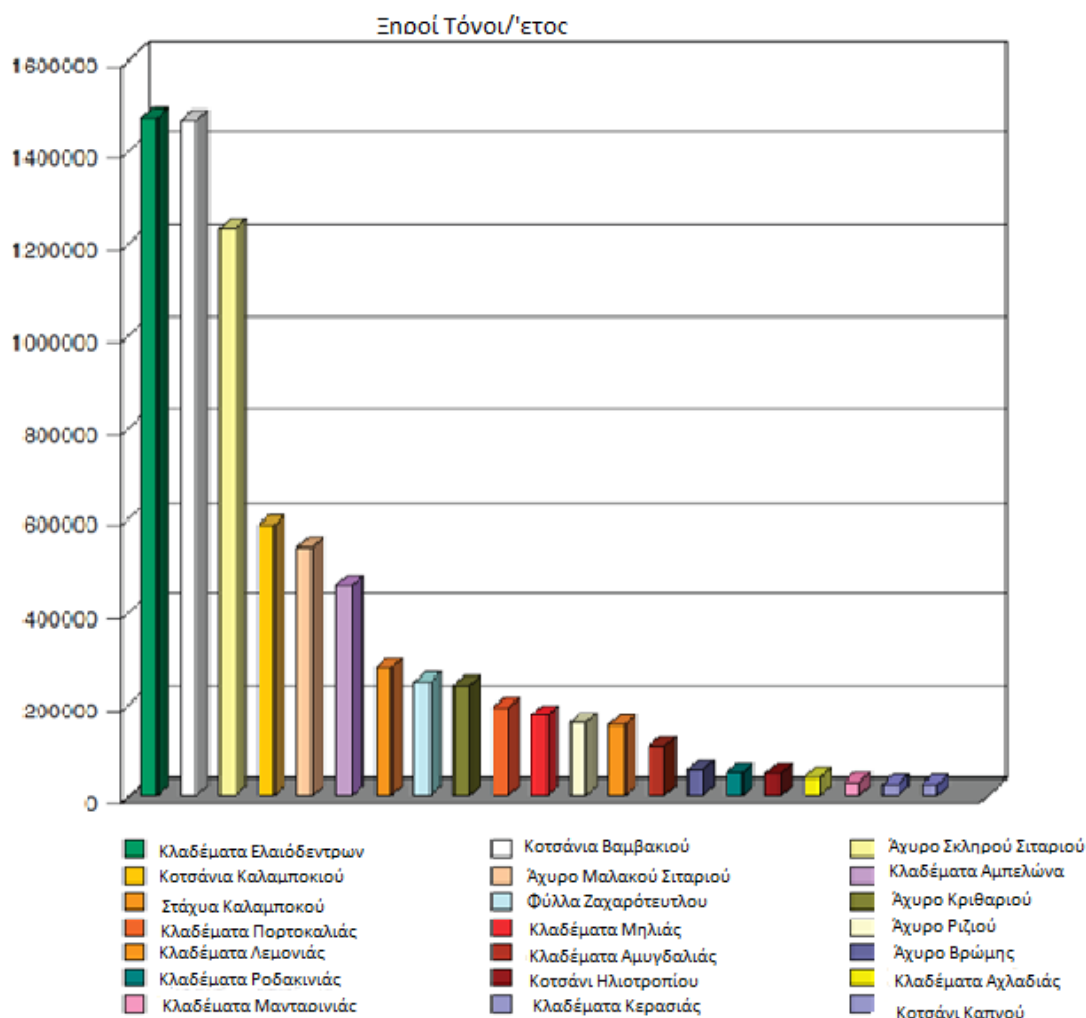
την διαχείρισή τους, σε συνδυασμό με τις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου [Galvez-Sola et al., 2010]. Το βιοαέριο παράγεται κάτω από αναερόβιες συνθήκες ζύμωσης [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009 : Andreola F. et al., 2010]. Τα αγροβιομηχανικά υπολείμματα παράγουν αιθανόλη και βιοαιθανόλη, ένα προϊόν με υψηλή δυνητική 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 : Pérez-Villarejo L. Et al., 2010].

1.3 Ετήσια Απόδοση

Την τελευταία δεκαετία παρατηρήθηκε ταχεία ανάπτυξη της βιομηχανίας στον τομέα μεταποίησης αγροτικών προϊόντων [Galvez-Sola et al., 2010]. Αυτή η αύξηση, όμως, δημιουργεί σημαντικές ποσότητες αποβλήτων. Στην Ευρώπη παράγονται 250.000.000 tn/έτος αγροβιομηχανικά απόβλητα [Andreola et al., 2010]. Ωστόσο, τα αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούν ιδανική πηγή ενέργειας. Πάνω από 300 εκατομμύρια τόνους λιγνοκυτταρίνης παράγονται κάθε χρόνο σε όλο τον κόσμο [Poonam Singh nee' Nigam et al., 2009].



Διάγραμμα 1.2: Βασικά Αγροβιομηχανικά Απόβλητα στην Ελλάδα (tn/year)

[Skoulou et al., 2005]

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με το Εθνικό Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ), εκτιμάται πως η ετήσια ποσότητα αγροτικών υπολειμμάτων ανέρχεται στους 5.500.000 tn σε φυτά ευρείας καλλιέργειας [Skoulou et al., 2005].

Οι βιομηχανίες που αξιοποιούν τις ενεργειακές ιδιότητες των υπολειμμάτων τους είναι τα εκκοκκιστήρια βάμβακος, χρησιμοποιώντας τη θερμότητα που παράγεται κατά την ξήρανση του βαμβακιού για τη θέρμανση του χώρου τους, τα ελαιοτριβεία που μέσω της καύσης του πυρήνα της ελιάς θερμαίνουν τον χώρο τους, οι βιομηχανίες ξύλου που καίνε το πριονίδι για τον ίδιο λόγο, καθώς και κάποιες βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων που καίνε τα κουκούτσια καλύπτοντας της ανάγκες θέρμανσης του χώρου τους [Skoulou et al., 2005].

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το σύνολο της παραγωγής εσπεριδοειδών στην Ελλάδα κάθε χρόνο, ανέρχεται περίπου στους 1.000.000 τόνους, από τους οποίους μόνο το 1/3 επεξεργάζονται προς χυμοποίηση.

Από αυτές τις ποσότητες το 80% αφορούν πορτοκάλια και το 12,4% λεμόνια [Βιοτεχνικό Επιμελητήριο Πειραιά, 2012].

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή ελιάς το 2008, έφτασε τους 18.083.800 tn. Η Ισπανία είναι η χώρα που τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο ήταν πρώτη στην παραγωγή ελιάς το 2008 με 6.222.100 tn. Η Ελλάδα βρίσκεται στην 3^η θέση στην Ευρώπη και στον κόσμο στην παραγωγή ελιάς με 2.444.230 tn [Πελλέρα, 2010]. Η ετήσια παραγωγή πυρηνόξυλου από τον στην Ελλάδα ανέρχεται περίπου σε 300.000 τόννους [Βιοτεχνικό Επιμελητήριο Πειραιά, 2012].

Η παγκόσμια παραγωγή οίνων κυμαίνεται μεταξύ 267 και 300 εκατομμύρια εκατόλιτρα κατά τα τελευταία χρόνια. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή κρασιού είναι η Ιταλία, η Γαλλία και η Ισπανία (54, 52 και 36 εκατομμύρια εκατόλιτρα/έτος) [Spranghero et al., 2008]. Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή οίνου ανέρχεται σε 320 εκατομμύρια λίτρα, από τα οποία το 27% αντιστοιχεί σε νωπά στέμφυλα, δηλαδή σε 89,6 εκατομμύρια λίτρα στέμφυλων/έτος [Εταιρία Δημοσκοπήσεων "π", 2012 : Βιοτεχνικό Επιμελητήριο Πειραιά, 2012].

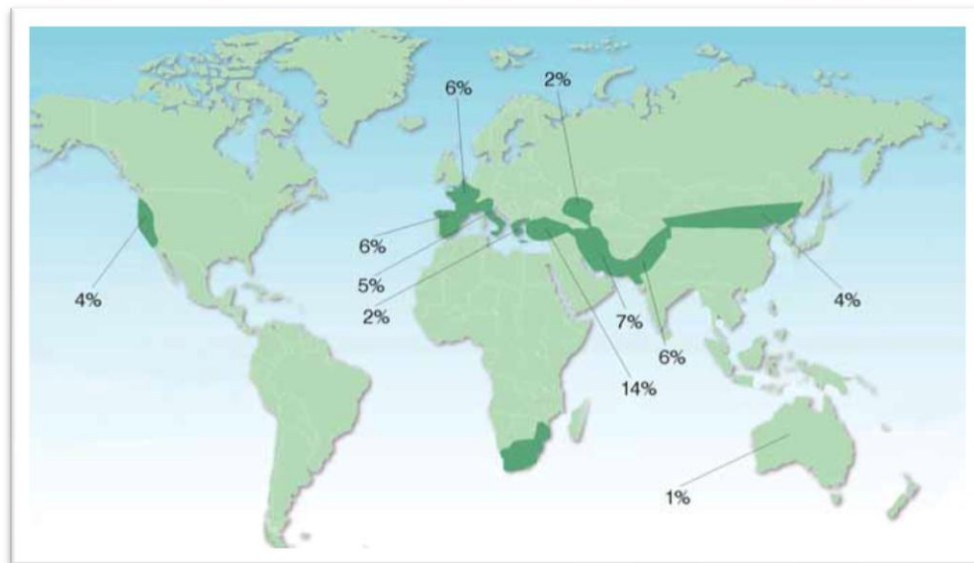
Στην Ελλάδα η παραγωγή μπύρας ανέρχεται περίπου σε 400 εκατομμύρια λύτρα ανά έτος, δίνοντας 57000 tn στερεού αποβλήτου [Εταιρία Δημοσκοπήσεων "π", 2012].

Οι χώρες που έχουν τη μεγαλύτερη εμπορική παραγωγή φιστικιών Αιγίνης (Pistachios) είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες, το Ιράν, η Τουρκία, η Συρία, η Ελλάδα και το Αφγανιστάν. Η Ελλάδα είναι η πρώτη χώρα στην Ευρώπη και η πέμπτη στον κόσμο σε παραγωγή φιστικιού με ετήσια ποσότητα 3000 MT/έτος [Salunke et al., 1995].

Πίνακας 1.2: Παγκόσμια παραγωγή Pistachio [Salunke et al.,1995]

Χώρα	Παραγωγή (1000 MT)
Παγκόσμια	220
Ιράν	125
Η.Π.Α.	53.5
Συρία	20
Τουρκία	16
Ελλάδα	3
Αφγανιστάν	2

Όσον αφορά τα βερίκοκα, πρώτη σε παραγωγή παγκοσμίως είναι η Τουρκία και ακολουθεί η Ισπανία και η Γαλλία αλλά και το Ιράν, το Πακιστάν και η Συρία [Καραγιάννη, 2007 : ΑγροΤύπος, τεύχος 35/2010].



Σχήμα 1.3: Η παγκόσμια κατανομή της παραγωγής βερίκοκων
[Καραγιάννη, 2007]

Στην Ελλάδα η παραγωγή βερίκοκου φθάνει τους 70.400 τόνους, με την Πελοπόννησο την περιοχή με την υψηλότερη παραγωγή ετησίως.

**Πίνακας 1.3: Παραγωγή βερίκοκων σε περιοχές της Ελλάδας
το 2009 και 2010** [ΑγροΤύπος, τεύχος 35/2010]

Περιοχή	2009	2010
Πελοπόννησος	45.000	40.500
Μακεδονία	4.700	26.000
Θεσσαλία	800	2.200
Άλλες Περιοχές	1.600	1.700
Σύνολο:	52.100	70.400

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

2.1 Πρώτη Ύλη.....	37
2.2 Παραγωγή Κεραμικών Υλικών.....	39
2.3 Ιδιότητες Πυρίμαχων.....	41
2.4 Χρήση αποβλήτων υλικών σε πυρίμαχα.....	43

2. Πυρίμαχα Υλικά

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

2.1 Πρώτη Ύλη

Τα αργιλικά δομικά στοιχεία παράγονται από πηλό [Κορωναίος, 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 επιθυμητός βαθμός απίσχνασης για πηλοκατασκευές επιτυγχάνεται με την ανάμιξη με άμμο, καμία φορά και με πετρώδη αδρανή, καθώς και με άχυρο ή άλλα πορώδη υλικά. 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. Τοίχοι από άνοπτους πλίνθους έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής (μπορεί και 200 χρόνια) [Wenderhorst R., 1981].

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 [Wenderhorst R., 1981]. Τα σωματίδια της αργίλου είναι λεπτά ή πλακόμορφα και αποτελούνται από διστρωματικούς ή τριστρωματικούς σχηματισμούς πυριτικών τετραέδρων και αργιλικών οκταέδρων [Πασσάς, 2007].

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 [Κορωναίος & Πουλάκος, 2006].

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].

Ανάλογα με την ποιότητά τους οι άργιλοι χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: Λευκοί Καολίνες, Λευκή Άργιλος, Πυρίμαχη Άργιλος, Πυριτική Άργιλος [Κοντόπουλος, 1983].

Οι Λευκοί Καολίνες είναι η καθαρή πορσελάνη, έχουν λευκό χρώμα μετά την έψηση και μέτρια έως κακή πλαστικότητα και αντοχή μετά την ξήρανση [Κοντόπουλος, 1983]. Η Λευκή Άργιλος παραμένει λευκή μετά την έψηση, έχει εξαιρετική πλαστικότητα και αντοχή μετά την ξήρανση [Κοντόπουλος, 1983]. Η Πυρίμαχη Άργιλος ή πυρόχωμα (fireclay) έχει ελαφρώς γκρι χρώμα μετά την έψηση. Η Πυριτική Άργιλος είναι μη πλαστική πυρίμαχη άργιλος [Κοντόπουλος, 1983].

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα κύρια ορυκτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αργιλοπυριτικών πυρίμαχων και η περιεκτικότητά τους σε οξείδια του αργιλίου Al_2O_3 .

Πίνακας 2.1: Κύρια Ορυκτά στην Παραγωγή Αργιλοπυριτικών Πυρίμαχων και Περιεκτικότητα Οξειδίων [Κοντόπουλος, 1983]

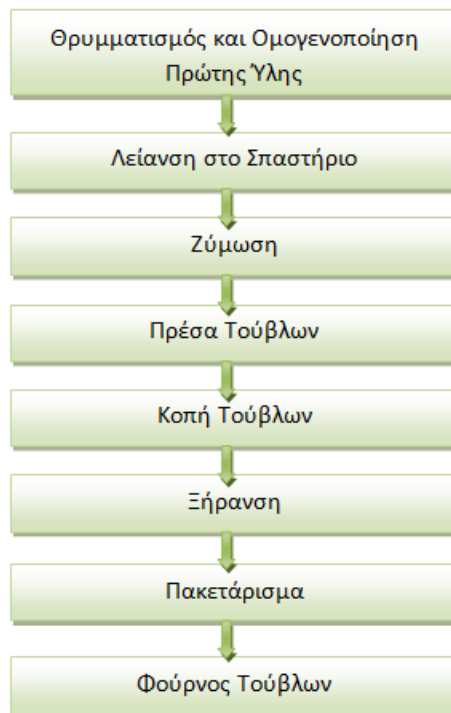
Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Καολίνης	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Σιλλιμανίτης	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Κυανίτης	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Ανδαλουσίτης	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Μουλίτης	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Βωξίτης	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
Κουρούνδιο	Al_2O_3

2.2 Παραγωγή Κεραμικών Υλικών

Τα κεραμικά είναι τα προϊόντα οπτής αργίλου [Καλκανή, Χατήρη, 1999]. Παρασκευάζονται από εύπλαστα, φυσικά υλικά, όπως ο πηλός, που γίνονται άκαμπτα σε υψηλές θερμοκρασίες [Pérez-Villarejo L. et al., 2010]. Το χρώμα τους είναι καστανό, κόκκινο, κίτρινο ανάλογα με τις προσμίξεις σε άλατα σιδήρου. Η άργιλος παρασύρει ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου, αστρίους και χαλαζία από το πέτρωμα που προέρχεται. Σε περίπτωση που ο χαλαζίας είναι σε μεγάλη αναλογία ο πηλός πλάθεται εύκολα αλλά όταν ψήνεται συστέλλεται. Όταν ο πηλός είναι παχύς προστίθενται υλικά που με το ψήσιμο δεν συστέλλονται όπως χαλαζιακή άμμος, σαμός (σκόνη κεραμικών) [Καλκανή, Χατήρη, 1999].

Η πρώτη ύλη για τη δημιουργία κεραμικών υλικών είναι τα αργιλικά χώματα. Η προετοιμασία της πρώτης ύλης περιλαμβάνει τον θρυμματισμό, την ομογενοποίησή, όπου προστίθεται νερό σε ποσοστό 18-20% και την αποθήκευση σε σιλό. Για την παραγωγή των οπτόπλινθων (τούβλων) η πρώτη ύλη μεταφέρεται από το σιλό στο σπαστήριο, όπου τεμαχίζεται σε σωματίδια διαμέτρου μικρότερα του 1mm. Έπειτα, μεταφέρεται στο ζυμωτήριο όπου ζυμώνεται για να επιτευχθεί η ομογενοποίησή της και κατόπιν στην πρέσα, όπου παράγεται τούβλο σε σχήμα μακαρονιού σε διάφορες μορφές (6οπα, 9οπα, 12οπα). Ακολουθεί η κοπή του μακαρονιού με αυτόματο σύστημα πολλαπλής κοπής και η ξήρανση για 24 ώρες στο ξηραντήριο τούβλων. Τέλος, τα τούβλα πακετάρονται σε παλέτες και οδηγούνται στο φούρνο όπου ψήνονται για περίπου 24 ώρες στους 900°C ώστε να αποκτήσουν μηχανικές αντοχές.

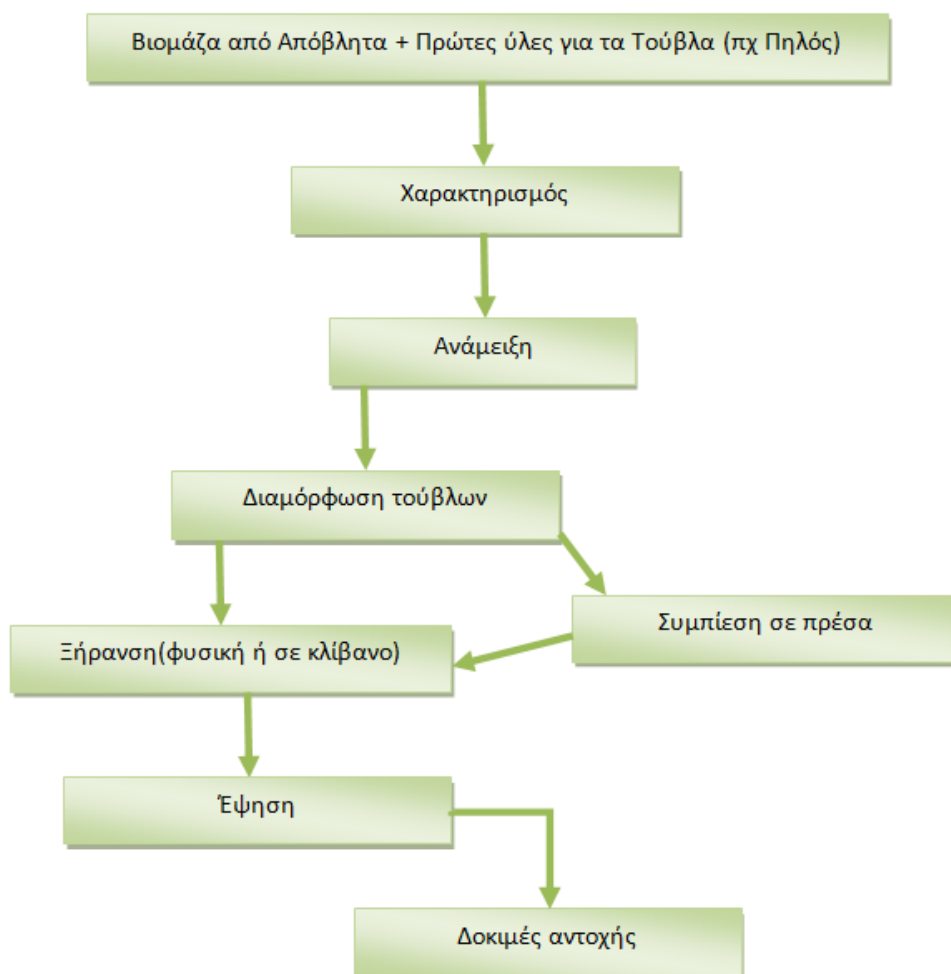
Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παραγωγής βιομηχανικών τούβλων.



Σχήμα 2.1: Μεθοδολογία Κατασκευής Βιομηχανικών Οπτόπλινθων

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.] . Η παραγωγή ξεκινάει με ανάμειξη της πρώτης ύλης, του πηλού, με τα απόβλητα. Ακολουθεί η πίεση στην πρέσα για την διαμόρφωση των τούβλων. Έπειτα, η ξήρανση είτε σε φούρνο είτε φυσική, η πυρόλυση και τέλος τα τεστ αντοχής.

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παραγωγής τούβλων με βιομάζα, όπως έγινε από διάφορους ερευνητές.



Σχήμα 2.2: Μεθοδολογία Κατασκευής Τούβλων από Απόβλητα

2.3 Ιδιότητες Πυρίμαχων

Η πιο συνηθισμένη μορφή των βιομηχανικών πυρίμαχων είναι τα πυρότουβλα (firebricks), τα οποία κατασκευάζονται από μίγματα πλούσια σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου. Τα πυρότουβλα παράγονται με την ίδια διαδικασία που παράγονται και τα κοινά τούβλα [Κορωναίος, Πουλάκος, 2006].

Τα τούβλα, ως δομικά στοιχεία τοιχοποιίας, πρέπει να ικανοποιούν μια σειρά από ιδιότητες και λειτουργικές απαιτήσεις, όπως υψηλές μηχανικές αντοχές, μικρή απορρόφηση νερού, καλή θερμομονωτική και ηχομονωτική συμπεριφορά, μικρές μεταβολές όγκου λόγω μεταβολής της υγρασίας και της θερμοκρασίας, αντοχή στον παγετό και στη διάβρωση, ικανή αντίσταση στη φωτιά και ανθεκτικότητα στη χρήση και στο χρόνο [Κορωναίος, 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. Έχουν φαινόμενη πυκνότητα από 400 έως 800 Kg/m³. Η αντοχή τους σε θλίψη κυμαίνεται από 2,5 έως 35 MPa [Κορωναίος, Πουλάκος, 2006].

Σύμφωνα με τους F. Andreola et al. στην περίπτωση των πορώδων τούβλων υπάρχουν τέσσερις βασικές παράμετροι που μελετώνται: η απώλεια βάρους μετά το ψήσιμο, η φαινόμενη πυκνότητα, απορρόφηση νερού και οι ατέλειες στην επιφάνεια του τούβλου. Πολλοί ερευνητές πέραν αυτών μελέτησαν και άλλες φυσικές, χημικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες όπως η θερμική αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή, η κρυσταλλική δομή, η χημική σύσταση και η θερμική διαστολή [Mucahit et al., 2011].

Στον Πίνακα 2.3 καταγράφονται ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των τούβλων και το εύρος των τιμών αυτών.

Πίνακας 2.2: Βασικές Ιδιότητες Τούβλων [Κορωναίος, Πουλάκος, 2006]

Είδος Τούβλου	Φαινόμενη Πυκνότητα (kg/m ³)	Ολικό Πορώδες (% κ.ο)	Υδροαπορρόφηση μετά από 24h εμβάπτιση στο νερό (% κ.β.)	Συντελεστής Θερμικής Διαστολής (°C x 10 ⁻⁶)	Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας (W/m*K)	Μέση αντοχή σε θλίψη (MPa)
Συμπαγές	1500-2300	10-50	7-15	4-18	0,40-0,70	15-50
Διάτρητο	950-1300				0,20-0,35	

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.2 το ειδικό βάρος των τούβλων κυμαίνεται από 19000 έως 26000 N/m³, η φαινόμενη πυκνότητά τους από 750 έως 2300 Kg/m³ και το ολικό πορώδες τους από 10 έως 50 % κ.ο. Η απορρόφηση νερού δεν πρέπει να ξεπερνά το 15% του βάρους του τούβλου διότι προκαλεί εξανθήματα, γήρανση και καταστροφή από παγετό [Κορωναίος, Πουλάκος, 2006]. Η αντοχή σε θλίψη των τούβλων είναι γενικά υψηλή και εξαρτάται από το ποσοστό των κενών, την ποιότητα του αργιλικού υλικού, και τη διεύθυνση φόρτισης. Στα συμπαγή τούβλα κυμαίνεται από 15 έως 50 MPa και στα διάτρητα από 1,5 έως 5 MPa. Η αντοχή σε θλίψη μειώνεται με το πορώδες και την υδροαπορρόφηση, ενώ αυξάνεται με τη φαινόμενη πυκνότητα. Τα τούβλα λόγω της όπτησης που υποβάλλονται κατά την παραγωγή τους είναι ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες [Κορωναίος, Πουλάκος, 2006].

2.4 Χρήση αποβλήτων υλικών σε πυρίμαχα

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. Με τον τρόπο αυτό ανακυκλώνονται απόβλητα συμβάλλοντας στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και αποτρέπεται η κατάχραση των φυσικών πόρων. Τα απόβλητα που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων υπολείμματα επεξεργασίας ή ανακύκλωσης χαρτιού, ιπτάμενη τέφρα, φλοιό ρυζιού, φλοιό από το σπόρο του ηλιοτρόπιου, πριονίδια ξύλου, σπόρο σταφυλιού, σπόρο κερασιού, κελύφη αυγών, κριθάρι, κόκκους καφέ, αποτσίγαρα, τσάι, άμμο από χυτήριο μετάλλων, λάσπη από την κοπή μαρμάρου, λάσπη από τη διήθηση του πόσιμου νερού, λάσπη από ζυθοποιία και απόβλητα ελαιοτριβείου [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 : Pérez-Villarejo L. et al., 2010 : Aeslina et al., 2010 : Demir I., 2006]

Οι Mucahit Sutcu et al., το 2011 στην Τουρκία, κατασκεύασαν μονωτικά πυρότουβλα από πηλό, ανακυκλωμένο χαρτί και πριονίδι. Τα τούβλα προήλθαν από ανάμειξη υπολειμμάτων ανακυκλωμένου χαρτιού(30%), πριονιδιών(10%,20%,30%) και νερού(55-66% ανάλογα με το ποσοστό των πριονιδιών).

Οι Raupp-Pereira F. et al., το 2005, παρήγαγαν πυρίμαχα και υλικά τύπου-τσιμέντου αξιοποιώντας βιομηχανικά απόβλητα όπως λάσπη από την κοπή μαρμάρου, άμμο από χυτήριο μετάλλων και λάσπη από το φιλτράρισμα του πόσιμου νερού.

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 τσιμέντο από τσόφλια αυγού ως υποκατάστατο του ασβεστόλιθου και χαμηλής πυκνότητας θερμομονωτικά πηλίνα τούβλα από σπόρους σταφυλιών, κερασιών και πριονίδια. Η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε τσόφλια αυγού ήταν 20%. Σε άλλη μελέτη, το 2005, χρησιμοποίησαν βιομηχανικά απόβλητα τα οποία περιελάμβαναν λάσπη από τη στίλβωση των πλακιδίων πορσελάνης, τέφρα από τη δημοτική μονάδα αποτέφρωσης, πτητική τέφρα χάλυβα από τις μεταλλουργικές εργασίες και πτητική τέφρα άνθρακα από μονάδα παραγωγής ενέργειας στην Ιταλία.

Σε άλλη μελέτη οι Nancy Quaranta et al., το 2010, προτείνουν 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.

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 ελαιοτριβείου, 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 ελαιοτριβείου, 2,5% κριθάρι και 3% καφέ.

Οι Aeslina et al., το 2010, παρουσίασαν μερικά από τα αποτελέσματα σχετικά με την ανακύκλωση αποτίγερων σε τούβλα και ο Ντεμίρ [Demir I., 2010] διερεύνησε τη δυνατότητα χρήσης των επεξεργασμένων απόβλητων τσαγιού σε τούβλα. Τα τούβλα που δημιουργήθηκαν περιείχαν διαφορετική αναλογία αποβλήτου 0%, 2,5% και 5% κατά βάρος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Υλικά.....	47
3.2 Χαρακτηρισμός Υλικών.....	55
3.3 Μετρήσεις.....	58
3.4 Δημιουργία Πυρίμαχων Δοκιμίων και Δοκιμές.....	66

3. Υλικά και Μεθοδολογία

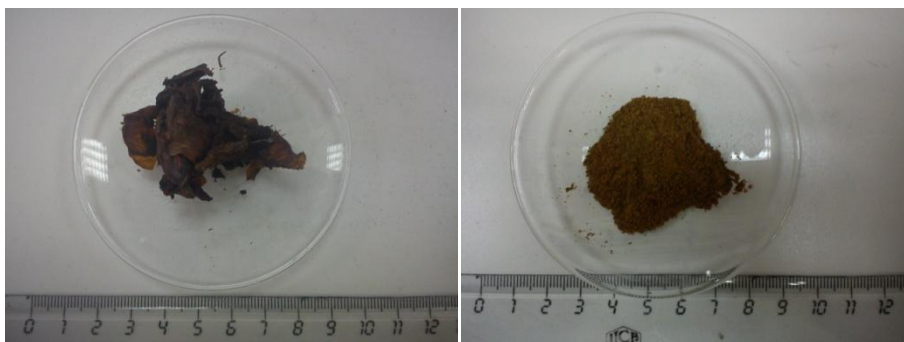
Τα υλικά που μελετήθηκαν είναι συνολικά 10 και περιλαμβάνουν στερεά οργανικά απόβλητα από αγροτοβιομηχανίες.

3.1 Υλικά

3.1.1 Πορτοκάλι

Το πορτοκάλι ανήκει στο γένος των εσπεριδοειδών και αποτελεί το 71% της παγκόσμιας παραγωγής εσπεριδοειδών [Salunke et al., 1995]. Οι φλούδες και τα φύλλα αποτελούν τα κυριότερα υποπροϊόντα της επεξεργασίας των πορτοκαλιών [Bejar et al., 2011].

Το δείγμα του πορτοκαλιού προέρχεται από τη βιομηχανία χυμοποίησης BIOXYM.



Σχήμα 3.1: Πορτοκάλι μετά την ξήρανση και μετά το άλεσμα

Το δείγμα αποτελείται από το υπόλειμμα της χυμοποίησης του πορτοκαλιού, δηλαδή από φλούδες, πυρήνες, φύλλα και τμήματα κλαδιών. Από την ποσότητα των πορτοκαλιών που επεξεργάζονται το 70% είναι απόβλητα, από τα οποία το 75-80% είναι στερεά [Salunke et al., 1995].

Ετήσια παραγωγή

Η BIOXYM παράγει τεσσάρων ειδών απόβλητα. Νερά από τα πλυσίματα των φρούτων, απόβλητο από την μηχανή διαχωρισμού (separator), από το decanter και από τον διαχωρισμό των αιθέριων ελαίων.

Κατά το έτος 2010 η εταιρία BIOXYM επεξεργάστηκε συνολικά **5.317.010kg πορτοκαλιών** για την παραγωγή χυμού εκ των οποίων 4.292.630kg είναι της ποικιλίας Μέρλιν, 384.130kg Βαλέντσια και 640.250kg Κοινά.

3.1.2 Λεμόνι

Το λεμόνι είναι ο καρπός της λεμονιάς και ο φλοιός του είναι το κύριο υποπροϊόν των βιομηχανιών που το επεξεργάζονται.

Το δείγμα του λεμονιού προέρχεται από τη βιομηχανία χυμοποίησης ΒΙΟΧΥΜ.



Σχήμα 3.2: Λεμόνια πριν και μετά την ξήρανση



Σχήμα 3.3: Λεμόνια μετά το άλεσμα

Το δείγμα περιλαμβάνει το υπόλειμμα της χυμοποίησης του λεμονιού, δηλαδή φλούδες, πυρήνες, φύλλα και τμήματα κλαδιών.

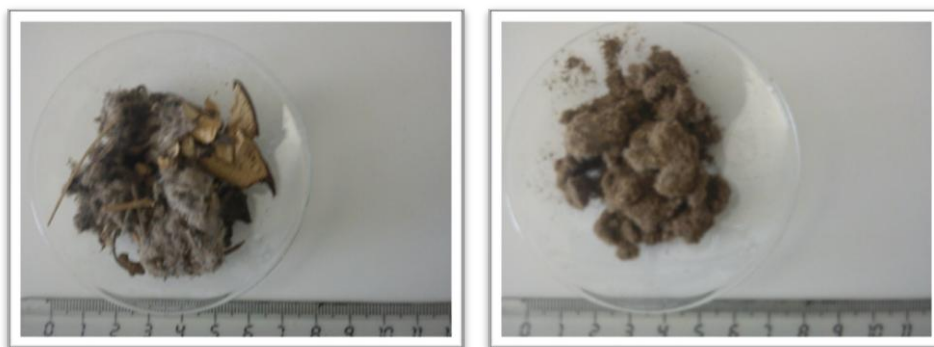
Ετήσια παραγωγή

Κατά το έτος 2010 η εταιρία ΒΙΟΧΥΜ επεξεργάστηκε συνολικά **106.350kg λεμονιών** για την παραγωγή χυμού.

3.1.3 Βαμβάκι

Το βαμβάκι ανήκει στο γένος *Gossypium* της οικογενείας *Malvaceae* και καλλιεργείται κυρίως για τις εμπορικές χρήσεις της ίνας του [Καλτσίκη Π.Ι., 1992]. Μετά τη συγκομιδή του σύσπορου βαμβακιού ακολουθεί η εκκόκκιση.

Το βαμβάκι προέρχεται από βιομηχανία εκκοκκισμού βάμβακος του Νομού Λαρίσης.



Σχήμα 3.4: Βαμβάκι πριν και μετά την ξήρανση

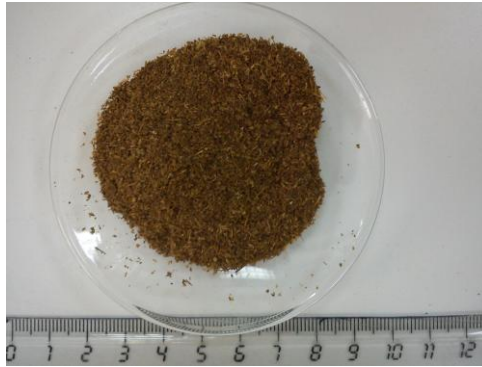
Το δείγμα του βαμβακιού περιλαμβάνει τα υπολείμματα της εκκόκκισης. Τα υπολείμματα της εκκόκκισης είναι οι ίνες του βαμβακιού με μικρό μήκος ίνας τα οποία οδηγούνται σε ειδική πρέσα που τα δεματοποιεί σε δέματα υπολειμμάτων εκκόκκισης [Εκκοκκιστήρια Λειβαδιάς ΜΙΧΑΣ Α.Ε.Β.Ε., 2012].

Ετήσια παραγωγή

Η μέγιστη δυναμικότητα του εκκοκκιστηρίου ανέρχεται σε 736tn/ημέρα σύσπορου βαμβακιού [ΑΔΑ:45097ΛΡ-Μ9Θ, Καρδίτσα 2011].

3.1.4 Κριθάρι

Το Κριθάρι αποτελεί ένα από τα κυριότερα στερεά απόβλητα της ζυθοποίησης. Το δείγμα του κριθαριού προέρχεται από την Κρητική Ζυθοποιία-Χάρμα και αποτελεί το στερεό απόβλητο της ζυθοποίησης.



Σχήμα 3.5 Κριθάρι μετά την ξήρανση και το άλεσμα

Ετήσια παραγωγή

Η Κρητική Ζυθοποιία παράγει 70.000 lt μύρας/ έτος και από αυτά δίνουν ως απόβλητο 10 tn κριθάρι/έτος (περίπου 5tn ξηρού αποβλήτου/έτος). Το κριθάρι αυτό χρησιμοποιείται σαν ζωοτροφή από τους κτηνοτρόφους.

3.1.5 Στέμφυλα

Τα Στέμφυλα είναι το στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από τις φλούδες, τα κοτσάνια(τσαμπιά) και τους σπόρους(ρώγες) που απομένουν μετά την παραγωγή κρασιού και συγκεκριμένα μετά την εξαγωγή του χυμού από τα σταφύλια [Hang Yong et al., 2006].

Το δείγμα των στέμφυλων προέρχεται από οινοποιείο του Νομού Χανίων.



Σχήμα 3.6: Στέμφυλα πριν και μετά την ξήρανση



Σχήμα 3.7: Στέμφυλα μετά το άλεσμα

Είναι το στερεό υπόλειμμα της οινοποίησης που αποτελείται από τις φλούδες, τα κοτσάνια(τσαμπιά) και τους σπόρους(ρώγες) του σταφυλιού. Αποτελούν το 15% των σταφυλιών που συνθλίβονται προς οινοποίηση και περιέχουν 55-60% υγρασία [Saurin Enterprises Pty Ltd, 2012].

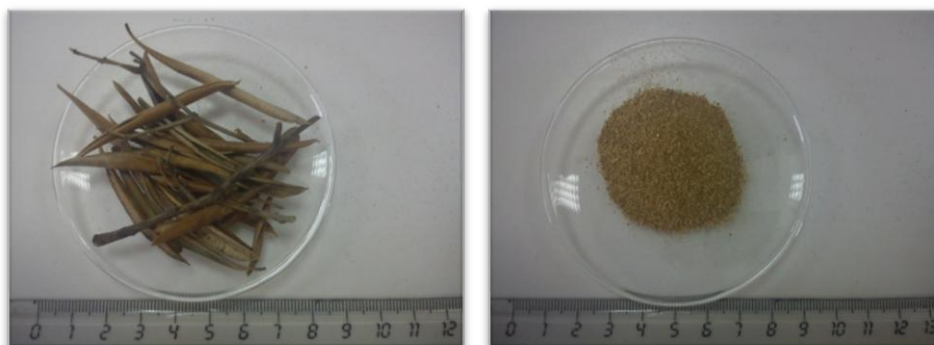
Ετήσια παραγωγή

Ένα οινοποιείο στα Χανιά παράγει περίπου **4tn στέμφυλων ανά έτος**.

3.1.6 Κλαδέματα Ελιάς

Η ελιά αποτελεί την βασική καλλιέργεια σε όλη την Κρήτη και είναι ο καρπός του ελαιόδεντρου. Η γεωργική γη της Κρήτης καταλαμβάνεται κατά 65% από ελαιώνες [ΣΕΔΗΚ, 2012].

Το δείγμα των κλαδεμάτων ελιάς προέρχεται από ελαιώνες του Νομού Ηρακλείου.



Σχήμα 3.8: Κλαδέματα ελιάς μετά την ξήρανση και το άλεσμα

Το δείγμα περιλαμβάνει κλαδέματα από ελαιόδεντρα, δηλαδή κλαδιά, φύλλα και πιθανόν υπολείμματα καρπών.

Ετήσια παραγωγή

Στο Νομό Χανίων παράγονται **30.000 tn ελαιόλαδο/έτος** [Περιφέρεια Κρήτης-Περιφερειακή Κοινότητα Χανίων, 2012].

3.1.7 Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ

Το δείγμα των Κλαδεμάτων προέρχεται από τον Δήμο Χανίων και το Ακρωτήρι και η συγκομιδή τους πραγματοποιήθηκε από την εταιρία διαχείρισης απορριμμάτων του Νομού Χανίων, ΔΕΔΙΣΑ.



Σχήμα 3.9: Τεμαχισμός των κλαδεμάτων

Το δείγμα αποτελείται από κλαδέματα που προέρχονται από ελιές, αμπέλια και εσπεριδοειδή. Περιλαμβάνουν κυρίως κλαδιά αλλά και φύλλα ή άλλα ίχνη.



Σχήμα 3.10: Δείγμα Κλαδεμάτων από τη ΔΕΔΙΣΑ



Σχήμα 3.11: Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ πριν την ξήρανση και μετά το άλεσμα

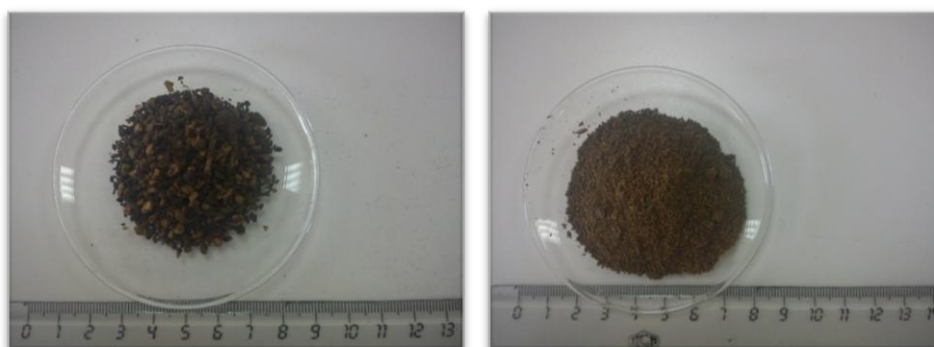
Ετήσια παραγωγή

Στο Δήμο Χανίων (πριν τον Καλλικράτη) και στο Ακρωτήρι συλλέχθηκαν **960 tn κλαδεμάτων/για το 2010**. Ο αριθμός των κλαδεμάτων που έχουν καεί μετά το κλάδεμα είναι άγνωστος [ΔΕΔΙΣΑ, 2011].

3.1.8 Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο είναι το υποπροϊόν που παραμένει μετά την εξαγωγή του πυρηνέλαιου από την ελαιοπυρήνα [Πελλέρα, 2010].

Το πυρηνόξυλο προέρχεται από ελαιοτριβείο του Νομού Χανίων.



Σχήμα 3.12: Πυρηνόξυλο μετά την ξήρανση και το άλεσμα

Είναι ο πυρήνας του καρπού της ελιάς.

Ετήσια παραγωγή

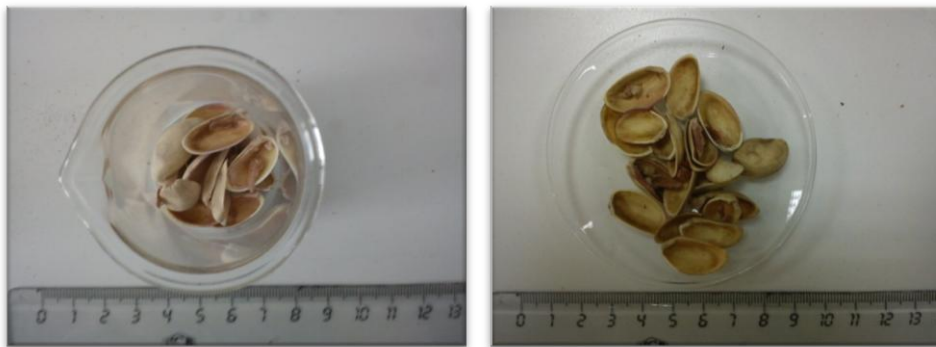
Μια εταιρεία παραγωγής ελαιολάδου και προϊόντων ελαιολάδου(σαπούνια, απορρυπαντικά) στα Χανιά παράγει **5.000 tn πυρηνόξυλο/έτος** το οποίο πωλείται

προς καύση για παραγωγή ενέργειας [Ανώνυμος Βιομηχανική Εταιρεία “Ανατολή”, 2011].

3.1.9 Φιστίκι

Το φιστίκι είναι ο καρπός της φιστικιάς που ανήκει στο γένος *Pistachia* και το είδος *Vera* [Ελληνική Wikipedia, 2012].

Το δείγμα των φιστικιών προέρχεται από εταιρία συσκευασίας ξηρών καρπών με έδρα τα Χανιά.



Σχήμα 3.13: Φιστίκια πριν και μετά την ξήρανση



Σχήμα 3.14: Φιστίκια μετά το άλεσμα

Το δείγμα αποτελείται από τα κελύφη του φιστικιού Αιγίνης.

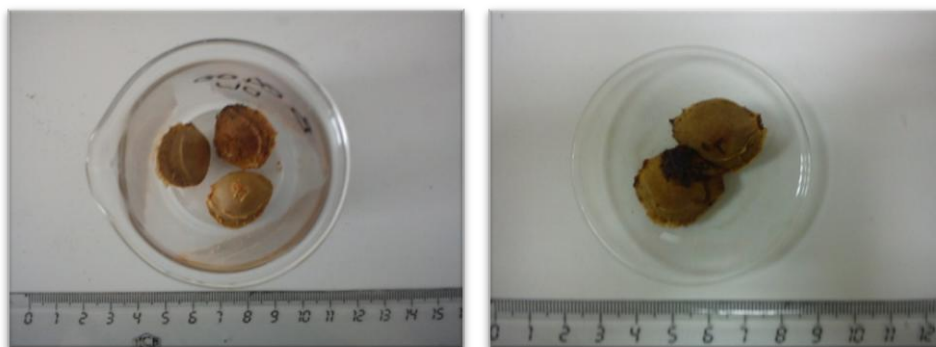
Ετήσια παραγωγή

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 1.2 στην Κρήτη παράγονται ετησίως 2tn φιστικιών Αιγίνης.

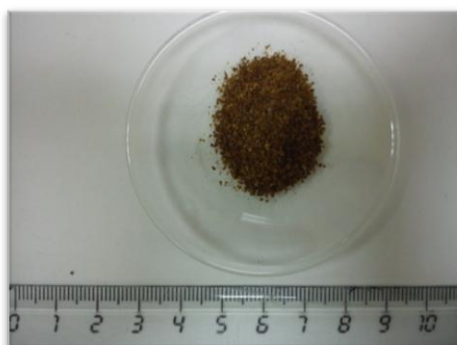
3.1.10 Βερίκοκο

Το βερίκοκο ανήκει στο είδος *Prunus Armenicana* και το κουκούτσι του βερίκοκου είναι μικρό σε μέγεθος.

Το δείγμα του βερίκοκου προέρχεται από βερίκοκα που καλλιεργούνται στο Νομό Χανίων.



Σχήμα 3.15: Βερίκοκα πριν και μετά την ξήρανση



Σχήμα 3.16: Βερίκοκα μετά το άλεσμα

Το δείγμα του βερίκοκου αποτελείται από τα κουκούτσια του καρπού του.

Ετήσια παραγωγή

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1.2 στην Κρήτη παράγονται 1420tn/έτος βερίκοκων.

3.2 Χαρακτηρισμός Υλικών

Ο χαρακτηρισμός των υλικών περιλαμβάνει τις μετρήσεις της υγρασίας των δειγμάτων, της θερμογόνου δύναμης που αποδίδουν κατά την καύση τους, της στοιχειακής ανάλυσης, της χημικής σύστασης και αναλύσεις των βαρέων μετάλλων

με την μέθοδο ICP-MS, όπως επίσης θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.

Προετοιμασία του Δείγματος



Σχήμα 3.17: Προετοιμασία Δείγματος

1.Τεμαχισμός

Ορισμένα από τα δείγματα όπως το πορτοκάλι, το λεμόνι, τα κλαδιά έπρεπε να τεμαχιστούν σε μικρότερα και πιο ομοιόμορφα κομμάτια λόγω της ανομοιογένειας του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο γίνεται πιο εύκολη η ξήρανση του δείγματος καθώς και το άλεσμά του.

2.Ξήρανση

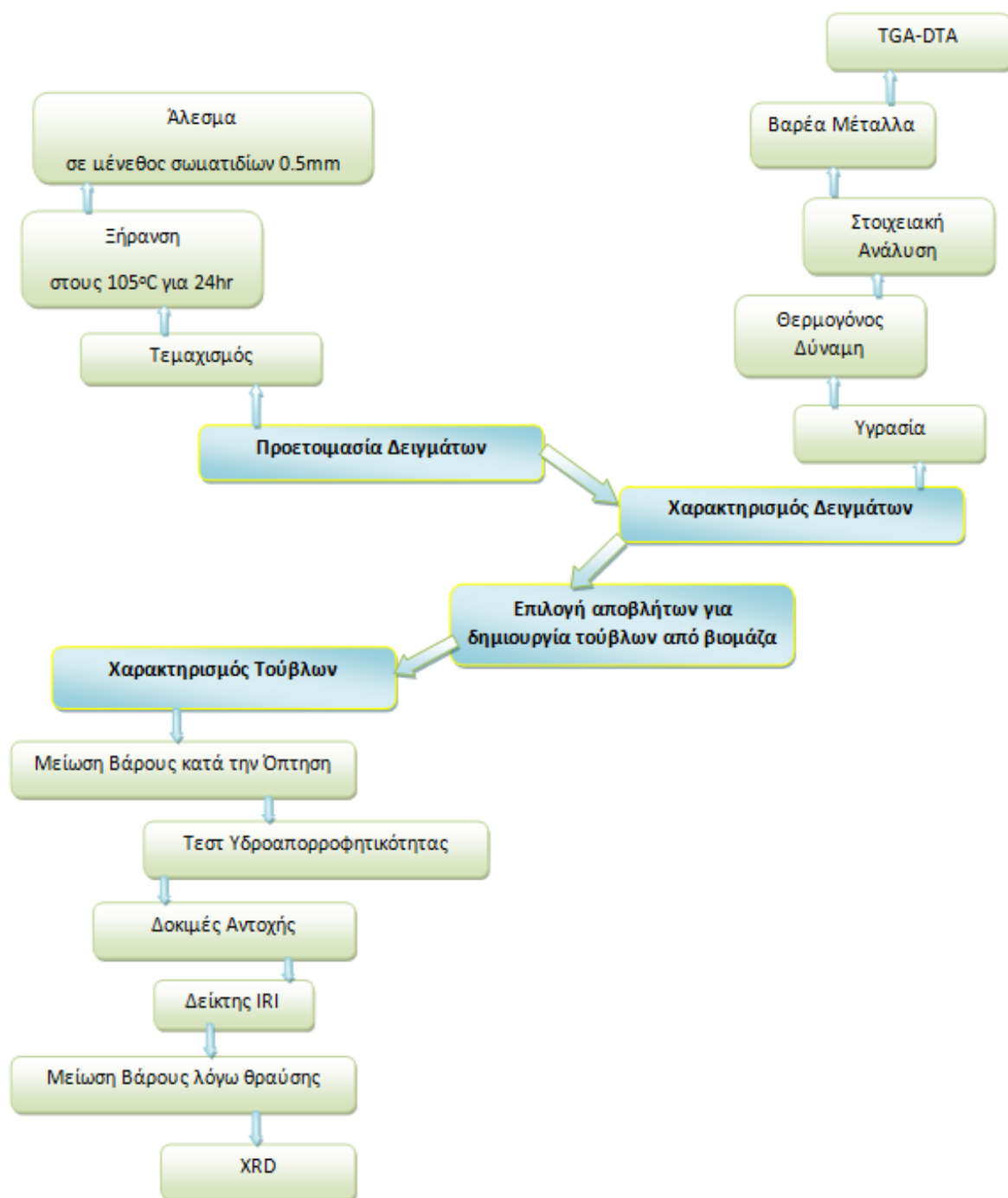
Η ξήρανση έπεται του τεμαχισμού, όπου αυτός κρίνεται απαραίτητος, και πραγματοποιείται σε φούρνο θερμοκρασίας $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες.

3.Άλεσμα

Το ξηραμένο ,πλέον, δείγμα αλέθεται σε μύλο με σχάρα διαμέτρου 0,5mm και αποθηκεύεται σε γυάλινα δοχεία για τις μετέπειτα μετρήσεις.

Ο μύλος είναι το μοντέλο Pulverisette 19 της εταιρίας Fritsch.

Στο Διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται η ροή της πειραματικής διαδικασίας τόσο του χαρακτηρισμού των δειγμάτων όσο και των τούβλων.



Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας

3.3 Μετρήσεις

3.3.1 Υγρασία

Υγρασία είναι η ποσότητα του νερού που περιέχεται σε οποιαδήποτε ύλη.

Είναι ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την καταλληλότητα ή μη των αποβλήτων για καύση, για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού [Γιδαράκος Ε., 2006].

Η υγρασία στα απόβλητα αποτελεί εμπόδιο για την εύκολη καύση τους καθώς απαιτεί σημαντικό ποσό ενέργειας για να απομακρυνθεί και να μπορέσουν τα απόβλητα να καούν και να αποδώσουν το θερμικό φορτίο που περιέχουν. Όταν η υγρασία είναι μεγαλύτερη από 30% η καύση των αποβλήτων γίνεται οικονομικά ασύμφορη [Γιδαράκος Ε., 2006].

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Ο υπολογισμός της υγρασίας γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E790-87 [ASTM, 2004] .

Η μέτρηση της υγρασίας ενός δείγματος στηρίζεται στην διαφορά του υγρού βάρους του δείγματος με το ξηρό. Συγκεκριμένα, μετράται το υγρό βάρος (S_w) του δείγματος, τοποθετείται στον κλίβανο για 24 ώρες στους $105 \pm 3^\circ\text{C}$ ή μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος του και κατόπιν μετράται το ξηρό βάρος του (S_d) [Παναγιωτακόπουλος Δ., 2007] .

Η υγρασία υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{(S_w - S_d)}{S_w} \cdot 100$$

Όπου S_w =το αρχικό βάρος του δείγματος σε gr

S_d =το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τη μέτρηση της υγρασίας χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος ξήρανσης της εταιρείας Innovens, μοντέλο Jouan EU2 118 και ο αναλυτικός ζυγός της AND, μοντέλο HR 200 – EC και ακριβείας 0,1 mg.

3.3.2 Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη του εκάστοτε δείγματος των αγροβιομηχανικών αποβλήτων είναι η θερμότητα(θερμική ενέργεια) που εκλύεται όταν αυτό καίγεται πλήρως. Ένα ποσοστό της μάζας του υλικού παραμένει ως αδρανές υπόλειμμα (τέφρα) [Γιδαράκος Ε., 2006].

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

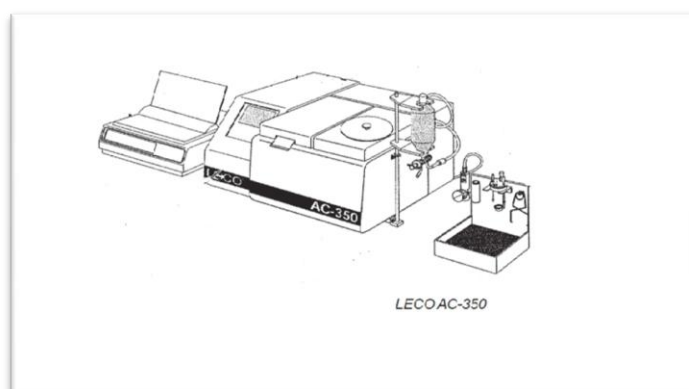
Η μέτρηση της θερμογόνου δύναμης στηρίζεται στην ποσότητα της θερμότητας που παράγεται μέσω της πλήρους καύσης σε θερμιδόμετρο(bomb calorimeter) μιας ποσότητας δείγματος σε ατμόσφαιρα οξυγόνου υποθέτοντας ότι τόσο το νερό που περιέχονταν στο δείγμα όσο και αυτό που παράχθηκε από το υδρογόνο παραμένει σε υγρή μορφή [Γιδαράκος Ε., 2006].



Σχήμα 3.18: Πειραματική διαδικασία μέτρησης Θερμογόνου δύναμης

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Στο εργαστήριο οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στο αυτόματο θερμιδόμετρο AC-350 της LECO που είναι τύπου οβίδας.



Σχήμα 3.19 Θερμιδόμετρο AC-350 της LECO

Η πειραματική διάταξη του θερμιδόμετρου 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 μία μεταλλική στεφάνη. Επίσης, για την έναυση χρησιμοποιείται ένα πολύ λεπτό διπλό σύρμα βολφραμίου του οποίου τα δύο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος ενώ τα άλλα δύο βρίσκονται βυθισμένα στο δείγμα. Η οβίδα ασφαρίζεται με ένα καπάκι-περικόχλιο στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια ανεπίστροφη βαλβίδα.

Εξωτερικά της οβίδας έχει τοποθετηθεί απεσταγμένο νερό με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του. Το νερό τοποθετείται σε κάδο που έχει χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα.

Τέλος, στη διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται ένας αναδευτήρας που παίρνει κίνηση από ένα ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας αυτής χρησιμοποιείται θερμόμετρο τύπου θερμιστόρ ακρίβειας 1/20.000 του 1°C και σχετικά γρήγορης απόκρισης. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας όσο και ο ηλεκτροκινητήρας [Μύρκου Κ., 2006].

3.3.3 Στοιχειακή Ανάλυση

Στοιχειακή ανάλυση είναι μια διαδικασία όπου ένα δείγμα από κάποιο υλικό (π.χ., το έδαφος, τα απόβλητα ή το πόσιμο νερό, σωματικά υγρά, μέταλλα, χημικές ενώσεις) αναλύεται στα στοιχεία του και μερικές φορές στα ισοτοπικά του.

Η στοιχειακή ανάλυση μπορεί να είναι ποιοτική (για να καθοριστεί ποια στοιχεία υπάρχουν), και μπορεί να είναι ποσοτική (καθορίζει πόσα πολλά από κάθε στοιχείο υπάρχουν) [Ελληνική Wikipedia, 2011].

Η στοιχειακή ανάλυση ή "ΕΑ" σχεδόν πάντα αναφέρεται σε CHNX ανάλυση δηλαδή στον προσδιορισμό της μάζας του δείγματος σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και ετεροάτομα (X) (αλογόνα, θείο(S)) [Ελληνική Wikipedia, 2011].

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η στοιχειακή ανάλυση στηρίζεται στην καύση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου, έπειτα από την πτώση τους μέσα σε μία στήλη χαλαζία στους 1020°C με σταθερή ροή ηλίου (He), που είναι το αέριο μεταφοράς.

Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας κατά σειρά N_2 , CO_2 , H_2O και SO_2 . Το σύνολο C,H,N,S υπολογίζεται με ακρίβεια 0,1mg.

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου γίνεται στο εργαστήριο με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O.



Σχήμα 3.20: Στοιχειακός Αναλυτής Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O

Ο στοιχειακός αναλυτής Euro Vector αποτελείται από μία στήλη χαλαζία που έχει ως φέρον αέριο το ήλιο. Μερικά δευτερόλεπτα πριν την πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας για να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση, ακόμα και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Το αέριο καύσης οδηγείται μέσω μιας στήλης καταλυτών οξείδωσης, κατόπιν μέσω μιας επόμενης στήλης χαλκού που κατακρατεί τα οξείδια του αζώτου και τις θεικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης στην αναγωγή του στοιχειακού αζώτου και των οξειδίων του θείου [Μύρκου Κ., 2006].

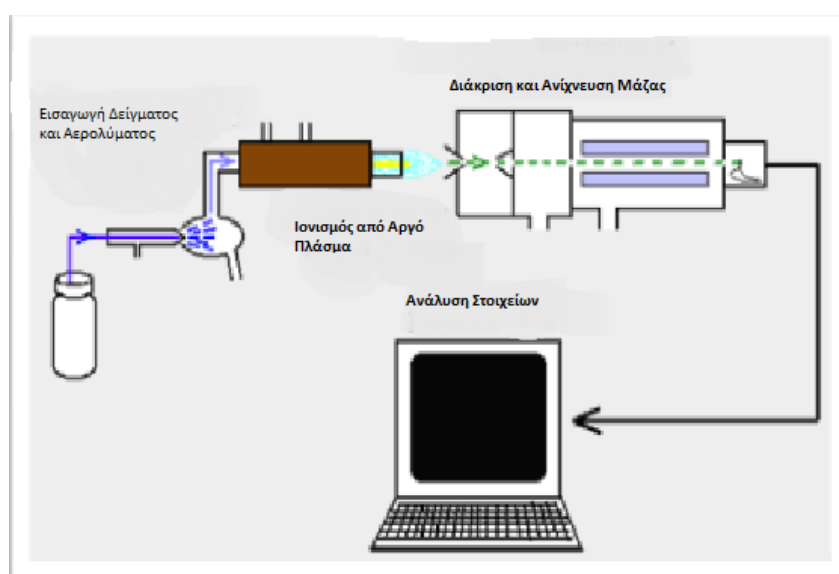
3.3.4 Χημική Σύσταση και Βαρέα Μέταλλα

Τα μέταλλα που ελέγχθηκαν είναι τα Na (νάτριο), Mg(μαγνήσιο), Al(αλουμίνιο), Si (πυρίτιο), K (κάλιο), Ca (ασβέστιο), Ti (τιτάνιο), Cr (χρώμιο), Mn(μαγγάνιο), Fe (σίδηρος), Ni (νικέλιο), Cu (χαλκός), Zn (ψευδάργυρος), As (αρσενικό), Sr(στρόντιο), Cd (κάδμιο), Ba (βάριο), Hg (υδράργυρος), Pb (μόλυβδος).

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων έγινε με την μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry).

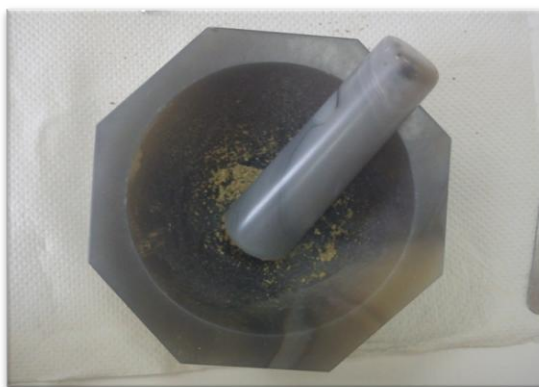
Η ICP τεχνολογία βασίζεται στις ίδιες αρχές που χρησιμοποιούνται στην φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής. Το δείγμα διασπάται σε ουδέτερα στοιχεία σε υψηλή θερμοκρασία του αργού πλάσματος και αναλύονται με βάση τη μάζα τους. Μια ICP-MS μπορεί να θεωρηθεί ως τέσσερις κύριες διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της εισαγωγής του δείγματος και την παραγωγή αερολύματος, του ιονισμού από μια πηγή αργού πλάσματος, τον διαχωρισμό μάζας, και το σύστημα ανίχνευσης [Worley & Kvech, 2010]



Σχήμα 3.21: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διαδικασιών του ICP-MS
[Worley & Kvech, 2010]

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Τα δείγματα των αγροβιομηχανικών αποβλήτων λειοτριβούνται για μείωση του μεγέθους των κόκκων τους στον αχάτη και έπειτα γίνεται η χώνευσή τους σύμφωνα με το πρότυπο EPA 3015a [EPA, 2007].



Σχήμα 3.22: Πουδροποίηση δείγματος στον αχάτη

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Η ανάλυση της χημικής σύστασης των δειγμάτων έγινε στον φούρνο μικροκυμάτων Anton Paar Multiwave 3000. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου φαίνονται στον Πίνακα 3.6:

Πίνακας 3.6: Παράμετροι λειτουργίας οργάνου για την ανάλυση ICP-MS

Παράμετρος:

Βάρος εισαγόμενου δείγματος (gr):	0,2		
Αντιδραστήρια:	HNO ₃	9ml	
Μέγιστη θερμοκρασία IR (°C):	240		
Ρυθμός Πίεσης(bar/sec):	0,3		
Πίεση (bar):	60		
Ισχύς (W):	600	800	0
Ramp (min)	6:00		
Hold (min)		14:00	15:00

Οι αναλύσεις ICP-MS πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

3.3.5 Διαφορική Θερμική Ανάλυση DTA και Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση TGA

Τόσο η θερμοβαρυτομετρική (TG) όσο και η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) είναι υποκατηγορίες των θερμικών μεθόδων.

Στην TG καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο) [Skoog D. et al.].

Στην DTA παρακολουθείται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ μιας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η ουσία και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας [Skoog D. et al.].

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής στηρίζεται στην μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Η διαφορά θερμοκρασίας αποτελεί ένδειξη του είδους της μεταβολής που λαμβάνει χώρα στο δείγμα (ενδοθερμική ή εξωθερμική αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων), καθώς και του μεγέθους της μεταβολής αυτής [Αναστασιάδου Κ., 2011].

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Μέσω της τεχνικής αυτής μετράται η απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων [Αναστασιάδου Κ., 2011].

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας



Σχήμα 3.23: Perkin Elmer Diamond TG/DTA

Για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε το Perkin Elmer Diamond TG/DTA. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα [Αναστασιάδου Κ., 2011].

Πίνακας 3.7: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

Παράμετρος	Τιμή	Τιμή
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	950	850
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	10
Φέρον αέριο, πίεση (bar)	Άζωτο, 2	Αέρας
Χρόνος Παραμονής (min)	0	10

Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Pyris.

Οι αναλύσεις DTA/TG πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών & Υάλου του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

3.3.6 Τέφρα και Πτητική Ύλη

Τέφρα είναι το υπόλειμμα της ανοιχτής καύσης ή τα υλικά στα ΑΣΑ που δεν καίγονται στους 575 °C για μία ώρα [Γιδαράκος Ε., 2006].

Η πτητική ύλη απελευθερώνεται όταν τα ΑΣΑ θερμαίνονται σε θερμοκρασία περί τους 500 °C και είναι το % κατά βάρος τους που μετατρέπονται σε αέριο [Γιδαράκος Ε., 2006 : Βάμβουκα Δ., 2009].

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Ο προσδιορισμός της τέφρας γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E830 .

Το πρότυπο αυτό προβλέπει την καύση των δειγμάτων για 1 ώρα στους 575 ± 25 °C [Γιδαράκος Ε., 2005] . Τα δείγματα τοποθετούνται σε πορσελάνινα χωνευτήρια χωρίς καπάκι τα οποία αρχικά ζυγίζονται. Μετά την καύση στον κλίβανο τα χωνευτήρια με τα δείγματα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία τους με του περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό.

Η Τέφρα υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{Τέφρα \%} = \frac{(F-G)}{W} \cdot 100$$

Όπου F= το βάρος του χωνευτηρίου και της τέφρας σε gr

G= το βάρος του χωνευτηρίου σε gr

W= το αρχικό βάρος του δείγματος σε gr

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τη μέτρηση της τέφρας χρησιμοποιήθηκε ο κλίβανος Nabertherm L24/12 και ο αναλυτικός ζυγός της AND, μοντέλο HR 200 – EC και ακριβείας 0,1 mg.

Η μέτρηση της πτητικής ύλης έγινε στον θερμοζυγό Perkin Elmer Diamond με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 850°C και φέρον αέριο το άζωτο.

3.4 Παρασκευή Πυρίμαχων Δοκιμών και Δοκιμές

3.4.1 Παρασκευή Δοκιμών

Για την δημιουργία πυρίμαχων τούβλων (πλακιδίων) επιλέχθηκαν 3 υλικά, το πυρηνόξυλο, το κουκούτσι από το βερίκοκο και το κριθάρι. 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 30 δοκιμία, 3 πρότυπα και 9 (3x3) για κάθε υλικό. Η σύσταση τους είναι βιομάζα, πηλός και νερό. Η βιομάζα βοηθά στη δημιουργία πόρων κατά την καύση.



Σχήμα 3.24: Προετοιμασία του Πηλού

Αρχικά ο επιλεγμένος πηλός πουδροποιείται στον αχάτη σε μέγεθος μικρότερο από 600 μm . Έπεται η προσθήκη του ξηρού μίγματος της βιομάζας, σε περιεκτικότητες 0-2,5-5-8%, και του νερού, σε περιεκτικότητα 6% κατά βάρος, στον πηλό. Τα υλικά αναμειγνύονται και αναδεύονται και έπειτα συμπιέζονται 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 έψήσή τους στους 900° C, με ένα θερμικό κύκλο των 10°C/min μέχρι κατ'ανώτατο όριο θερμοκρασίας, με διάρκεια 1 ώρα.



Σχήμα 3.25: Δημιουργία Τούβλων στη Χειροκίνητη Πρέσα

Στο Διάγραμμα 3.2 φαίνεται ο Θερμικός κύκλος έψησης των κυλινδρικών δοκιμίων. Για να φθάσει στους 900°C ο κλίβανος, με ρυθμό 10°C/min, χρειάστηκε 1,5hr. Ο ρυθμός αυτός εκφράζεται στο διάγραμμα μέσω της κλίσης του πρώτου ευθύγραμμου τμήματος. Έπειτα, τα τούβλα από βιομάζα ψήθηκαν για 1hr. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται ως το τμήμα που είναι παράλληλο στον άξονα του χρόνου. Μετά το πέρας της έψησης πέρασαν 10hr για να φθάσει ο κλίβανος στην αρχική του θερμοκρασία 25°C. Όπως διακρίνεται και στο διάγραμμα, ο ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας για 1hr περίπου είναι σταθερός και γρήγορος και στη συνέχεια η πτώση αλολουθεί με αργό ρυθμό.



Διάγραμμα 3.2: Θερμικός Κύκλος Έψησης Δοκιμίων

3.4.2 Απώλεια Βάρους μετά την όπτηση

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

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.

3.4.3 Απορρόφηση Νερού

Μετά το ψήσιμο γίνονται τα τεστ υδροαπορροφητικότητας σε δύο στάδια με βάση το UNI ISO 8942.3. Το πρώτο είναι η μέτρηση της απορρόφησης του νερού, WA%, αμέσως μετά την εμβάπτιση σε αποσταγμένο νερό για 45 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία δωματίου, T. Το δεύτερο είναι η βύθιση των δοκιμίων για 24 hr σε αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Στο τέλος κάθε σταδίου 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

M2: βάρος δοκιμίου μετά το τεστ



Σχήμα 3.26: Τεστ Υδροαπορροφητικότητας

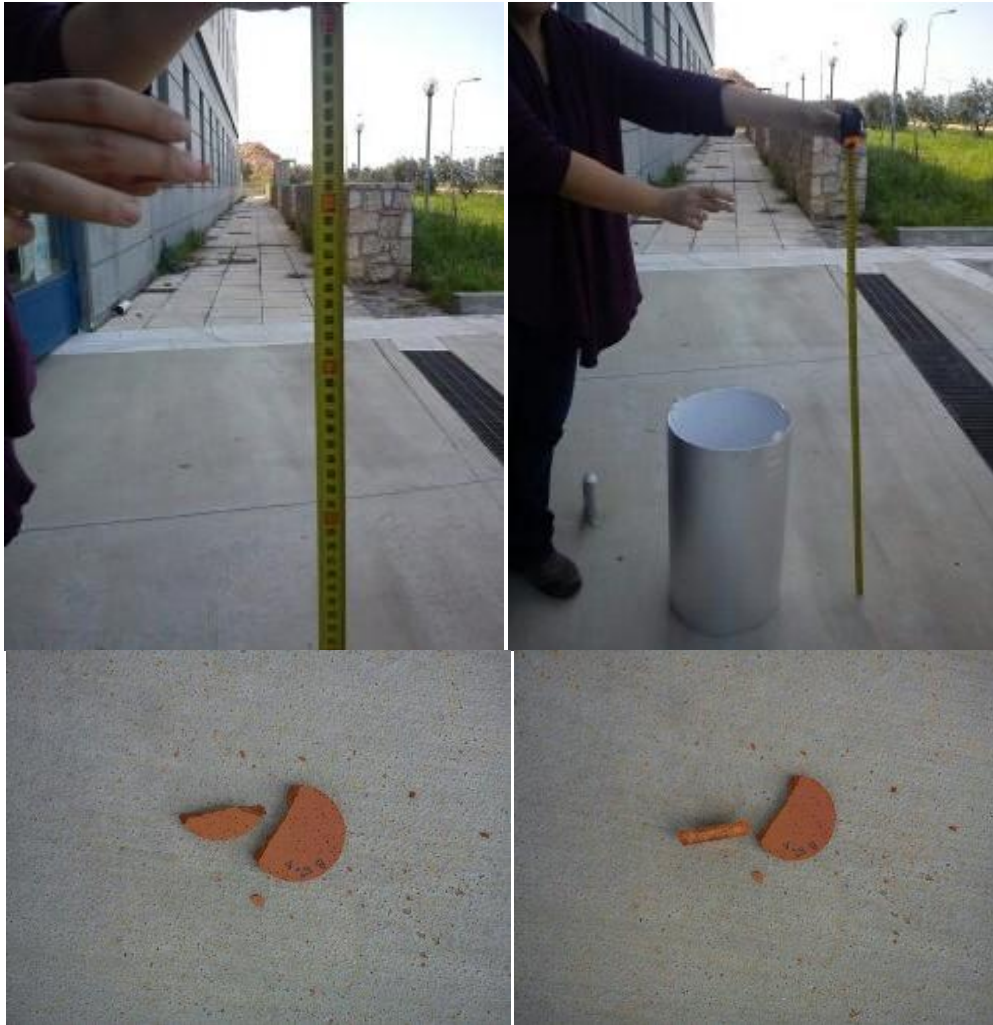
Η απορρόφηση νερού είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της αντοχής των τούβλων και συνδέεται με το πορώδες τους [Perez-Villarejo L. et al., 2010]. Το πορώδες επηρεάζει πολλές ιδιότητες όπως την ηχομόνωση, τη θερμομόνωση, την αντοχή στον παγετό και την διαπερατότητα [Andreola F. et al.]. Όσο 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].



Σχήμα 3.27: Πορώδη Τούβλα από Βιομάζα

3.4.4 Δοκιμές Αντοχής

Η μηχανική αντοχή των δοκιμίων μετρήθηκε υποβάλλοντας τα τούβλα σε δοκιμές αντοχής σε θραύση (drop test). Πραγματοποιήθηκαν δέκα επαναληπτικές πτώσεις από ύψος 1m πάνω σε συμπαγή επιφάνεια (τσιμέντο) μετρώντας παράλληλα την απώλεια βάρους ανά δοκίμιο [Nalladurai Kaliyan et al., 2008].



Σχήμα 3.28: Drop Test

3.4.5 Δείκτης IRI

Για τον υπολογισμό της αντοχής σε θραύση χρησιμοποιείται ο δείκτης αντοχής IRI (Impact Resistance Index) που υιοθετήθηκε από το πρότυπο ASTM D440-86 [ASTM, 2002].

Υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$IRI = \frac{N}{n} \cdot 100$$

όπου N: οι δοκιμές θραύσης

n: τα συνολικά κομμάτια στα οποία έσπασε το δοκίμιο

Όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης IRI τόσο καλύτερη αντοχή στη θραύση παρουσιάζει το τούβλο. Για 10 δοκιμές θραύσης η μέγιστη τιμή του είναι 1000, όπου σημαίνει πως το δοκίμιο παρέμεινε άθραυστο.

3.4.6 Μείωση Βάρους λόγω θραύσης

Το ποσοστό Μείωσης Βάρους λόγω θραύσης υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Μείωση Βάρους} = \frac{\text{Αρχικό Βάρος} - \text{Τελικό Βάρος}}{\text{Αρχικό Βάρος}} \cdot 100$$

Όπου Αρχικό Βάρος: είναι το βάρος των δοκιμών μετά την όπτηση

Τελικό Βάρος: είναι το βάρος των συνολικών κομματιών στα οποία έσπασε το δοκίμιο μετά το drop test

Για δοκίμιο που δεν έσπασε η μείωση βάρους είναι 0%.

3.4.7 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction – XRPD)

Η αλλαγή στην κρυσταλλική δομή των δημιουργηθέντων τούβλων διαπιστώθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction – XRPD).

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και τελικά στη σκέδαση αυτών. Η περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται 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 . Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης της προσπίπτουσας στον κρύσταλλο δέσμης των ακτίνων Χ που έχει ως αποτέλεσμα να διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί [Αναστασιάδου Κ., 2011].

Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος έχουμε ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι μπορούμε να επιτύχουμε ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού συγκροτήματος ατόμων προκύπτει, πλεγματική

διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων.

Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση. Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή (ποιοτικός προσδιορισμός δείγματος) [Αναστασιάδου Κ., 2011].

Προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος

Τα κομμάτια των σπασμένων τούβλων, προερχόμενα από τα drop test λειοτριβούνται σε μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 60 μ m και τοποθετούνται σε ειδικό δειγματοφορέα. Στη συνέχεια τα δισκία οδηγούνται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X [Αναστασιάδου Κ, 2011].

Διάταξη οργάνου & παράμετροι λειτουργίας

Για τη διαπίστωση της αλλαγής στην κρυσταλλική δομή των τούβλων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 με χρήση λυχνίας Co ή τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου αναφέρονται στον Πίνακα 3.8.

Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού DiffraC Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.

Πίνακας 3.8: Τιμές παραμέτρων της εφαρμοζόμενης μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων X

Παράμετρος	Τιμή
Τάση U (kV)	35
Λυχνία (mA)	35
Φάσμα σάρωσης - 2θ (°)	3-70
Χρόνος (sec/°), βήμα(°)	4, 0.03

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	77
4.2 Συγκεντρωτικός Πίνακας Χαρακτηρισμού Δειγμάτων.....	89
4.3 Πειράματα σε Πυρίμαχα	92
4.4 Όφελος Χρήσης Αποβλήτων σε Δομικά Υλικά.....	97

4. Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

4.1.1 Υγρασία

Τα αποτελέσματα της υγρασίας καταγράφονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Τιμές Υγρασίας Δειγμάτων

Δείγμα	Υγρασία (%)
Πορτοκάλι	86,49
Κριθάρι	17,00
Πυρηνόξυλο	12,85
Βαμβάκι	12,59
Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς	8,22
Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ	11,92
Στέμφυλα	73,46
Λεμόνι	78,64
Βερίκοκα	9,10
Φιστίκια	10,47

Το δείγμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία είναι το Πορτοκάλι και αυτό με τη μικρότερη είναι τα Κλαδιά και τα Φύλλα Ελιάς.

Οι τιμές της υγρασίας που μετρήθηκαν συμφωνούν με τιμές από μετρήσεις υγρασίας σε παρόμοια υλικά. Συγκεκριμένα, η μετρηθείσα τιμή για τα δείγματα των κλαδεμάτων κυμαίνεται από 8,22-11,92% και από τη βιβλιογραφία [Lugano Wilson et. al,2009] για κλαδιά φοίνικα η τιμή είναι 8,1%. Όσον αφορά στα κουκούτσια των φρούτων, από τη μελέτη των Wilson και Yang [Lugano Wilson et. al,2009] που ασχολήθηκαν με βιομάζα από τροπικά φρούτα η τιμή που μέτρησαν για την υγρασία του μάνγκο είναι 7,5%, ενώ η τιμή που μετρήθηκε στο εργαστήριο για το κουκούτσι του βερίκοκου είναι 9,1%. Η τιμή της υγρασίας του βαμβακιού είναι 12,59% μέσα στα όρια (7-15%) που αναφέρει η Κ. Βάμβουκα [Βάμβουκα Δ., 2009] για τα υπολείμματα εκκοκκισμού του βαμβακιού. Ο φλοιός από τον καφέ και το ρύζι [Lugano Wilson et. al,2009] έχει τιμές 8,8%-10,1%, ενώ στα φιστίκια η τιμή της υγρασίας ανέρχεται σε 10,47%.



Διάγραμμα 4.1: Υγρασία Δειγμάτων

Η υγρασία αποτελεί εμπόδιο στην καύση των δειγμάτων και στην απόδοση του θερμικού τους φορτίου [Γιδαράκος Ε., 2005]. Για τιμές υγρασίας πάνω από 30% η καύση γίνεται οικονομικά ασύμφορη. Τα δείγματα με υγρασία πάνω από αυτό το όριο είναι το Πορτοκάλι, το Λεμόνι και τα Στέμφυλα. Τα ξυλώδη υλικά έχουν χαμηλή τιμή υγρασίας, μειώνοντας έτσι το κόστος ξήρανσης.

4.1.2 Θερμογόνος Δύναμη

Η τιμή της θερμογόνου δύναμης ανά υλικό προκύπτει από τον μέσο όρο των τιμών των τριών μετρήσεων και φαίνεται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Τιμές Θερμογόνου Δύναμης Δειγμάτων

Δείγμα	Τιμή Θερμογόνου Δύναμης(cal/gr)
Πορτοκάλι	4429,00
Κριθάρι	5110,73
Πυρηνόξυλο	4971,87
Βαμβάκι	3869,13
Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς	4969,50
Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ	4265,20
Στέμφυλα	4078,33
Λεμόνι	4201,93
Φιστίκι	4549,17
Βερίκοκο	5319,87

Το δείγμα με τη μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη είναι το βερίκοκο και αυτό με τη μικρότερη είναι το βαμβάκι. Υψηλή τιμή θερμογόνου έχει επίσης και το κριθάρι. Οι τιμές της θερμογόνου δύναμης που μετρήθηκαν συνάδουν με τιμές που καταγράφονται στη βιβλιογραφία.

Τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος [Βάμβουκα Δ., 2009] έχουν τιμές θερμογόνου από 3583,5-4061,3cal/gr και η αντίστοιχη τιμή που μετρήθηκε είναι 3869,13cal/gr. Τα κελύφη από τα φιστίκια έχουν θερμογόνο 4549,17cal/gr και από τη βιβλιογραφία οι τιμές του φλοιού του καφέ και του ρυζιού [Lugano Wilson et. al,2009] είναι ελαφρώς χαμηλότερες. Το κουκούτσι του μάνγκο έχει τιμή θερμογόνου 4037,41cal/gr [B.S. Pathak et. al,1986] ενώ το βερίκοκο έχει μεγαλύτερη τιμή στα 5319,87cal/gr. Στα κλαδέματα τόσο από τα ελαιόδεντρα όσο και από τα εσπεριδοειδή οι τιμές της θερμογόνου των δειγμάτων είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στη βιβλιογραφία [14,45] για τα κλαδιά του φοίνικα και για τα ελαιόδεντρα, αλλά μικρότερες από τα πριονίδια [Andreola et al., 2010]. Το κριθάρι έχει μεγαλύτερη θερμογόνο από άλλα σιτηρά όπως το σιτάρι [B.S. Pathak et. al,1986] , το καλαμπόκι [B.S. Pathak et. al,1986] , το άχυρο [Βάμβουκα Δ., 2009] και το σόργο [Βάμβουκα Δ., 2009] και τιμή μικρότερη από αυτήν που υπάρχει στην εργασία των Quaseda et al. [D. Eliche-Quesada et al.] .



Διάγραμμα 4.2: Θερμογόνος Δύναμη Δειγμάτων

Η θερμογόνος δύναμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί εάν το απόβλητο μπορεί να συνεισφέρει στις απαιτήσεις σε θερμότητα κατά τη διαδικασία κατασκευής των τούβλων [Fernandez-Pereira C. et al., 2011].

4.1.3 Στοιχειακή Ανάλυση

Η τιμή ανά στοιχείο(C,N) σε κάθε δείγμα προκύπτει από τον μέσο όρο δύο μετρήσεων ανά δείγμα. Οι τιμές ανά στοιχείο και ανά δείγμα φαίνονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Τιμές Στοιχειακής Ανάλυσης Δειγμάτων

Δείγμα	% C	% N	% H	%S
Πορτοκάλι	45,66	1,70	6,15	0
Κριθάρι	49,06	3,48	6,92	0
Πυρηνόξυλο	51,07	1,77	6,48	0
Βαμβάκι	37,16	1,81	4,87	0
Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς	48,29	1,09	6,37	0
Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ	42,57	1,23	5,63	0
Στέμφυλα	43,55	1,28	5,32	0
Λεμόνι	46,20	1,27	5,83	0
Φιστίκι	48,15	0,45	6,62	0
Βερίκοκο	52,39	1,36	7,30	0

Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα άνθρακα (52,39%) αλλά και υδρογόνου (7,30%) έχει το κουκούτσι του βερίκοκου. Το κριθάρι περιέχει περισσότερο άζωτο από όλα τα δείγματα, με τιμή 3,48% και τα τσόφλια του φιστικιού το λιγότερο, με τιμή 0,45%. Οι χαμηλότερες περιεκτικότητες σε άνθρακα αλλά και σε υδρογόνο, παρουσιάζουν τιμές 37,17 και 4,87% αντίστοιχα, και παρουσιάζονται στα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος. Η τιμή του θείου σε όλα τα δείγματα είναι 0.

Τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος έχουν τιμές άνθρακα μεταξύ 39-43 [Βάμβουκα Δ., 2009] και η τιμή στο αντίστοιχο δείγμα μετρήθηκε στα 37,16. Οι τιμές του αζώτου κυμαίνονται μεταξύ 1,4-2 [Βάμβουκα Δ., 2009] και η τιμή του δείγματος μετρήθηκε στο 1,81. Η τιμή συνεπώς βρίσκεται εντός ορίων. Στα κλαδέματα τόσο από τα ελαιόδεντρα όσο και από τα εσπεριδοειδή οι τιμές του άνθρακα κυμαίνονται από 42,57 έως 48,29 και οι τιμές στη βιβλιογραφία για κλαδέματα, πριονίδια και απορρίμματα κήπων [Wilson L., 2009 : Andreola F. et al., 2010 : Γιδαράκος Ε., 2006] από 38-45,6. Το άζωτο έχει τιμές κοντά στη μονάδα στα

δείγματα και στη βιβλιογραφία οι τιμές κυμαίνονται από 0,19 έως 5,06. Στα σιτηρά (σιτάρι, καλαμπόκι, άχυρο, σόργο, κριθάρι) οι τιμές του άνθρακα συμφωνούν με αυτή του κριθαριού όμως, στο άζωτο, οι τιμές είναι αρκετά μικρότερες [Pathak B.S. et al., 1986 : Βάμβουκα Δ., 2009 : Eliche-Quesada D. et al., 2011].

Οι υψηλές τιμές που παρουσιάζει το άζωτο σε ορισμένα δείγματα πιθανόν να οφείλεται σε παρουσία φυτοφαρμάκων στην καλλιέργεια των αγροτικών προϊόντων.

4.1.4 Χημική Σύσταση

Η συγκέντρωση των μετάλλων βρέθηκε με τη μέθοδο ICP-MS. Για να είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα που εξετάζονται σε αυτήν την εργασία ως δομικά υλικά πρέπει να έχουν ταξινομηθεί ως μη επικίνδυνα υλικά. Αυτό συμβαίνει αν η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών είναι κατώτερη των 3wt% (European Commission Decision, 2000) [Andreola et al., 2010].

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ανά στοιχείο του κάθε δείγματος. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5 οι τιμές των συνολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων (Ti έως Pb) στα δείγματα **δεν υπερβαίνουν το όριο της νομοθεσίας** άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά.

Πίνακας 4.4: Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων στα Δείγματα

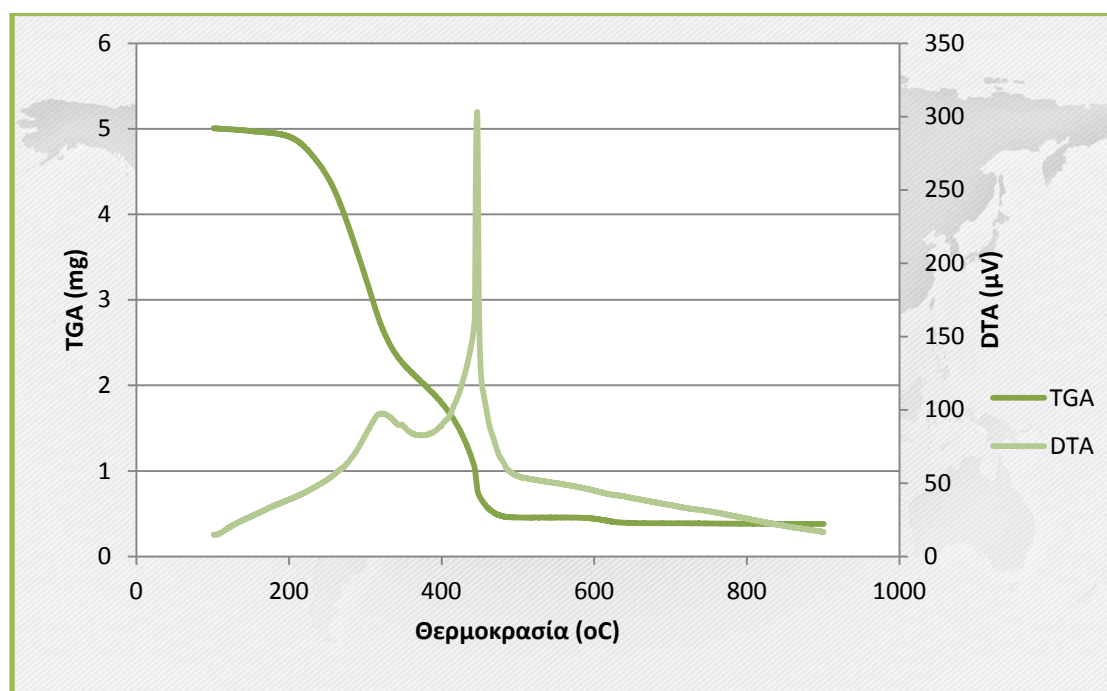
Όνομα Στοιχείου	Μονάδες Μέτρησης	Βαμβάκι	Πορτοκάλι	Κριθάρι	Πυρηνόξυ λο	Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς	Κλαδιά ΔΕΔΙΣΑ	Λεμόνι	Στέμφυλα	Φιστίκι	Βερίκοκο
		Συγκέντρωση									
Na	g/kg	<DL	<DL	<DL	<DL	0,02	0,14	<DL	<DL	<DL	<DL
Mg	g/kg	6,37	1,10	2,40	0,34	0,82	2,36	0,73	0,70	0,00	0,73
Al	g/kg	4,85	<DL	<DL	<DL	<DL	0,57	<DL	<DL	<DL	<DL
Si	g/kg	1,76	<DL	0,42	<DL	0,22	0,55	<DL	0,08	<DL	0,04
K	g/kg	14,07	12,79	1,88	15,41	8,26	11,07	13,59	53,69	2,15	4,26
Ca	g/kg	15,45	13,36	3,08	5,16	16,87	24,71	6,72	7,68	0,61	1,29
Fe	g/kg	5,98	<DL	<DL	<DL	<DL	1,39	<DL	<DL	<DL	<DL
Ti	mg/kg	205,24	8,87	29,73	8,63	10,36	23,85	10,05	9,44	2,57	11,97
Cr	mg/kg	45,04	1,65	5,89	5,27	1,25	5,69	0,59	0,93	5,60	2,70
Mn	mg/kg	204,65	5,53	54,00	15,21	56,98	38,98	3,11	535,17	2,98	4,71
Ni	mg/kg	53,79	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cu	mg/kg	13,28	<DL	14,88	12,54	4,69	10,97	4,79	41,00	2,04	10,74
Zn	mg/kg	12,74	<DL	59,20	<DL	3,52	37,33	<DL	22,94	<DL	42,93
As	mg/kg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	4,22	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	mg/kg	42,61	56,58	19,21	21,42	78,72	55,58	13,12	43,08	1,65	28,06
Cd	mg/kg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/kg	88,08	19,89	37,72	6,96	29,68	18,18	<DL	17,48	3,74	4,49
Hg	mg/kg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,46	0,35	0,28	<DL	<DL
Pb	mg/kg	0,83	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL

Πίνακας 4.5: Συνολικές Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων στα Δείγματα

Δείγμα	Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων(mg/kg)
Βαμβάκι	0,0007
Πορτοκάλι	9,25E-05
Κριθάρι	0,0002
Πυρηνόξυλο	7,00E-05
Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς	0,0002
Κλαδιά ΔΕΔΙΣΑ	0,0002
Λεμόνι	3,20E-05
Στέμφυλα	0,0007
Φιστίκι	1,86E-05
Βερίκοκο	0,0001

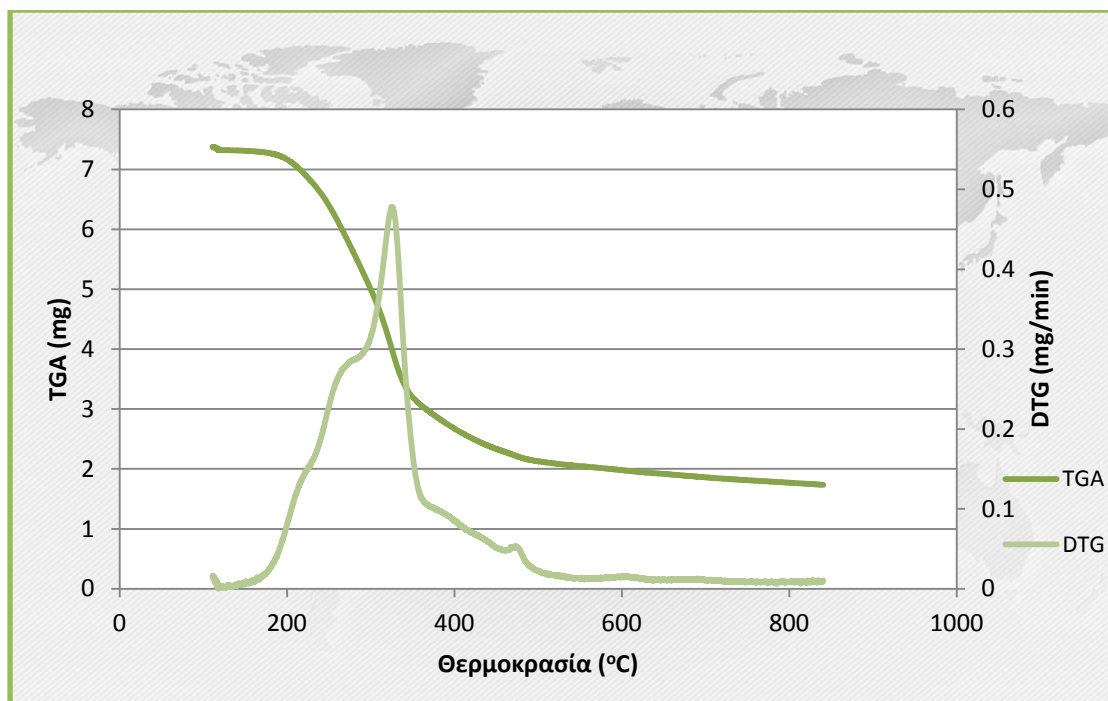
4.1.5 DTA-TG

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής (TG) και διαφορικής θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (DTA) των δειγμάτων, σε ατμόσφαιρα αέρα, έως τους 900°C, αλλά και αζώτου, έως τους 850°C.



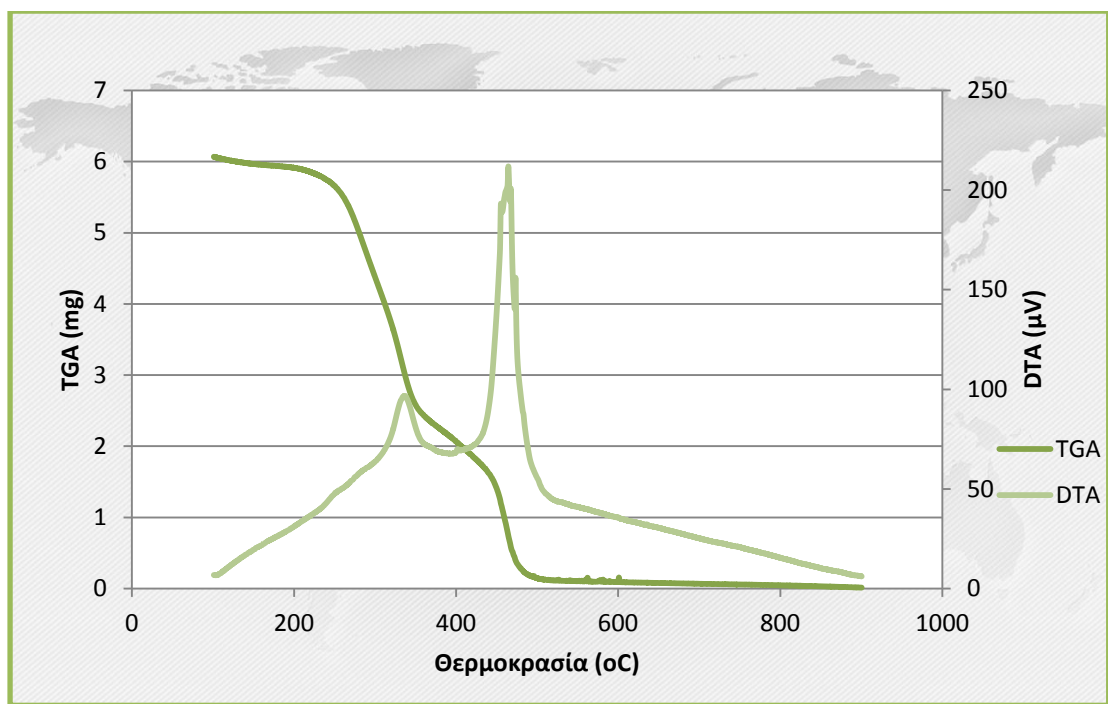
Διάγραμμα 4.3: TG-DTA πυρηνόξυλου (air)

Το διάγραμμα της DTA για το πυρηνόξυλο, σε ατμόσφαιρα αέρα, εμφανίζει μια εξώθερμη κορυφή στους 445°C. Μικρότερης έντασης εξώθερμη κορυφή παρατηρείται στους 310°C. Η συνολική μείωση βάρους ανέρχεται στο 92%, καθώς η αρχική μάζα του δείγματος, σύμφωνα με την καμπύλη του TGA, είναι περίπου 5 mg και η τελική 0,14 mg.



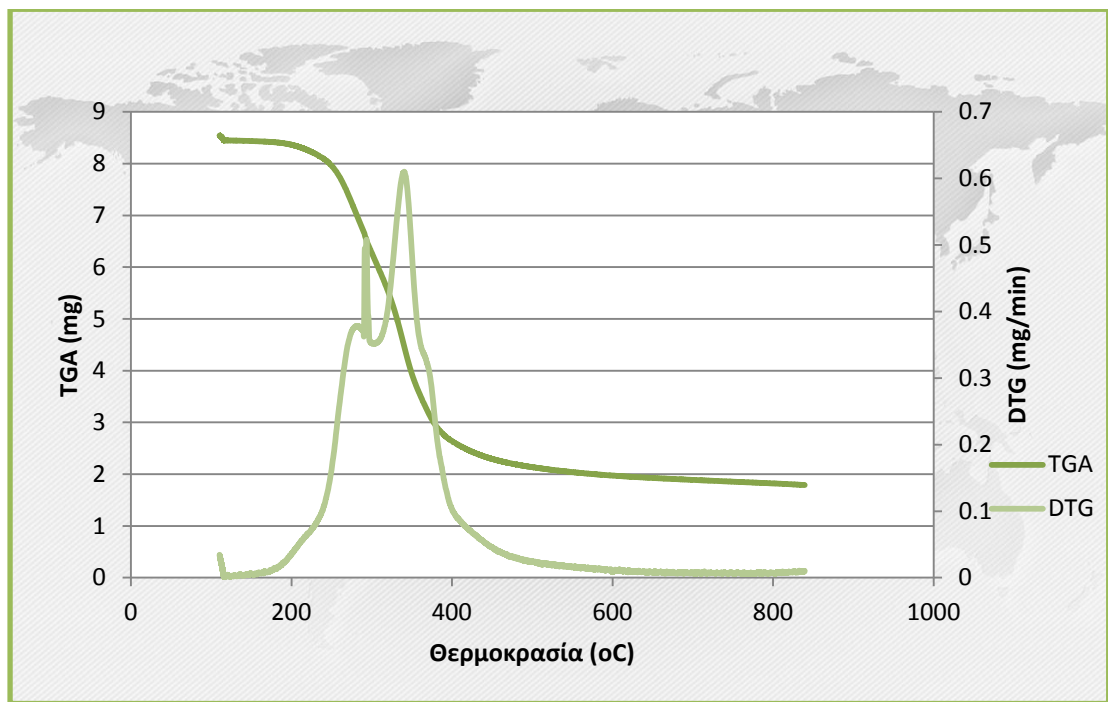
Διάγραμμα 4.4: TG-DTG πυρηνόξυλου (N₂)

Στην ατμόσφαιρα αζώτου, το πυρηνόξυλο εμφανίζει μια έντονη κορυφή στους 320°C με μέγιστο ρυθμό αντίδρασης 0,5 mg/min.



Διάγραμμα 4.5: TG-DTA βερίκοκου (air)

Το διάγραμμα της DTA για τους πυρήνες του βερίκοκου, σε ατμόσφαιρα αέρα, εμφανίζει μια εξώθερμη κορυφή στους 460 °C και μία μικρότερη στους 322 °C . Η συνολική μείωση βάρους ανέρχεται στο 99%, καθώς η αρχική μάζα του δείγματος, σύμφωνα με την καμπύλη του TGA, είναι περίπου 6mg και η τελική 0,01mg.



Διάγραμμα 4.6: TG-DTG βερίκοκου (N₂)

Το βερίκοκο, στην ατμόσφαιρα αζώτου, εμφανίζει δύο έντονες κορυφές, μία στους 290°C με ρυθμό αντίδρασης 0,5 mg/min και μία στους 335°C με τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης 0,6 mg/min.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 4.3 και 4.5, παρατηρείται πως το δείγμα του πυρηνόξυλου παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιογένεια από αυτή του βερίκοκου, καθώς στο βερίκοκο εμφανίζονται 2 έντονες εξώθερμες κορυφές στο DTA.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 4.4 και 4.6, συμπεραίνεται πως το δείγμα του βερίκοκου είναι πιο αντιδραστικό από αυτό του πυρηνόξυλου, καθώς έχει υψηλότερη κορυφή, που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης κατά την καύση.

4.1.6 Τέφρα και Πτητική Ύλη

Στον Πίνακα 4.6 φαίνονται οι τιμές της περιεχόμενης τέφρας και πτητικής ύλης στα δείγματα των αγροβιομηχανικών αποβλήτων.

Πίνακας 4.6: Τιμές Τέφρας και Πτητικής Ύλης

Δείγμα	Τέφρα (%)	Πτητική Ύλη (%)
Πορτοκάλι	4,73	72,90
Κριθάρι	3,34	79,00
Πυρηνόξυλο	5,42	72,70
Βαμβάκι	15,57	71,10
Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς	4,41	76,50
Κλαδιά ΔΕΔΙΣΑ	8,49	73,90
Στέμφυλα	10,65	66,30
Λεμόνι	3,84	69,60
Φιστίκι	0,40	80,70
Βερίκοκο	1,35	79,00

Η περιεκτικότητα των περισσότερων ειδών βιομάζας σε τέφρα είναι χαμηλή και μέσα στα αποδεκτά όρια [Βάμβουκα Δ., 2009]. Στην παρούσα εργασία η περιεκτικότητα σε τέφρα κυμαίνεται από 0,40% στα κελύφη των φιστικιών έως

15,57% στο βαμβάκι. Από τη βιβλιογραφία η τιμή της τέφρας των υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος δίνεται 1,5-18% [Βάμβουκα Δ., 2009], συνεπώς η μετρηθείσα τιμή βρίσκεται μέσα στο τυπικό εύρος τιμών. Η περιεκτικότητα σε τέφρα των υπολειμμάτων πορτοκαλιού μετρήθηκε 4,73% ενώ σε άλλη εργασία 3,56% και του πυρηνόξυλου 3,76% ενώ 5,42% στην παρούσα εργασία [Πελλέρα Φ., 2010]. Η μικρή απόκλιση στις τιμές πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική μεθοδολογία μέτρησης, αφού τα δείγματα είχαν την ίδια προέλευση. Οι Skoulou et al. μέτρησαν 4,75% την τέφρα των κλαδεμάτων ελιάς, 4,6% του κριθαριού και από 0,2% μέχρι 2,8% τα κλαδέματα των εσπεριδοειδών. Η διαφορά στην τιμή της τέφρας των κλαδεμάτων εσπεριδοειδών πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ιχνών καρπών, χώματος ή και μικροοργανισμών.

Η βιομάζα χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη (76-86% κ.β.) [Βάμβουκα Δ., 2009], γεγονός που επιβεβαιώνεται μέσω των αποτελεσμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι το δείγμα αναφλέγεται και καίγεται ευκολότερα. Τη μικρότερη ποσοστιαία πτητική ύλη έχουν τα στέμφυλα με 66,30% ενώ τη μεγαλύτερη τα κελύφη των φιστικιών με 80,70%. Οι τιμές πτητικής ύλης των υπόλοιπων δειγμάτων ανέρχονται στο 70%. Συγκεκριμένα, η πτητική ύλη του δείγματος του πορτοκαλιού είναι 72,90% τιμή κοντινή στο 74,98% που μετρήθηκε σε άλλη εργασία [Πελλέρα Φ., 2010]. Επίσης, στην ίδια εργασία μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε πτητική ύλη του πυρηνόξυλου στο 79% και εδώ ελαφρώς χαμηλότερη, στο 72,70%.

4.2 Συγκεντρωτικός Πίνακας Χαρακτηρισμού Δειγμάτων

Στον Πίνακα που ακολουθεί δίδονται οι τιμές όλων των πειραματικών μετρήσεων και οι αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 4.6 Συγκεντρωτικός Πίνακας

Δείγμα	Προέλευση	Υγρασία (%)	Θερμογόνος Δύναμη (cal/gr)	C	H	O	N	S	Συγκέντρωση Βαρέων Μετάλλων (mg/kg)	Τέφρα (%)	Πτητική Ύλη (%)
Πορτοκάλι		86,49	4429	45,66	6,15	-	1,70	0	0,0000925	4,73	72,9
Κριθάρι		17	5110,73	49,06	6,92	-	3,48	0	0,0002	3,34	79
Πυρηνόξυλο		12,85	4971,87	51,07	6,48	-	1,77	0	0,00007	5,42	72,7
Βαμβάκι		12,59	3869,13	37,16	4,87	-	1,81	0	0,0007	15,57	71,1
Κλαδιά και Φύλλα Ελιάς		8,22	4969,5	48,29	6,37	-	1,09	0	0,0002	4,41	76,5
Κλαδέματα ΔΕΔΙΣΑ		11,92	4265,2	42,57	5,63	-	1,23	0	0,0002	8,49	73,9
Στέμφυλα		73,46	4078,33	43,55	5,32	-	1,28	0	0,0007	10,65	66,3
Λεμόνι		78,64	4201,93	46,20	5,83	-	1,27	0	0,000032	3,84	69,6
Φιστίκι		9,1	4549,17	48,15	6,62	-	0,45	0	0,0000186	0,40	80,7
Βερίκοκο		10,47	5319,87	52,39	7,30	-	1,36	0	0,0001	1,35	79
Τροφικά ΑΣΑ	[Γιδαράκος Ε.]		1195	50	6	38	3	0,4		2,6	
Ξύλα	[Γιδαράκος Ε.]		4541	50	6	43	0,2	0,1		0,7	
Απορρίμματα Κήπων	[Γιδαράκος Ε.]			38	6	38	3	0,3		4,7	
Υπολείμματα Εκκοκκισμού Βάμβακος	[Βάμβουκα Δ.]	42186	3583,5-4061,3	39-43	41065	35-37	1,4-2	0,4-0,5		1,5-18	67-83
Άχυρο	[Βάμβουκα Δ.]	17-25	3583,5-4300,2	43-48	41065	36-50	0,3-5	0,1-1		8-9	

Γλυκό Σόργο	[Βάμβουκα Δ.]	20-70	3822,4-4300,2	34-47	4,5-6,5	40-41	0,1-1,5	0,02-0,2	1,5-4	60-65
Μάνγκο	[Lugano Wilson et. al,2009]	7,5	4037,41	48	5,8	41,5	0,13	<0,012		
Κλαδιά Φοίνικα	[Lugano Wilson et. al,2009]	8,1	3879,736	45,6	5,6	39,3	0,19	0,16		
Φλοιός Καφέ	[Lugano Wilson et. al,2009]	10,1	4381,426	49,4	6,1	41,2	0,81	0,07		
Φλοιός Ρυζιού	[Lugano Wilson et. al,2009]	8,8	3163,036	35,6	4,5	33,4	0,19	0,02		
Στέλεχος Σιταριού	[B.S. Pathak et. al,1986]		4109,08	43,8	5,4		0,4			
Στέλεχος Βαμβακιού	[B.S. Pathak et. al,1986]		4156,86	51	4,9		0,98			
Στέλεχος Καλαμποκιού	[B.S. Pathak et. al,1986]		3989,63	41,1	4,2		0,62			
Στάχυα Καλαμποκιού	[B.S. Pathak et. al,1986]		4156,86	46,2	4,9		0,6			
Σπόρος Σταφυλιού	[Andreola et al., 2010]		4247,747	50,16	6,62		6,19			
Σπόρος Κερασιού	[Andreola et al., 2010]		4319,925	50,42	2,17		1,96			
Πριονίδια	[Andreola et al., 2010]		4762,792	44,21	6,02		5,06			
Ελαιόδεντρα	[buildings.gr, 2012]		4100							

Κριθάρι Κλαδέματα Ελιάς Κλαδέματα Εσπεριδοειδών	[Eliche-Quesada D. Et al : Daniela Alonso Bocchini Martins et al. 2011 : Skoulou et. Al, 2005]	15	4489-6942	48,11	7,57	4,8			4,9
	[Skoulou et al., 2005]	7,1	4500	49,9	6	43,4	0,7	0,03	4,75
	[Skoulou et al., 2005]	40	4207-4433	47	6	43,2	1		0,2-2,8 79-80

4.3 Πειράματα σε Πυρίμαχα

4.3.1 Χαρακτηρισμός Τούβλων

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 και μετά τις δοκιμές αντοχής σε θραύση (drop test), μετρήθηκε ο δείκτης IRI και το ποσοστό μείωσης του βάρους λόγω θραύσης των δοκιμίων.

Στον Πίνακα 4.7 δίνονται οι τιμές της Απώλειας του Βάρους των δοκιμίων μετά την όπτηση καθώς και της απορρόφησης νερού.

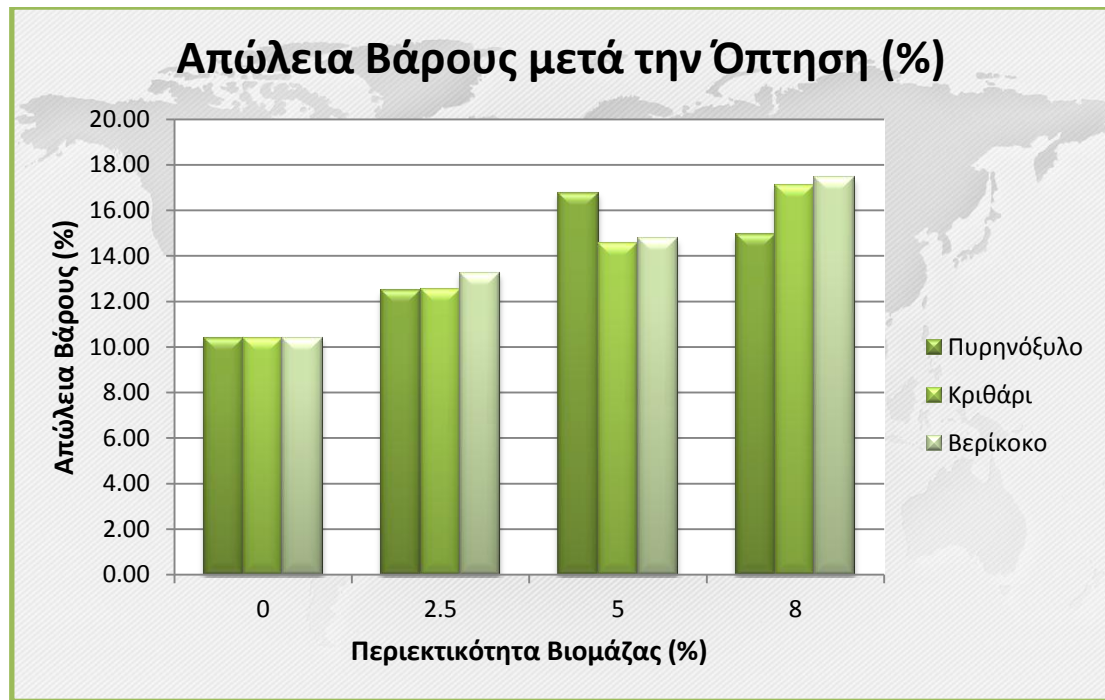
Πίνακας 4.7: Απώλεια Βάρους και Απορρόφηση Νερού Τούβλων

Δείγμα	Περιεκτικότητα Βιομάζας	Απώλεια Βάρους (%)	Απορρόφηση Νερού (%) μετά από 45s	Απορρόφηση Νερού (%) μετά από 24hr
Πρότυπο Πυρηνόξυλο	0	10,38	10,47	12,70
	2,5	12,49	11,47	13,70
	5	16,77	14,29	16,30
	8	14,91	12,56	14,50
Κριθάρι	2,5	12,53	11,07	13,31
	5	14,56	13,00	15,02
	8	17,09	14,75	16,98
Βερίκοκο	2,5	13,26	11,71	13,35
	5	14,75	11,92	13,46
	8	17,45	13,01	14,78

Η απώλεια βάρους μετά το ψήσιμο έφθασε έως την τιμή 17,45% (δοκίμιο από 8% βερίκοκο) κάτι που μπορεί να οφείλεται στην εξάλειψη της οργανικής ύλης και του νερού κατά την καύση και στην αποσύνθεση των οργανικών αλάτων [Eliche-Quesad D. et al., 2011]. Η μικρότερη τιμή που παρατηρείται είναι 10,38% και αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους του πρότυπου δοκιμίου. Τα δοκίμια με περιεκτικότητα βιομάζας 8% είχαν μεγαλύτερη απώλεια βάρους κατά την όπτηση, ακολουθούν τα τούβλα με περιεκτικότητα βιομάζας 5% και τέλος αυτά με περιεκτικότητα αποβλήτου 2,5% κατά βάρος.

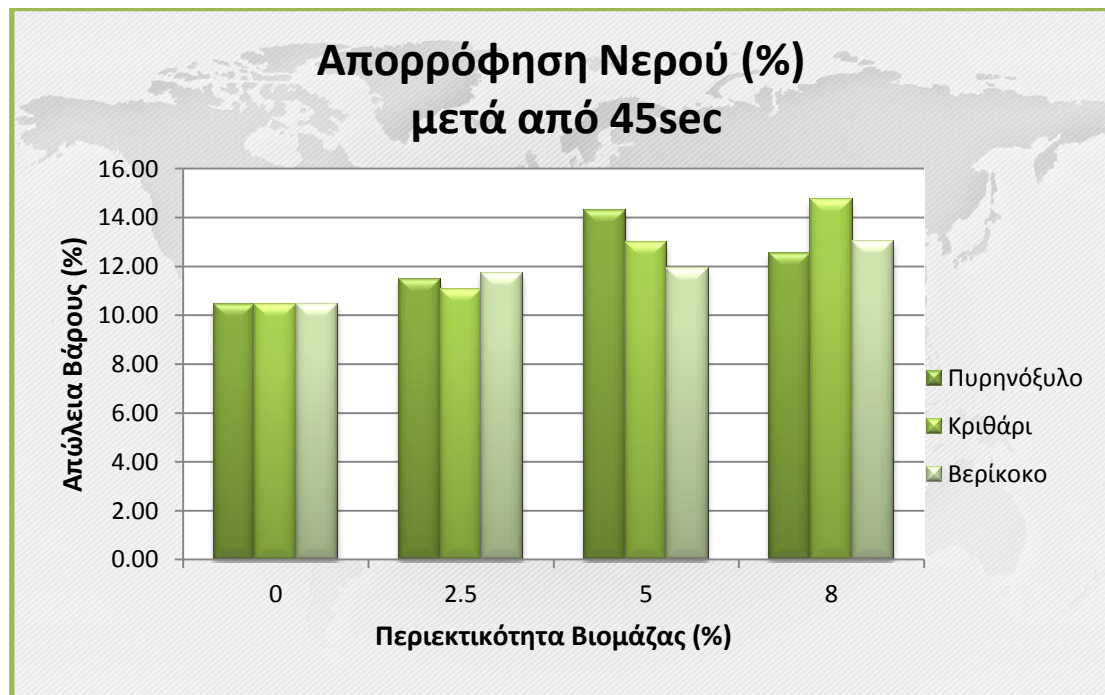
Αυτό σημαίνει πως η προσθήκη οργανικών αποβλήτων σε διάφορες περιεκτικότητες στα τούβλα αυξάνει το ποσοστό απώλειας βάρους τους κατά το ψήσιμο, κάνοντας τα ελαφρύτερα.

Στο Διάγραμμα 4.5 διακρίνεται το ποσοστό της απώλειας του βάρους των τούβλων μετά το ψήσιμο.



Διάγραμμα 4.7: Απώλεια Βάρους Δοκιμίων μετά την Όπτηση

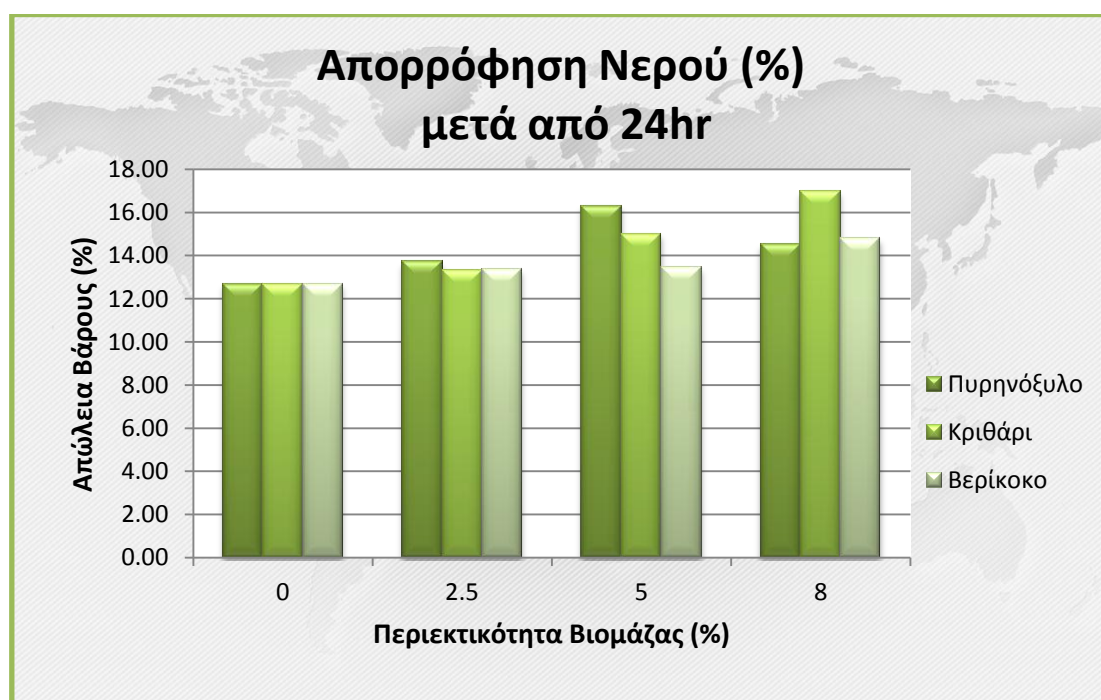
Στα Διαγράμματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζεται η απορρόφηση νερού των δοκιμίων συναρτήσει της περιεχόμενης βιομάζας. Παρατηρείται πως η αύξηση του περιεχομένου ποσοστού βιομάζας στα τούβλα οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της απορρόφησης νερού.



Διάγραμμα 4.8: Απορρόφηση Νερού μετά από 45sec

Υψηλότερο ποσοστό απορρόφησης νερού και στις 2 δοκιμές παρουσιάζουν τα δοκίμια από 8% Κριθάρι με τιμές 14,75% στο τεστ 45sec και 16,98% στο εικοσιτετράωρο. Χαμηλότερη απορρόφηση παρουσιάζουν τα πρότυπα τούβλα, που δεν περιέχουν απόβλητο, και ακολουθούν τα τούβλα από 2,5% κριθάρι.

Η απορρόφηση νερού δεν ξεπερνάει σε καμία περίπτωση το 20% κατά βάρος των δοκιμίων. Στο τεστ των 45sec κανένα από τα δείγματα δεν παρουσίασε απορρόφηση πάνω από 15% ενώ στο τεστ 24hr μόνον τα τούβλα από 5% πυρηνόξυλο και κριθάρι πάνω από 5% παρουσίασαν απορρόφηση πάνω από 15%.



Διάγραμμα 4.9: Απορρόφηση Νερού μετά από 24hr

Από οπτική παρατήρηση συμπεραίνεται πως το πορώδες των τούβλων από πυρηνόξυλο, όπως και αυτών από κριθάρι είναι ομοιόμορφα κατανομημένο, αλλά τα τούβλα από πυρηνόξυλο έχουν καλύτερη δομή. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό βιομάζας του δοκιμίου, τόσο αυξάνεται το πορώδες και τόσο αυξάνεται η απορρόφηση νερού.

4.3.2 Δοκιμές Αντοχής

Στον Πίνακα 4.8 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων που υπολογίστηκαν μετά τις δοκιμές αντοχής σε θραύση των τούβλων.

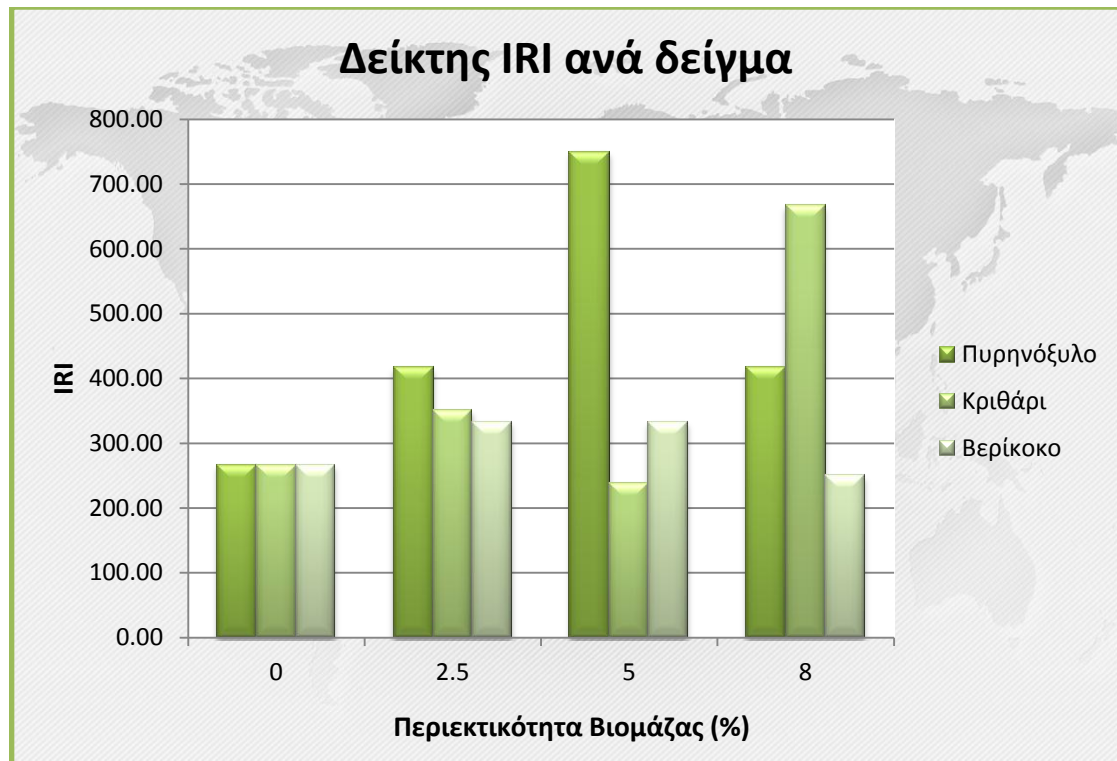
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα Δοκιμών Αντοχής

	Περιεκτικότητα Βιομάζας (%)	IRI	Μείωση βάρους λόγω θραύσης (%)
Πρότυπο Πυρηνόξυλο	0	266,67	2,92
	2,5	416,67	0,36
	5	750,00	0,40
	8	416,67	0,52
Κριθάρι	2,5	350,00	0,48
	5	238,10	0,22
	8	666,67	1,60
Βερίκοκο	2,5	333,33	0,23
	5	333,33	0,65
	8	250,00	0,45

Στο Διάγραμμα 4.10 παρουσιάζεται ο δείκτης αντίστασης στη θραύση των δοκιμίων, IRI, συναρτήσει του ποσοστού βιομάζας που περιέχουν. Όσο υψηλότερος είναι ο δείκτης τόσο πιο ανθεκτικό είναι το δοκίμιο. Η βέλτιστη τιμή του πλησιάζει στο 1000. Η τιμή του IRI ανά δείγμα και ανά περιεκτικότητα προκύπτει από τον μέσο όρο 2 υπολογισμένων τιμών.

Παρατηρείται πως το πυρηνόξυλο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντοχή στη θραύση, ακόμη μεγαλύτερη και από αυτήν του προτύπου. Τα δοκίμια με τον μεγαλύτερο δείκτη IRI είναι το πυρηνόξυλο με περιεκτικότητα βιομάζας 5% και ακολουθεί το κριθάρι με 8%. Τη μικρότερη αντοχή σε θραύση έχουν τα τούβλα από βερίκοκο σε ποσοστό 8%, τιμή που δεν απέχει σημαντικά από την αντοχή που επέδειξε το πρότυπο δοκίμιο.

Αξίζει να σημειωθεί πως κατά την διαδικασία διεξαγωγής των drop test 2 δοκίμια παρέμειναν αθραυστα μετά το πέρας των 10 ρίψεων, ένα από τα τούβλα με πυρηνόξυλο σε περιεκτικότητα 5% και ένα με κριθάρι σε περιεκτικότητα 8%. Συνολικά, το απόβλητο τούβλων με μεγαλύτερη αντοχή στη θραύση είναι αυτό του πυρηνόξυλου. Ακολουθεί το κριθάρι και τέλος το βερίκοκο.

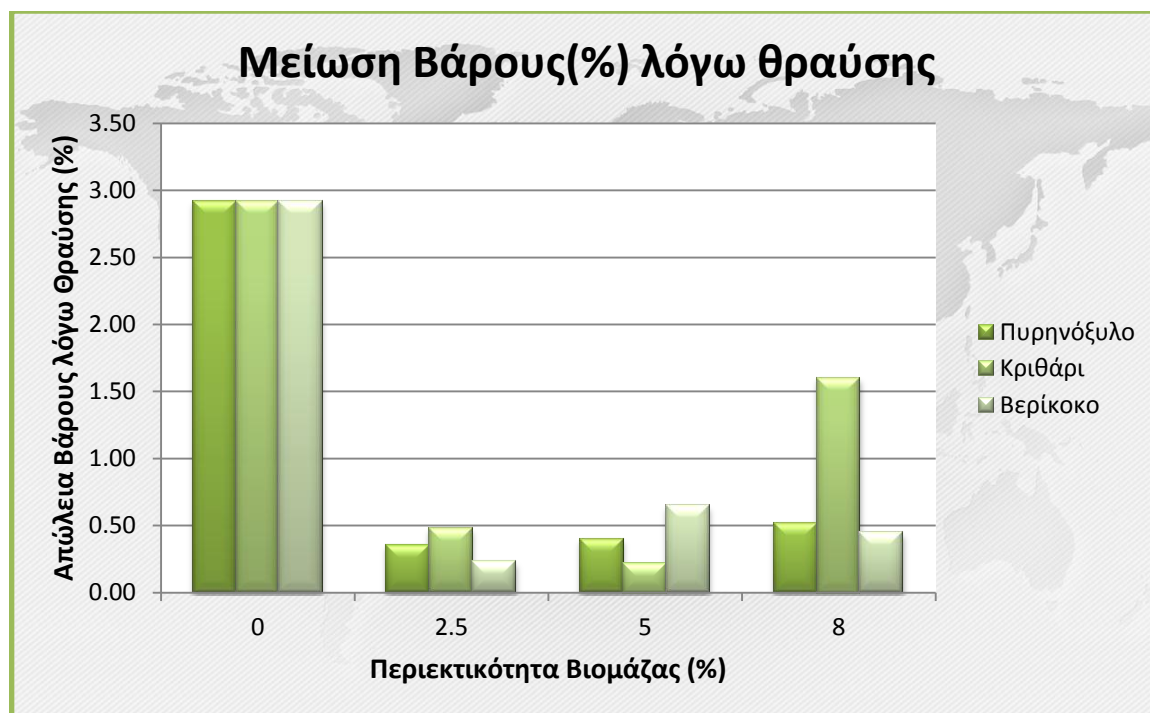


Διάγραμμα 4.10: Δείκτης IR ανά Δείγμα

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται το ποσοστό μείωσης του βάρους των δοκιμίων λόγω θραύσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης βάρους παρουσιάζει το πρότυπο δείγμα, ενώ το μικρότερο το τούβλο από κριθάρι περιεκτικότητας 5%.

Όσο μικρότερο είναι το ποσοστό μείωσης βάρους, τόσο πιο άθραυστο παρέμεινε το δοκίμιο. Το μεγάλο ποσοστό μείωσης βάρους οφείλεται πιθανόν σε πολλά μικρά κομμάτια που διέφυγαν κατά τις ρίψεις των δοκιμίων.

Παρατηρήθηκε πως ένα από τα τούβλα από κριθάρι, περιεκτικότητας 8%, παρόλο που παρέμεινε άθραυστο παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό μείωσης βάρους γεγονός που εξηγείται παραπάνω. Συνολικά, η μείωση του βάρους των δοκιμίων λόγω θραύσης κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές.



Διάγραμμα 4.11: Μείωση Βάρους λόγω θραύσης

4.4 Όφελος Χρήσης Αποβλήτων σε Δομικά Υλικά

Η εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ως μέρος σε δομικά υλικά αποφέρει οφέλη τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά.

Στον Πίνακα 4.9 συνοψίζονται μερικά από τα βασικά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη της δημιουργίας δομικών υλικών από απόβλητα.

Πίνακας 4.9: Περιβαλλοντικά και Οικονομικά Οφέλη Χρήσης Αποβλήτων σε Δομικά Υλικά

Περιβαλλοντικά Οφέλη	Οικονομικά Οφέλη
Μείωση εξόρυξης φυσικών πόρων	Μείωση κόστους πρώτων υλών
Ανακύκλωση	Φθηνότερα δομικά υλικά
Εναλλακτικές πηγές ενέργειας	Εξάλειψη κόστους μεταφοράς και αποθεσης σε ΧΥΤΑ
Μόνωση (θερμική και ηχητική)	Μείωση κόστους θέρμανσης
Ελαφρύτερες κατασκευές	Αποφυγή τοποθέτησης επιπλέον μόνωσης
Πορώδη υλικά	
Μείωση πυκνότητας	
Μείωση εκπομπών CO ₂	

Ένα από τα κύρια προτερήματα της χρήσης αποβλήτων στην κατασκευή δομικών υλικών είναι η ανακύκλωση των αποβλήτων. Αυτό συνεπάγεται εξάλειψη του κόστους μεταφοράς και απόθεσης σε ΧΥΤΑ ή άλλης επεξεργασίας.

Η χρήση εναλλακτικών πηγών ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία μειώνει τις εκπομπές CO₂. Παράλληλα μειώνεται η εξόρυξη των φυσικών πόρων και συνεπώς το κόστος των πρώτων υλών, κάνοντας τα υλικά από βιομάζα φθηνότερα σε σχέση με τα συμβατικά υλικά κατασκευών.

Τα δομικά υλικά από αγροβιομηχανικά απόβλητα λόγω της οργανικής τους φύσης όταν ψήνονται δίνουν υλικά πορώδη, χαμηλής πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας. Στην μελέτη αυτήν δημιουργήθηκαν πορώδη τούβλα από βιομάζα.

Βασικό χαρακτηριστικό τους αποτελεί η αυξημένη μονωτική ικανότητα, θερμομόνωσης αλλά και ηχομόνωσης, λόγω της χαμηλής θερμικής τους αγωγιμότητας. Μειώνεται έτσι το κόστος τοποθέτησης επιπλέον μονώσεων αλλά και το κόστος θέρμανσης και ψύξης.

Συνεπώς, τα πορώδη τούβλα προσφέρονται για την δημιουργία ελαφρύτερων, βιοκλιματικών κατασκευών μειώνοντας παράλληλα και την ενεργειακή κατανάλωση των κτιριακών εγκαταστάσεων.

Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζεται το κόστος του πηλού για την κατασκευή συμβατικών τούβλων και τούβλων με βιομάζα.

Πίνακας 4.10: Κόστος Παραγωγής Τούβλων από Αγροβιομηχανικά Απόβλητα

Δείγμα	Περιεκτικότητα Βιομάζας (%)	Πηλός (gr)	Πηλός (kg)	Πηλός χωρίς Υγρασία (kg)	Κόστος Πηλού (€/kg)	Κόστος Πηλού (€/tn)	Μείωση Κόστους (%)
Πρότυπο Πυρηνόξυλο	0	18,8	0,0188	0,017296	0,0034592	3,46	0
	2,5	18,33	0,01833	0,0168636	0,0033727	3,37	2,5
	5	17,86	0,01786	0,0164312	0,0032862	3,29	5
	8	17,29	0,01729	0,0159068	0,0031814	3,18	8,03
Κριθάρι	2,5	18,33	0,01833	0,0168636	0,0033727	3,37	2,5
	5	17,86	0,01786	0,0164312	0,0032862	3,29	5
	8	17,29	0,01729	0,0159068	0,0031814	3,18	8,03
	2,5	18,33	0,01833	0,0168636	0,0033727	3,37	2,5
Βερίκοκο	5	17,86	0,01786	0,0164312	0,0032862	3,29	5
	8	17,29	0,01729	0,0159068	0,0031814	3,18	8,03
	2,5	18,33	0,01833	0,0168636	0,0033727	3,37	2,5
	8	17,29	0,01729	0,0159068	0,0031814	3,18	8,03

Το πρότυπο δείγμα αντιπροσωπεύει τα συμβατικά τούβλα και όπως διαπιστώνεται είναι ακριβότερα από τα τούβλα που κατασκευάστηκαν με προσθήκη αποβλήτου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέρος της πρώτης ύλης αντικαθίσταται με βιομάζα.

Η δημιουργία τούβλων από βιομάζα οδηγεί συνεπώς σε μείωση κόστους μέχρι και 8%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα.....	103
5.2 Προτάσεις για περεταίρω έρευνα.....	104

5. Συμπεράσματα και προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Η μελέτη χαρακτηρισμού και αξιοποίησης αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε δομικά υλικά απέδειξε πως η ενσωμάτωση στερεών οργανικών αποβλήτων σε παραδοσιακά κεραμικά είναι μία εναλλακτική λύση αξιοποίησής τους δίνοντας υλικά ανθεκτικά, φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους.

Ο χαρακτηρισμός των αγροβιομηχανικών αποβλήτων των 10 αρχικών δειγμάτων έδειξε πως τα πλέον κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά είναι αυτά με τιμή υγρασίας μικρότερη από 20%, συγκέντρωση βαρέων μετάλλων κάτω από 3% κ.β. (European Commission Decision, 2000) και υψηλή τιμή θερμογόνου δύναμης.

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τα 3 υλικά με την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη και συνεπώς με το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης άνθρακα τα οποία είναι το πυρηνόξυλο, το κουκούτσι από βερίκοκο και το κριθάρι, το στερεό απόβλητο της ζυθοποιίας.

Το πυρηνόξυλο έχει το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης άνθρακα, 48,07%, θερμογόνο δύναμη που φθάνει στην τιμή 4971,87cal/gr, τιμή υγρασίας μικρότερη από 13% και συγκέντρωση βαρέων μετάλλων ιδιαίτερα χαμηλή ($7 \cdot 10^{-5}$ mg/kg).

Τα τούβλα με 5% πυρηνόξυλο επέδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά κατά τις δοκιμές θραύσης με δείκτη IRI=750 και τιμές απορρόφησης νερού από 14,29-16,30% αντίστοιχα, μικρότερες από 20% κ.β. του δοκιμίου. Υψηλή αντοχή και χαμηλή υδραπορροφητικότητα επέδειξαν και τα τούβλα από πυρηνόξυλο σε ποσοστά 2,5% και 8%.

Το κουκούτσι από βερίκοκο προσφέρει τη μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από όλα τα απόβλητα που χαρακτηρίστηκαν στα πλαίσια της μελέτης με τιμή 5319,87cal/gr. Η υγρασία του είναι ιδιαίτερος χαμηλή, 9,1% και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων του μικρότερη από τα νομοθετικά όρια (0,0001mg/kg) .

Τα τούβλα από βερίκοκο έχουν την μικρότερη αντοχή, με δείκτη IRI<333, αν και έχουν χαμηλές τιμές απορρόφησης νερού, 10-11% κ.β..

Το κριθάρι παρουσιάζει συγκέντρωση άνθρακα 44,45% και την δεύτερη υψηλότερη τιμή θερμογόνου δύναμης 5110,73cal/gr. Η υγρασία του ανέρχεται σε 17% και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων του, 0,0002 mg/kg, μικρότερη από 3%κ.β..

Τα τούβλα με περιεκτικότητα κριθαριού 8% έχουν πολύ υψηλή αντοχή με δείκτη $IRI=666,67\%$ και απορρόφηση νερού μικρότερη από 20%.

Επομένως, συμπεραίνεται πως το πορώδες των τούβλων από πυρηνόξυλο, όπως και αυτών από κριθάρι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο, αλλά τα τούβλα από πυρηνόξυλο έχουν καλύτερη δομή.

Συνεπώς, καταλληλότερα για χρήση, καταρχάς, κρίνονται τα τούβλα από πυρηνόξυλο και ιδιαίτερα αυτά με περιεκτικότητα 5% κ.β. και έπειτα τα τούβλα από 8% κριθάρι.

Επιπλέον, πέραν των περιβαλλοντικών οφελών η δημιουργία τούβλων από βιομάζα οδηγεί σε μείωση κόστους παραγωγής πυρίμαχων υλικών μέχρι και 8%. Αυτό γιατί μέρος της πρώτης ύλης αντικαθίσταται με βιομάζα

5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Καταρχάς προτείνεται η δημιουργία τούβλων με πυρηνόξυλο σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 8% κ.β., εφόσον το πυρηνόξυλο επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά ως πρόσθετο σε δομικά υλικά σε αναλογίες από 2,5 έως 8%.

Προτείνεται επίσης να εξεταστεί η χρήση διαφόρων ειδών πηλού για την κατασκευή δομικών υλικών (τούβλα, σκυρόδεμα, τσιμέντο, κεραμίδια) με συνδυασμό υγρών και στερεών αποβλήτων(πχ λάσπη και πριονίδια).

Η φυσική ξήρανση των αποβλήτων αλλά και των τούβλων σε καλούπια που εκτίθενται στον ήλιο θα μπορούσε να αποτελέσει μέρος μιας μελέτης, κάτι το οποίο θα μείωνε σημαντικά το κόστος ξήρανσης. Αυτό θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί για παράδειγμα στην “ταράτσα” του Πολυτεχνείου.

Μετρήσεις που θα μπορούσαν να γίνουν σε μία παρόμοια εργασία προτείνεται να περιλαμβάνουν μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας, του πορώδους, της πυκνότητας και δοκιμές αντοχής σε θλιπτική και καμπτική τάση. Αυτές οι μετρήσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τον χαρακτηρισμό των τούβλων από απόβλητα αλλά δεν πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας λόγω έλλειψης εργαστηριακού εξοπλισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία.....	107
6.2 Διεθνής Βιβλιογραφία.....	109
6.3 Διαδίκτυο.....	112

6. Βιβλιογραφία

6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

Γιδαράκος Ε. (2006) «Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Επεξεργασία», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Γιδαράκος Ε. (2006) «Διαχείριση και Επεξεργασία Αστικών Απορριμμάτων», Εργαστηριακές Σημειώσεις, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Π.Ι. Καλτσίκη (1992) «Ειδική Βελτίωση Φυτών», Εκδόσεις Α. Σταμούλης, Πειραιάς

Κοντόπουλος Α. (1983) «Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά», Επιστημονικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα

Κορωναίος Αιμ. , Πουλάκος Α. (2006) «Τεχνικά Υλικά, τόμος 4», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2006

Βάμβουκα Δ. (2009) «Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα

Ποντίκης Κ. (1993) «Εσπεριδοειδή», Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς

Wenderhorst R. (1981) «Δομικά Υλικά», Εκδόσεις Γκιούρδας Μ.

Απόφαση: Έγκριση περιβαλλοντικών όρων για υφιστάμενη δραστηριότητα ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΟΥ ΒΑΜΒΑΚΟΣ εγκατεστημένης ισχύος 4687 HP, της εταιρείας «ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ Α.Β.Ε.Ε», που βρίσκεται στο Τ.Ο Ν. ΙΚΟΝΙΟΥ του Δήμου Σοφάδων, ΑΔΑ: 45Ο97ΛΡ-Μ9Θ, Ελληνική Δημοκρατία, Περιφέρεια Καρδίτσας, Καρδίτσα 18/10/2011

Δρ.Καραγιάννη Ε. (2007) «Τα βερίκοκα», Περιοδικό Γεωργία-Κτηνοτροφία, τεύχος 6

ΑγροΤύπος (2010), Εβδομαδιαία Ηλεκτρονική Εφημερίδα Αγροτικής Ενημέρωσης, τεύχος 35

Πελλέρα Φρατζέσκα-Μαρία (2010), Διπλωματική Εργασία: «Προσρόφηση Cu(II) από Υδατικό Διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα(biochar) μετά από Υδροθερμική

Επεξεργασία και Πυρόλυση Αγροβιομηχανικών Αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Καλκάνη Γ., Χατήρη Ι.: « Τεχνολογία Υλικών», Εκδόσεις ΙΩΝ, 1999

Βογιατζιδάκη Ε., Καλογεράκης Ν. (2008), Τεχνική Έκθεση (ΠΑΡΑΔΟΤΕΑ 3.1^α) του έργου «Προστασία Υπογείων Υδροφορέων από Υφαλμύρωση μέσω Εμπλουτισμού με Επεξεργασμένα Βιομηχανικά Απόβλητα και Ανάπτυξη Εργαλείων και Τεχνολογιών για τη Βιώσιμη Διαχείριση των Ιλύων από Μονάδες Καθαρισμού Βιομηχανικών Αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Αναστασιάδου Καλλιόπη (2011), Διδακτορική Διατριβή: «Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπο/ υπερκρίσιμες συνθήκες», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Κωστάκη Γ. (2005) «Συστηματική Ορυκτολογία», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Πασσάς Ν. (2007) «Εδαφομηχανική και Θεμελιώσεις», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Παναγιωτακόπουλος Δ. (2007) «Βιώσιμη Διαχείριση Αστικών Στερεών Αποβλήτων», Β' Έκδοση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη

Μύρκου Κ. (2006), Διπλωματική Εργασία: «Εξέλιξη των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των στερεών απορριμμάτων του Νομού Χανίων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Λιονάκης, Σ. Μ. (2008) «Η Δενδροκομία της Κρήτης – Προτάσεις για εναλλακτικές καλλιέργειες», CRETACERT - 2ο Διεθνές Συνέδριο για την Ποιότητα και την Εμπορία των Αγροτικών Προϊόντων, Χερσόνησος Κρήτης

6.2 Διεθνής Βιβλιογραφία

- Skoulou V., Zabaniotou A. (2005) «Investigation of Agricultural and Animal Wastes in Greece and their Allocation to potential Application for Energy Production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 1698–1719, Thessaloniki
- Skoog D., Holler F.J., Nieman T.A. (2005) «Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης», 5η Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση: Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη
- Wilson L., Yang W. (2011) «Thermal characterization of tropical biomass feedstocks», *Journal of Energy Conversion and Management* 52, pp.191–198
- Pathak B.S., Jain A.K., Singh A. (1986) «Characteristics of Crop Residues » School of Energy Studies for Agriculture, Punjab Agricultural University, Ludhiana, India
- Gifty Ewurama Acquah (2010) «Characterization of forest harvest residues from the Great Lakes-St. Lawrence Forests of South-Eastern Ontario», A thesis for the degree of Master of Science in Forestry, Faculty of Forestry, University of Toronto
- Worley J., Kvech St. (2010) «ICP-MS»
- Salunkhe D.K., Kadam S.S. (1995) «Handbook of Fruit Science and Technology: «Production, Composition, Storage, and Processing», Marcel Dekker Inc., New York
- Bejar, Mihoubi, Kechaou (2012) «Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves», *Food Chemistry* 132, pp.1728–1735
- Bicu I., Mustata F. (2011) «Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents», *Bioresource Technology* 102, pp.10013–10019, Romania
- Vaio C., Graziani G., Gaspari A., Scaglione G., Nocerino S., Ritieni A. (2011) «Essential oils content and antioxidant properties of peel ethanol extract in 18 lemon cultivars», *Scientia Horticulturae* 126, pp.50–55, Italy
- Yong H., Woodams E. (2008) «Methanol content of grappa made from New York grape pomace», *Bioresource Technology* 99, pp.3923–3925, Geneva NY
- Robinson, Jancis (2006) «The Oxford Companion to Wine», Oxford University Press, pp.534–535

- Streichsbier F., Messner K., Wessely M., Rohr M. (1982) «The Microbiological Aspects of Grape Marc Humification», *European J Appl Microbiol Biotechnol* 14, pp.182-186, Wien Austria
- Basalan M., Gungor T., Owens F.N, Yalcinkaya I. (2009) «Nutrient content and in vitro digestibility of Turkish grape pomaces», *Animal Feed Science and Technology* 169, pp.194– 198
- Spanghero M., Salem A.Z.M., Robinson P.H. (2009) «Chemical composition, including secondary metabolites, and rumen fermentability of seeds and pulp of Californian (USA) and Italian grape pomaces», *Animal Feed Science and Technology* 152, pp.243–255
- Sutcu M., Akkurt S., Bayram A., Uluca U. (2011) «Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition», *Ceramics International* 38, pp.1033–1041
- Raupp-Pereira F., Hotza D., Segadaes A.M., Labrincha J.A. (2005) «Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products», *Ceramics International* 32, pp.173-179
- Andreola F., Barbieri L., Lancelloti I., Anastasiadou K., Bignozzi M. C., Bonvicini M. (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
- Quaranta N., Unsen M., Lopez H., Giansiracusa C., Judith A. Roethert, Aldo R. Boccaccini (2010) «Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products», *Ceramics International* 37, pp.377–385
- Kung-Yuh Chianga, Ping-Huai Choua, Ching-Rou Huaa, Kuang-Li Chiena, Cheeseman C. (2009) « Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks», *Journal of Hazardous Materials* 171, pp.76–82
- 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
- Eliche-Quesada D., Martínez-García C., Martínez-Cartas M.L., Cotes-Palomino M.T., Pérez-Villarejo L., Cruz-Pérez N., Corpas-Iglesias F.A. (2011) «The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks», *Applied Clay Science* 52, pp.270–276

- Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Iglesias-Godino J., Martínez-García C., Corpas-Iglesias A. (2010) «Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks», *Journal of Environmental Management* 95, pp.349-354
- Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Pozzi P. (2005) «Industrial waste recycling in bricks manufacture», 1st part
- Aeslina AK, Abbas M, Felicity R, John B. (2010) «Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of light weight fired clay bricks incorporating cigarette butts», *Int J Environ Sci Eng* 2.4
- 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
- Poonam Singh nee' Nigam, Pandey A. (2009): «Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation, Utilisation of Agro-Residues», Εκδόσεις Springer
- Fernandez-Pereira C., de la Casa J.A., Gomez-Barea A., Arroyo F., Leiva C., Luna Y. (2011), «Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing», *Fuel* 90, pp.220-232
- ASTM E790-87(2004) Standard Test Method for Residual Moisture in a Refuse-Derived Fuel Analysis Sample
- ASTM E830 - 87(2004) Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel
- ASTM E897 - 88(2004) Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel
- ASTM D440-86(2002) Standard Test Method of Drop Shatter Test for Coal
- 2000/532/EC: Commission Decision of 3 May 2000 Replacing Decision 94/3/EC Establishing a List of Wastes Pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on Waste and Council Decision 94/904/EC Establishing a List of Hazardous Waste Pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on Hazardous Waste (Notified Under Document Number C(2000) 1147)
- Nalladurai K., Vance Morey R. (2008) « Factors affecting strength and durability of densified biomass products», *Biomass and Bioenergy* 33, pp.337–359

Galvez-Sola L., Moral R., Perez-Murcia M.D., Perez-Espinosa A., Bustamante M.A., Martinez-Sabater E., Paredes C. (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

Salgado J.M., Maxa B., Rodríguez-Solana R., Domínguez J.M. (2012) «Purification of ferulic acid solubilized from agroindustrial wastes and further conversion into 4-vinyl guaiacol by *Streptomyces setonii* using solid state fermentation», Industrial Crops and Products 39, pp.52-61, Spain

Bocchini Martins A.D., Ferreira Alves do Prado H., Simões Ribeiro Leite R., Ferreira H., Maria de Souza Moretti M., da Silva R., Gome E. (2011) Integrated Waste Management – Volume II, Chapter 17 « Agroindustrial Wastes as Substrates for Microbial Enzymes Production and Source of Sugar for Bioethanol Production», ISBN: 978-953-307-447-4

Demirbas A. (2011) «Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes», Energy Conversion and Management 52, pp.1280–1287, Turkey

6.3 Διαδίκτυο

Ariston Kitchen:

www.aristonkitchen.gr/recipes/To-krithari

Περιφέρεια Κρήτης- Περιφερειακή Κοινότητα Χανίων:

www.chania.eu/tourism

buildings.gr:

www.buildings.gr/greek/eksoplismos/oikologikailika/enalaktikithermansi.htm

Wikipedia:

http://en.wikipedia.org/wiki/Elemental_analysis

The Encyclopedia of Earth:

<http://www.eoearth.org/>

Εκκοκκιστήρια Λειβαδιάς ΜΙΧΑΣ Α.Ε.Β.Ε:

<http://www.michas-levcot.com/cotton/main.php?pg=2&LANG=gr>

Μακίν Ξηροί Καρποί-Καλλιέργεια Φιστικιάς:

<http://farmingpistachios.blogspot.com/>

Ελληνική Wikipedia:

<http://el.wikipedia.org/wiki>

Guide to the islands of Greece with information:

<http://www.greeka.com/saronic/aegina/aegina-products/aegina-pistachios.htm>

Εφημερίδα Καθημερινή:

http://www.kathimerini.gr/4dcgi/w_articles_oiko1_1_08/06/2010_1291873

Βιοτεχνικό Επιμελητήριο Πειραιά:

http://www.bep.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=915&Itemid=192

Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, ΔΕΔΙΣΑ:

<http://www.dedisa.gr/>

Environmental Agency UK:

<http://www.environment-agency.gov.uk/business/sectors/32755.aspx>

Saurin Enterprises Pty Ltd, Australia:

<http://www.saurin.com.au>

Ανώνυμος Βιομηχανική Εταιρεία “Ανατολή”:

<http://www.abea.gr/>

Εταιρία Δημοσκοπήσεων “π”:

<http://www.3comma14.gr/pi/?survey=6284>

United States Environmental Protection Agency:

www.epa.gov/osw/hazard/.../3051a.pdf

Σύνδεσμος Ελαιοκομικών Δήμων Κρήτης, ΣΕΔΗΚ:

<http://www.sedik.gr/>

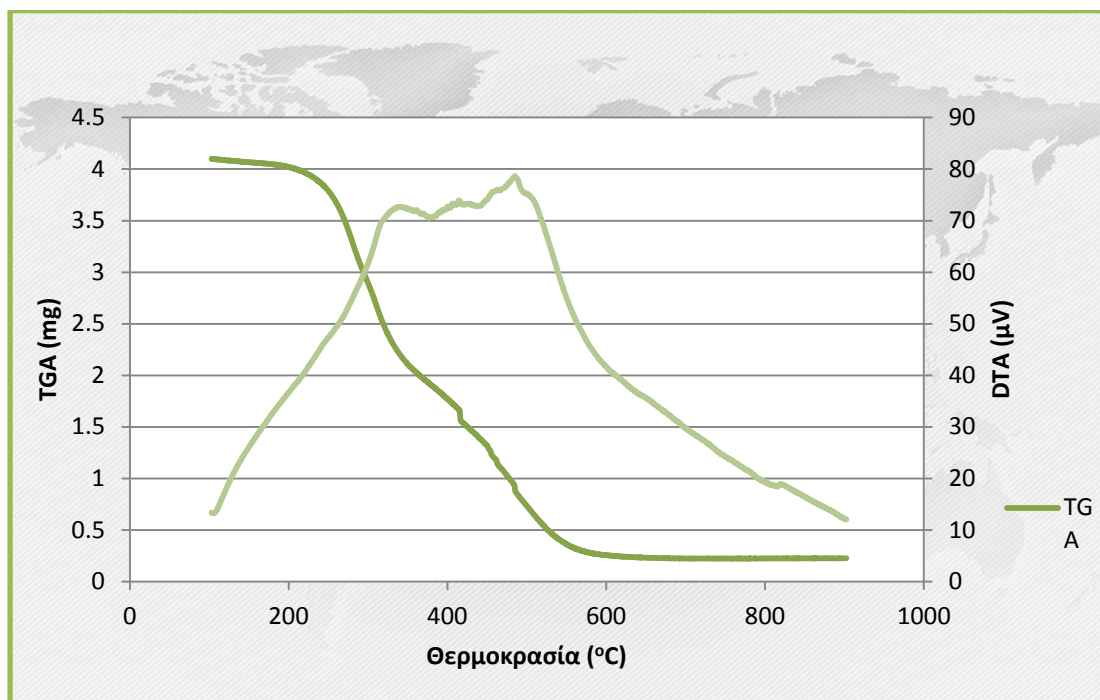
European Standards:

<http://www.en-standard.eu/en-14775-solid-biofuels-determination-of-ash-content/>

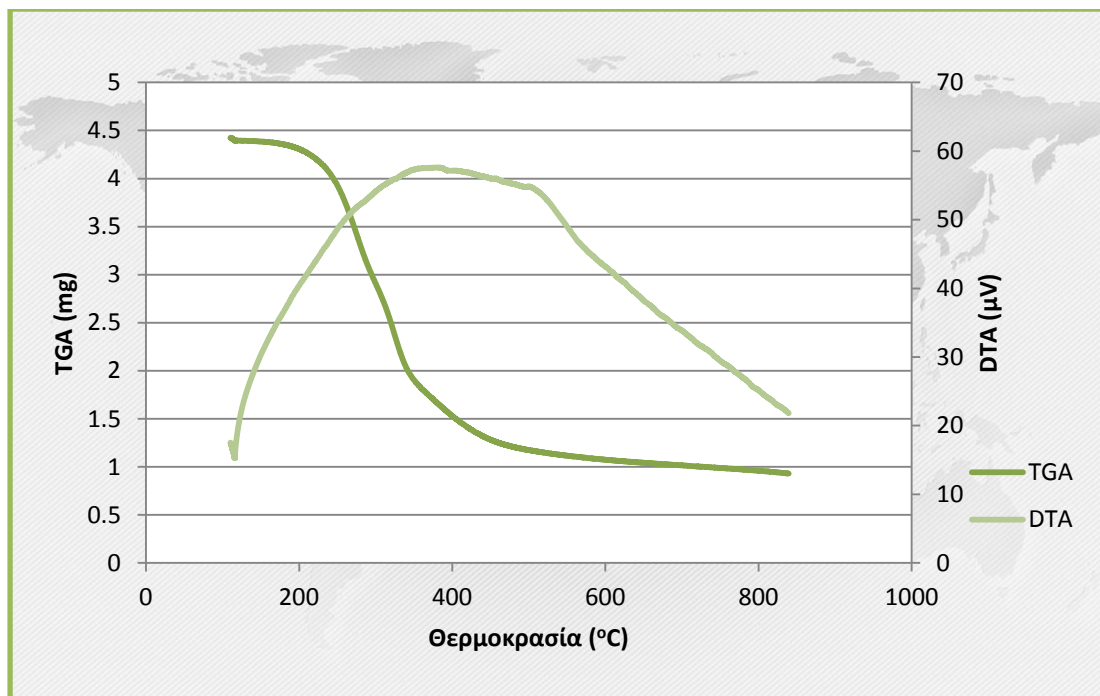
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

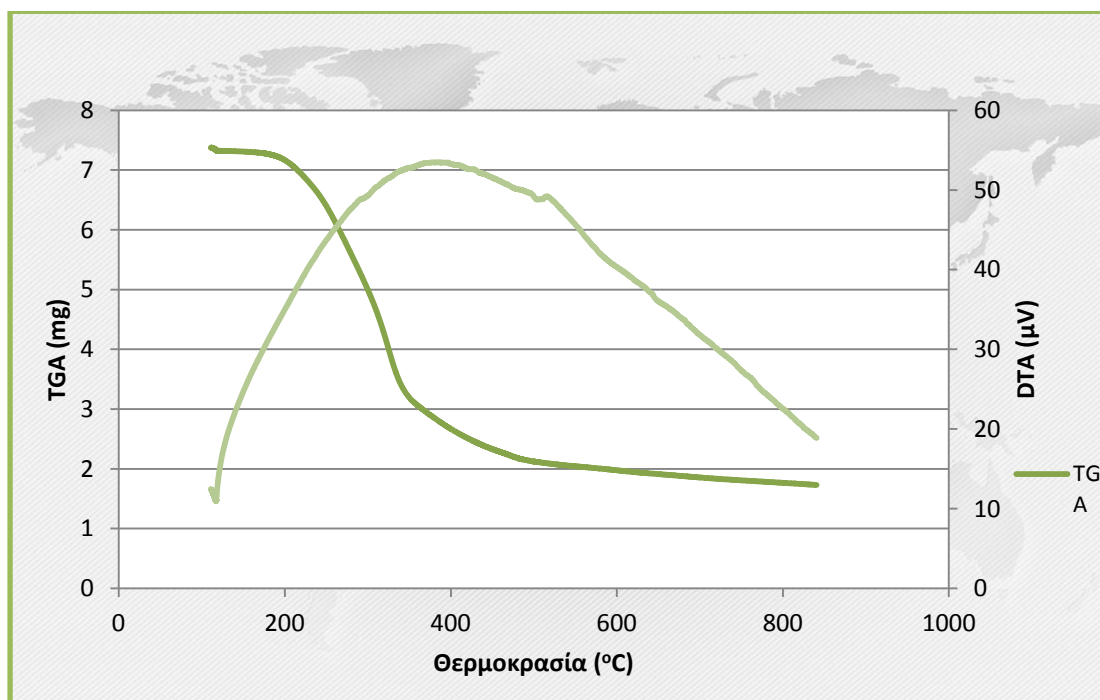
7. Παράρτημα



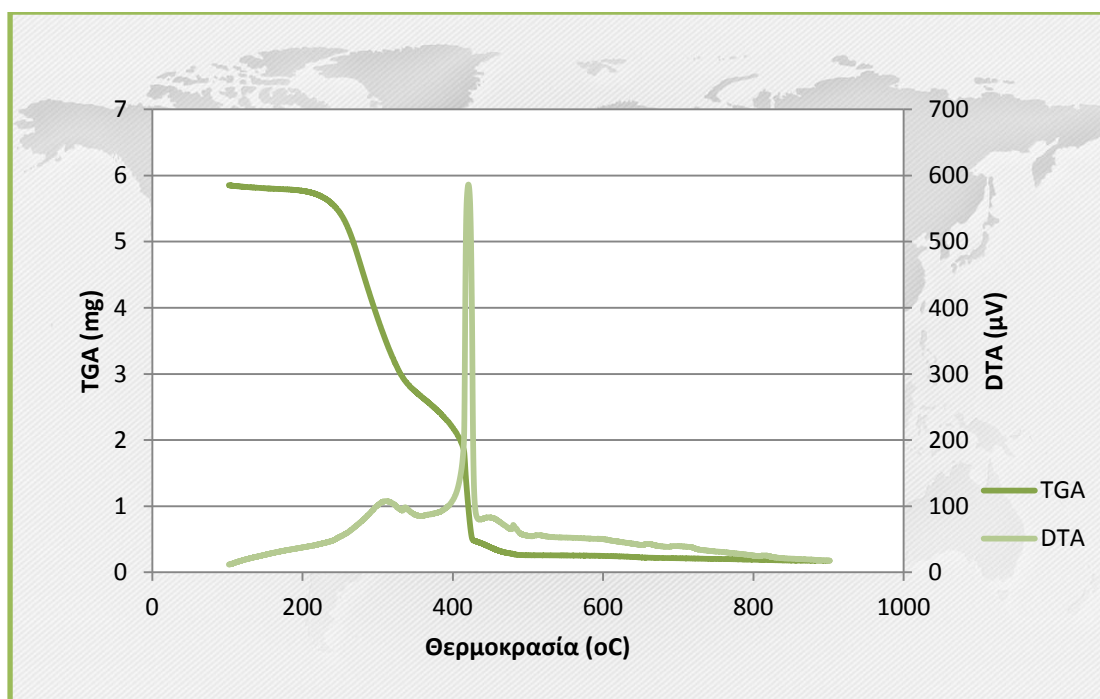
Διάγραμμα 7.1: TG-DTA κριθαριού (air)



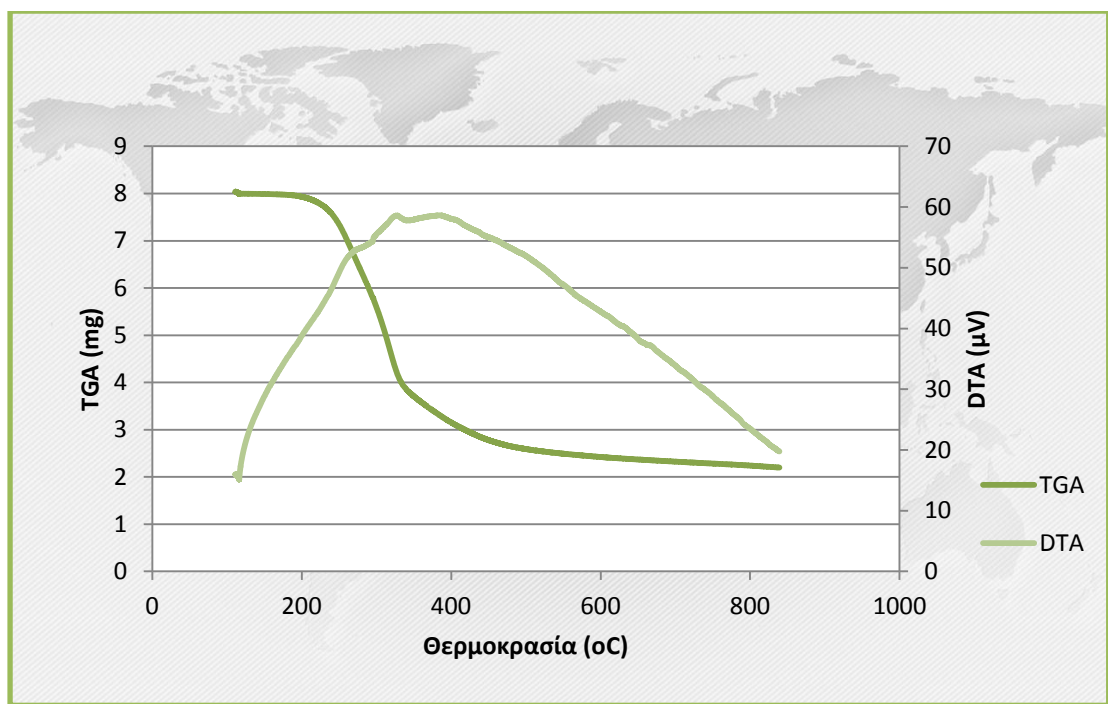
Διάγραμμα 7.2: TG-DTA κριθαριού (N₂)



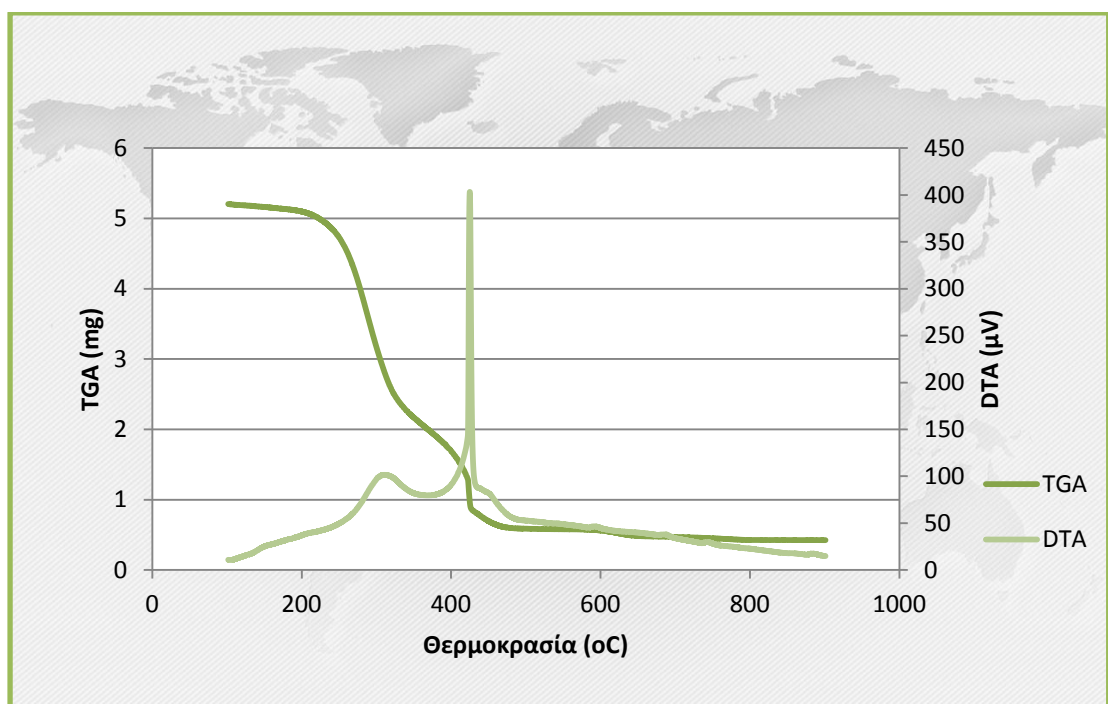
Διάγραμμα 7.3: TG-DTA πυρηνόξυλου (N₂)



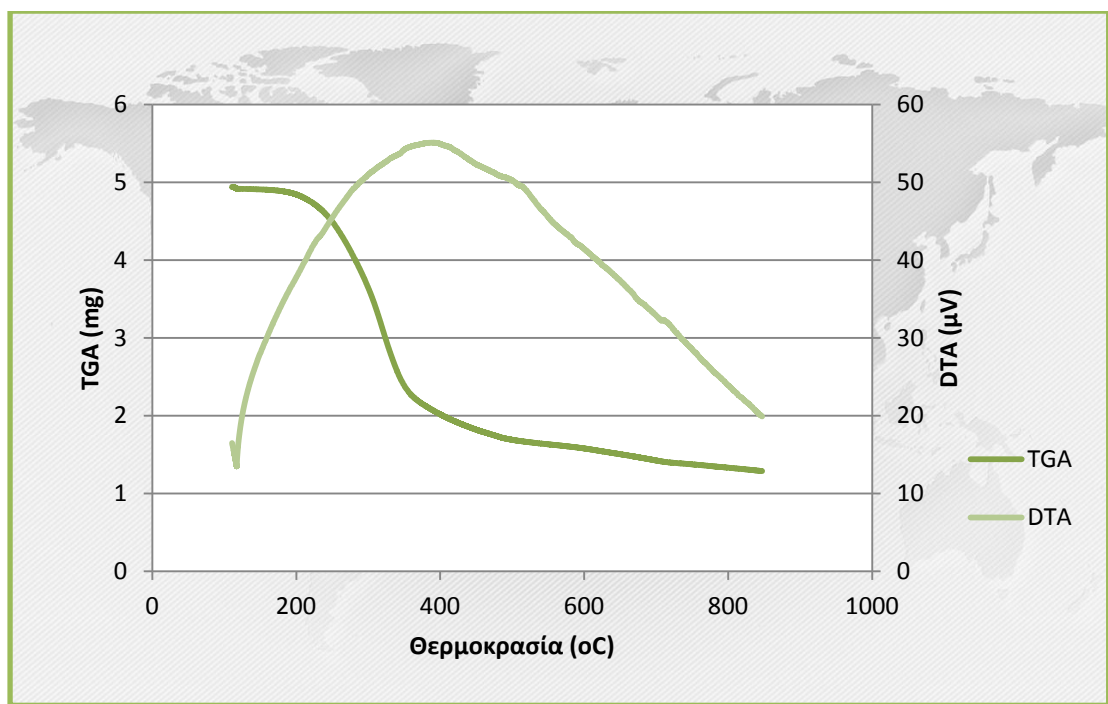
Διάγραμμα 7.4: TG-DTA βαμβακιού (air)



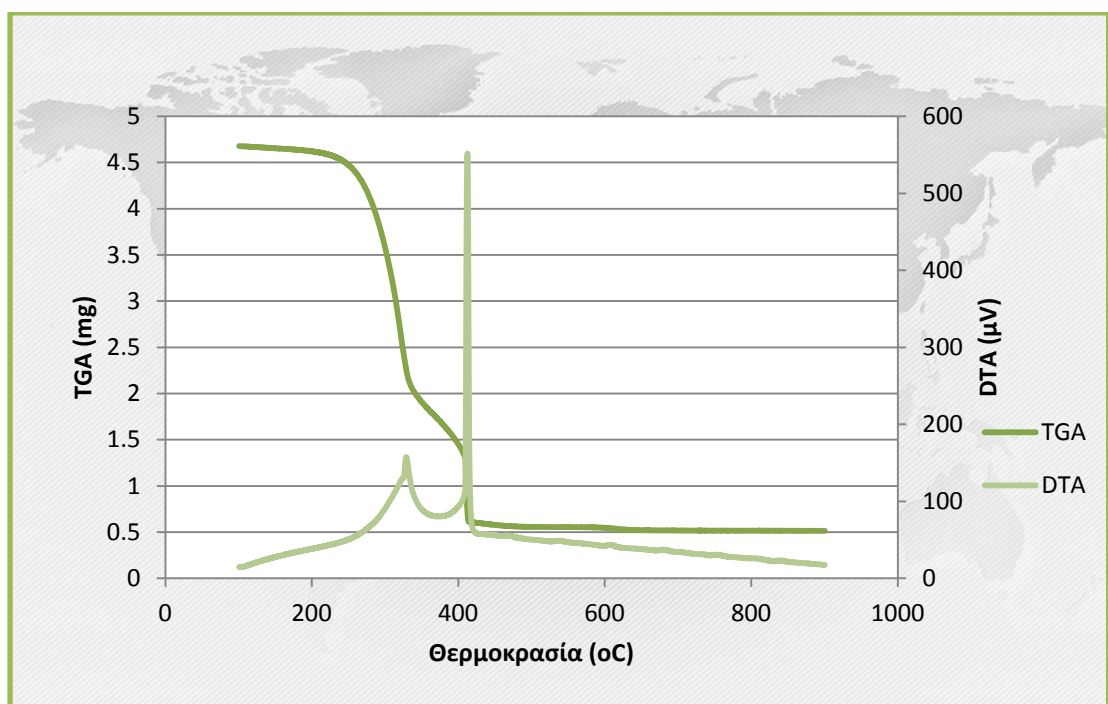
Διάγραμμα 7.5: TG-DTA βαμβάκιου (N₂)



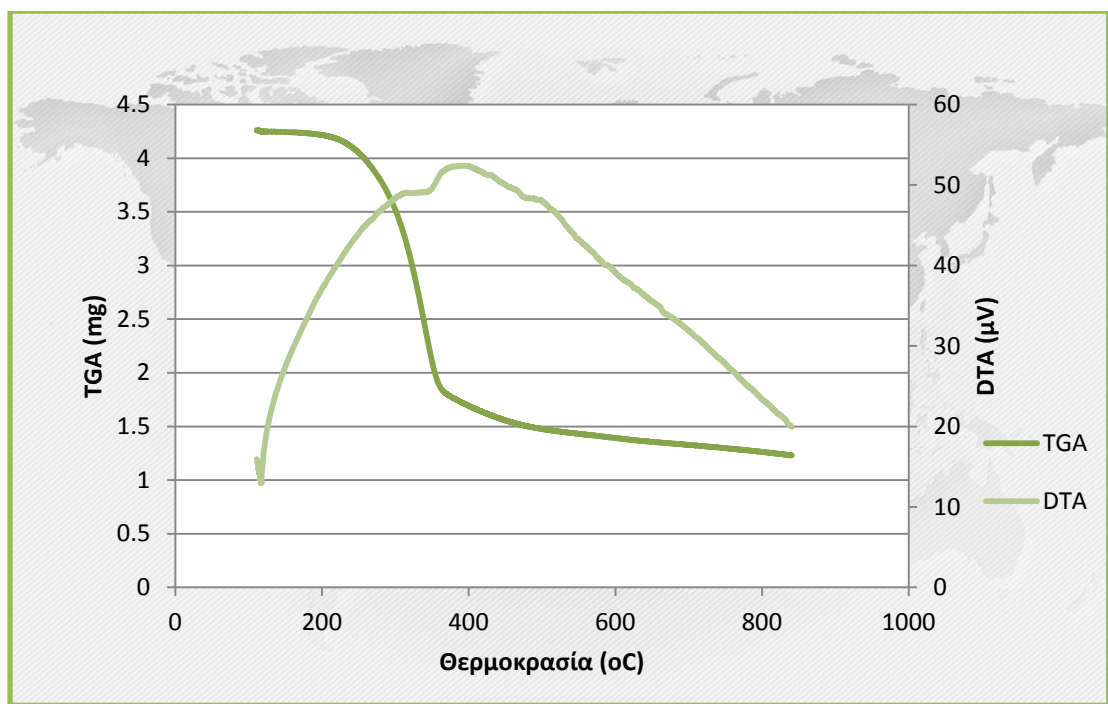
Διάγραμμα 7.6: TG-DTA κλαδεμάτων ελιάς (air)



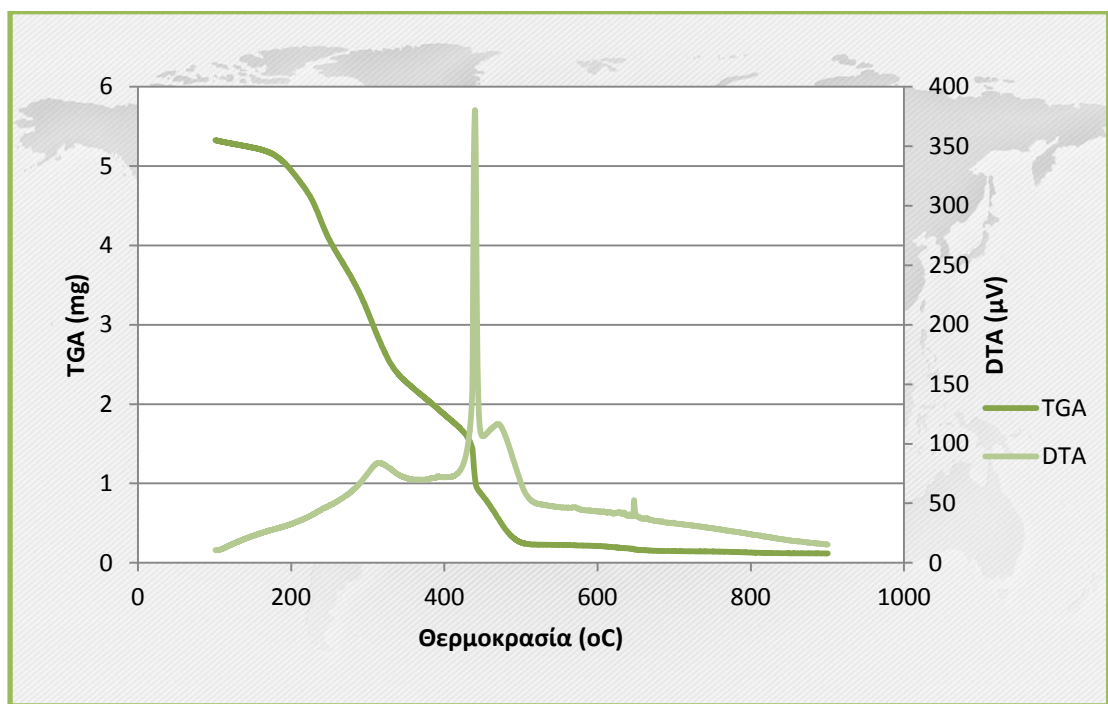
Διάγραμμα 7.7: TG-DTA κλαδεμάτων ελιάς (N₂)



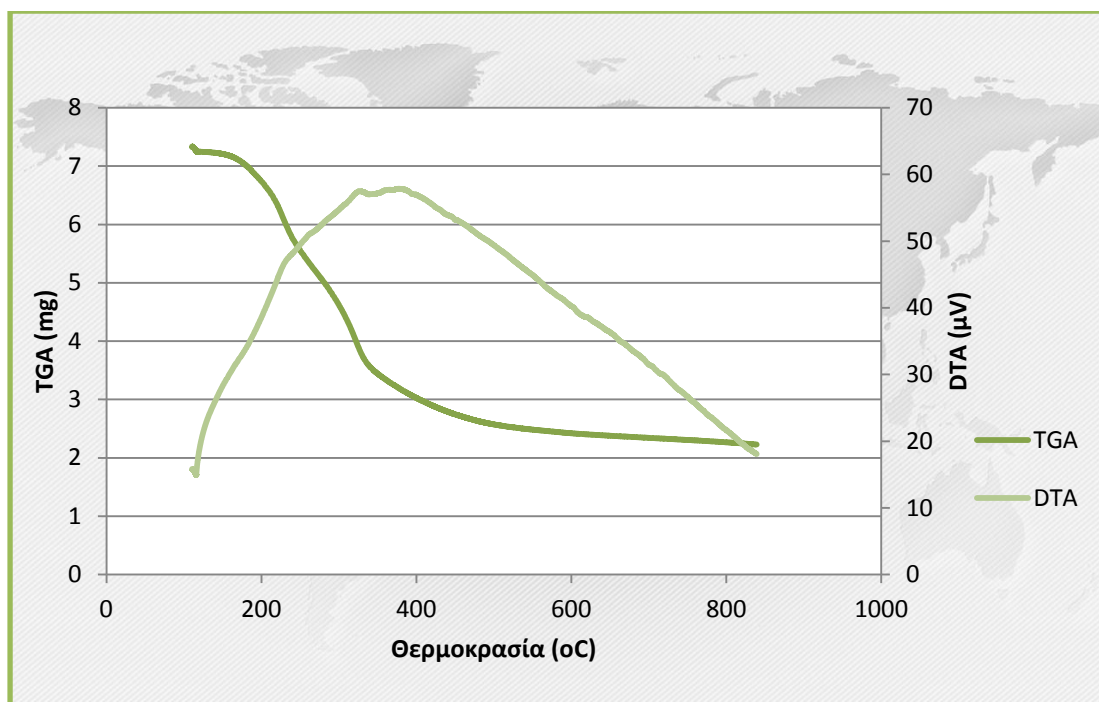
Διάγραμμα 7.8: TG-DTA κλαδεμάτων ΔΕΔΙΣΑ (air)



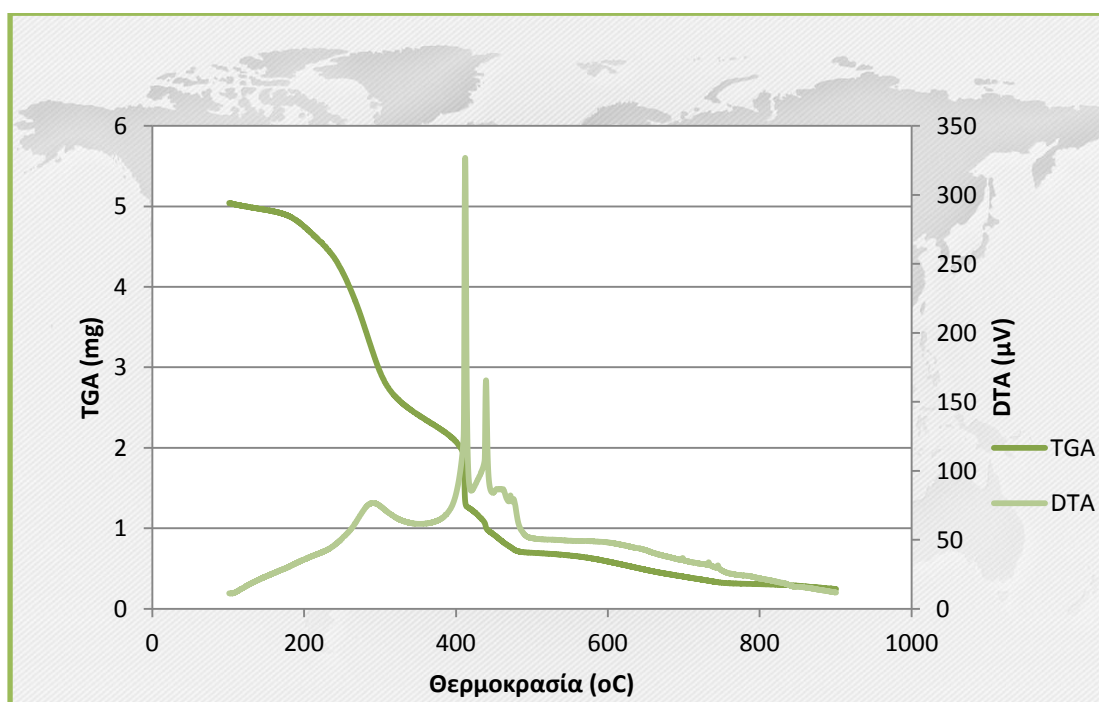
Διάγραμμα 7.9: TG-DTA κλαδεμάτων ΔΕΔΙΣΑ (N₂)



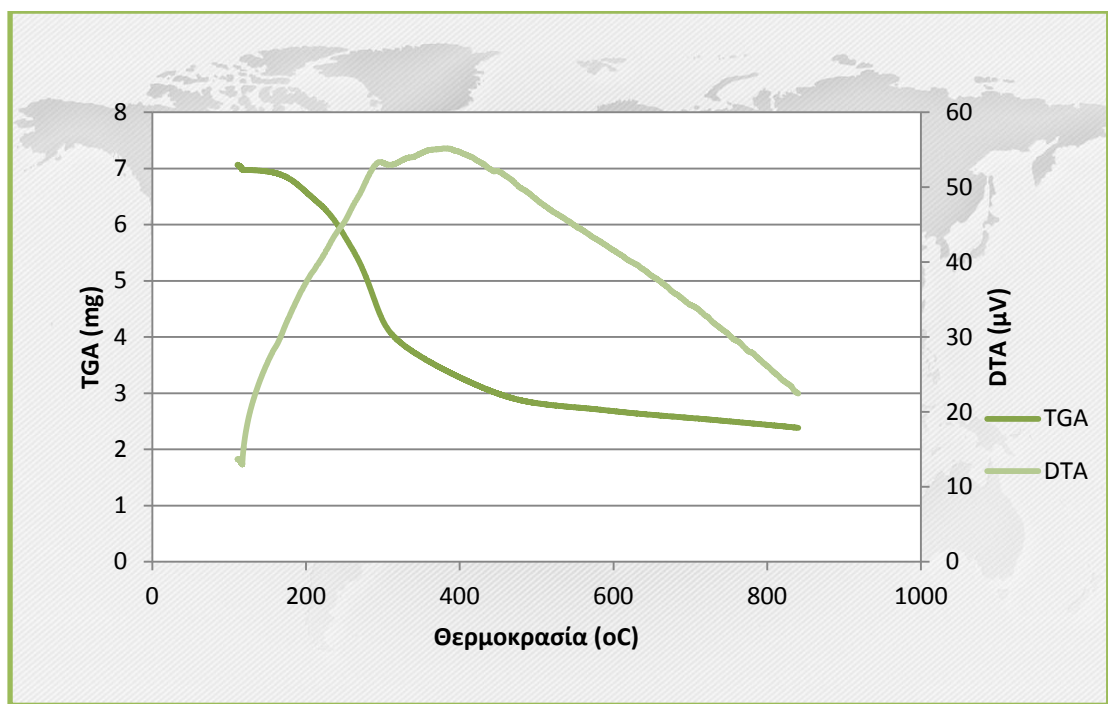
Διάγραμμα 7.10: TG-DTA στέμφυλων (air)



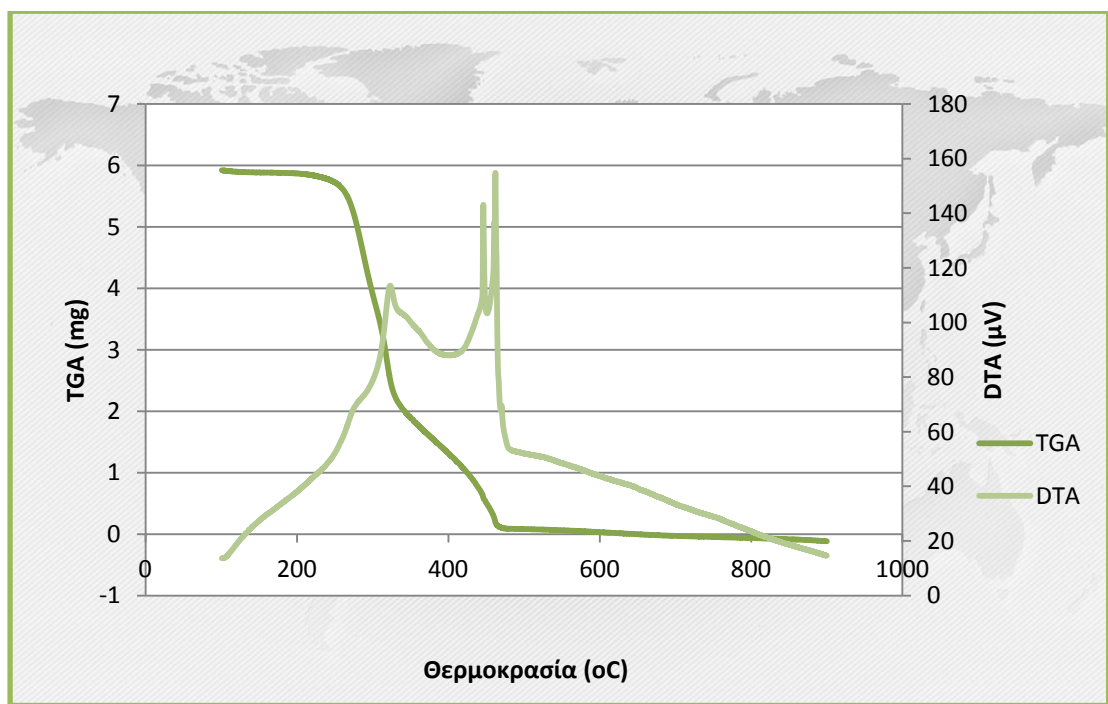
Διάγραμμα 7.11: TG-DTA κλαδεμάτων ΔΕΔΙΣΑ (N₂)



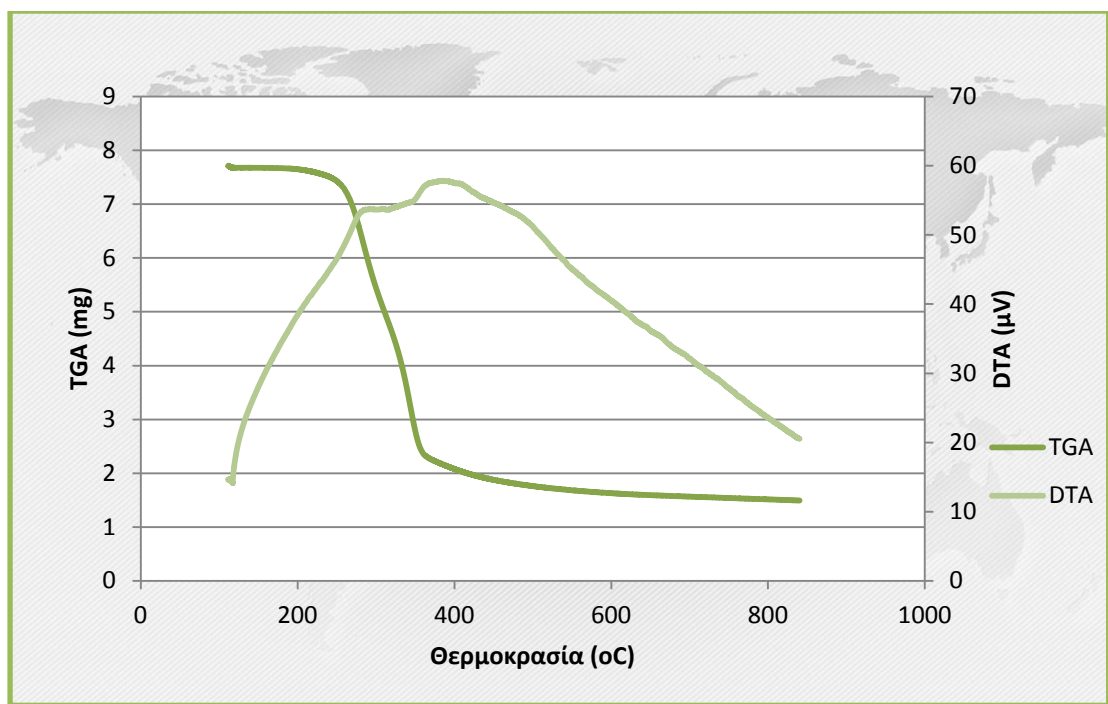
Διάγραμμα 7.12: TG-DTA λεμονιού (air)



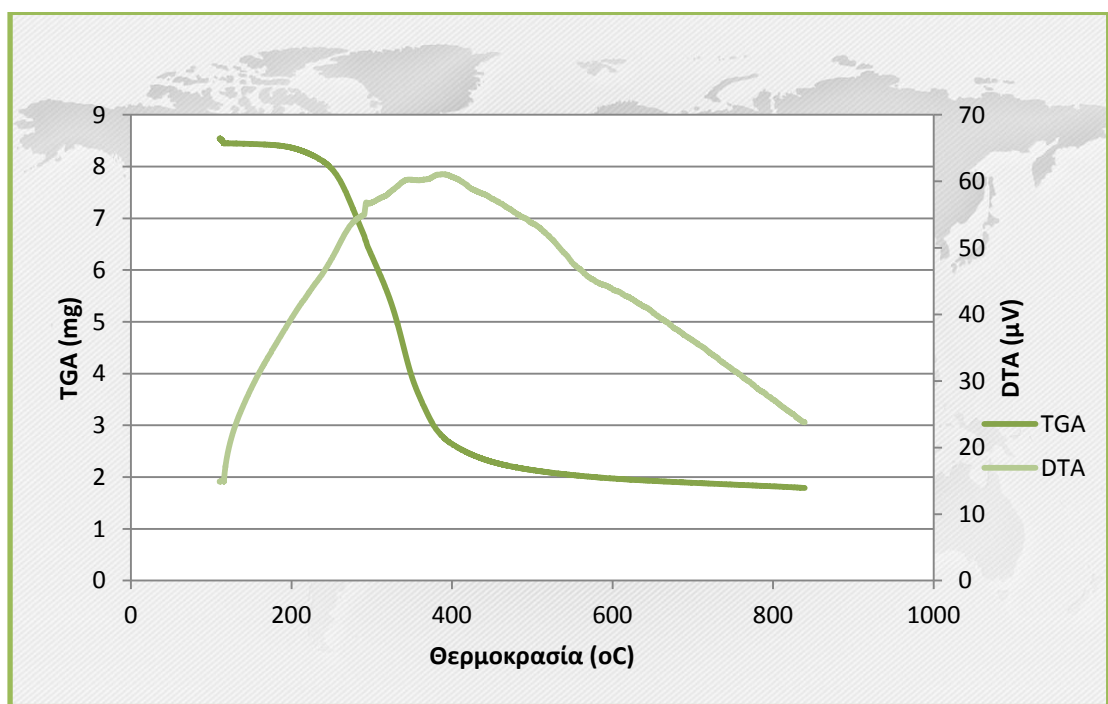
Διάγραμμα 7.13: TG-DTA λεμονιού (N₂)



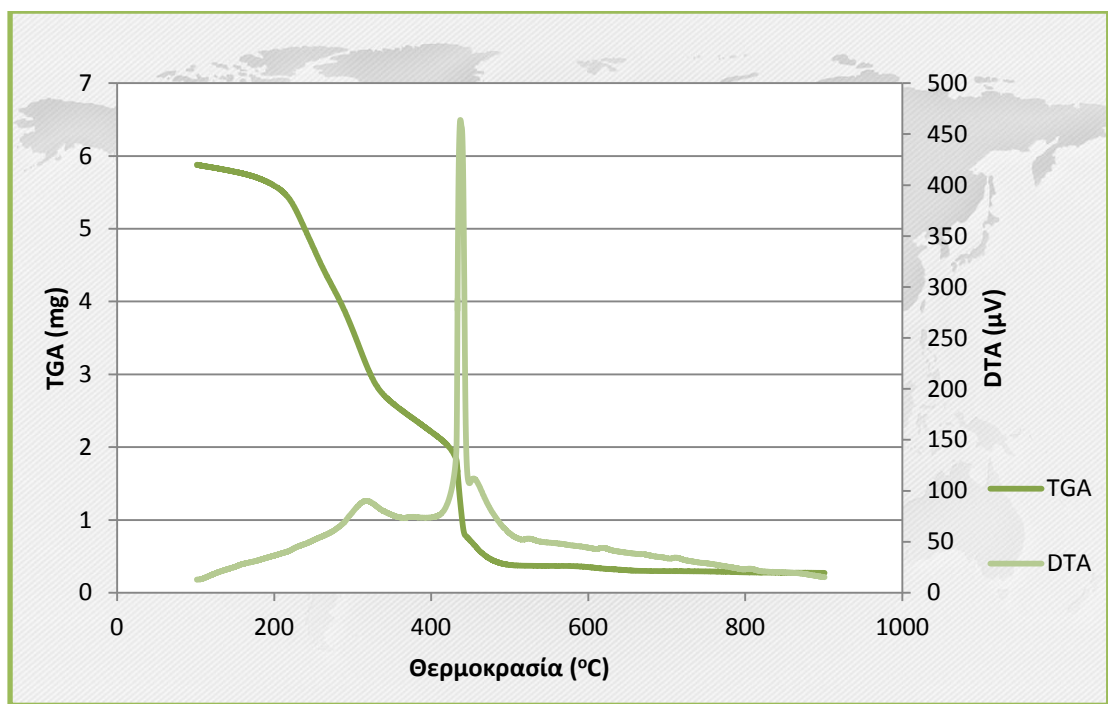
Διάγραμμα 7.14: TG-DTA φιστικιού (air)



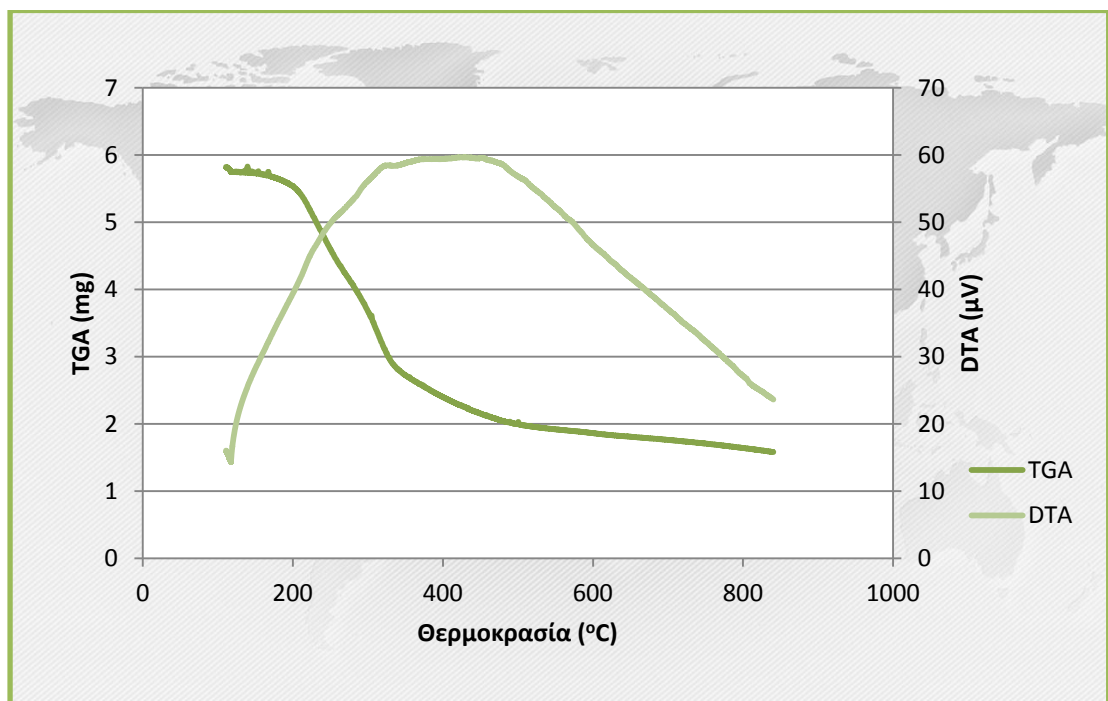
Διάγραμμα 7.15: TG-DTA φιστικιού (N₂)



Διάγραμμα 7.16: TG-DTA βερίκοκου (N₂)



Διάγραμμα 7.17: TG-DTA πορτοκαλιού (air)



Διάγραμμα 7.18: TG-DTA πορτοκαλιού (N₂)