

ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Δ. Μπριασούλης¹, Μ. Χισκάκης¹, Ε. Μπάμπου¹, Σ. Αντίοχος², Κ. Παπάδη³

¹Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, Ιερά Οδός 11855, Αθήνα, briassou@aua.gr

²TITAN A.E., Καμάρι Βοιωτίας, 19200 Ελευσίνα, e-mail: santiohos@titan.gr

³Polyeco A.E., 19 300, Ασπρόπυργος, c.papadi@polyeco.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κάθε χρόνο μεγάλες ποσότητες γεωργικών πλαστικών αποβλήτων (εφεξής ΓΠΑ) καίγονται, απορρίπτονται ή θάβονται παρανόμως προκαλώντας επιβάρυνση της ανθρώπινης υγείας, του περιβάλλοντος και υποβάθμιση της αγροτικής γης. Το πρόγραμμα *LabelAgriWaste*¹ αποβλέπει στη δημιουργία ενός Ευρωπαϊκού βιώσιμου συστήματος για την περισυλλογή και αξιοποίηση των ΓΠΑ σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης και ανάκτησης ενέργειας, πιστοποιώντας την ποιότητά τους και επιτρέποντας την εμπορία τους. Στην παρούσα μελέτη, δείγματα από ΓΠΑ συλλέχθηκαν από διάφορα μέρη της Ελλάδας και της Ευρώπης πριν από την χρήση τους και σε όλα τα στάδια της διαχείρισής τους και ελέγχθησαν ως προς τις ιδιότητές τους που καθορίζουν τις εναλλακτικές δυνατότητες διάθεσής τους.

Λέξεις κλειδιά: αγροτικά πλαστικά απόβλητα, ανακύκλωση, εναλλακτικό καύσιμο

QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF AGRICULTURAL PLASTIC WASTES RELATIVELY TO THEIR RECYCLABILITY AND THEIR ABILITY TO BE USED IN ENERGY RECOVERY UNITS

D. Briassoulis¹, M. Hiskakis¹, E. Babou¹, S. Antiohos², Cl. Papadi³

¹Agricultural University of Athens, Agr. Eng Dept, Athens, briassou@aua.gr

²TITAN A.E., Kamari Viotias, 19200 Elefsina, santiohos@titan.gr

³Polyeco A.E., 19 300, Aspropirgos, Greece, e-mail: c.papadi@polyeco.gr

ABSTRACT

Every year, huge quantities of agricultural plastic wastes (APW) are burned, discarded or buried illegally compromising human health and the environment and depleting agricultural land. *Labelagriwaste*² proposes a European viable management system for the collection and disposal (recycling and energy recovery) of APW by standardizing and certifying their quality to allow their free trading. During the current study, APW samples were collected from several regions around Greece and Europe before their use and during all the management stages and were tested regarding their properties affecting the possible management options.

¹Ευχαριστίες: Το έργο LABELAGRIWASTE, 'Labelling agricultural plastic waste for valorising the waste stream', υποστηρίχθηκε από το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα Collective research, Contract no. 516256-2.

²Acknowledgements: The research work LABELAGRIWASTE, 'Labelling agricultural plastic waste for valorising the waste stream' was supported by the European programme Collective research, (516256-2)

Key words: agricultural plastic waste, recycling, alternative solid fuel

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πλαστικά προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούνται στο γεωργικό τομέα αντιπροσωπεύουν περίπου το 4% όλων των πλαστικών που καταναλώνονται στην Ευρώπη (EUPC, *Plastics for Agriculture*) και στις Η.Π.Α. Τα ΓΠ χρησιμοποιούνται ευρέως σε ποικίλες χρήσεις παράγοντας μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Η πλειοψηφία των παραγόμενων αποβλήτων προέρχεται από πλαστικά φύλλα. Στις νότιες ευρωπαϊκές χώρες τα φύλλα χρησιμοποιούνται σε προστατευμένες καλλιέργειες (θερμοκήπια, χαμηλά τούνελ, εδαφοκάλυψη), ενώ στις βόρειες από φύλλα ενσίρωσης και δεματοποίησης.

Παρόλο που δεν υπάρχει κοινό Ευρωπαϊκό νομικό πλαίσιο σχετικό με τα ΓΠΑ, οι νόμοι που διέπουν τα στερεά απόβλητα απαγορεύουν την ανεξέλεγκτη καύση και ταφή των ΓΠΑ, πρακτικές που είναι συνήθεις λόγω της ελλιπούς αστυνόμευσης και του κόστους των εναλλακτικών μεθόδων διαχείρισης.

Δύο είναι οι τρόποι διάθεσης των ΓΠΑ: η ανακύκλωση που είναι και η προτιμώμενη και η ανάκτηση ενέργειας σε περίπτωση που η ανακύκλωση δεν είναι εφικτή. Τα ΓΠΑ ως απόβλητα έχουν ως πλεονεκτήματα: ότι είναι ομοιογενή σε χημική σύσταση και σε μηχανικά χαρακτηριστικά ανάλογα με την χρήση τους πράγμα που διευκολύνει τον διαχωρισμό τους και ότι παρουσιάζουν μεγάλη συγκέντρωση στις αγροτικές περιοχές πράγμα που διευκολύνει την περισυλλογή τους. Το μεγάλο τους μειονέκτημα είναι ότι είναι επιμολυσμένα με χόμα, άμμο και φυτικά υπολείμματα που καθιστούν την πλύση τους απαραίτητη πριν την ανακύκλωση.

Βελτιστοποίηση του τρόπου διαχείρισης αυτών των αποβλήτων όχι μόνο ελαττώνει το κόστος διαχείρισης αλλά παράγει και ένα απόβλητο που έχει αξία ως πρώτη ύλη ή ως καύσιμο άρα μπορεί να καλύψει μέρος του κόστους διαχείρισής του. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος πρέπει να αναλυθούν τα χαρακτηριστικά των ΓΠΑ σύμφωνα με τις ποιοτικές προδιαγραφές που απαιτεί η ανακύκλωση και η χρήση του σαν εναλλακτικό καύσιμο εφόσον οι ανακυκλωτές και η τσιμεντοβιομηχανία είναι οι δυνατοί αποδέκτες στην αγορά.

Η παρούσα εργασία στοχεύει στην ανάλυση των κρίσιμων παραμέτρων που επιδρούν στα χαρακτηριστικά των αγροτικών πλαστικών αποβλήτων ως προς τη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους σε διεργασίες ανακύκλωσης και ανάκτησης ενέργειας.

2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η ανάλυση της ποιότητας των ΓΠΑ προϋποθέτει τον ορισμό της έννοιας της ποιότητας. Αυτό γίνεται βάσει των προδιαγραφών που έχουν θέσει οι ανακυκλωτές και οι βιομηχανίες ανάκτησης ενέργειας και που αποτελούν την βάση της τυποποίησης και σήμανσης των ΓΠΑ στο σχήμα διαχείρισης “LABELAGRIWASTE”. Αυτές οι προδιαγραφές και η μεθοδολογία ανάπτυξής τους περιγράφονται αναλυτικά στις δημοσιεύσεις (Hiskakis, Briassoulis, 2008, Hiskakis, 2008). Οι ενότητες που ακολουθούν σκιαγραφούν και αιτιολογούν τους κύριους παράγοντες ποιότητας.

2.1 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΓΠΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥΣ

Η πλειονότητα των ΓΠΑ είναι πολυαιθυλένιο (LDPE, LLDPE, HDPE) ή προσμίξεις του πολυαιθυλενίου με άλλα συμβατά πολυμερή (EVA, EBA). Μικρές προσμίξεις, όπως οι σταθεροποιητές, δεν επιδρούν στην ανακυκλωσιμότητα των πλαστικών ενώ άλλες, όπως τα προ-οξειδωτικά, καθιστούν το πλαστικό μη

ανακυκλώσιμο. Εκτός όμως από το PE χρησιμοποιούνται και άλλα πολυμερή στον αγρό όπως πολυαμίδια (PA) (κυρίως για φύλα ηλιοαπολύμανσης), πολυπροπυλένιο (PP) (ιδιαίτερα στην Γαλλία, δίχτυα, δοχεία αγροχημικών και φύλα), PVC (ιδιαίτερα στην Ιταλία, σωλήνες και κάποια φύλα) καθώς και PC, PS, PU (σε μικρότερες ποσότητες). Μερικά από αυτά τα πολυμερή είναι συμβατά σε πολύ μικρές ποσότητες με το πολυαιθυλένιο (PP, PA) ενώ άλλα (PVC, PC, PS, PU) έστω και σε πολύ μικρές ποσότητες καθιστούν το υλικό μη ανακυκλώσιμο λόγω της διαφοράς του σημείου τήξεως και της διαφορετικής πυκνότητας αυτών των υλικών με το PE. Ευτυχώς οι διάφορες κατηγορίες ΓΠΑ (για διάφορες χρήσεις) περισυλλέγονται σε διαφορετικές εποχές του χρόνου πράγμα που διευκολύνει τον διαχωρισμό τους ανά είδος και ανά χρήση.

Η πλύση λεπτών και πολύ λεπτών φύλων χαμηλής κάλυψης και εδαφοκάλυψης, που είναι απαραίτητη λόγω επιμόλυνσης με χόμα, είναι αναποτελεσματική και αντικοινομική. Το νερό δύσκολα απομακρύνει τα χόματα από τις πτυχές του φύλου ενώ παγιδεύεται στις πτυχές αυτές εμποδίζοντας την σωστή ξήρανση. Επομένως το πάχος του φύλου καθώς και η επιμόλυνσή του είναι δύο κύριοι ποιοτικοί παράγοντες που αφορούν την ανακυκλωσιμότητά του. Είναι προφανές ότι πρόσμιξη λεπτών γεωργικών πλαστικών φύλων με χοντρά υποβαθμίζει την ποιότητα του αποβλήτου. Η παρουσία αγροχημικών, οργανικών υπολειμμάτων και παθογενών μικροοργανισμών, καθιστά την διαχείριση του αποβλήτου επικίνδυνη. Η υγρασία, μειώνει την θερμογόνο δύναμη, ενισχύει την οργανική επιμόλυνση και επηρεάζει το βάρος του ΓΠΑ άρα και το κόστος διαχείρισής του (Hiskakis, Briassoulis, 2008). Πέτρες και μέταλλα φθείρουν τον εξοπλισμό ενώ η άμμος διαβρώνει τα μηχανικά μέρη αυξάνοντας το κόστος συντήρησης. Τα ΓΠΑ δεν πρέπει να περιέχουν λάδια και λίπη που δεν απομακρύνονται κατά την πλύση του υλικού. Η παρουσία χρωστικών ουσιών στο υποβαθμίζει την ποιότητά των ΓΠ με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των διαφανών πλαστικών από τα άλλα κατά την περισυλλογή τους. Υπερβολική έκθεση του ΓΠ στην υπεριώδη ακτινοβολία προκαλεί την αποικοδόμηση του πλαστικού («διακλάδωση», «ψαλίδισμα» των αλυσίδων του πολυμερούς, και παραγωγή καρβονυλίων) καθιστώντας το ψαθυρό και ακατάλληλο για ανακύκλωση.

2.2 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΓΠΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Τα αγροτικά πλαστικά έχουν θερμογόνο δύναμη εφάμιλλη με το πετρέλαιο από το οποίο προέρχονται και κατά συνέπεια είναι κατάλληλα για την παραγωγή ενέργειας στην περίπτωση που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν. Η τσιμεντοβιομηχανία είναι ο κατεξοχήν αποδέκτης αυτών των εναλλακτικών καυσίμων λόγω της μεγάλης διάρκειας παραμονής των υλικών της καύσης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες που αποσυνθέτουν και τις πιο πολύπλοκες ενώσεις στα δομικά τους στοιχεία ενώ τα φίλτρα που ήδη υπάρχουν αιχμαλωτίζουν πιθανούς αέριους ρύπους. Υπάρχουν τρεις προϋποθέσεις (εκτός από θερμογόνο δύναμη) που πρέπει να πληρεί ένα εναλλακτικό καύσιμο για να γίνει αποδεκτό από την τσιμεντοβιομηχανία:

- Να μην επηρεάζει την ποιότητα του clinker (με τα στερεά κατάλοιπα που δημιουργεί)
- Να μην αυξάνει την συχνότητα και το κόστος συντήρησης του κλιβάνου
- Να μην παράγει τοξικούς αέριους ρύπους που είναι δύσκολο να αιχμαλωτισθούν

Αυτοί οι παράγοντες μεταφράζονται σε προδιαγραφές για τα ΓΠΑ που προορίζονται ως εναλλακτικό καύσιμο (Hiskakis, Briassoulis, 2008). Περιληπτικά αυτές οι προδιαγραφές περιορίζουν:

-Χλώριο και θείο τα οποία δημιουργούν άλατα παρουσία Na και K τα οποία στερεοποιούνται στα εσωτερικά τοιχώματα του φούρνου και αυξάνουν την συχνότητα συντήρησης

-Πτητικά βαρέα μέταλλα (Hg, Cd, Th) τα οποία επιδρούν στην εκπομπή αερίων (European Cement Association, 2007) και μη πτητικά που παραμένουν στο κλίνκερ (π.χ. Sb, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se κ.ά.).

-Υγρασία και χώμα τα οποία μειώνουν σημαντικά την θερμογόνο δύναμη του υλικού.

Τα ΓΠΑ δεν χρησιμοποιούνται αυτούσια ως εναλλακτικό καύσιμο αλλά αναμιγνύονται με άλλα απόβλητα και αδρανή υλικά. Αυτό επιτρέπει την καύση σε μικρά ποσοστά και ΓΠΑ που δεν είναι στις προδιαγραφές.

3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

3.1 ΥΛΙΚΑ

Δείγματα από διαφορετικά είδη ΓΠ πριν από την χρήση τους στον αγρό, μετά την απομάκρυνση τους από τον αγρό και στα στάδια μεταφοράς και δεματοποίησης στον σταθμό συγκέντρωσης περισυλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Ευρώπης. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των δειγμάτων αυτών περιγράφονται στο (Briassoulis, 2009).

3.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των ΓΠΑ είναι οι εξής:

- Οι μηχανικές ιδιότητες του πλαστικού είναι αντιπροσωπευτικές της γήρανσης των ΓΠΑ. Η αντοχή σε εφελκυσμό (σ_u , MPa) και επιμήκυνση στο σημείο θραύσης (ϵ_{br} , %) των δειγμάτων μετρήθηκαν με συσκευή INSTRON 4204 σύμφωνα με το EN ISO 527-3.

- Η χημική σύσταση των πλαστικών και χημικές αλλοιώσεις που υπέστησαν κατά την γήρανση μελετήθηκαν με ένα φασματομέτρο FTIR Bruker Equinox 55 σε λειτουργία διαπερατότητας, είτε σε λειτουργία ολικής ανάκλασης ATR (DurasamplIR2, με SENSIR) στα εργαστήρια του Ε.Ι.Ε. Όλα τα φάσματα μετρήθηκαν με ανάλυση 2 cm^{-1} και αντιπροσωπεύουν μέσους όρους 64 σαρώσεων με αναφορά τον αέρα. Το εύρος συχνοτήτων ήταν $400\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ σε λειτουργία διαπερατότητας και $525\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ σε ATR.

- Όλα τα φάσματα του εγγύς υπερύθρου μετρήθηκαν με ένα φασματομέτρο FTIR Vector 22N εξοπλισμένο με μία επιχρυσωμένη σφαίρα ολοκλήρωσης, με ανάλυση 8 cm^{-1} και αντιπροσωπεύουν μέσους όρους 100 σαρώσεων. Το εύρος συχνοτήτων ήταν $3550\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$.

- Σχετικά με τα βαρέα μέταλλα διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν από διαφορετικά εργαστήρια. Στον TITAN, το Hg μετρήθηκε με την μέθοδο EPA 7473 ενώ οι EPA 3052 σε συνδυασμό με την 6020A χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των υπολοίπων βαρέων μετάλλων (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V και Hg). Στην POLYECO, η μέθοδος EPA 200.7 χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn, K, Na, Co, Ti και Hg,

- Για τον προσδιορισμό του χλωρίου ο TITAN χρησιμοποίησε τη μέθοδο EPA Method 9253 ενώ η POLYECO τη μέθοδο EPA 9056:1994.

- Η περιεκτικότητα των ΓΠΑ σε υγρασία και ξένες προσμίξεις υπολογίστηκε από την εξ. (1) και εξ. (2), ζυγίζοντας το αρχικό δείγμα (Ba) ξηραίνοντάς το κατόπιν σε φούρνο 50°C με κυκλοφορία αέρα και ζυγίζοντάς το πάλι (Bξ) και τέλος πλένοντάς το

προσεκτικά και ξηραίνοντάς το σε φούρνο με κυκλοφορία αέρα (50°C) και ζυγίζοντάς το για τρίτη φορά (Bτ):

$$\text{υγρασία (κβ \%)} = \frac{(B\alpha - B\xi) \times 100}{B\xi} \quad (1)$$

$$\text{επιμόλυνση (κ.β. \%)} = \frac{(B\xi - B\tau) \times 100}{B\xi} \quad (2)$$

Μία εναλλακτική μέθοδος, η ASTM D95, χρησιμοποιήθηκε από *TITAN* και *POLYECO*: για τον προσδιορισμό της υγρασίας στα πλαστικά δείγματα και στο εναλλακτικό καύσιμο.

- Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των ΓΠΑ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμιδομέτρου κατά το πρότυπο NTA 8200:2002.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΠΑ

Χαρακτηρισμός ποιότητας για ανακύκλωση σε όρους μηχανικής αποδόμησης (Hiskakis, 2009):

1. **«Πολύ καλό»:** αν το υλικό δεν έχει υποστεί γήρανση (μείωση στην επιμήκυνση εφελκυσμού λιγότερο από 50% και / ή η αντοχή σε εφελκυσμό δεν έχει φτάσει την τιμή της τάσης διαρροής (στον Πίνακα 1 αναγράφεται σαν: Π.Κ.).
2. **«Καλό»:** αν το υλικό έχει υποστεί γήρανση αλλά η μείωση της επιμήκυνσης σε εφελκυσμό είναι λιγότερη από 70% (δηλ. 50% < Δε_{br} < 70%) (στον Πίνακα 1 αναγράφεται σαν: Κ.).
3. **«Μη ανακυκλώσιμο»:** αν η μείωση της επιμήκυνσης σε εφελκυσμό είναι υψηλότερη από 70% (στον Πίνακα 1 αναγράφεται σαν: Μ.Α.).

Με βάση αυτά τα κριτήρια, η ποσοτικοποίηση της επίδρασης της υπερϊώδους ακτινοβολίας στις μηχανικές ιδιότητες των υπό εξέταση δειγμάτων **μετά τη χρήση τους (φάση 1) και μετά τη μεταφορά και αποθήκευσή τους (φάση 2) σε παράλληλη (παρ.) και κάθετη κατεύθυνση (καθ)** και στην ποιότητά τους σχετικά με τη χρήση τους για ανακύκλωση, καταγράφεται στον πίνακα 1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 1, διαπιστώθηκαν τα εξής:

1^η **φάση ζωής:** Κανένα από τα δείγματα θερμοκηπιακών φύλλων και φύλλων χαμηλής και υψηλής κάλυψης δεν έφτασαν σε βαθμό γήρανσης κατά τη διάρκεια χρήσης τους κι έτσι όλα έχουν καλή ποιότητα για ανακύκλωση σε όρους μηχανικών ιδιοτήτων. Αντίστοιχα, από τα φύλλα εδαφοκάλυψης, αυτά που προέρχονται από την Ιταλία έχασαν το 85% της επιμήκυνσης σε εφελκυσμό μετά από τη χρήση τους με αποτέλεσμα να αξιολογηθούν σαν μη ανακυκλώσιμα. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην έκθεσή τους για μεγάλο χρονικό διάστημα στον αγρό (5 μήνες ή 764kwh/m²) χωρίς κάλυψη προστασίας.

2^η **φάση ζωής:** Ο έλεγχος των μηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων μετά τη 2^η φάση χρόνου ζωής τους έδειξε ότι η περαιτέρω μηχανική αποδόμηση λόγω των συνθηκών μεταφοράς-αποθήκευσης και η επίδρασή της στην ανακυκλωσιμότητα των υλικών είναι περιορισμένη όταν τα πλαστικά εκτίθενται στον ήλιο για περιόδους όχι μεγαλύτερες των 2 μηνών υπό συνθήκες ήπιας υπερϊώδους ακτινοβολίας (π.χ. αποθήκευση κατά τη διάρκεια φθινοπώρου-χειμώνα). Μεγαλύτερη χρονική διάρκεια αποθήκευσης στους αγρούς μπορεί να προκαλέσει σημαντική μηχανική αποδόμηση των φύλλων, ιδιαίτερα εκείνων με χαμηλό πάχος όπως είναι τα φύλλα χαμηλών τούνελ. Από τις τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 συμπεραίνεται ότι μόνο τα φύλλα χαμηλής

κάλυψης με πάχος 20μm έδειξαν σημαντική περαιτέρω μείωση της επιμήκυνσης σε εφελκυσμό κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους, χάνοντας τελικά το 64% της αρχικής τιμής σε κατεύθυνση παράλληλη στην κατεύθυνση εκβολής, συγκριτικά με τη μείωση του 15% κατά τη διάρκεια της εφαρμογής. Παρόλα αυτά, η μείωση $\Delta\epsilon_{br}(\%)$ δεν υπερβαίνει το όριο του 70% και έτσι ακόμη και αυτά τα δείγματα χαρακτηρίζονται σαν «καλής» ποιότητας και άρα ανακυκλώσιμα. Τα φύλλα εδαφοκάλυψης από τη Γαλλία, παρουσίασαν επίσης επιπλέον αποδόμηση σε όρους μηχανικών ιδιοτήτων κατά την αποθήκευση για 4 μήνες, σχεδόν διπλάσια στην κάθετη κατεύθυνση συγκριτικά με την περίοδο χρήσης τους. Παρόλα αυτά και πάλι η αποδόμηση δεν ήταν τόσο ισχυρή ώστε να υπερβεί το όριο του 70%. Έτσι, και το υλικό αυτό χαρακτηρίζεται σαν «καλής ποιότητας» για ανακύκλωση. Τέλος, φύλλα ενσίρωσης που εξετάστηκαν μετά τη 2^η φάση ζωής τους (2 χρόνια αποθήκευσης σε αγρό της Φιλανδίας), διατήρησαν τις μηχανικές τους ιδιότητες αποτελώντας ένα υλικό «πολύ καλής ποιότητας» για ανακύκλωση.

Πίνακας 1. Ποσοτική εκτίμηση επίδρασης της έκθεση ΓΠ στον αγρό στη μηχανική τους αποδόμηση και στην ανακυκλωσιμότητά τους*.

Τύπος αποβλήτου**	Υ.Κ.	Χ.Κ.	Χ.Κ.	Χ.Κ.	Χ.Κ.	Χ.Κ.	Θ	Θ	ΕΔ	ΕΔ	ΕΔ	ΕΝ
Πάχος (μm)	190	17	50	20	65	41	200	200	15	25	25	145
Χώρα	Ισπανία	Ελλάδα	Ελλάδα	Ελλάδα	Ισπανία	Γαλλία	Ισπανία	Ιταλία	Ελλάδα	Γαλλία	Ιταλία	Φιλανδία
UV, kWh/m ² (1η φάση)	862	324	324	324	862	322	839	-	1137.6	366-423.4	-	-
/2 ^η φάση)	1031.3	1137	1137	1137	1031.3	329	-	-	1469	-	-	1859
Μέση % μείωση στη σ_u (παρ- καθ). (1η φάση)	7.0- 4.0	0.0- 2.1	8.0- 13.0	0-7.2	10.0- 8.0	25.0- 8.0	-	-	6.5- 25.0	-	-	25.0- 0.0
/2 ^η φάση)	7.0- 7.0	21.0- 2.1	9.0- 14.0	0.0- 7.6	10.0- 12.0	25.0- 9.7.0	7.21	5.31	62.0- 33.0	33.28	27.87	19.8- 0.0
Μέση % μείωση στην ϵ_{br} (παρ- καθ) (1η φάση)	10.5- 3.5	10.0- 0.0	10.0- 4.0	15.0- 10.0	5.0- 13.0	5.4- 27.0	-	-	13.0- 7.4	-	-	0.0-0.0
/2 ^η φάση)	13.5- 3.5	10.0- 41.0	40.0- 8.0	64.0- 11.0	5.0- 24.0	5.4- 27.0	10.46	0	17.5- 34.8	9.92	85.63	23.4- 0.0
Έκταση αποδόμησης** (1η φάση/ 2 ^η φάση)	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Μ.Γ.	Γ	Γ	Μ.Γ.
Ποιότητα ανακύκλωσης	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Π.Κ.	Κ	Μ.Α.	Π.Κ.

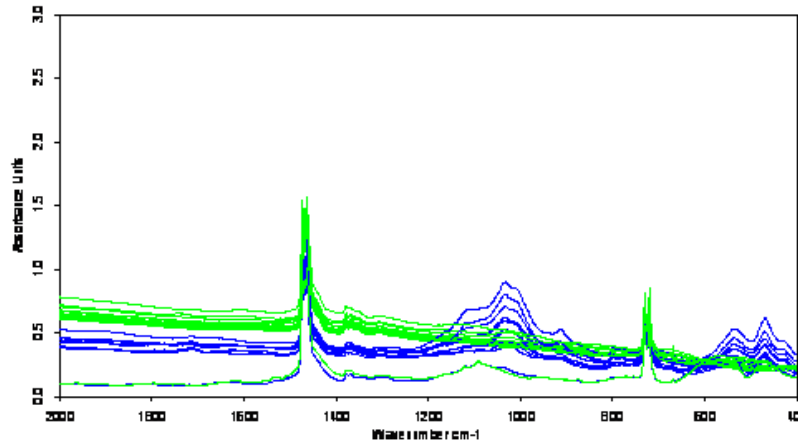
* ΓΠΑ. που συλλέχθηκαν μετά τη χρήση(1^η φάση).και μετά τη μεταφορά και αποθήκευση στο χώρο συλλογής (2^η φάση)

** Συντομογραφίες: Υ.Κ.: Φύλλα από υψηλή κάλυψη, Χ.Κ.: Χαμηλή κάλυψη, Θ: θερμοκήπιο, ΕΔ: εδαφοκάλυψης, ΕΝ: Ενσίρωσης, Μ.Γ.: μη γηρασμένο, Γ: γηρασμένο Π.Κ.: πολύ καλή ποιότητα για ανακύκλωση, Κ: καλή ποιότητα για ανακύκλωση Μ.Α.: μη ανακυκλώσιμο

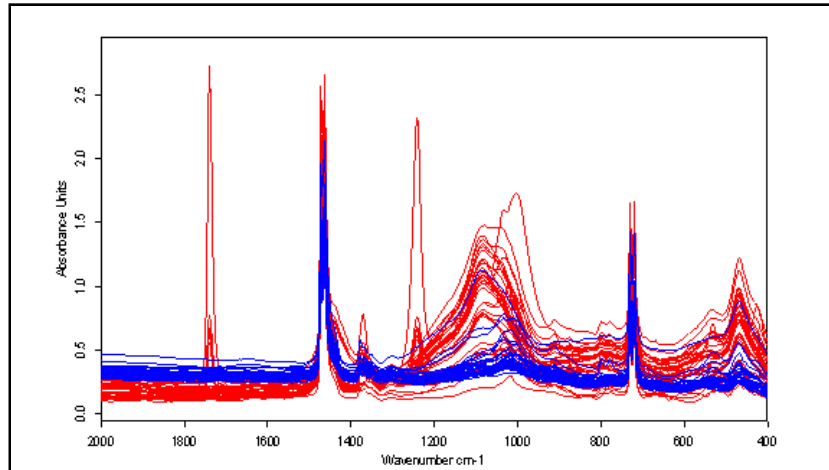
Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι τα φύλλα εδαφοκάλυψης παρουσιάζουν μεγάλο σχετικά εύρος βαθμού μηχανικής αποδόμησης είτε κατά την 1^η είτε κατά τη 2^η φάση του χρόνου ζωής τους και κατά συνέπεια οι μηχανικές τους ιδιότητες θα πρέπει να ελέγχονται ώστε να διαπιστώνεται κάθε φορά η ποιότητά τους σε σχέση με την ανακυκλωσιμότητά τους.

4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΓΠ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥΣ (IR)

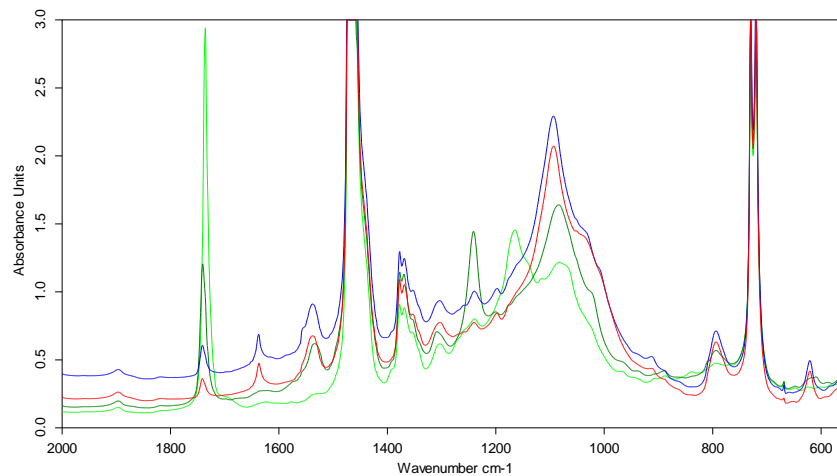
Τα αποτελέσματα της φασματομετρικής ανάλυσης της σύστασης και γήρανσης ΓΠΑ δίνονται κατά κατηγορία ως εξής:



Σχήμα 1 Φάσματα MIDIR-TR των φύλλων εδαφοκάλυψης
Πράσινο: αρχικό, Μπλε: χρησιμοποιημένο



Σχήμα. 2 Φάσματα Mid-IR transmission δειγμάτων από χαμηλά τούνελ (μπλε: 20μm, κόκκινα: 17μm, 50μm, όλα μετά τη χρήση)



Σχήμα 3 Φάσματα MIDIR-transmission φύλλων θερμοκηπίων (πράσινο ανοιχτό: φύλλα πριν τη χρήση, τα υπόλοιπα: μετά τη χρήση και αποθήκευση)

Φύλλα Εδαφοκάλυψης: Δημιουργία καρβονυλικών ομάδων κατά τη διάρκεια χρήσης τους λόγω των προσθέτων και των διαφόρων προϊόντων οξείδωσης (Σχήμα 1).

Φύλλα Χαμηλής Κάλυψης: Ύπαρξη συστατικών χώματος (π.χ. καολινίτη) λόγω του χαμηλού τους πάχους και του τρόπου εφαρμογής τους (Σχήμα 2).

Φύλλα Θερμοκηπίου: Στην επιφάνειά τους βρέθηκαν ποσότητες αργιλοπυριτικού άλατος, ασβεστίτη, χαλαζία, υγρασία και πιθανά οργανικά υλικά. Η έντονη μόλυνση με ασβεστίτη αποδεικνύει τη χρήση άσβεστου στο προϊόν για τη μετατροπή της ιδιότητας της διαπερατότητας των φύλλων (Σχήμα 3).

4.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των ΓΠΑ σε Cl. Οι ποσότητες Cl σε όλα τα δείγματα είναι μέσα στις προδιαγραφές των ΓΠΑ ως εναλλακτικών καυσίμων (Hiskakis, Briassoulis, 2008). Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται από το ένα στάδιο διαχείρισης στο επόμενο είναι μέσα στο πειραματικό σφάλμα της δειγματοληψίας και μεθόδου ανάλυσης και δεν υποδηλώνουν καμία τάση. Λόγω του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των αγροχημικών περιέχουν Cl και λόγω του ότι οι ποσότητες Cl στα ΓΠ πριν και μετά την χρήση τους δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση, συμπεραίνουμε εμμέσως απουσία χλωριομένων αγροχημικών στα συγκεκριμένα ΓΠΑ.

Πίνακας 2. Μεταβολή των χλωριόντων Cl— (% κ.β.) στα ΓΠ σε διαφορετικές φάσεις διαχείρισής τους. (TITAN)

Δείγμα	Cl— (%) (αρχικό)	Cl— (%) (1η φάση)	Cl— (%) (2η φάση)
XK 17μm, 50μm, Ελλάδα	0.024	0.0924	0.0441
XK 20μm, Ελλάδα	0.056	0.1526	0.0534
XK, 65μm, Ισπανία	-	0.0544	0.0137
Θ, 200μm, Ισπανία	-	0.0416	0.0381
Θ, 200μm, Ιταλία	0.009	0.011	-
ΕΔ, 25μm, Ιταλία	0.038	0.026	-

Πίνακας 3. Ανάλυση πτητικών βαρέων μετάλλων στα ΓΠ σε διαφορετικές φάσεις διαχείρισής τους. (TITAN)

Δείγμα	Cd (ppm)			Hg (ppb)		
	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση
ΥΚ, 190μm, Ισπανία	-	< 7	-	-	33	-
XK 17μm, 50μm, Ελλάδα	< 7	< 2	< 2	11	4	5
XK 20μm, Ελλάδα	< 7	3	3	5	7	9
XK, 65μm, Ισπανία	-	< 7	-	-	28	-
XK, 41μm, Γαλλία	-	< 1	-	-	-	-
Θ, 200μm, Ιταλία	< 7	< 7	-	5	23	-
ΕΔ, 25μm, Γαλλία	-	< 1	-	-	-	-
ΕΔ, 25μm, Ιταλία	< 7	< 7	-	13	21	-

Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει την ανάλυση των ΓΠ σε πτητικά βαρέα μέταλλα, ενώ οι Πίνακες 4 με 6 παρουσιάζουν την ανάλυση σε μη-πτητικά βαρέα μέταλλα, σε διαφορετικά στάδια της διαχείρισής τους. Οι τιμές σε όλα τα δείγματα είναι μέσα στις προδιαγραφές των ΓΠΑ ως εναλλακτικών καυσίμων (Hiskakis, Briassoulis, 2008). Η

διακυμάνσεις είναι μέσα στα πειραματικά λάθη (δειγματοληψίας και ανάλυσης) και δείχνουν ότι δεν υπάρχει καμία πηγή επιμόλυνσης των πλαστικών σε βαρέα μέταλλα κατά την χρήση ή διαχείρισή τους.

Πίνακας 4. Ανάλυση των μη πτητικών βαρέων μετάλλων στα ΓΠ σε διαφορετικές φάσεις διαχείρισής τους. (TITAN)

Δείγμα	As (ppm)			Co (ppm)			Cr (ppm)		
	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση
ΥΚ, 190μm, Ισπανία	-	< 7	-	-	< 5	-	-	< 5	-
ΧΚ 17μm, 50μm, Ελλάδα	<7	<5	<5	<5	<2	<2	<5	<5	<5
ΧΚ 20μm, Ελλάδα	<7	<5	<5	<5	2	3	<5	6	6
ΧΚ, 65μm, Ισπανία	-	< 7	-	-	< 5	-	-	< 5	-
Θ, 200μm, Ιταλία	< 7	< 7	-	< 5	9	-	< 5	< 5	-
ΕΔ, 25μm, Γαλλία		<5	-	-	-	-	-	<3	-
ΕΔ, 25μm, Ιταλία	< 7	< 7	-	< 5	15	-	< 5	< 6	-

Πίνακας 5. Ανάλυση των μη πτητικών βαρέων μετάλλων στα ΓΠ σε διαφορετικές φάσεις διαχείρισής τους. (TITAN)

Δείγμα	Cu (ppm)			Mn (ppm)			Ni (ppm)		
	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση
ΥΚ, 190μm, Ισπανία		8	-	-	< 3	-	-	10	-
ΧΚ 17μm, 50μm, Ελλάδα	7	<2	3	15	3	4	<5	4	5
ΧΚ 20μm, Ελλάδα	<3	4	5	<3	6	7	<5	6	8
ΧΚ, 65μm, Ισπανία		12	-	-	< 2	-	-	7	-
Θ, 200μm, Ιταλία	8	7	-	< 3	< 2	-	15	< 5	-
ΕΔ, 25μm, Γαλλία		6.73	-	-	-	-	-	<5	-
ΕΔ, 25μm, Ιταλία	11	12	-	24	21	-	< 5	< 6	-

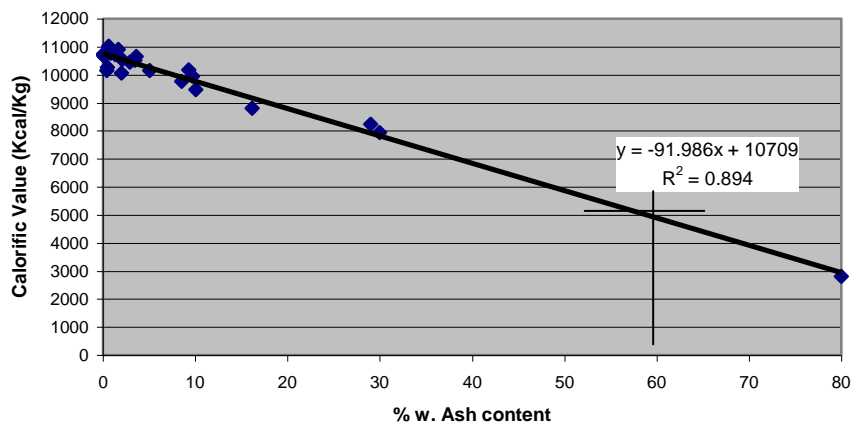
Πίνακας 6. Ανάλυση των μη πτητικών βαρέων μετάλλων στα ΓΠ σε διαφορετικές φάσεις διαχείρισής τους. (TITAN)

Δείγμα	Pb (ppm)			Sb (ppm)			Ti (ppm)		
	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση	Αρχικό	1η φάση	2η φάση
ΥΚ, 190μm, Ισπανία	-	< 10	-	-	< 7	-	-	< 10	-
ΧΚ 17μm, 50μm, Ελλάδα	<10	5	4	<7	<3	<3	<10	<5	<5
ΧΚ 20μm, Ελλάδα	<10	8	9	<7	<3	<3	<10	<5	<5
ΧΚ, 65μm, Ισπανία	-	< 10	-	-	< 7	-	-	< 10	-
Θ, 200μm, Ιταλία	< 10	< 10	-	< 7	< 7	-	< 10	< 10	-
ΕΔ, 25μm, Γαλλία		-	-	-	-	-	-	-	-
ΕΔ, 25μm, Ιταλία	< 10	< 10	-	< 7	< 7	-	< 10	< 10	-

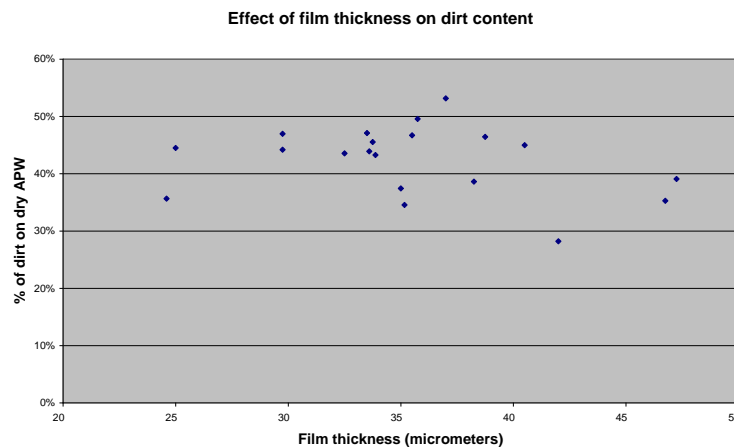
4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ

Στην ερευνητική εργασία Briassoulis (2009) καταγράφονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού θερμογόνου δύναμης και ποσοστού τέφρας των ΓΠ, σε διαφορετικά στάδια διαχείρισής τους. Λόγω του ότι η ουσία που παραμένει μετά την καύση του δείγματος είναι χώμα το ποσοστό τέφρας συνδέεται άμεσα με το ποσοστό επιμόλυνσης του πλαστικού αποβλήτου. Κατά συνέπεια είναι δυνατό να συσχετισθεί η θερμιδική αξία του ΓΠΑ με την περιεκτικότητά του σε τέφρα (και άρα με την περιεκτικότητά του σε χώμα) στο Σχήμα 4.

Λόγω του ότι η ελάχιστη αποδεκτή τιμή θερμογόνου δύναμης σύμφωνα με τις προδιαγραφές είναι 5000 kcal/kg το Σχήμα 4 δείχνει ότι η τέφρα του ΓΠΑ (άρα και η επιμόλυνση) δεν πρέπει να υπερβαίνει το 60% για να είναι αποδεκτό ως καύσιμο.



Σχήμα 4 Θερμογόνος δύναμη των ΓΠΑ σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε τέφρα.



Σχήμα 5 Επίδραση πάχους φύλλων χαμηλής κάλυψης στην περιεκτικότητα σε χώμα

4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ

Όπως έχει ήδη τεκμηριωθεί από την βιβλιογραφία το ποσοστό επιμόλυνσης σε διάφορες κατηγορίες ΓΠΑ είναι ανάλογο με την επαφή τους με το έδαφος και αντιστρόφως ανάλογο με το πάχος τους. Ο βαθμός επιμόλυνσης έχει σχέση και με τον τρόπο απομάκρυνσης των πλαστικών από τον αγρό. Δείγματα χαμηλής κάλυψης διαφόρων παχών 17, 20 και 50 μm (βιομηχανία παραγωγής: ΔΑΙΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΑ Α.Ε.), που συλλέχθηκαν διαφορετικούς αγρούς από καλλιέργειες καρπουζιού στα πλαίσια των πιλοτικών δοκιμών του προγράμματος Labelagriwaste από το Φεβρουάριο 2007 έως

τον Μάιο 2007 στην Ηλεία (Ελλάδα), δείχνουν (Σχήμα 5) ότι η μεταβλητότητα σε επιμόλυνση από χρώμα είναι μικρή μεταξύ των δειγμάτων παρόλο που πάχος των πλαστικών κυμαίνεται από 25 μέχρι 47 μm. Όσο για την υγρασία, τα αποτελέσματα της εργασίας Briassoulis, 2009 δείχνουν μεγάλη μεταβλητότητα.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της εργασίας δείχνουν ότι τα εγγενή χαρακτηριστικά των ΓΠ που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζουν προβλήματα που να τα καθιστούν μη ανακυκλώσιμα ή ακατάλληλα προς ανάκτηση ενέργειας. Ο βαθμός ρύπανσης κατά την διάρκεια της χρήσης στον αγρό και ο ελλιπής διαχωρισμός των πλαστικών (ανά είδος, πάχος και χρώμα) κατά την συγκομιδή τους αποτελούν τους κύριους παράγοντες ποιοτικής υποβάθμισης του πλαστικού. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η έκθεση στον ήλιο των ΓΠΑ κάτω από κανονικές συνθήκες δεν είναι αρκετή ώστε να οδηγήσει σε υποβάθμισή των ώστε να καταστούν μη ανακυκλώσιμα, με εξαίρεση τα φύλα εδαφοκάλυψης. Τα αγροχημικά υπολείμματα που έμμεσα αναλύθηκαν στα δείγματα των ΓΠΑ, μέσω του προσδιορισμού χλωρίου και θείου, δείχνουν ότι δεν είναι ικανά κάτω από κανονικές συνθήκες να επηρεάσουν την χρήση του ΓΠΑ για ανάκτηση ενέργειας.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ASTM D95-05, *Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation*, Designation: Manual of Petroleum Measurement Standards (MPMS), Chapter 10.5, 74/82 (88).
- Briassoulis D, et al 2009. *Experimental investigation of the characteristics of agricultural plastic wastes regarding the recycling and energy recovery disposal options*, in preparation EN ISO 527-3/ Cor 1:1998 /Cor 2:2001 *Plastics—Determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets*
- EUPC, *Plastics for agriculture*, <http://www.plasticsconverters.eu/markets/agriculture>
- European Cement Association, April 2007, *Technical and environmental review, Alternative Fuels in Cement Manufacture*, Rue d'Arlon 55 – B-1040 Brussels, April 2007
- Hiskakis M., Babou E, Briassoulis D., Marseglia A., Godosi Z., Liantzas K., *Recycling Specs for Agricultural Plastic Waste (APW) – A Pilot Test In Greece and in Italy*, Proceedings of EurAgEng 2008, Hersonissos, Crete
- Hiskakis M., Briassoulis D., Teas C., Babou E, Liantzas K., *Using Agricultural Plastic Waste (APW) as Alternative Solid Fuel (ASF) for Energy Recovery in a Cement Industry Kiln – A Pilot Test*, Proceedings of EurAgEng 2008, Hersonissos, Crete
- Method 9253, *Chloride (Titrimetric, Silver Nitrate)*, September 1994
- Method 9056A R1, *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography*, Feb. 2007
- Method 200.7, *Determination Of Metals And Trace Elements In Water And Wastes By Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*, Revision 4.4 EMMC Version, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office Of Research And Development U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268
- Method 6020A, *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*, January 1998
- Method 7473, *Mercury In Solids And Solutions By Thermal Decomposition, Amalgamation, And Atomic Absorption Spectrophotometry*, January 1998
- Method 3052, *Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices*, Revision 0, December 1996
- NTA 8200 (en), *Best practice list for biomass fuel and ash Analysis*, February 2002