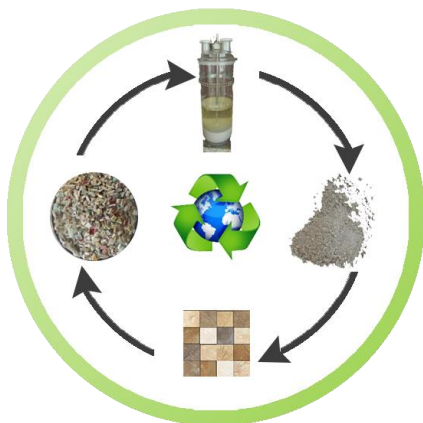


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ



ΑΝΑΚΤΗΣΗ PVC ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΔΑΠΕΔΑ PVC



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΡΙΣΤΟΥ ΑΝΤΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΚΩΣΤΗΣ ΜΑΓΟΥΛΑΣ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2016

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Abstract	iii
<u>1. Εισαγωγή</u>	<u>1</u>
<u>1.1 Κατανάλωση πλαστικών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο</u>	<u>2</u>
<u>1.1.1 Τομείς κατανάλωσης πλαστικών</u>	<u>3</u>
<u>1.1.2 Διαφορετικά είδη πλαστικών για συγκεκριμένες χρήσεις</u>	<u>4</u>
<u>1.1.3 Κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων και τρόποι ανακύκλωσης</u>	<u>5</u>
<u>1.2 Επιλεκτική Διάλυση – Ανακαταβύθιση</u>	<u>8</u>
<u>1.2.1 Περιγραφή της μεθόδου</u>	<u>11</u>
<u>1.2.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα ΕΔΑ:</u>	<u>13</u>
<u>1.3 Ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα</u>	<u>14</u>
<u>1.3.1 PVC και πλαστικοποιητές</u>	<u>14</u>
<u>1.3.2 Σκοπός και διάρθρωση της διπλωματικής</u>	<u>17</u>
<u>2. Εφαρμογή της μεθοδολογίας ΕΔΑ</u>	<u>18</u>
<u>2.1 Επιλογή Διαλύτη – Αντιδιαλύτη</u>	<u>20</u>
<u>2.2 Περιγραφή της τροποποιημένης πειραματικής διεργασίας</u>	<u>21</u>
<u>3. Αποτελέσματα Πειραματικού Μέρους και Σχολιασμός</u>	<u>23</u>
<u>3.1 Συνθήκες πειραματικών διαδικασιών</u>	<u>23</u>

3.2 Πειραματικά αποτελέσματα	2624
3.3 Αξιολόγηση της επίδρασης των παραμέτρων της διεργασίας στην απόδοσή της - Συμπεράσματα	2725
4. Σχεδιασμός και οικονομική ανάλυση βιομηχανικής μονάδας	3028
4.1 Δεδομένα μονάδας	3028
4.2 Περιγραφή προσομοίωσης στο ASPEN HYSYS	3129
4.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης	3431
4.4 Συμπεράσματα προσομοίωσης	3835
5. Συμπεράσματα	3936
6. Βιβλιογραφία	4138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.1	4541
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.2	5348
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	6560
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ	6863
1. Εισαγωγή	1

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας της σχολής.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωστή Μαγουλά που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με αυτό το εξαιρετικά ενδιαφέρον αντικείμενο, για την πολύτιμη καθημερινή του βοήθεια, για τις πολυάριθμες ώρες που ξόδεψε για να με βοηθήσει όλους αυτούς τους μήνες.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Γεωργία Παππά για την ιδιαίτερη υποστήριξη και για την βοήθεια της κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, για την υπομονή της και τις ενθαρρυντικές συμβουλές που μου έδινε.

Θα ήθελα να αφιερώσω την διπλωματική μου εργασία σε ένα άτομο που δεν είναι πλέον κοντά μου, στον παππού μου Άντη Χρίστου, για τις πολύτιμες βάσεις που μου έδωσε και τα απαραίτητα εφόδια έτσι ώστε να μπορώ να ανταπεξέλθω και να επιτύχω τους στόχους μου.

Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου την γιαγιά μου Σ. Χρίστου και την μητέρα μου Χ. Χρίστου για τις θυσίες, την πίστη, την έμπρακτη υπομονή και την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου σε κάθε δύσκολη στιγμή με κάθε δυνατό τρόπο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την φίλη μου Αντωνίου Σ., Λαδά Β., Κοντεκάκη Δ., Κοντεκάκη Δ. και Διαμαντάτο Σ. για την ανεκτίμητη στήριξη τους δίνοντας μου κουράγιο και χαρά για την εκπλήρωση των στόχων μου.

Περίληψη

Η τεχνολογία των πολυμερών έχει εξελιχθεί σημαντικά, με αποτέλεσμα τα σύγχρονα πλαστικά να παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες: καλή μηχανική αντοχή, δεν διαβρώνονται, εύκαμπτα ή δύσκαμπτα ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται. Όμως δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα, πράγμα το οποίο καθιστά την ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων επιτακτική ανάγκη.

Συγκεκριμένα το PVC δίνει προϊόντα με μεγάλη ποικιλία μηχανικών ιδιοτήτων. Το χαρακτηριστικό το οποίο διαφοροποιεί το PVC από τα υπόλοιπα πολυμερή είναι η ικανότητά του μέσω προσθήκης πλαστικοποιητών να διαμορφώνεται εύκολα ανάλογα με την επιθυμητή χρήση. Οι πλαστικοποιητές είναι επιπρόσθετες χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της διαμόρφωσης με στόχο να κάνουν το PVC πιο μαλακό και εύκαμπτο.

Τα τελευταία χρόνια εκδηλώθηκε μια μεγάλη ανησυχία σχετικά με κάποιους πλαστικοποιητές οι οποίοι θεωρήθηκαν τοξικοί και καρκινογόνοι για τον ανθρώπινο οργανισμό. Συνεπώς κρίθηκε απαραίτητο με βάση τον κανονισμό REACH μερικοί από αυτούς να σταματήσουν να διατίθενται στην αγορά. Εφόσον, όμως, αυτοί περιέχονται σε ήδη υπάρχοντα προϊόντα, θα πρέπει να απομακρυνθούν κατά τη διεργασία της ανακύκλωσης, προκειμένου το ανακυκλωμένο υλικό να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί σε μη υποβαθμισμένα ποιοτικά προϊόντα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με το πρόβλημα διαχείρισης χρησιμοποιημένων δαπέδων πλακιδίων τα οποία εμπεριέχουν PVC, πλαστικοποιητές (φθαλικές ενώσεις) και πληρωτικά υλικά. Στόχος αυτής της διπλωματικής είναι η ανάκτηση του PVC και η απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων πλαστικοποιητών, ώστε το PVC να διατηρεί τις ιδιότητες του και συνεπώς να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όμοιες με αυτές του πρώτου κύκλου ζωής.

Η πρόταση αυτή βασίζεται στην ανακαταβύθιση (ΕΔΑ). Η μεθοδολογία αυτή πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων, αφού διατηρεί την προστιθέμενη κατά τον πολυμερισμό αξία και μπορεί να διαχωρίσει μίγματα πλαστικών απορριμμάτων προς ρεύματα καθαρών πλαστικών με διατήρηση των ιδιοτήτων τους. Η πρότυπη μέθοδος τροποποιήθηκε με αλλαγή της σειράς εκτέλεσης επιμέρους διε-

γασιών και την προσθήκη εκπλύσεων μέλη, έτσι ώστε αφενός να διευκολυνθούν οι επιμέρους διεργασίες και να επιτευχθούν μεγαλύτερες ανακτήσεις τελικού προϊόντος και αφετέρου να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την επεξεργασία των κλάσων με διάλυση σε οργανικό διαλύτη, προσδιοριστούν οι κύριες κάποιες παράμετροι οι οποίες επιδρούν στην ανάκτηση του τελικού προϊόντος σε εργαστηριακή κλίμακα. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν πέντε πειράματα έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των παραμέτρων αυτών. Το πείραμα αναφοράς είχε σκοπό να προσδιορίσει την πραγματική μάζα των αδιάλυτων στερεών που περιέχει η πρώτη ύλη το δάπεδο. Έπειτα πραγματοποιήθηκε το βασικό πείραμα στο οποίο ορίστηκαν οι παράμετροι με βάση τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων και την εμπειρία του εργαστηρίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν άλλα τρία πειράματα για να μελετηθεί η επίδραση της αναλογίας του διαλύτη προς το αρχικό στερεό, ο χρόνος διάλυσης και ο τεμαχισμός της ήδη τεμαχισμένης ύλης στην ανάκτηση του τελικού προϊόντος. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ανέδειξαν προσδιόρισαν τις μεταβλητές και τον τρόπο με τον οποίον αυτές επηρεάζουν τη μεθοδολογία έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ανάκτηση τελικού προϊόντος.

Η διεργασία και τα αποτελέσματα προσομοιώθηκαν με χρήση του εμπορικού πακέτου ASPEN HYSYS. Υπολογίστηκαν τα κόστη της διεργασίας συναρτήσει της δυναμικότητας της μονάδας ανακύκλωσης PVC και απομάκρυνσης πλαστικοποιητών μέσω της μεθόδου EDA. Τέλος υπολογίστηκε ο συνολικός κόστος ανά τόνο αδιάλυτο στερεό ανά ώρα παραγωγής με τη μέθοδο αναφοράς. Συμπερασματικά, η τροποποιημένη μέθοδος αλλοποίησε και επιτάγυνε σε σημαντικό βαθμό τις επιδόσεις διεργασίας πλαστικοποίησης μεγάλης κλίμακας. Η παραγωγή του τελικού προϊόντος με τη μέθοδο αναφοράς είναι 50.000 t/y ενώ με τη τροποποιημένη μέθοδο είναι 100.000 t/y. Η παραγωγή του τελικού προϊόντος με τη μέθοδο αναφοράς είναι 525\$/t ενώ με τη τροποποιημένη μέθοδο είναι 425\$/t. Με βάση την τρέχουσα τιμή της αγοράς (525\$/t) του καθαρού PVC μια βιομηχανική μονάδα με δυναμικότητα μεγαλύτερη από 50.000 t/y είναι βιώσιμη. Συνεπώς, για μείωση του κόστους του παραγόμενου προϊόντος θα μπορούσε να γίνει αριστοποίηση του σχεδιασμού της μονάδας και καλύτερη εκτίμηση των οικονομικών δεδομένων προκειμένου να είναι πιο κοντά στην Ευρωπαϊκή πραγματικότητα καθώς και αξιοποίηση της παραγόμενης ποσότητας πλαστικοποιητών άδεδομένα.

Λέξεις κλειδιά: PVC, ~~δύπεδο, φθαλικά, ελαστικοποίηση, REACH~~, Επιλεκτική Δόλωση/Ανοκαθόηση (ΕΔΑ),

Abstract:

The technology of polymers has developed significantly resulting to the exceptional properties that the modern plastics appear: good mechanical strength, corrosion resistant, elasticity or hardness according to the final use, etc. On the other hand the majority of them are not biodegradable, thus, the recycling of plastic waste is quite urgent.

PVC is one most commonly used polymers due to its special characteristics, like the ability of adjusting the elasticity or the hardness of end products by the addition of plasticizers.

Recently, there is an increasing concern regarding some plasticizers which were considered to be harmful for the human health (toxic and carcinogenic). Therefore, the regulation Reach obliged the European PVC-products industry to stop using them. Taking into account that they had been used for years, in order to recycle the PVC from those products, it is necessary to develop proper technologies that allow their separation/isolation during the recycling procedure.

This dissertation deals with the management of post-use PVC floorings aiming to the recycling of a PVC/filler product –plasticizers free- that could be reused in mixture with pure PVC by the PVC flooring manufactures without considering about the Reach listed phthalates.

The Selective Dissolution/Precipitation (SDP) technique was developed for the separation of polymer mixtures using different solvents and/or conditions in order to successively recover one polymer of the mixture at a time. This methodology is advantageous over other methods because it keeps the added value during the polymerization and also the properties of the polymers in the feed, since it does not cause any thermal degradation.

The method was properly modified to be applied for the certain product (PVC floorings). The modification concerned the order of the filtration procedure in the process and the addition of washing steps to meet the specs foot the plasticizers concentration.

In order to achieve the above aims, a series of initial experiments have taken place for the determination of the main parameters affecting the recovery of the final product. Then five final experiments were performed for the investigation of the effect of these parameters on the efficiency

of the process. The quality of the recycled PVC was tested through the measurement of the glass transition temperature (T_g) using a DSC apparatus.

It was demonstrated that the modification of the SDP method was successful regarding the quality and the quantity of the final product and that the most important parameter affecting the recovery of the PVC is the dissolution time.

Afterwards, taken into account the experimental findings, the process was simulated using the commercial software ASPEN HYSYS in order to investigate the economics of the modified technique for PVC recovery in an industrial unit. The costs of the process and the recycled PVC unit cost (\$/ton) were calculated as a function of the capacity of the unit.

According to the current price of the pure PVC, an industrial unit sustainable for capacities over than 50.000 tn/y. Further reduction of the product cost could be achieved by the optimization the unit design and the valorization of the produced plasticizers.

Key words: PVC, floorings, Selective Dissolution/Precipitation (SDP), phthalates, plasticizers, feasibility study, ASPENHYSYS simulation.

Abstract:

1. Εισαγωγή

Με την πάροδο του χρόνου η τεχνολογία πολυμερών έχει εξελιχθεί σημαντικά και έχει αναπτύξει σύγχρονα πλαστικά υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες. Τα πλαστικά είναι κατά κύριο λόγο πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία μπορεί να περιέχουν πρόσθετα, οργανικά ή μη, για βελτίωση των ιδιοτήτων τους (μηχανική αντοχή, εμφάνιση, χρώμα).

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών είναι οι εξής: ελαφριά, με καλές μηχανικές ιδιότητες, εύκαμπτα ή σκληρά ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται, εύκολα στην μορφοποίηση σε ποικιλία πολύπλοκων μορφών, ανθεκτικά, δεν διαβρώνονται και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα πλαστικά υλικά ικανά να καλύψουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

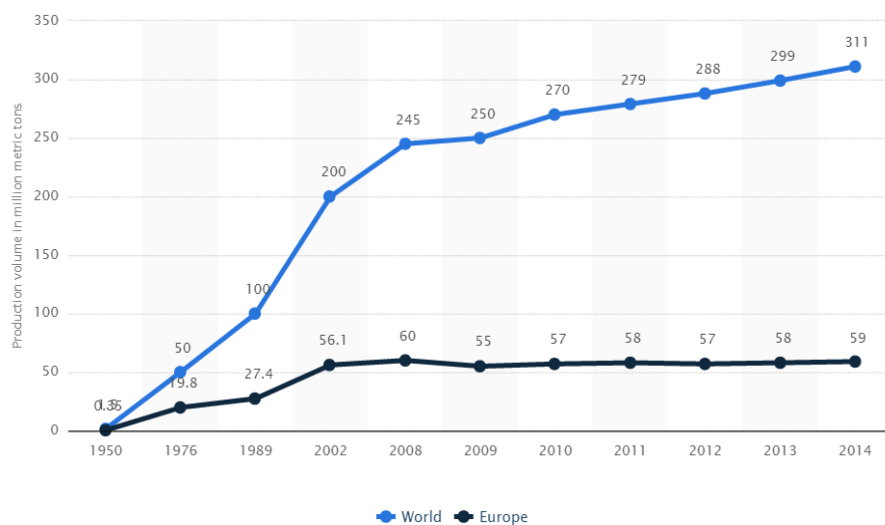
Η ανθεκτικότητά τους στο χρόνο αποτελεί τόσο πλεονέκτημα όσο και μειονέκτημα, αφού τα πολυμερή δεν εντάσσονται στα βιοαποικοδομήσιμα απορρίμματα. Συνεπώς, τα πλαστικά μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής προκαλώντας σημαντικά προβλήματα διαχείρισης. Αυτό οφείλεται στο ότι τα πλαστικά έχουν πολύ χαμηλούς ρυθμούς αποικοδόμησης, είναι ελαφριά με αποτέλεσμα να μετακινούνται με το νερό ή τον άνεμο καλύπτοντας μεγάλη έκταση του χώρου ταφής και καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο αν και η κατά βάρος σύστασή τους είναι σχετικά μικρή. Η αποικοδόμηση των περισσότερων πλαστικών ευνοείται από την υπεριώδη ακτινοβολία και συνεπώς, δε μπορεί να διεκπεραιωθεί κατά την υγειονομική ταφή. [1]

Η ανακύκλωση πολυμερών είναι μεν θέμα μείζονος οικολογικής σημασίας αλλά και ένας τρόπος ανάκτησης των υλικών αυτών που παραμένουν πολύτιμα υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας ακόμη και μετά τη χρήση τους.

Με τον όρο ανακύκλωση νοείται η διαδικασία ανάκτησης προϊόντων και υλικών από αστικά απορρίμματα, βιομηχανικά υποπροϊόντα, καθώς και από κατεστραμμένα προϊόντα και η επαναχρησιμοποίησή τους για την παραγωγή νέων προϊόντων με παραπλήσιες ιδιότητες. Η δραστηριότητα αυτή έχει ως σκοπό την αποφόρτιση του περιβάλλοντος από τις μεγάλες ποσότητες απορριμμάτων και η επαναφορά τους στο φυσικό και οικονομικό κύκλο εξοικονομώντας ενέργεια και πρώτες ύλες.

1.1 Κατανάλωση πλαστικών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο

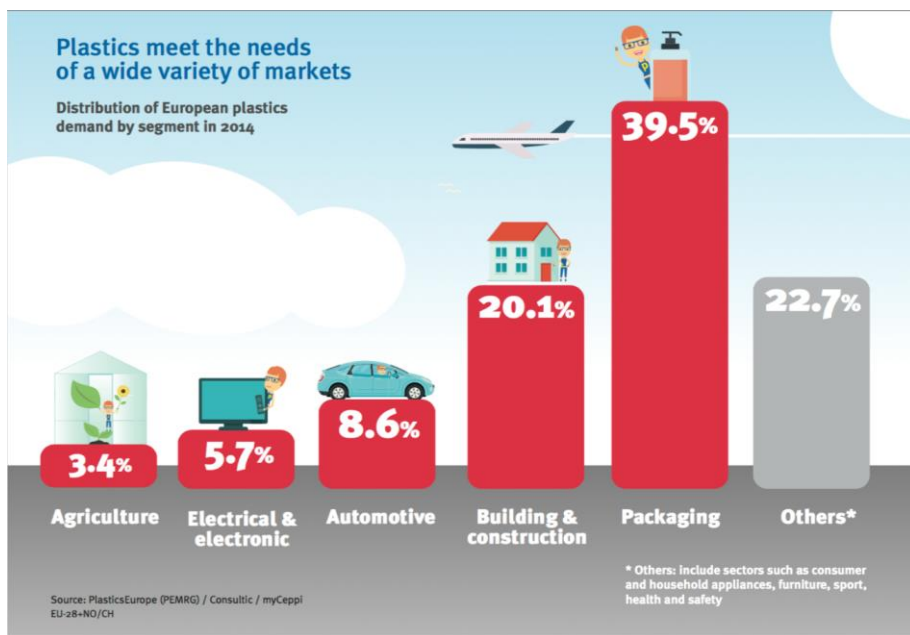
Η αυξημένη ζήτηση πλαστικών υλικών είναι αλληλένδετη με τις εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά όπως προαναφέρθηκε. Πρόσφατη έρευνα της Statista παρουσιάζει την κατανάλωση πλαστικών στην Ευρώπη αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο. Η στατιστική ανάλυση αναφέρεται χρονικά στο διάστημα από το 1950 έως και το 2014. Το 2014, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έφθασε τα 311 εκατομμύρια τόνους, με 59 εκατομμύρια τόνους κατανάλωση μόνο στην Ευρώπη (**Σχήμα 1.1**). Η Κίνα είναι ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς πλαστικών στον κόσμο, φιλοξενεί περίπου το ένα τέταρτο της παγκόσμιας παραγωγής. [2]



Σχήμα 1.1. : Κατανάλωση πλαστικών στην Ευρώπη και σε παγκόσμιο επίπεδο (1950-2014)

1.1.1 Τομείς κατανάλωσης πλαστικών

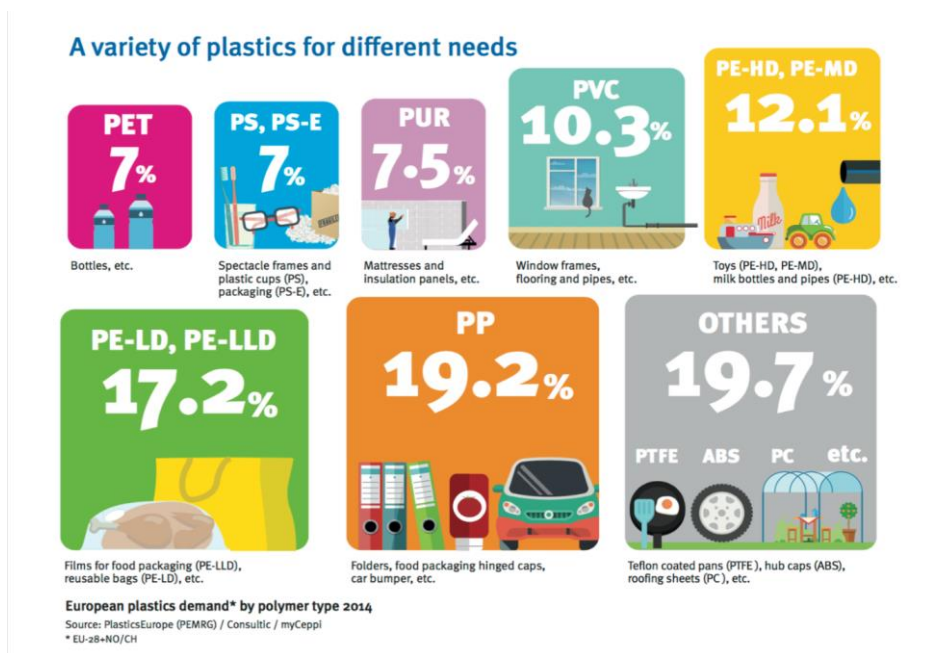
Οι εξαιρετικές ιδιότητες των πλαστικών όπως η μηχανική τους αντοχή, η ευκαμπτότητα ή σκληρότητα ανάλογα με τη χρήση τους, η ευκολία μορφοποίησής τους σε ποικιλία πολύπλοκων μορφών και η ανθεκτικότητά τους επιτρέπουν τη χρήση τους σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Έρευνα της PEMRG (Σύνδεσμος Κατασκευαστών Πλαστικών στην Ευρώπη) σύλλεξε και παρουσίασε στοιχεία για την ποσοστιαία κατανάλωση πλαστικών στην Ευρώπη σε κάθε τομέα ξεχωριστά κατά τη διάρκεια του 2014 (Σχήμα 1.2). Το 2014 το 39,5% της παραγωγής πλαστικών στην Ευρώπη χρησιμοποιήθηκε στο τομέα της συσκευασίας ενώ το 20,1% χρησιμοποιήθηκε στον κατασκευαστικό τομέα. (2)



Σχήμα 1.2 : Τομείς κατανάλωσης πλαστικών στην Ευρώπη το 2014.

1.1.2 Διαφορετικά είδη πλαστικών για συγκεκριμένες χρήσεις

Ανάλογα με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά κάθε πλαστικού, προορίζεται για συγκεκριμένες χρήσεις. Πρόσφατη έρευνα της PEMRG απεικονίζει τη ζήτηση διαφορετικών ειδών πλαστικών (PVC, PET, PP, PS) και τις κυριότερες χρήσεις τους κατά τη διάρκεια του έτους 2014 (Σχήμα 1.3). Ειδικά για το PVC η παγκόσμια παραγωγή του εκτιμάται σήμερα στους 35 εκατομμύρια τόνους και πιστεύεται ότι στο τέλος του 2016 θα ξεπεράσει τους 40 εκατομμύρια τόνους.[2] Το PVC αντιστοιχεί στο 10,3% της συνολικής ζήτησης πλαστικών και προορίζεται κυρίως για κατασκευή δαπέδων, σωλήνων, πλαισίων παραθύρων κ.λπ.



Σχήμα 1.3 : Ποσοστιαία κατανάλωση πλαστικών σε συγκεκριμένες εφαρμογές στην Ευρώπη το 2014.

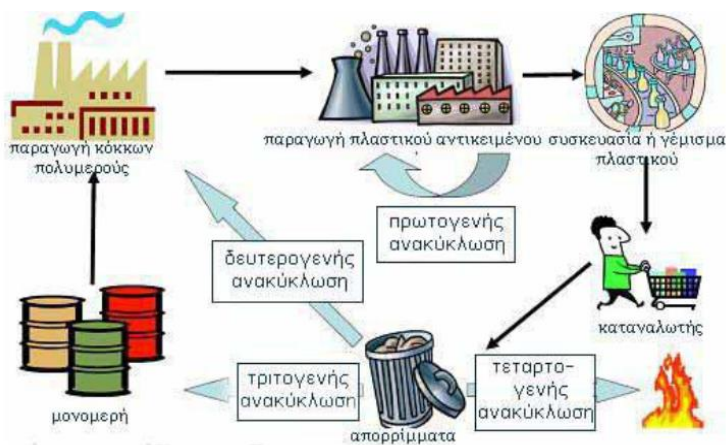
1.1.3 Κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων και τρόποι ανακύκλωσης

Τα πλαστικά απορρίμματα μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- 1^η κατηγορία:** Πλαστικά υπό μορφή σκραπ (scrap) που μπορούν να ανακυκλωθούν μέσω της διεργασίας από όπου προέρχονται.
- 2^η κατηγορία:** Τυχαία πλαστικά που έχουν επιμολυνθεί και τα οποία υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία και προορίζονται για διαφορετικές εφαρμογές.
- 3^η κατηγορία:** Ανάμικτα φορτία αμόλυντα από μη-πλαστικούς μολυντές, γνωστής σύστασης.
- 4^η κατηγορία:** Πλαστικά τυχαίας διαλογής ή αστικά απορρίμματα, που περιέχουν μολυντές μη-πλαστικής προέλευσης.

Οι κυριότεροι μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων είναι τέσσερις:

1. Πρωτογενής
2. Δευτερογενής (μηχανική)
3. Τριτογενής (χημική ανακύκλωση, θερμόλυση)
4. Τεταρτογενής (αποτέφρωση)



Σχήμα 1.4 : Κατηγορίες μεθόδων ανακύκλωσης.

Πρωτογενής Ανακύκλωση: Η πρωτογενής ανακύκλωση ορίζεται ως η ανατροφοδότηση ελαττωματικών προϊόντων, τεμαχιδίων και υπολειμμάτων παραγωγής κατευθείαν στη μονάδα. Τέτοιου είδους απορρίμματα που συνήθως αποκαλούνται βιομηχανικά απόβλητα (σκραπ) ανήκουν στην 1^η κατηγορία. Τα απορρίμματα αυτά προκύπτουν από τις διαδικασίες της βιομηχανικής επεξεργασίας, της μηχανικής εκβολής και της παραγωγής τελικού προϊόντος. Τα ελαττωματικά προϊόντα τα οποία καταλαμβάνουν το ποσοστό του 8-9% της παραγωγής μπορεί να έχουν ελαττώματα είτε στη σύνθεση είτε στη μορφή τους. [3] Αν το ελάττωμα είναι στη μορφή ή πρόκειται για τεμαχίδια τότε το προϊόν τεμαχίζεται και ανατροφοδοτείται στη μηχανή μορφοποίησης αναμιγμένο με το παρθένο πολυμερές. [4] Αν το ελάττωμα είναι στη σύνθεση, τότε χρησιμοποιούνται τεχνικές ανακύκλωσης ανάμικτων πλαστικών. Τα μεγάλα πλεονεκτήματα στην περίπτωση της πρωτογενούς ανακύκλωσης είναι ότι ο παραγωγός γνωρίζει ακριβώς τη σύνθεση και την ποιότητα του προς ανακύκλωση (επαναχρησιμοποίηση) πλαστικού υπολείμματος καθώς επίσης και το γεγονός ότι το πλαστικό υπόλειμμα είναι προσαρμοσμένο στις απαιτήσεις της αρχικής εφαρμογής που θα επαναχρησιμοποιηθεί π.χ. περιέχει τα κατάλληλα πρόσθετα, όπως χρώματα και σταθεροποιητές, σε μικρότερο βαθμό και καλύπτει τις περισσότερες προδιαγραφές της εφαρμογής. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η πρωτογενής ανακύκλωση αποτελεί την οικονομικότερη, την ευκολότερα εφαρμόσιμη, την αποδοτικότερη και την οικολογικά φιλικότερη επιλογή αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων. Για τους λόγους αυτούς εφαρμόζεται εκτεταμένα σήμερα.

Δευτερογενής ανακύκλωση: Η δευτερογενής ανακύκλωση αναφέρεται στη μηχανική ανακύκλωση καταναλωτικών πλαστικών προϊόντων που μετά τη χρήση τους απορρίπτονται τυχαία είτε μεμονωμένα είτε ως μίγμα στο ρεύμα των στερεών απορριμμάτων. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν δύο κλασσικές κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων:

- Ανεξάρτητα είδη πλαστικών απορριμμάτων που προκύπτουν μετά τον ωφέλιμο κύκλο χρήσης τους από καλά καθορισμένες και διακριτές εφαρμογές (π.χ. απορρίμματα βιομηχανιών, νοσοκομείων, σχολείων, αγροτικών μονάδων).
- Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων τα οποία περιέχουν πιθανώς και μη-πλαστικές προσμίξεις και γενικά άγνωστη σύσταση (π.χ. απορρίμματα νοικοκυριών).

Τα μειονεκτήματα των απορριμμάτων που οδηγούνται σε δευτερογενή ανακύκλωση είναι κυρίως τα πολλά και διαφορετικά είδη πλαστικών όπως επίσης και οι ξένες προσμίξεις (φαγητά, σαπούνια, χόμα). Για το λόγο αυτό επιβάλλεται είτε ο καθαρισμός και ο διαχωρισμός αυτών πριν ανακυκλωθούν εφόσον είναι επιθυμητό το τελικό προϊόν να έχει παραπλήσια ποιότητα με αυτή του παρθένου υλικού. Σε περίπτωση που το ανακυκλωμένο προϊόν μπορεί να έχει υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενο με το παρθένο υλικό τότε πραγματοποιείται ανακύκλωση ανάμικτων πλαστικών απορριμμάτων

Τριτογενής Ανακύκλωση: Η τριτογενής ή χημική ανακύκλωση τροφοδοσίας συνεπάγεται τη μετατροπή του αρχικού πλαστικού απορρίμματος στις χημικές πρώτες ύλες από τις οποίες προήλθε και οι οποίες μπορούν εκ νέου να χρησιμοποιηθούν είτε για την παραγωγή νέων πολυμερών ή άλλων χημικών προϊόντων είτε για ενεργειακή εκμετάλλευση π.χ. καύσιμες ύλες. Η χημική ανακύκλωση περιλαμβάνει πυρόλυση, αεριοποίηση υδρογόνωση, υδρόλυση, γλυκόλυση και αποπολυμερισμό. Το μεγάλο πλεονέκτημα της τριτογενούς ανακύκλωσης είναι ότι τα χημικά προϊόντα που προκύπτουν είναι ισοδύναμα με τα παρθένα υλικά αφού με τον τύπο αυτό της ανακύκλωσης δεν υπάρχουν προβλήματα υποβάθμισης. Τα σημαντικά μειονεκτήματα της χημικής ανακύκλωσης εντοπίζονται στη σπατάλη της προστιθέμενης αξίας των πλαστικών η οποία χάνεται κατά τον αποπολυμερισμό και στην απαραίτητη προϋπόθεση του μεγάλου όγκου πλαστικών για την βιωσιμότητα των μονάδων. [5]

Τεταρτογενής Ανακύκλωση: Η τέταρτη κατηγορία ανακύκλωσης αποσκοπεί στην άσκηση όλου του ενεργειακού περιεχομένου των πολυμερών μέσω της καύσης. Η θερμότητα από την καύση των πλαστικών μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην εξοικονόμηση καυσίμων υλών. Το μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι με την καύση αποφεύγονται όλες εκείνες οι πολυδάπανες διαδικασίες διαχωρισμού των πλαστικών απορριμμάτων. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε πολλές χώρες υπάρχουν μονάδες καύσης αστικών απορριμμάτων σαν εναλλακτική λύση στην ταφή. Στις πιο συνηθισμένες διατάξεις καύσης τα απορρίμματα καίγονται σε ειδικούς κλιβάνους. Για περιβαλλοντικούς λόγους όλες οι μονάδες καύσης πρέπει να είναι εφοδιασμένες με ειδικά φίλτρα καθαρισμού των καυσαερίων ώστε να μην επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα γεγονός που αυξάνει το κόστος εγκατάστασης. Οι σύγχρονες τεχνολογίες στον τομέα της καύσης πλαστικών περιλαμβάνουν ειδικά συστήματα καυστήρων ρευστοποιημένης κλίνης με τα ο-

ποία επιτυγχάνεται αποδοτική καύση και υψηλά ποσοστά ανάκτησης της ενέργειας. [6] Παράλληλα κατά την έξοδο των καυσαερίων χρησιμοποιούνται τελευταίας γενιάς συστήματα καθαρισμού τα οποία μπορούν να περιορίσουν σημαντικά τους παραγόμενους τοξικούς αέριους ρύπους.

Σήμερα η καθαρή και αποτελεσματική καύση πλαστικών απορριμμάτων αποτελεί αναμφίβολα μια εναλλακτική λύση αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων και ειδικά στις περιπτώσεις που οποιαδήποτε προσπάθεια μηχανικής ανακύκλωσης είναι ανέφικτη είτε τεχνολογικά είτε οικονομικά. Το κύριο μειονεκτήματα της είναι το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος έτσι ώστε να περιορίζονται οι εκπομπές επικίνδυνων ρύπων μέσω των καυσαερίων.

1.2 Επιλεκτική Διάλυση – Ανακαταβύθιση

Η Επιλεκτική Διάλυση – Ανακαταβύθιση (ΕΔΑ) ανήκει στις μεθόδους δευτερογενούς ανακύκλωσης. Πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων αφού διατηρεί την προστιθέμενη κατά τον πολυμερισμό αξία. Μπορεί να επεξεργαστεί /διαχωρίσει μίγματα πλαστικών απορριμμάτων προς ρεύματα καθαρών πλαστικών με διατήρηση των ιδιοτήτων τους. Με αυτό τον τρόπο τα παραγόμενα πλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές παρόμοιες με αυτές του πρώτου κύκλου ζωής τους και έπειτα να ανακυκλωθούν εκ νέου.

Η ΕΔΑ εκμεταλλεύεται τις διαφορετικές διαλυτότητες των πολυμερών σε τυπικούς οργανικούς διαλύτες ανάλογα με τις συνθήκες. Με διαδοχική προσθήκη διαφορετικών διαλυτών ή του ίδιου διαλύτη υπό διαφορετικές συνθήκες, μπορεί κάθε φορά να απομακρύνεται ένα πολυμερές το οποίο ανακτάται από το διάλυμά του με προσθήκη οργανικού αντιδιαλύτη. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του μίγματος στα επιμέρους συστατικά του.

Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν με επιτυχία για την ανακύκλωση διαφόρων τύπων πλαστικών, είτε σε καθαρή μορφή ~~τους~~ (πχ. πελέτες πριν τη μορφοποίηση τους) είτε σε μορφοποιημένα αντικείμενα πριν ή/και μετά τη χρήση τους.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η χρήση διαφόρων συστημάτων διαλύτη/αντιδιαλύτη για την ανακύκλωση καθαρού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) από πελέτες και από φιλμ θερμοκηπίων. Το ανακυκλωμένο LDPE αξιολογήθηκε με βάση μια σειρά μετρήσεων

των μηχανικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του (δείκτης ροής τήγματος, κρυσταλλικό-
πραγματικό δείκτη) [Karpis E, Papiris C, Iddac N. Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων
το σύστημα τολουόλιο/ακετόνη (θερμοκρασία διάλυσης 85°C).

Το ίδιο σύστημα Δ/ΑΔ αλλά με εφαρμογή υψηλότερης θερμοκρασίας (105°C) στο στάδιο
της διάλυσης κρίθηκε κατάλληλο και για το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), ό-
πως απέδειξε η εφαρμογή του σε πελέτες αλλά και μορφοποιημένα δοχεία που χρησιμοποι-
ούνται για συσκευασία για αγροχημικών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση εξετάστηκε επίσης η ε-
πίδραση της ιστορίας του δείγματος στις ιδιότητες του ανακυκλωμένου πλαστικού μέσω της
εφαρμογής και δεύτερου κύκλου διάλυσης/ανακαταβύθισης. Οι σχετικές αναλύσεις έδειξαν
ότι δεν υπήρξε υποβάθμιση των ρεολογικών θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του πλαστι-
κού [Karpis E, Papiris C, Iddac N. Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δοχεία
1027-29]

Αντίστοιχη επιτυχία είχε η εφαρμογή της ΕΔΑ σε πελέτες αλλά και εμπορικούς σωλήνες ύ-
δρευσης πολυπροπυλενίου (PP). Και πάλι χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σύστημα Δ/ΑΔ με αλλαγή
μόρφης κατάλυσης [Karpis E, Papiris C, Iddac N. Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δοχεία
1027-29]

Για την ανακύκλωση πολυτερεφθαλικού αιθυλενεστερά (PET) από πελέτες και μορφοποιη-
μένες φιάλες, βρέθηκε ότι το σύστημα κ-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη/κ-οκτάνιο+κ-εξάνιο είναι α-
ποτελεσματικό, καθώς διατηρεί τις ιδιότητες του πλαστικού σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό
ακόμα και υπό χαλάρωση [Karpis E, Papiris C, Iddac N. Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δοχεία
1027-29]

Η ΕΔΑ εφαρμόστηκε επίσης για ανακύκλωση αφρού πολυστυρενίου (PS), καθαρού και α-
πορριμμάτων του, όπου μελετήθηκαν διάφορα ζεύγη Δ/ΑΔ, η αξιολόγηση των οποίων στη-
ρίχτηκε επίσης στις ιδιότητες του ανακυκλωμένου προϊόντος. Τρία συστήματα,
ΜΒ(40)/ΜΒ(20)α/ΜΒ(20)β/ΜΒ(20)γ [Karpis E, Papiris C, Iddac N. Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δοχεία
1027-29]

Ως συνέχεια της μελέτης αυτής, εξετάστηκαν δύο ακόμη συστήματα. Τα συστήματα αυτά
(τολουόλιο ή ξυλόλιο/νερό), σε αντίθεση με ότι είχε μελετηθεί έως τότε, ήταν μη αναμίξιμα.
Η εφαρμογή της μεθόδου ήταν επιτυχής με καλή διατήρηση των μηχανικών και ρεολογικών
ιδιοτήτων [Karpis E, Papiris C, Iddac N. Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δοχεία
1027-29]

Όσο αφορά το PVC, που ενδιαφέρει στην παρούσα διπλωματική, ένα υποσχόμενο σύστημα
Δ/ΑΔ έχει αποδειχθεί το ζεύγος κυκλοεξανόνη/εξάνιο. Η χρήση του έχει δώσει πολύ καλά

ανάκυκλωση PVC από πλαστικό [Karni E, Dlouhý O, Parík O (1998) *State of the Art of High Molecular Weight Polyvinyl Chloride* [Parík O, Dlouhý O] *Polym. Bull. (1998) 40: 1-10*]. Η ανακύκλωση του PVC είναι δύσκολη λόγω της παρουσίας του χλωρίου, αλλά και τη μορφή του και τις μηχανικές ιδιότητες του. Σε κάποιες περιπτώσεις, εξετάστηκε με επιτυχία και η χρήση του νερού ως μέσο έκπλυσης ώστε να μειωθούν οι απαιτούμενες ποσότητες εξανίου.

Ο ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΟΣ ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ [Hudec G, Zeman A (1999) *Reduction of Energy and Environmental Impact in PVC Recycling* [Hudec G, Zeman A] *Polym. Bull. (1999) 41: 1-10*]. Η ανακύκλωση του PVC που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων, φαρμακευτικών υλικού, κα απορρυπαντικών έχοντας επιλέξει τα συστήματα Δ/ΑΔ και τις πειραματικές συνθήκες με βάση καθαρά πρότυπα πλαστικά. Εξετάστηκε η ανακύκλωση LDPE, HDPE, PP, PS, PET και PVC. Μετρήθηκε η ανάκτηση των πλαστικών, ενώ πιθανές αλλαγές στη δομή λόγω της ανακύκλωσης πιστοποιήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας FT-IR. Επιπλέον μετρήθηκαν θερμικές ιδιότητες των πλαστικών (σημείο τήξης, κρυσταλλικότητα και σημείο υαλώδους μετάπτωσης) αλλά και μηχανικές τους ιδιότητες. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων η ανάκτηση ήταν υψηλή ενώ οι ιδιότητες των ανακυκλωμένων δειγμάτων δε διέφεραν σημαντικά από τα αρχικά υλικά, πέρα από κάποια μικρής έκτασης αποικοδόμηση που εντοπίστηκε σε ορισμένα δείγματα.

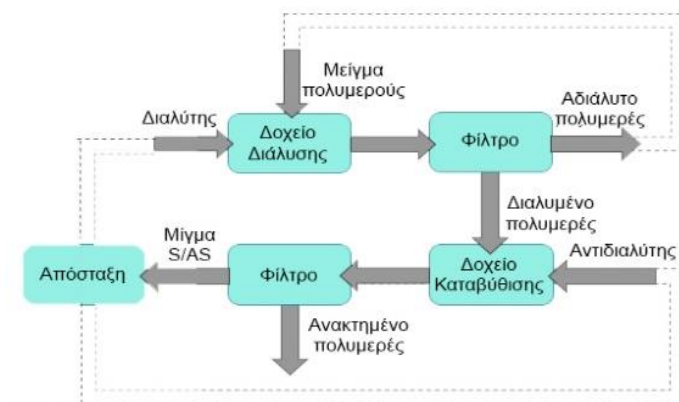
Η αποτελεσματικότητα της ΕΔΑ αποδείχθηκε από την εφαρμογή της σε πιλοτική μονάδα ανακύκλωσης πολυμερών όπου χρησιμοποιήθηκε για την ανακύκλωση ορισμένων από τα ευρέως συναρτώμενα πλαστικών στα στερεά αστικά απορρίμματα, όπως τα LDPE, HDPE PP και PVC με χρήση του συστήματος ξυλόλιο/ισοπροπανόλη για τα τρία πρώτα πλαστικά, και κατόπιν PVC [Hudec G, Zeman A (1999) *Reduction of Energy and Environmental Impact in PVC Recycling* [Hudec G, Zeman A] *Polym. Bull. (1999) 41: 1-10*].

Γιάνναρης Κωνσταντίνος, Ζωγράφος Βασίλειος, Ντάρας Νικόλαος, (1998) “Ανακύκλωση Πολυμερών με Μέθοδο Ενδιάμεσης Επικαθίστασης Πρωτογενούς Αντικαταστάσεως, ΕΜΠ/Αθήνα” χωρίζει μίγματα πλαστικών σχεδιάστηκε και αξιολογήθηκε οικονομικά ένα σχήμα διεργασίας που να μπορεί να ανακτήσει καθαρά πλαστικά από αστικά στερεά απόβλητα. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή η οικονομικότητα της μεθόδου εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από παράγοντες όπως η ανακύκλωση των χρησιμοποιούμενων διαλυτών, η αριστοποίηση των αναλογιών [Zeman A, Hudec G (1999) *Reduction of Energy and Environmental Impact in PVC Recycling* [Zeman A, Hudec G] *Polym. Bull. (1999) 41: 1-10*].

1.2.1 Περιγραφή της μεθόδου

Στη γενική περίπτωση που η Επιλεκτική Διάλυση/Ανακαταβύθιση χρησιμοποιείται για διαχωρισμό μίγματος πλαστικών περιλαμβάνει τις ακόλουθες διατάξεις - στάδια:

1. **Προετοιμασία της τροφοδοσίας (τεμαχισμός, πλύσιμο με νερό)** εφόσον είναι **απαραίτητο**: Διαχωρισμός του αρχικού μίγματος σε περισσότερα από ένα κομμάτια με επίπλευση σε νερό ή σε κάποιο άλλο υγρό.
2. **Δοχείο Διάλυσης**: Προσθήκη διαλύτη (S) σε συγκεκριμένες συνθήκες για διάλυση ενός πολυμερούς.
3. **Φίλτρο**: Διήθηση για διαχωρισμό των αδιάλυτων πολυμερών.
4. **Δοχείο Καταβύθισης**: Προσθήκη Αντιδιαλύτη (AS) για καταβύθιση του διαλυμένου πολυμερούς.
5. **Φίλτρο**: Διήθηση και έκπλυση του ανακτημένου πολυμερούς.
6. **Ξηραντήριο**: Ξήρανση του ανακτημένου πολυμερούς.
7. **Αποστακτική στήλη**: Διαχωρισμός μίγματος διαλύτη – αντιδιαλύτη και ανακύκλωσή τους στη διεργασία.



Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ροής της Επιλεκτικής Διάλυσης Ανακαταβύθισης.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου ανακτηθούν όλα τα πολυμερή του μίγματος. Η προετοιμασία της τροφοδοσίας, ο τεμαχισμός, το πλύσιμο και η επίπλευση, πραγματοποιούνται κυρίως σε διεργασίες ανακύκλωσης πολυμερών που προέρχονται από φορτία απορριμμάτων. Η προετοιμασία αυτή, εφόσον κριθεί απαραίτητη, πραγματοποιείται πριν την εισαγωγή του μίγματος στο δοχείο διάλυσης. Το ανακτημένο πολυμερές περνάει από ξήρανση για να απομακρυνθούν οι διαλύτες που περιέχει. [164]

1.2.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα ΕΔΑ:

Η μεθοδολογία παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως και μειονεκτήματα τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 1.1. [172]

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> • Μείωση όγκου πλαστικών. • Διατήρηση προστιθέμενης αξίας του πολυμερούς κατά τον πολυμερισμό. • Δυνατότητα απομάκρυνσης ξένων προσμίξεων, ακαθαρσιών. • Δυνατότητα ανάκτησης προϊόντος με ίδιες ιδιότητες με το παρθένο υλικό με κατάλληλη επιλογή διαλύτη-αντιδιαλύτη. • Μορφή ανακτημένου πολυμερούς κατάλληλη για περαιτέρω επεξεργασία. • Δυνατότητα διαχωρισμού των πολυμερών μεταξύ τους λόγω εκλεκτικότητας του διαλύτη. 	<ul style="list-style-type: none"> • Τοξικότητα διαλυτών αντιδιαλυτών. Λήψη μέτρων ασφαλείας. • Υψηλό κόστος αναπλήρωσης διαλυτών-αντιδιαλυτών. • Απαίτηση μεγάλων όγκων αντιδραστήρων • Μεγάλοι χρόνοι διάλυσης πολυμερούς για μεγαλύτερες ανακτήσεις. • Μεγάλο πάγιο κόστος εγκατάστασης της μονάδας λόγω του μεγέθους και των βοηθητικών παροχών. • Δυσκολία στην απομάκρυνση και επαναχρησιμοποίηση προσθέτων.

Formatted Table

~~Πίνακας 1.1 : Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ΕΔΑ.~~

Πίνακας 1.1 : Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ΕΔΑ.

1.3 Ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα

Μια από τις βασικές πηγές χρησιμοποιημένου PVC (post use PVC) είναι η ανακαίνιση μεγάλων κτιριακών μονάδων (σχολεία, νοσοκομεία κ.λπ.) στην αρχική κατασκευή των οποίων είχαν χρησιμοποιηθεί πλακίδια PVC για επίστρωση των δαπέδων. Σύμφωνα με την EPFLOOR (European PVC Floor Manufacturers) τα επόμενα χρόνια αναμένεται η ροή τέτοιου είδους χρησιμοποιημένου PVC να φτάσει τις 155.000 t/yr στη Γερμανία μόνο, ενώ στην Ευρώπη θα αγγίξει τους 500.000 t/yr. Από το 2005 και έπειτα, το χρησιμοποιημένο PVC οδηγείται σε καύση με την εξαίρεση μικρών συγκριτικά ποσοτήτων που ανακυκλώνονται με διεργασίες όπως η VINYLOOP [193] και η AgPR [204].

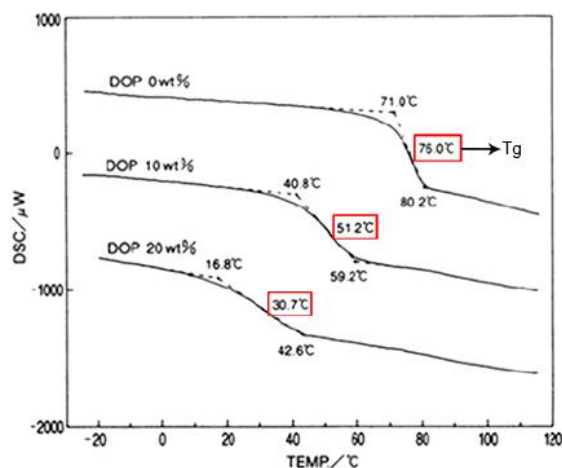
1.3.1 PVC και πλαστικοποιητές

Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές το οποίο μπορεί να δώσει προϊόντα με μεγάλη ποικιλία μηχανικών ιδιοτήτων, διαθέτει χημική αντοχή και αναφλέγεται δύσκολα. Για αυτό το λόγο είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά. Οι μεγαλύτερες ποσότητες PVC χρησιμοποιούνται σε υλικά οικοδομής (υδραυλικές εγκαταστάσεις, δάπεδα, παράθυρα κ.λπ.). Το χαρακτηριστικό το οποίο διαφοροποιεί το PVC από τα υπόλοιπα πολυμερή είναι η ικανότητα του, μέσω προσθήκης πλαστικοποιητών να διαμορφώνεται έτσι ώστε να είναι εύκαμπτο ή δύσκαμπτο.[2145] Στην Ευρώπη το 30% της ολικής παραγωγής PVC χρησιμοποιείται κυρίως για προϊόντα με ελαστικές ιδιότητες.

Το PVC είναι σκληρό και εύθραστο σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό οφείλεται στις ισχυρές ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις που έχουν ως αποτέλεσμα μικρές αποστάσεις μεταξύ των μορίων του. Όταν θερμαίνεται, η κινητική ενέργεια των μορίων του υπερνικά τις διαμοριακές δυνάμεις, αυξάνοντας έτσι τις αποστάσεις μεταξύ των μορίων με αποτέλεσμα το PVC να γίνεται πιο μαλακό. Ανάλογη είναι και η δράση των πλαστικοποιητών: όταν προστίθενται στο PVC, τα μόριά τους παρεμβάλλονται μεταξύ των μορίων του PVC αυξάνοντας τις μεταξύ τους αποστάσεις ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως αποτέλεσμα το υλικό παραμένει μαλακό ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και η ελαστικότητα του, η αντοχή του αλλά η διαφάνεια

του. Ουσιαστικά δηλαδή η προσθήκη πλαστικοποιητών μειώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Αυτό φαίνεται στο **Σχήμα 1.5** όπου παρατίθεται το διάγραμμα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, που έχει ληφθεί με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), για καθαρό PVC σε σύγκριση με δύο δείγματα PVC περιεκτικότητας 10 και 20% σε πλαστικοποιητή dioctyl phthalate (DOP).



Σχήμα 1.5 : Επίδραση φθαλικών ενώσεων (DOP) στο πολυμερές PVC.

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των φθαλικών ενώσεων στο ανακυκλωμένο PVC τόσο πιο χαμηλά μετατοπίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) συγκρινόμενη με το καθαρό PVC. Επίσης όσο υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις των φθαλικών ενώσεων τόσο πιο πλατύ είναι το εύρος μεταξύ αρχικής και τελικής θερμοκρασίας του γραφήματος που προκύπτει από τη μέθοδο DSC. Επιπρόσθετα, η προσθήκη φθαλικών ενώσεων στο PVC οδηγεί σε μείωση της ειδικής θερμοχωρητικότητας. [2145]

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές ανήκουν στην κατηγορία των φθαλικών εστέρων. [2246] Η περιεκτικότητά τους στο PVC είναι αρκετά υψηλή ξεπερνώντας σε ορισμένες περιπτώσεις και το 30%. Στη Δυτική Ευρώπη παράγονται περίπου ένα εκατομμύριο τόνοι

φθαλικών ενώσεων ετησίως, από τους οποίους περίπου 900.000 τόνοι χρησιμοποιούνται για την πλαστικοποίηση του PVC. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι πλαστικοποιητών είναι: ο φθαλικός δεκυλ-οκτυλεστέρας (DINP), ο φθαλικός δι-ισοδεκυλεστέρας (DIDP) και το φθαλικό δι(2αιθυλεξύλιο) (DEHP, μερικές φορές αναφέρεται επίσης ως DOP). Αυτοί οι πλαστικοποιητές αντιπροσωπεύουν περίπου το 75% όλων των πλαστικοποιητών που χρησιμοποιούνται για το PVC. [23+7]

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια αυξημένη ανησυχία σχετικά με την επίδραση των φθαλικών εστέρων στην υγεία και συνεπώς με την ασφάλεια της χρήσης τους στην πλαστικοποίηση του PVC. Από το 2007 που εφαρμόστηκε ο κανονισμός REACH, με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τους κινδύνους που μπορεί να ενέχουν οι χημικές ουσίες, περισσότερα από 50 πλαστικοποιητές έχουν καταχωρηθεί στη βάση δεδομένων του. Μέχρι σήμερα έντεκα ορθοφθαλικοί εστέρες χαμηλού μοριακού βάρους έχουν ταξινομηθεί στην κατηγορία 1B (νοούνται τοξικές για την αναπαραγωγή ουσίες). Οι ουσίες αυτές είναι αντικείμενο αίτησης από τους παραγωγούς, τους εισαγωγείς ή τους χρήστες για τη χορήγηση άδειας για συγκεκριμένες χρήσεις [24+8]

Συγκεκριμένα οι φθαλικές ενώσεις DEHP και DBP σταμάτησαν να διατίθενται στην αγορά της Ε.Ε. από τον Φεβρουάριο του 2015. Για τις ενώσεις BBP και DIBP δεν είχαν υποβληθεί αιτήσεις για αδειοδότηση και έτσι βάση της ΕΕ καταργήθηκε η χρήση τους από την 21 Φεβρουαρίου, 2015.[25+9]

Με βάση τα παραπάνω, η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση PVC προϋποθέτει την απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων που περιέχουν, ώστε να τηρούν τις προδιαγραφές που τίθενται από το REACH.

1.3.2 Σκοπός και διάρθρωση της διπλωματικής

Σκοπός της διπλωματικής αυτής είναι η πειραματική εφαρμογή της Επιλεκτικής Διάλυσης/Αναβακαταβύθισης (ΕΔΑ) για την ανάκτηση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με ταυτόχρονη απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων (πλαστικοποιητών), καθώς και ο σχεδιασμός και η μελέτη βιωσιμότητας βιομηχανικής μονάδας ανακύκλωσης PVC με τη μέθοδο ΕΔΑ.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφονται αναλυτικά η ανάπτυξη της μεθόδου για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, η πειραματική διαδικασία καθώς και τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Στο επόμενο κεφάλαιο παρατίθεται η προσομοίωσή της διεργασίας με χρήση του εμπορικού πακέτου ASPEN HYSYS και η μελέτη βιωσιμότητας βιομηχανικής μονάδας ανακύκλωσης PVC.

Ακολουθεί η σύνοψη των γενικών συμπερασμάτων και η βιβλιογραφία

Τέλος, στα Παραρτήματα παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε σχηματική απεικόνιση, καθώς και τα διαγράμματα υπολογισμού του T_g για τα προϊόντα, ενώ παρουσιάζονται και φωτογραφίες από τα βασικά στάδια της διεργασίας.

2. Εφαρμογή της μεθοδολογίας ΕΔΑ

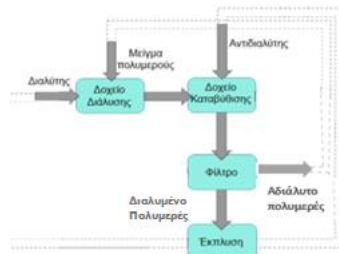
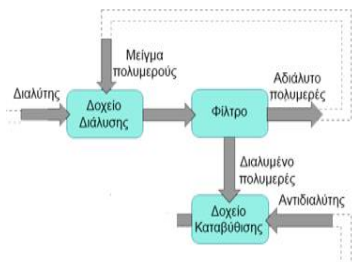
Η πειραματική διαδικασία ανάκτησης PVC από χρησιμοποιημένα πλακάκια πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Τμήματος Χημικών Μηχανικών με τη μεθοδολογία της Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης (ΕΔΑ), η οποία ανήκει στην κατηγορία της δευτερογενούς ανακύκλωσης.

Στόχος της διεργασίας ήταν ο διαχωρισμός του πολυμερούς και των πλαστικοποιητών από τα υπόλοιπα πρόσθετα και τις προσμίξεις που εμπεριέχονται στα δάπεδα, ώστε να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή του σε προϊόντα μη υποβαθμισμένης ποιότητας.

Πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της πρότυπης μεθοδολογίας, σύμφωνα με την οποία το στάδιο της καταβύθισης προηγείται του φίλτρου στο οποίο απομακρύνονται τα αδιάλυτα υλικά. Με τον τρόπο αυτό διευκολύνεται και επιταχύνεται σε σημαντικό βαθμό το φιλτράρισμα, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται καλύτερη ανάκτηση του πολυμερούς, σημαντικό ποσοστό του οποίου παράμενε στο αδιάλυτο υλικό στην πρότυπη μέθοδο.

Η τροποποίηση περιλαμβάνει επιπλέον κάποια στάδια εκπλύσεων του ανακτημένου πολυμερούς προκειμένου να επιτευχθούν οι προδιαγραφές μέγιστης περιεκτικότητας του τελικού προϊόντος σε φθαλικές ενώσεις.

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η τροποποίηση της διεργασίας.



Σχήμα 2.1 : Στο σχήμα Α παρουσιάζεται η πρότυπη μέθοδος ΕΔΑ και στο σχήμα Β η τροποποιημένη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία

~~Σχήμα 2.1 : Στο σχήμα Α παρουσιάζεται η πρότυπη μέθοδος ΕΔΑ και στο σχήμα Β η τροποποιημένη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία~~

2.1 Επιλογή Διαλύτη – Αντιδιαλύτη

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ΕΔΑ εκμεταλλεύεται τη διαφορετική διαλυτότητα των πολυμερών σε τυπικούς διαλύτες ανάλογα με τις συνθήκες. Στην περίπτωση που αφορά την παρούσα διπλωματική εργασία, δηλαδή τα χρησιμοποιημένα πλακίδια από δάπεδα, το προς επεξεργασία υλικό δεν αποτελεί μίγμα διαφορετικών πλαστικών αλλά μίγμα ενός πλαστικού με πρόσθετα όπως πλαστικοποιητές, πληρωτικό υλικό, χρώματα, αλλά και δομικά υλικά (κόλλες και υπολείμματα τσιμέντου) που έχουν παραμείνει στα πλακίδια.

Ο σημαντικότερος παράγοντας για τη επιτυχία της παραπάνω διεργασίας είναι η επιλογή του κατάλληλου συστήματος διαλύτη (Δ) – αντιδιαλύτη (ΑΔ) ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη ανάκτηση του πολυμερούς.

Για την επιλογή του συστήματος εξετάζονται διάφορα κριτήρια όπως:

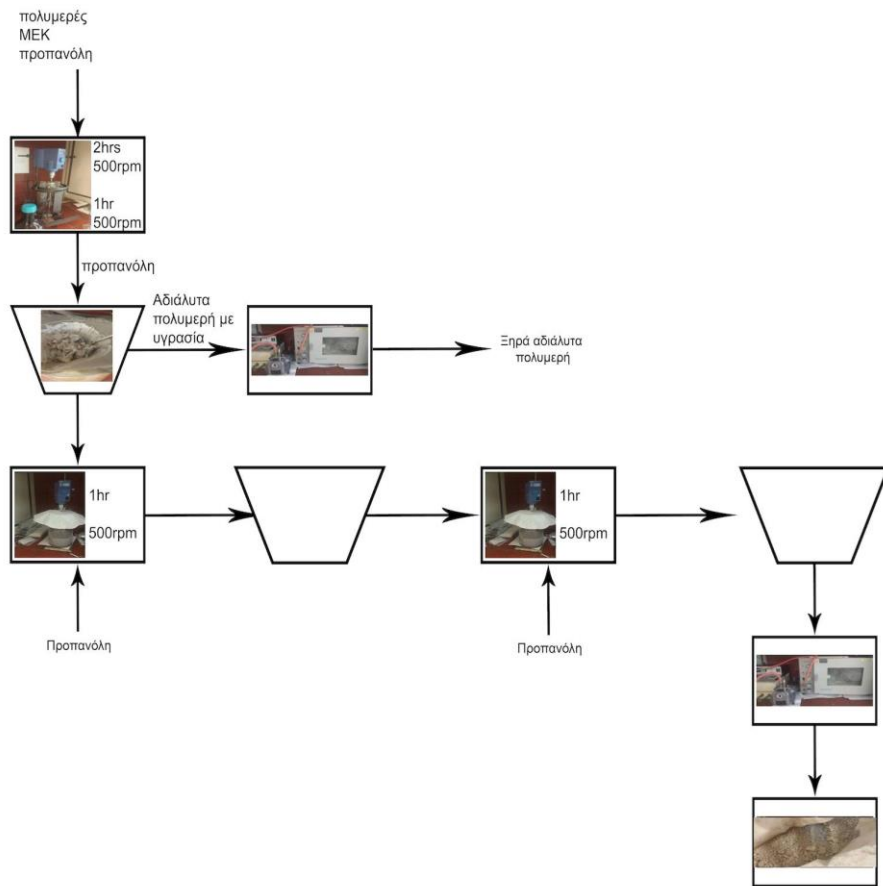
- Χρήση όσο το δυνατόν μικρότερων ποσοτήτων Δ και ΑΔ
- Εκλεκτικότητα των διαλυτών
- Ικανότητα καταβύθισης των αντιδιαλυτών
- Ιξώδες διαλυμάτων

- Δυνατότητα διαχωρισμού διαλύτη – αντιδιαλύτη με απόσταξη (σχηματισμός αζεότροπου)
- Τοξικότητα

Με βάση τα παραπάνω κριτήρια και με βάση την εμπειρία του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς ως κατάλληλο σύστημα διαλύτη – αντιδιαλύτη για το PVC επιλέχτηκε το ζεύγος μεθυλ-αίθυλ-κετόνη (MEK) – προπανόλη-1. [12]

2.2 Περιγραφή της τροποποιημένης πειραματικής διεργασίας

Κατάλληλες ποσότητες PVC και MEK τροφοδοτούνται στο δοχείο ανάδευσης. Το μίγμα αναδεύεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε συγκεκριμένες στροφές και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να λάβει χώρα η διάλυση. Μετά το πέρας της διάλυσης προστίθεται προπανόλη-1 ως αντιδιαλύτης. Όταν το στάδιο της καταβύθισης ολοκληρωθεί, το μίγμα φιλτράρεται σε σίτα (πέρασμα < 0.5 cm), ώστε να απομακρυνθεί το υλικό που δεν έχει διαλυθεί. Το αδιάλυτο υλικό που συλλέγεται στο φίλτρο οδηγείται στο ξηραντήριο. Το μίγμα διαλύτη-αντιδιαλύτη- πολυμερούς διηθείται σε διηθητικό χαρτί, έτσι ώστε να ανακτηθεί το πολυμερές υπό τη μορφή πολύ λεπτών κόκκων. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έκπλυση με αντιδιαλύτη πάνω στο διηθητικό χαρτί και ασκείται σε αυτό πίεση ώστε να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν περισσότερο διήθημα. Το PVC μεταφέρεται προς έκπλυση σε δοχείο ανάδευσης όπου προστίθεται αντιδιαλύτης. Η έκπλυση πραγματοποιείται υπό ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Το διάλυμα διηθείται εκ νέου σε διηθητικό χαρτί. Ακολουθεί δεύτερη έκπλυση και διήθηση. Το νωπό PVC οδηγείται σε ξηραντήριο. Η ξήρανση πραγματοποιείται υπό κενό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, έως ότου η μάζα του προϊόντος σταθεροποιηθεί. Η διαδικασία απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.1**



Σχήμα 3.1 : Διαγραμματική απεικόνιση της διεργασίας ανάκτησης PVC.

3. Αποτελέσματα Πειραματικού Μέρους και Συγ- λιασμός

Formatted: Greek

Πραγματοποιήθηκε σειρά από εργαστηριακά πειράματα με στόχο να καθοριστούν οι βέλτιστες παράμετροι της διεργασίας. Έτσι, σε κάθε πείραμα διατηρούνταν σταθερές οι κύριες παράμετροι πλην μιας, ώστε να μελετηθεί η επίδρασή της στην απόδοση της διεργασίας της ΕΔΑ, επιδιώκοντας τη μέγιστη ανάκτηση πολυμερούς. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στις επόμενες παραγράφους, ενώ οι λεπτομέρειες δίνονται στο Παραρτήματα Ι.1 και Ι.2.

3.1 Συνθήκες πειραματικών διαδικασιών

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι σταθερές και οι μεταβλητές παράμετροι διεξαγωγής των πειραμάτων.

Σταθερές Παράμετροι	Μεταβλητές Παράμετροι
Θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C)	Αναλογία διαλυτών
Στροφές ανάδευσης (500 rpm)	Χρόνος διάλυσης
Χρόνος ανάδευσης καταβύθισης (1 hr)	Μέγεθος τεμαχισμένων πλακιδίων
Χρόνος έκπλυσης (1hr)	
Σύστημα διαλυτών (ΜΕΚ-προπανόλη)	
Περατότητα φίλτρων (σίτες/διηθητικό χαρτί)	
Αναλογία εκπλύσεων (1:5)	
Αριθμός εκπλύσεων (2)	

Πίνακας 3.1 : Σταθερές και μεταβλητές πειραματικές παράμετροι.

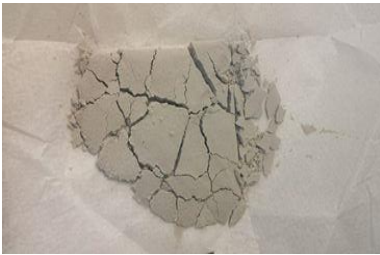
Η πρώτη ύλη, όπως χορηγήθηκε από εταιρεία του εξωτερικού υπεύθυνη για τη συλλογή και τον τεμαχισμό των χρησιμοποιημένων δαπέδων, αποτελείται από τεμάχια σε ακανόνιστα σχήματα και μεγάλη ποικιλία μεγεθών. Προκειμένου να υπάρξει τυποποίηση της διεργασίας της ως προς το μέγεθος των τεμαχιδίων της τροφοδοσίας και να καταστεί δυνατή μια σχετικά αντιπροσωπευτική δειγματοληψία, η πρώτη ύλη τεμαχίστηκε περαιτέρω και κοσκινίστηκε, ώστε να ληφθεί δείγμα με μέγιστη διάσταση 2 cm. Το υλικό αυτό ήταν σε μεγάλο βαθμό απαλλαγμένο από δομικά υλικά που είχαν παρασυρθεί κατά την αποξήλωσή του και χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία των πειραμάτων που παρουσιάζονται ακολούθως.

Σημειώνεται ότι αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων με την πρώτη ύλη ως είχε για τον προσδιορισμό των κύριων παραμέτρων που θα μελετηθούν. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι.1.

Στο πείραμα αναφοράς της σειράς των τελικών μετρήσεων επιδιώχθηκε ο προσδιορισμός της ποσότητας των αδιάλυτων στερεών που υπάρχουν στα ανακυκλωμένα δάπεδα (ίνες, υπολείμματα οικοδομικών υλικών κλπ) εκτός από το συμβατικά χρησιμοποιούμενο πληρωτικό υλικό (filler). Το υλικό αυτό στα δάπεδα είναι κατά κανόνα CaCO_3 και λόγω της πολύ μικρής κοκκομετρίας του δεν συγκρατείται από το χρησιμοποιούμενο φίλτρο (σίτα) των 0.5 mm με το οποίο απομακρύνεται η μέγιστη ποσότητα των πραγματικά αδιάλυτων στον επιλεγέντα διαλύτη στερεών. Η διάλυση πραγματοποιήθηκε με παραμονή της πρώτης ύλης (χρησιμοποιημένα τεμαχισμένα δάπεδα με τυπικές διαστάσεις μικρότερες των 2 cm) για 24 ώρες μέσα στο διαλύτη και στη συνέχεια ανάδευση σε 500 στροφές/λεπτό επί 2 ώρες. Τα αδιάλυτα υλικά που λήφθηκαν στα ανοξείδωτα φίλτρα (σίτες) των 1 και 0.5 mm υποβλήθηκαν σε διαδικασία διάλυσης και ανακαταβύθισης άλλες δύο φορές, ώστε να πραγματοποιηθεί η μέγιστη δυνατή ανάκτηση πολυμερούς και ο προσδιορισμός της πραγματικής μάζας των αδιάλυτων στερεών.

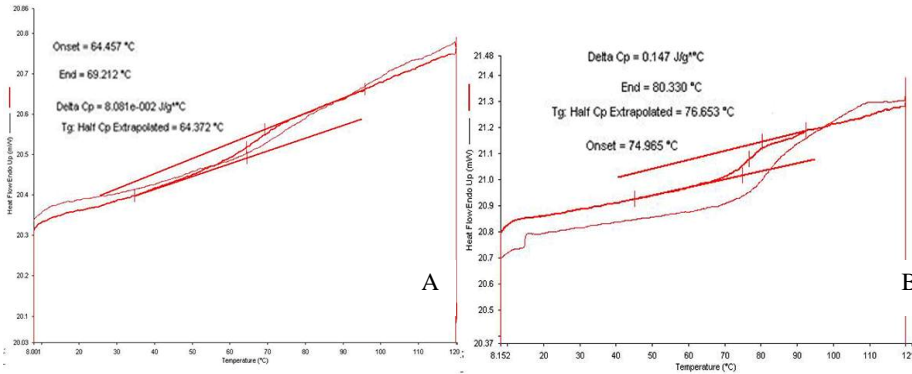
Για να εκτιμηθεί η ποσότητα του συστήματος διαλύτη/αντιδιαλύτη που συγκρατείται στα στερεά επί των φίλτρων (αδιάλυτα στερεά της πρώτης διήθησης ή ανακτημένο PVC στις επόμενες διηθήσεις) μετρήθηκαν οι νωπές και ξηρές μάζες τους. Το ποσοστό διαλυτών που συγκρατεί η «άστα» του στερεού επάνω στο φίλτρο έχει καθοριστική σημασία στην επιτυχία της μεθόδου, καθόσον από αυτό εξαρτάται η ενέργεια ξήρανσης στα τελικά προϊόντα, αλλά και η ποσότητα φθαλικών εστέρων που περιέχουν και υποχρεώνει την εφαρμογή διαδικασιών έκπλυσης.

Οι φθαλικοί εστέρες είναι επίσης διαλυτοί στους χρησιμοποιηθέντες διαλύτες και τα στάδια των εκπλύσεων, όπου ασκείται πίεση στο στερεό που κατακρατείται στο φίλτρο, αποσκοπούν στην απομάκρυνση διαλυτών και φθαλικών ενώσεων. Οι φθαλικές ενώσεις έχουν υψηλά σημεία ζέσης (περίπου 320⁰C) και δεν μπορούν να απομακρυνθούν κατά την ξήρανση η οποία λαμβάνει χώρα στους 80 ⁰C.



Εικόνα 3.1 : Στο σχήμα Α απεικονίζεται η ωπή μάζα του πολυμερούς και στο σχήμα Β η τελική ξηρή μορφή του PVC.

Για να διαπιστωθεί εάν το πολυμερές είναι απαλλαγμένο από φθαλικές ενώσεις πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των ξηρών τελικών μαζών των ανακτημένων πολυμερών. Σε κάποια πειράματα διεξάχθηκαν επιπλέον μετρήσεις του T_g μεταξύ καταβύθισης και εκπλύσεων για να διαπιστωθεί ότι όντως οι δύο εκπλύσεις, με ενδιάμεση άσκηση πίεσης κατά το φιλτράρισμα, είναι απαραίτητες για την απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων.



Σχήμα 3.2 : Στο σχήμα Α μετρήθηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (64,4 °C) μετά την καταβύθιση και στο σχήμα Β η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (76,7 °C) του ξηρού προϊόντος.

3.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο συγκεντρωτικό **Πίνακα 3.2**. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά πέντε πειράματα με την επεξεργασμένη και δειγματοληπτικά επιλεγμένη πρώτη ύλη. Σε κάθε πείραμα άλλαζε μια μόνο μεταβλητή έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδρασή της στην ανάκτηση του πολυμερούς.

Η αρχική ποσότητα της τροφοδοσίας για όλα τα πειράματα ήταν 150 gr δείγματος. Η μέση σύσταση της τροφοδοσίας όπως δόθηκε από την εταιρία που προμήθευσε την πρώτη ύλη είναι PVC 35%, πληρωτικό υλικό 35%, πλαστικοποιητές 20-2221,4% και αδιάλυτα στερεά 8-10,6%.

Περισσότερες λεπτομέρειες για τα πειράματα αυτά δίνονται στον σχετικό πίνακα του **Πα-ραρτήματος 1.2**

Αποτελέσματα Πειραματικών Μετρήσεων						
Πείραμα	Αδιάλυτο Στερεό (filters 1+0.5 mm)	1η έκπλυση στερεό (paper filter)	2η έκπλυση-Στερεό (paper filter)		Ανάκτηση επί της τροφοδο- σίας (%)	Ανάκτηση σε PVC+fillers (%)
	Μάζα ξηρή (gr)	Μάζα νοπή (gr)	Μάζα ξηρή (gr)	Tg (°C)		
1α. Πείραμα α- ναφοράς (1 ^η διάλυση)	32.2	150.43	85.26		56.8	81.2
1β. Πείραμα α- ναφοράς (Τελικό)	12.9		103.99	76.7	69.3	99.0
2. Αρχικές παράμετροι	34.84	167.85	88.44	76.3	59.0	84.2
3. Επίδραση Α- ναλογίας $\Delta/\Delta\Delta=6/1$	42.07	168.31	77.94	76.7	52.0	74.2
4. Επίδραση χρόνου διάλυσης (4 ώρες)	23.47	201.15	95.71	76.4	63.8	91.2
5. Τεμαχισμένη τροφοδοσία < 1cm	43.82	156.59	75.37	77.4	50.2	71.8

Πίνακας 3.2 : Αποτελέσματα των πειραμάτων (συγκεντρωτικά).

3.3 Αξιολόγηση της επίδρασης των παραμέτρων της διεργασίας στην απόδοσή της - Συμπεράσματα

Από την πειραματική μελέτη της τροποποιημένης διεργασίας Επιλεκτικής Διάλυσης και Α-νακαταβύθισης, όπως εφαρμόστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για την ανακύκλωση PVC από μεταχειρισμένα δάπεδα με ταυτόχρονη απομάκρυνση των πλαστικοποιητών, προέκυψαν τα ακόλουθα ενδιαφέροντα συμπεράσματα:

- Στα πειράματα όπου το υλικό τροφοδοσίας υπέστη προκατεργασία (τεμαχισμό και δειγματοληψία) επιτεύχθηκαν βελτιωμένες ανακτήσεις σε τελικό προϊόν, όπως φαίνεται

από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του **Πίνακα 3.1** με τον αντίστοιχο **Πίνακα 1.1** του **Παραρτήματος**. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ποσοστό των προσμίξεων (δομικών υλικών) που περιέχει το αρχικό υλικό.

- Στο πείραμα αναφοράς έγινε εξαντλητική διάλυση του πολυμερούς έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ανάκτηση προϊόντος. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε το ποσοστό των αδιάλυτων στερεών (8.6%). Η διαδικασία αυτή κρίθηκε επιτυχής καταλήγοντας σε ικανοποιητικό ποσοστό ανάκτησης.
- ~~Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων αναφοράς και των πειραμάτων με αναλογία 6:1 προκύπτει ότι η απόδοση των προκαταρκτικών πειραμάτων με το αρχικό υλικό. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε αναλογία πολυμερούς – διαλύτη – αντιδιαλύτη 1:4:8 και χρόνος διάλυσης δύο ωρών.~~
- Το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της επίδρασης της αναλογίας διαλύτη προς αρχικό στερεό. Εδώ η αναλογία γίνεται 6:1 έναντι 4:1 στα προηγούμενα πειράματα 1 και 2, υπό τις ίδιες λοιπές συνθήκες. Η απόδοση εμφανίζεται ελαφρά μειωμένη. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής:
 - Η αρχική ποσότητα (4:1) είναι επαρκής για τη διάλυση όλης της ποσότητας του περιεχόμενου PVC και συνεπώς δεν αναμένεται βελτίωση της απόδοσης.
 - Η απόδοση επηρεάζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς που επιτρέπουν τη διάχυση του διαλύτη στη μάζα του τεμαχίου διαπέδου, κυρίως, λοιπόν, από τον χρόνο επαφής διαλύτη/στερεού.
 - Μικρή επίδραση στην απόδοση έχει ενδεχομένως και η ένταση της ανάδευσης λόγω της διαφοροποίησης του όγκου του υγρού που τοποθετείται στο ίδιο δοχείο και υπό τις ίδιες στροφές ανά λεπτό.
- Στο 4^ο πείραμα διερευνήθηκε η επίδραση του χρόνου διάλυσης/ανάδευσης, ο οποίος διπλασιάστηκε σε σχέση με τον χρόνο αναφοράς, από δύο σε τέσσερις ώρες. Η αύξηση του χρόνου διάλυσης επηρέασε θετικά την ανάκτηση, ευνοώντας τα φαινόμενα μεταφοράς της διάχυσης των διαλυτών στη μάζα των στερεών τεμαχιδίων.

- Στο τελευταίο πείραμα το υλικό τροφοδοσίας τεμαχίστηκε περαιτέρω σε διαστάσεις μικρότερες του ενός εκατοστόμετρου, χωρίς ωστόσο να υπάρξει βελτίωση της απόδοσης, παρά τη μικρή σχετικά αύξηση της πλευρικής επιφάνειας της επιπλέον τεμαχισμένης πρώτης ύλης. Η ελαφρά μείωση της απόδοσης μπορεί να αποδοθεί και πάλι στις συνθήκες ανάδευσης, καθότι ενώ ο όγκος του υγρού και ο αριθμός των στροφών διατηρούνται σταθερά, διπλασιάζεται, λόγω του τεμαχισμού, ο αριθμός των αιωρούμενων στερεών.
- Η τροποποιημένη μέθοδος της Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης (καταβύθιση του πολυμερούς απευθείας μετά τη διάλυση, χωρίς να προηγηθεί φιλτράρισμα του διαλύματος) απλοποιεί και επιταχύνει σημαντικά τη διεργασία, ιδιαίτερα σε μεγαλύτερες κλίμακες εφαρμογής.
- Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του καθαρού PVC στο σύνολο των πειραμάτων ξεπερνά τους 76⁰C και είναι πολύ κοντά της θερμοκρασίας του καθαρού PVC (77,5⁰C). Αυτό υποδηλώνει ότι το ανακυκλωμένο PVC απαλλάχθηκε σχεδόν πλήρως από τους πλαστικοποιητές που περιέχει, συνεπώς και από τους ανεπιθύμητους φθαλικούς εστέρες.
- Στα πειράματα όπου διεξάχθηκαν επιπλέον μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης μεταξύ καταβύθισης και εκπλύσεων, διαπιστώθηκε ότι όντως οι δύο εκπλύσεις είναι απαραίτητες για την απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων. Αυτό έγινε αντιληπτό από τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

Η τελική ποιότητα των παραγόμενων με τη μέθοδο αυτή προϊόντων έχει πιστοποιηθεί από τα εργαστήρια της εταιρείας Tarkett, όπου προσδιόρισαν την ολική ποσότητα πλαστικοποιητών σε λιγότερο από 0.2 %.

4. —Σχεδιασμός και οικονομική ανάλυση βιομηχανικής μονάδας.

Για την εκτίμηση της βιωσιμότητας μιας βιομηχανικής μονάδας για την ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα έγινε προσομοίωση της διεργασίας με το πρόγραμμα ASPEN HYSYS v8.6. Με τον τρόπο αυτό έγινε δυνατή η εκτίμηση των μεγεθών και του κόστους της επένδυσης, του λειτουργικού και του συνολικού ετήσιου κόστους της διεργασίας, καθώς και του μοναδιαίου κόστους του παραγόμενου προϊόντος για διάφορες δυναμικότητες της μονάδας. Από τη σύγκριση του μοναδιαίου κόστους με εκείνο του καθαρού PVC, μπορεί να προκύψει το ελάχιστο μέγεθος της μονάδας που καθιστά την επένδυση βιώσιμη.

4.1 Δεδομένα μονάδας

Η οικονομική ανάλυση έγινε για δυναμικότητες τροφοδοσίας από 30,000 μέχρι και 200,000 τόνους ανά έτος και υπολογίστηκαν τα συνολικά κόστη της διεργασίας, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της δυναμικότητας στο κόστος του τελικού προϊόντος.

Στη δυναμικότητα 100,000 τόνων/έτος μελετήθηκε επίσης η επίδραση της πολλαπλότητας των χρησιμοποιούμενων στοιχείων της μονάδας στο κόστος του προϊόντος.

Οι παράμετροι της διεργασίας που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση βασίστηκαν στα δεδομένα των εργαστηριακών πειραμάτων και των πειραματικών ισοζυγίων μάζας (Πίνακας 4.1).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η προσομοίωση αφορά μονάδα συνεχούς λειτουργίας σε αντίθεση με την εργαστηριακή πειραματική διαδικασία η οποία ήταν ασυνεχής.

Τέλος θα πρέπει να τονιστεί ότι δεν έχουν ληφθεί υπόψη το κόστος συλλογής και μεταφοράς της τροφοδοσίας στη μονάδα, όπως και τυχόν κόστος αναπλήρωσης απωλειών διαλυτών.

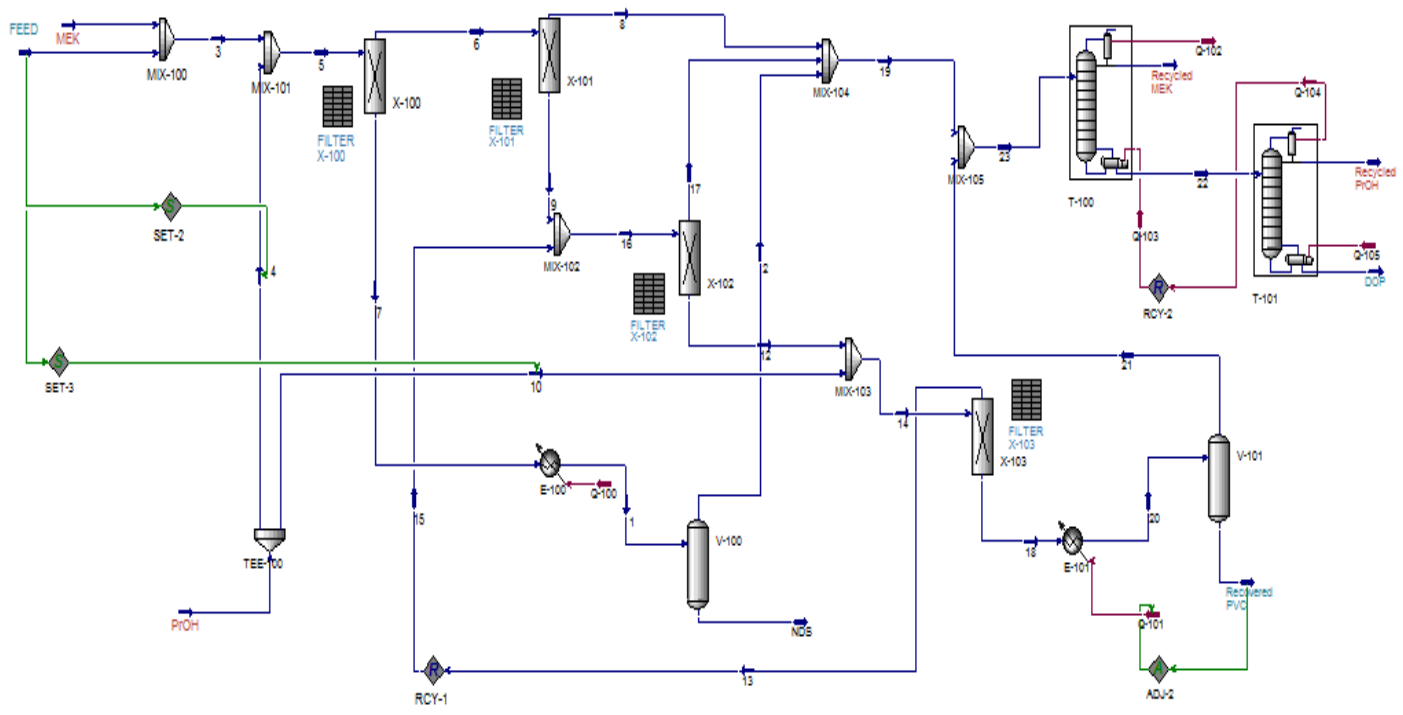
Για την οικονομική ανάλυση της μονάδας χρησιμοποιήθηκαν τιμές κόστους κατασκευής και εγκατάστασης και συντελεστές προσαρμογής από τη βάση δεδομένων του προσομοιωτή ASPEN HYSYS v8.6. Οι βασικές τιμές τους δίνονται στο Παράρτημα 3.

Δυναμικότητα (t/y)	30.000 - 200.000
Α/ΑΔ	ΜΕΚ / ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ
Απομάκρυνση φθαλικών ενώσεων	ΝΑΙ
% στερεό στο φίλτρο αδιάλυτων στερεών	15
% στερεό στο φίλτρο ανακτημένου PVC	45
Αναλογία Δ/πρώτη ύλη στη διάλυση (kg/kg)	4
Αναλογία ΑΔ / πρώτη ύλη στην αντιδιάλυση (kg/kg)	8
Αναλογία ΑΔ / πρώτη ύλη στην έκπλυση (kg/kg)	5

Πίνακας 4.1 : Δεδομένα από τις πειραματικές μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό της βιομηχανικής μονάδας.

4.2 Περιγραφή προσομοίωσης στο ASPEN HYSYS.

Η τροφοδοσία και ο διαλύτης (ΜΕΚ) εισέρχονται στο δοχείο διάλυσης. Αφού λάβει χώρα η διάλυση το ρεύμα εισέρχεται στο δοχείο καταβύθισης όπου προστίθεται αντιδιαλύτης (προπανόλη). Έπειτα ακολουθεί φιλτράρισμα για να διαχωριστεί το μίγμα του πολυμερούς από τα αδιάλυτα στερεά. Τα αδιάλυτα στερεά ξηραίνονται σε ξηραντήρα, ενώ το ρεύμα του πολυμερούς φιλτράρεται για να διαχωριστεί από τους διαλύτες και να συλλεχθεί στο φίλτρο. Το σύστημα διαλύτη – αντιδιαλύτη εισάγεται σε αποστακτική στήλη για να διαχωριστεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Το πολυμερές εισέρχεται στο πρώτο δοχείο έκπλυσης μαζί με καθορισμένη ποσότητα αντιδιαλύτη. Στη συνέχεια ακολουθεί φιλτράρισμα, δεύτερη έκπλυση και ξανά φιλτράρισμα. Τέλος το πολυμερές (με τα πληρωτικά υλικά) ξηραίνονται για να παραλειφθούν ως τελικό προϊόν. Διαλύτης, αντιδιαλύτης και πλαστικοποιητές διαχωρίζονται σε σύστημα δύο αποστακτικών στηλών, θερμικά ολοκληρωμένων. Το κύκλωμα θεωρείται κλειστό, δηλαδή, ο διαλύτης και ο αντιδιαλύτης ανακυκλώνονται πλήρως στη διαδικασία, επομένως στην ανάλυση που ακολουθεί δεν λαμβάνεται υπόψη κόστος αναπλήρωσης τυχόν απωλειών.



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας στο πρόγραμμα Aspen Hysys v8.6.

4.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα βασικά αποτελέσματα κόστους για εύρος δυναμιכוτήτων από 30.000 έως 200.000 τόνους τροφοδοσίας ετησίως. Υπολογίζεται το συνολικό κεφάλαιο της επένδυσης, το λειτουργικό κόστος, το κόστος εξοπλισμού, όπως και το αντίστοιχο μοναδιαίο κόστος προϊόντος.

Δυναμικότητα [t/y]	30.000	50.000	70.000	80.000	100.000	150.000	200.000
Κόστος επένδυσης [k\$]	23.224,1	27.070,6	31.083,0	32.221,8	36.988,5	44.987,1	52.617,9
Λειτουργικό Κόστος [k\$/y]	9.569,2	14.427,5	19.273,6	21.653,6	26.416,1	38.254,4	50.228,7
Κόστος παροχών [k\$/y]	6.749,9	11.102,6	15.451,3	17.601,0	21.897,1	32.606,4	43.431,8
Κόστος Εξοπλισμού [k\$]	4.170,3	5.330,7	6.394,8	6.830,2	7.732,9	9.797,8	11.929,3
Τιμή προϊόντος [\$/kg]	0,596	0,515	0,481	0,468	0,453	0,429	0,417
Παραγωγή PVC [t/y]	19.950	33.250	46.550	53.200	66.500	99.750	133.000

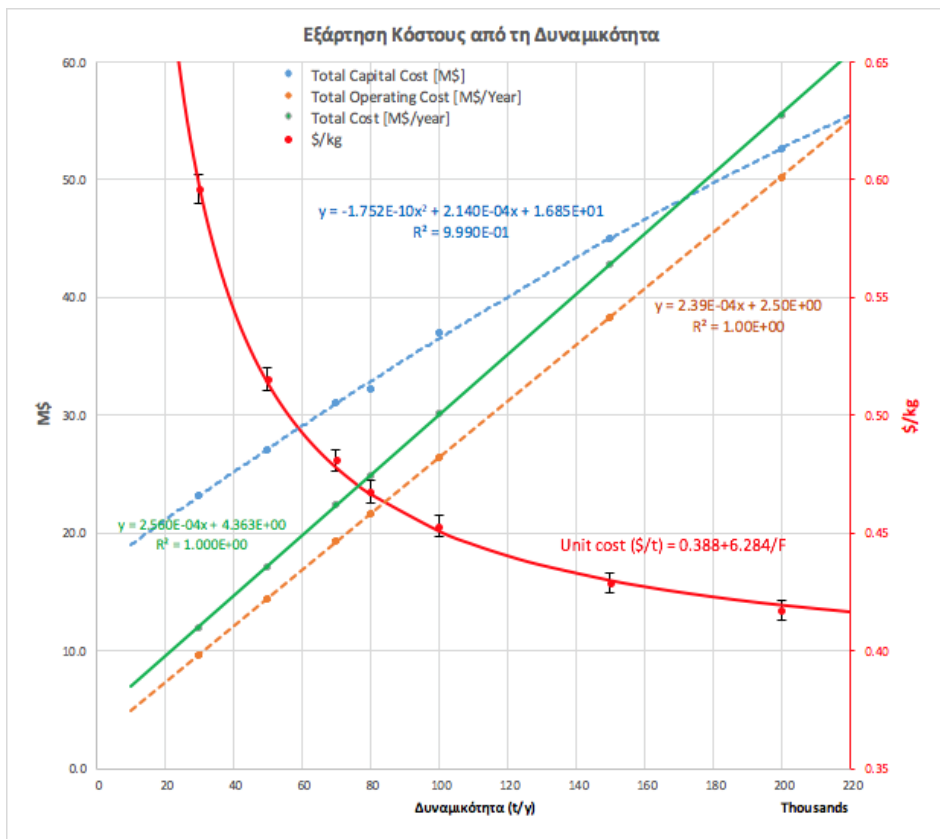
Πίνακας 4.2 : Μεταβολή οικονομικών μεγεθών ανάλογα με τη δυναμικότητα της μονάδας.

Στο Γράφημα 4.1 παρουσιάζεται η μεταβολή του κόστους (πάγιο, λειτουργικό, ολικό και μοναδιαίο) ανάλογα με τη δυναμικότητα. Όπως αναμένεται για υψηλές δυναμικότητες η τιμή του προϊόντος τείνει προς μια οριακή τιμή (388 \$/t).

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαστασιολόγησης και η ανάλυση του κόστους προμήθειας του εξοπλισμού για μια μονάδα δυναμικότητας 100.000 t/y.

Στον εξοπλισμό συμπεριλαμβάνονται δύο αποστακτικές στήλες. Η πρώτη αποστακτική στήλη στη διεργασία έχει σκοπό να διαχωρίσει τον διαλύτη από τον αντιδιαλύτη (MEK – προπανόλη) έτσι ώστε το MEK να ανακυκλωθεί και να περάσει ξανά στη διεργασία. Η προπανόλη και οι φθαλικές ενώσεις οδηγούνται σε δεύτερη αποστακτική έτσι ώστε να ανακυκλωθεί η προπανόλη

και να απομακρυνθούν οι πλαστικοποιητές. Στους παραπάνω υπολογισμούς δεν συμπεριλαμβάνεται ούτε κοστολογείται ο αναβραστήρας της δεύτερης αποστακτικής στήλης. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αποστακτικές στήλες θεωρούνται θερμικά ολοκληρωμένες με κατάλληλη ρύθμιση των πιέσεών τους προκειμένου ο συμπυκνωτήρας της μιας αποστακτικής στήλης να λειτουργεί ως αναβραστήρας της άλλης.



Γράφημα 4.1 : Εξάρτηση οικονομικών μεγεθών από τη δυναμικότητα της μονάδας.

Δυναμικότητα 100.000 t/y				
Εξοπλισμός	Είδος	Πολλαπλό- τητα	Διάσταση - Επιφάνεια - Φορτίο	Κόστος Αγοράς
MIX-100	Δοχείο Διάλυσης	2	D = 7 ft	\$393.000
			H = 25 ft	
			V = 7197.57 gal	
MIX-101	Δοχείο Καταβύθισης	4	D = 8.5 ft	\$1.055.600
			H = 30 ft	
			V = 12735.28 gal	
MIX-102	Δοχείο Έκπλυσης	4	D = 7 ft	\$871.600
			H = 26.5 ft	
			V = 7629.42 gal	
MIX-103	Δοχείο Έκπλυσης	4	D = 7 ft	\$871.600
			H = 26.5 ft	
			V = 7629.42 gal	
X-100	Φίλτρο αδιάλυτων στερεών	1	A = 538.11 ft ²	\$179.900
X-101	Φίλτρο καταβύθισης	1	A = 439.97 ft ²	\$164.900
X-102	Φίλτρο Έκπλυσης 1	1	A = 439.97 ft ²	\$164.900
X-103	Φίλτρο Έκπλυσης 2	1	A = 439.97 ft ²	\$164.900
Main Tower_ @T-100	Κυρίως στήλη	1	D = 22 ft	\$1.336.900
			H = 112 ft	
			Q = 1.435e ⁸ kJ/h	
	Συμπυκνωτήρας	1	Q = 1.586e ⁸ kJ/h	\$192.100
	Αναβραστήρας	1	Q = 1.586e ⁸ kJ/h	\$166.800
Main Tower_ @T-101	Κυρίως στήλη	1	D = 34.5 ft	\$1.773.800
			H = 72 ft	
			Q = 1.586e ⁸ kJ/h	
	Συμπυκνωτήρας	1	Q = 1.586e ⁸ kJ/h	\$132.300
V-100	Ξηραντήρας Αδιάλυτων	1	D = 4.5 ft	\$22.300
			H = 12 ft	
			V = 1427.76 gal	
V-101	Ξηραντήρας PVC	1	D = 4 ft	\$19.000
			H = 12 ft	
			V = 1128.11 gal	
E-100	Εναλλάκτης Θερμότητας	1	Q = 1.596e ⁷ kJ/h	\$23.400
E-101	Εναλλάκτης Θερμότητας	1	Q = 1.963 e ⁷ kJ/h	\$48.600
	Αντλίες	27		\$ 151.340

Πίνακας 4.3: Διαστασιολόγηση και κοστολόγηση του εξοπλισμού για μονάδα δυναμικότητας 100.000 t/y.

Στη δυναμικότητα των 100,000 t/y έγινε μελέτη της επίπτωσης της πολλαπλότητας των δοχείων διάλυσης, καταβύθισης και εκπλύσεων στο κόστος της μονάδας. Οι αλλαγές και τα αποτελέσματα συγκρίνονται στους Πίνακες 4.4 και 4.5 αντίστοιχα.

Δοχεία	Είδος	Πολλαπλότητα	
		Σενάριο 1	Σενάριο 2
MIX-100	Δοχείο διάλυσης	2	1
MIX-101	Δοχείο καταβύθισης	4	2
MIX-102	Δοχείο Έκπλυσης 1	4	2
MIX-103	Δοχείο Έκπλυσης 2	4	2

Πίνακας 4.4 : Σενάρια αλλαγής αριθμού δοχείων σε δυναμικότητα τροφοδοσίας 100,000 tn/y.

	Σενάριο 2 / Σενάριο 1
Ολικό κόστος επένδυσης	75.0%
Ολικό κόστος λειτουργίας	99.8%
Κόστος εξοπλισμού	89,5%
Κόστος προϊόντος	95.5%

Πίνακας 4.5 : Επίδραση αριθμού δοχείων στην κοστολόγηση της μονάδας δυναμικότητας 100,000 t/y.

Όπως προκύπτει από την ανάλυση των στοιχείων των πινάκων αυτών:

- Η διαφορά στο λειτουργικό κόστος είναι αμελητέα και πρακτικά οφείλεται μόνο στην ελάχιστη επίδραση που έχουν οι αλλαγές στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την ανάδευση των δοχείων. Η ηλεκτρική ενέργεια ελάχιστα μετέχει στο συνολικό κόστος των παροχών, που κατά κανόνα αφορούν το κόστος θέρμανσης των στηλών και του ξηραντήρα.
- Η επίπτωση στο κόστος του εξοπλισμού μπορεί να φθάνει στο 10%
- Η μείωση της τιμής του προϊόντος φθάνει το 4.5%.

4.4 Συμπεράσματα προσομοίωσης

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η τιμή του PVC στην αγορά ποικίλει ανάλογα με τη χώρα, τις ιδιότητες του και φυσικά την τιμή του πετρελαίου. Κατά μέσο όρο η τιμή του προϊόντος στην αγορά κυμαίνεται περί τα 1000 \$/t, ενώ περίπου 50 \$/t είναι το τυπικό κόστος των πληρωτικών υλικών. [26] Συνεπώς το μέσο κόστος για ένα προϊόν περιεκτικότητας 50% σε PVC ανέρχεται σε 525 \$/t. Με βάση την τιμή αυτή και λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που φαίνονται στο γράφημα 4.1, προκύπτει ότι για δυναμικότητες τροφοδοσίας μεγαλύτερες από 50.000 t/y, το παραγόμενο προϊόν έχει αποδεκτή και ανταγωνιστική τιμή με το φρέσκο PVC, τουλάχιστον για χρήση στην παραγωγή διαπέδων. Ωστόσο, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης για το κόστος του παραγόμενου ανακυκλωμένου PVC δεν συμπεριλαμβάνεται το κόστος συλλογής και μεταφοράς της πρώτης ύλης.
- Οι αποστακτικές στήλες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό (σχεδόν στο 45%) του κόστους εξοπλισμού μιας μονάδας.
- Το μεγαλύτερο ποσοστό του λειτουργικού κόστους οφείλεται στην κατανάλωση ενέργειας για τη θέρμανση του αναβραστήρα και για την ξήρανση των προϊόντων.
- Η αριστοποίηση της διεργασίας αναφορικά με την πολλαπλότητα των διαφόρων δοχείων επιτρέπει την περαιτέρω μείωση του κόστους παραγόμενου προϊόντος κατά περίπου 5%.

Συμπερασματικά, λοιπόν, δεδομένου ότι οι τιμές των πρώτων υλών τα τελευταία χρόνια έχουν φθάσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα, η δυναμικότητα που καθιστά βιώσιμη μια τέτοια επένδυση είναι σχετικά υψηλή, λαμβάνοντας υπόψη τη δυσκολία και το κόστος συλλογής και μεταφοράς της τροφοδοσίας. Πιθανή αύξηση της τιμής του PVC ή τυχόν επιβολή «αράσινων φόρων» ενίσχυσης της χρήσης ανακυκλωμένου PVC να καταστήσει περαιτέρω ελκυστική μια τέτοια επένδυση ακόμη και σε μικρότερες δυναμικότητες.

5. Συμπεράσματα

Η αυξημένη ζήτηση πλαστικών υλικών είναι αλληλένδετη με τις εξαιρετικές ιδιότητες που αυτά παρουσιάζουν. Συγκεκριμένα η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έφθασε τα 311 εκατομμύρια τόνους το 2014, ενώ, ειδικότερα, η παγκόσμια παραγωγή PVC εκτιμάται ότι στο τέλος του 2016 θα ξεπεράσει τα 40 εκατομμύρια τόνους. Στην Ευρώπη το 30% της ολικής παραγωγής PVC χρησιμοποιείται κυρίως για προϊόντα με ελαστικές ιδιότητες. Το PVC σε κανονικές συνθήκες είναι σκληρό και εύθραυστο, συνεπώς η προσθήκη πλαστικοποιητών είναι αναγκαία για την τροποποίηση των ιδιοτήτων αυτών και την εύκολη και οικονομικότερη μορφοποίησή του προς προϊόντα. Κάποιες από τις ουσίες αυτές με βάση τους κανονισμούς REACH έχουν απαγορευθεί και θεωρηθεί ως τοξικές ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Η μέθοδος της Επιλεκτικής Διάλυσης – Ανακαταβύθισης (ΕΔΑ) ανήκει στις μεθόδους δευτερογενούς ανακύκλωσης και πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων καθόσον διατηρεί την προστιθέμενη κατά τον πολυμερισμό αξία. Τα παραγόμενα με τη μέθοδο αυτή πλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές παρόμοιες με αυτές του πρώτου κύκλου ζωής τους και έπειτα να ανακυκλωθούν εκ νέου.

Η μέθοδος μειονεκτεί στο ότι ορισμένοι από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι τοξικοί, ερεθιστικοί ή εύφλεκτοι και συνεπώς είναι απαραίτητο να λαμβάνονται τα πρόσθετα μέτρα ασφαλείας. Επίσης, το κόστος αναπλήρωσης τυχόν απωλειών πτητικών διαλυτών και αντιδιαλυτών είναι υψηλό, εάν δεν επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά ανακύκλωσής τους (κλειστά κυκλώματα).

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάκτηση του PVC και η ταυτόχρονη απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων από χρησιμοποιημένα πλακίδια δαπέδων. Για την επίτευξη του στόχου αυτού πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της πρότυπης μεθοδολογίας Επιλεκτικής Διάλυσης – Ανακαταβύθισης με σκοπό τη βελτίωση της λειτουργικότητας και της απόδοσης της μεθόδου.

Τα βασικά συμπεράσματα μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Η τροποποίηση της μεθόδου της ΕΔΑ έδωσε καλά αποτελέσματα παράγοντας ανακυκλωμένο προϊόν ικανοποιητικής ποσότητας αλλά και ποιότητας.
- Η προκατεργασία της τροφοδοσίας με τυποποίηση των προδιαγραφών και της δειγματοληψίας της πρώτης ύλης έδωσε βελτιωμένες αποδόσεις.
- Η παράμετρος η οποία επηρεάζει περισσότερο την ανάκτηση τους πολυμερούς είναι ο χρόνος διάλυσης.
- Η διαδικασία των εκπλύσεων είναι αναγκαία για την επίτευξη ικανοποιητικού βαθμού απομάκρυνσης των φθαλικών εστέρων.
- Όλα τα τελικά προϊόντα των πειραμάτων είχαν θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης πολύ κοντά σε εκείνη του καθαρού PVC, άρα η απομάκρυνση των πλαστικοποιητών πραγματοποιήθηκε σχεδόν ολοκληρωτικά.
- Με βάση την τρέχουσα τιμή της αγοράς του καθαρού PVC προκύπτει ότι μια βιομηχανική μονάδα με δυναμικότητα μεγαλύτερη από 50.000 tn/y είναι βιώσιμη.
- Το κόστος του παραγόμενου προϊόντος μπορεί να μειωθεί περαιτέρω:
 - με βελτίωση του σχεδιασμού της μονάδας (ελάττωση του αριθμού των χρησιμοποιούμενων δοχείων).
 - με αριστοποίηση του συστήματος ανάκτησης των Ε/ΑΔ, δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα σημαντική η συνεισφορά του κόστους του τόσο στο πάγιο όσο και στο λειτουργικό κόστος της επένδυσης.
- Σε μείωση του κόστους προϊόντος θα μπορούσε να οδηγήσει και η αξιοποίηση των παραγόμενων πλαστικοποιητών στους οποίους έχει αποδοθεί μηδενική τιμή, αλλά η ποσότητά τους είναι σημαντική (20% της δυναμικότητας).

Συνοψίζοντας, η τροποποιημένη διεργασία της Επιλεκτικής Διάλυσης - Ανακαταβύθισης, όπως αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στην παρούσα διπλωματική, αποτελεί μια βιώσιμη τεχνολογία ανακύκλωσης PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με ταυτόχρονη απομάκρυνση των περιεχομένων πλαστικοποιητών. Οι συνθήκες της αγοράς (τιμή καθαρού PVC) και οι περιβαλλοντικοί και υγειονομικοί περιορισμοί, επηρεάζουν σημαντικά την οικονομικότητα μιας βιομηχανικής μονάδας.

6. Βιβλιογραφία

- 1) 4) — Παππά Γεωργία, (2002) “Ισορροπία Φάσεων σε Διαλύματα Πολυμερών: Μο-
ντελοποίηση και Εφαρμογή”, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
 - 2) 2) — Plastics – The facts 2015, (2015), Plastics Europe. (<http://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>)
 - 3) 3) — Γκότσης Δ. Αλέξανδρος (2010), “Ανακύκλωση Πλαστικών”, Παρουσίαση, Πο-
λυτεχνείο Κρήτης, Κρήτη.
(http://users.isc.tuc.gr/~gotsis/Alexandros_D_Gotsis/Other/Entries/2010/1/2_Recycling_in_Chania_files/recycling_1.pdf)
 - 4) 4) — Βουγιούκα Σ., Μηχανική Πολυμερών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
 - 5) 5) — Χαρδάκη Χαρίκλεια (2013), “Ανακύκλωση για παραγωγή υψηλής ποιότητας
πολυπροπυλενίου από υπόλειμμα βιομηχανικής παραγωγής”, Διπλωματική Εργασία,
ΕΜΠ, Αθήνα.
 - 6) 6) — Ε.Ε.Δ.Σ.Α., Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Θερμικές
Μέθοδοι Επε-ξεργασίας (http://www.eedsa.gr/Contents.aspx?CatId=96#ΘΕΡΜΙΚΕΣ_ΜΕΘΟΔΟΙ_ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ).
 - 7) 7) — Papaspyrides C.D., Poulakis J.G., Varelidēs P.C. (1994) “A model recycling process for
low density polyethylene” Resources, Conservation and Recycling 12(3-4): 177-184.
~~Kampouris E.M., Diakoulaki D.C., Papaspyrides C.D. (1986) “Solvent recycling of rigid
poly(vinyl chloride) bottles”, J. Vinyl Technol. 8(2):79-82~~
 - 8) 8) — Poulakis J. G. and Papaspyrides C. D. (1995) “The dissolution/reprecipitation
technique applied on high-density polyethylene: I. Model recycling experiments” Ad-
vances in Polymer Technology 14 (3):237-242.
- ~~Zagouras N.G. and Koutinas A.A., (1994) “Processing Scheme based on selective dissolu-
tion to recycle food packaging and other polymeric wastes and its economic Analysis”,
Waste Management and Research 13: 325-333,~~

Formatted: List Paragraph, Numbered + Level: 1 +
Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment:
Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm

Field Code Changed

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Field Code Changed

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Field Code Changed

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Field Code Changed

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: Font color: Black

Formatted: English (United States)

Formatted: List Paragraph, Numbered + Level: 1 +
Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment:
Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm

9) —Poulakis J.G., Papaspyrides C.D. (1997) “Recycling of polypropylene by the dissolution/reprecipitation technique. A model study” *Resources Conservation and Recycling* 20: 31.

9) —Achilias D.S., Giannoulis, G.Z. Papageorgiou A., (2009), “Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution – reprecipitation technique”, *Polym. Bull.* (2009) 63:449–465

10) 10) —Poulakis J.G., Papaspyrides C.D. (2001) “Dissolution/reprecipitation: A model process for PET bottle recycling” *Journal of Applied Polymer Science* 81(1): 91–95.

Poulakis J.G., Papaspyrides C.D. (1995), “The dissolution reprecipitation technique applied on high density polyethylene: I Model Recycling Experiments”, *Adv. Polym. Techn.* 14(3):237–242.

11) 11) —Kampouris E.M., Papaspyrides C.D., Lekakou C.N. (1987) “A model recovery process for scrap polystyrene foam by means of solvent systems” *Conservation and Recycling* 10(4):315.

Pappa G., Boukouvalas C., Giannaris C., Ntaras N., Zografos V., Magoulas K., Lygeros A., Tassios D. (2001) “The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application”, *Res Conserv Recycl* 34:33–44

12) 12) —Kampouris E.M., Papaspyrides C.D., Lekakou C.N. “A model process for the solvent recycling of polystyrene” (1988) *Polymer Engineering & Science*, 28(8): 534–537.

13) Kampouris E.M., Diakoulaki D.C., Papaspyrides C.D. (1986) “Solvent recycling of rigid poly(vinyl chloride) bottles”, *J. Vinyl Technol.* 8(2):79–82.

14) Papaspyrides C. D., Diakoulaki D.C. (1986) “Recovery of reusable poly(vinyl chloride) from plastics waste” *Journal of Vinyl Technology* 8(2):83-85.

15) Achilias D.S., Giannoulis, G.Z. Papageorgiou A., (2009), “Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution – reprecipitation technique”, *Polym. Bull.* (2009) 63:449–465.

—Pappa G., Boukouvalas C., Giannaris C., Ntaras N., Zografos V., Magoulas K., Lygeros A., Tassios D. (2001) “The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application”, *Resources Conservation and Recycling* 34:33–44.

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: List Paragraph, Justified, Numbered + Level: 1 + Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment: Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm, Pattern: Clear (Custom Color(RGB(252;252;252))), Tab stops: Not at 0,75 cm

Formatted: List Paragraph, Numbered + Level: 1 + Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment: Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: List Paragraph, Numbered + Level: 1 + Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment: Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: English (United States)

16)

17) Γιάνναρης Κωνσταντίνος, Ζωγράφος Βασίλειος, Ντάρας Νικόλαος, (1998) “Ανακύκλωση Πολυμερών με τη Μέθοδο της Επιλεκτικής Διαλυτοποίησης και Επανακαταβύθισης σε Πιλοτική Μονάδα”, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.

18) Zagouras N.G. and Koutinas A.A., (1994) “Processing Scheme based on selective dissolution to recycle food packaging and other polymeric wastes and its economic Analysis”, Waste Management and Research 13: 325-333.

19) AgPR, Collection Centers for Post Consumer PVC FLOOR COVER-INGS, Germany (<http://www.agpr.de/cms/website.php?id=/en/recycling-endproduct.htm&nid=1&nid-sub=4>).

20) AgPR, Collection Centers for Post Consumer PVC FLOOR COVER-INGS, Germany (<http://www.agpr.de/cms/website.php?id=/en/recycling-endproduct.htm&nid=1&nid-sub=4>).

21) AgPR, Collection Centers for Post Consumer PVC FLOOR COVER-INGS, Germany (<http://www.agpr.de/cms/website.php?id=/en/recycling-endproduct.htm&nid=1&nid-sub=4>).

22) Hitachi High Tech Science Corporation, (1995), “Thermal Analysis of Polyvinyl Chloride-Influence of Plasticizer on Glass Transition” Application Brief TA No65.

23) Martin T.M., Young D.M, (2003) “Correlation of the glass transition temperature of plasticized PVC using a lattice fluid model”, Polymer 44, 4747-4754 .

24) The European Council of Vinyl Manufacturers, Plasticisers, Brussels Belgium. (<http://www.pvc.org/en/p/plasticisers>)

25) ECHA, European Chemical Agency, Κατάλογος υποψηφίων προς αδειοδότηση ουσιών που προκαλούν πολύ μεγάλη ανησυχία. (<http://echa.europa.eu/el/candidate-list-table>)

26) ECPI, European Council for Plasticisers and Intermediates, REACH regulations, Brussels. (http://www.plasticisers.org/en_GB/regulation/reach)

27) Προσωπική επικοινωνία με Feliks Bezati, Tarkett.

Formatted: List Paragraph, Numbered + Level: 1 + Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment: Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm

Formatted: English (United Kingdom)

Formatted: List Paragraph, Left, Space After: 0 pt, Line spacing: single

Formatted: List Paragraph, Justified, Numbered + Level: 1 + Numbering Style: 1, 2, 3, ... + Start at: 1 + Alignment: Left + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm, Tab stops: Not at 0,75 cm

Formatted: English (United States)

Formatted: Left

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.1

- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ
- ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Formatted: Font: Bold

Formatted: List Paragraph, Centered, Indent: Left: 0,12 cm, Bulleted + Level: 1 + Aligned at: 0,63 cm + Indent at: 1,27 cm

Formatted: List Paragraph, Space After: 0 pt, Line spacing: single, Widow/Orphan control, Adjust space between Latin and Asian text, Adjust space between Asian text and numbers



Προκαταρκτικές Πειραματικές Μετρήσεις

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραματικών μετρήσεων χωρίς προκατεργασία και δειγματοληπτικό έλεγχο της τροφοδοσίας, έτσι ώστε να αποφασιστούν οι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση και να προσδιοριστούν οι συνθήκες στις οποίες θα διεξαχθούν τα τελικά πειράματα.

Η τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε όπως χορηγήθηκε από εταιρία του εξωτερικού που είναι υπεύθυνη για τη συλλογή και των τεμαχισμό των χρησιμοποιημένων δαπέδων. Συνεπώς η πρώτη ύλη αποτελείται από τεμάχια σε ακανόνιστα σχήματα και μεγάλη ποικιλία μεγεθών.

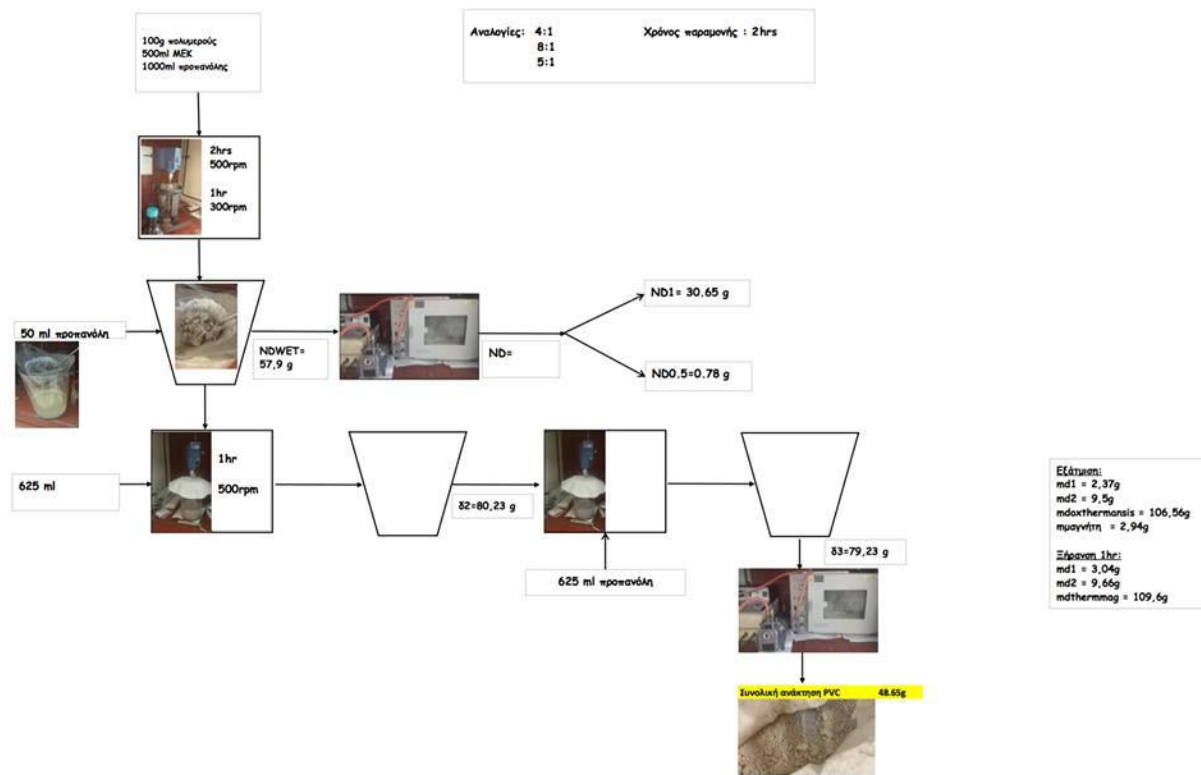
Τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων φαίνονται στον **Πίνακα I.1**.

Αποτελέσματα Πειραματικών Μετρήσεων						
Πείραμα	Αδιάλυτο Στερεό (filters 1+0.5 mm)	1η έκπλυση στερεό (paper filter)	2η έκπλυση-Στερεό (paper filter)	Κλείσιμο ισοζυγίου	Ανάκτηση επί της	Ανάκτηση PVC+fillers (%)

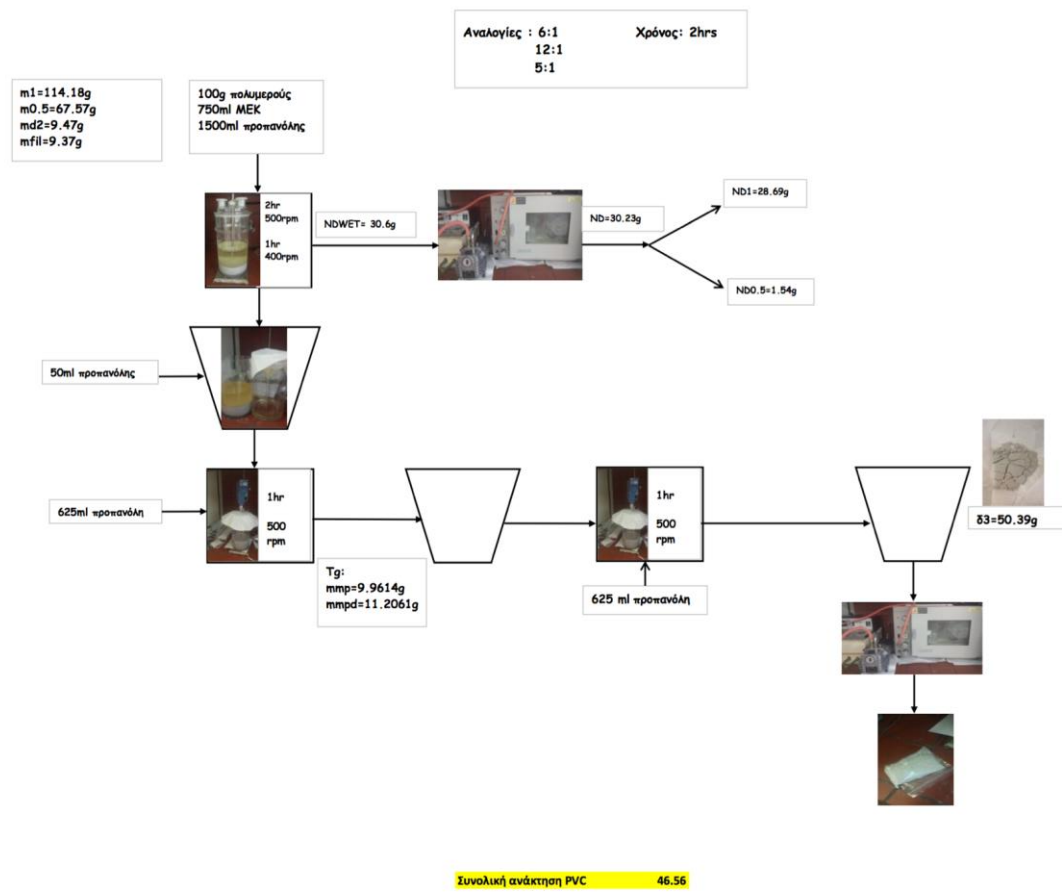
	Μάζα νοπή (gr)	Μάζα ξηρή (gr)	Μάζα νοπή (gr)	Μάζα νοπή (gr)	Μάζα ξηρή (gr)	Tg (°C)	μάζας (% σφάλμα)	τροφοδοσίας (%)	
1. Αρχικές παράμετροι	57.9	31.40	80.29	79.23	48.65	76.9	-1.95%	48.7%	64%
2. Επίδραση Αναλογίας Δ/ΑΔ	30.6	30.23		50.39	46.56	76.1	-5.21%	46.6%	61%
3. Επίδραση χρόνου διάλυσης (4 ώρες)	21.16	20.94		77.59	58.56	76.5	-2.51%	58.6%	77%
4.Τεμαχισμένη τροφοδοσία < 1cm	51.99	30.79	155.73	79.37	51.1	76.7	-0.11%	51.1%	67%

Πίνακας 1.1 : Πειραματικά αποτελέσματα χωρίς δειγματοληπτικό έλεγχο της τροφοδοσίας (αρχική μάζα 100 gr)

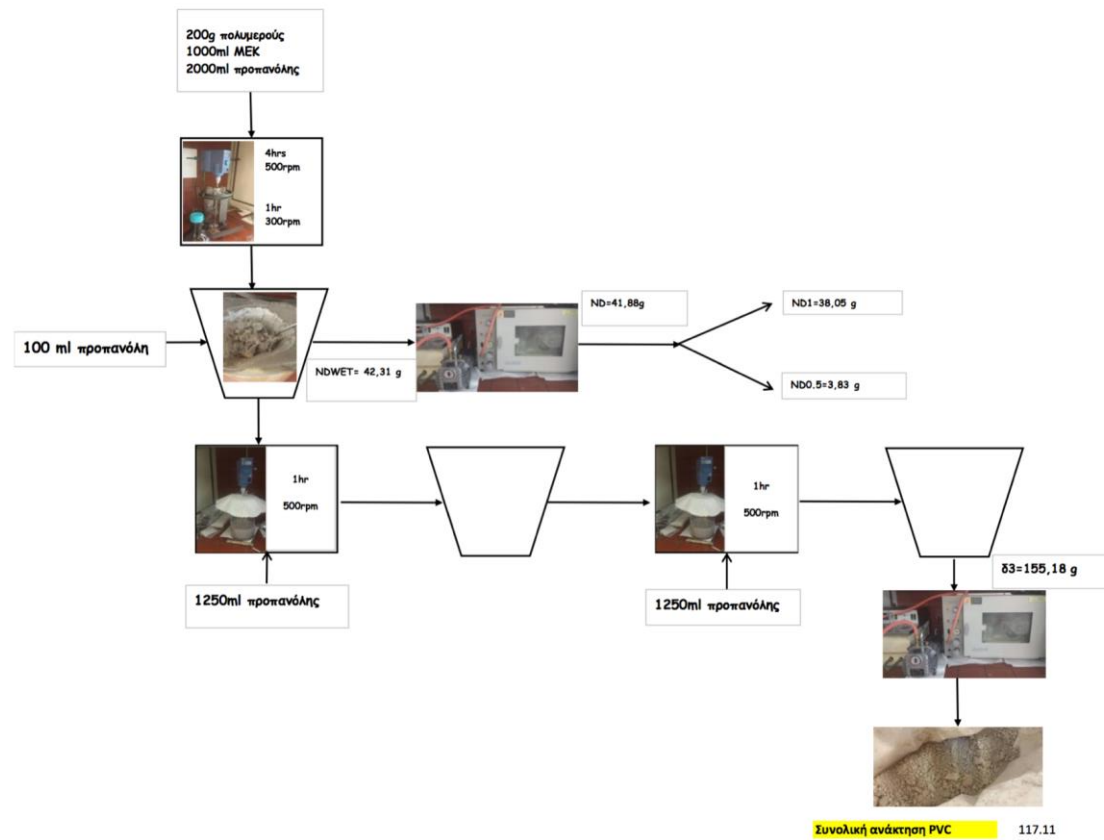
- Στο πείραμα 1 χρησιμοποιήθηκε το υλικό ως είχε, ακανόνιστο σχήμα και μέγεθος, επιλέχθηκε αναλογία ~~πολυμερούς-πολυμερούς~~ – διαλύτη – αντιδιαλύτη 1:4:8 και χρόνος διάλυσης δύο ώρες.
- Στο πείραμα 2 ελέγχθηκε η επίδραση της αναλογίας Δ/ΑΔ χρησιμοποιώντας αναλογία συστήματος 1.5 φορές μεγαλύτερη από ότι στο πείραμα 1 (1:6:12) υπό τις ίδιες λουπές συνθήκες. Η ανάκτηση του πολυμερούς εμφανίζεται σχεδόν αμετάβλητη (ελαφρώς μειωμένη, αλλά εντός της πειραματικής ακρίβειας). Ενδεχομένως αυτό να οφείλεται στο ότι η αρχική ποσότητα (1:4) είναι ήδη επαρκής για τη διάλυση όλης της ποσότητας πολυμερούς.
- Στο πείραμα 3 εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου διάλυσης στην ανακτημένη ποσότητα του πολυμερούς. Παρατηρήθηκε ότι με διπλασιασμό του χρόνου διάλυσης σε σύγκριση με τον αρχικό, από δύο σε τέσσερις ώρες, η ανάκτηση της ποσότητας του PVC αυξήθηκε. Αυξάνοντας την παράμετρο αυτή, ευνοήθηκαν τα φαινόμενα μεταφοράς της διάχυσης των διαλυτών στη μάζα των στερεών τεμαχίων.
- Στο τελευταίο πείραμα το υλικό τροφοδοσίας τεμαχίστηκε σε κομμάτια διαστάσεων μικρότερων του ενός εκατοστόμετρου. Ωστόσο η απόδοση δεν βελτιώθηκε παρά τη μικρή σχετικά αύξηση της πλευρικής επιφάνειας της επιπλέον τεμαχισμένης πρώτης ύλης. Η ελαφρά μείωση της απόδοσης μπορεί να αποδοθεί και στις συνθήκες ανάδευσης. Παρόλο που ο όγκος του υγρού και ο αριθμός των στροφών διατηρούνται σταθερά διπλασιάζεται, λόγω του τεμαχισμού, ο αριθμός των αιωρούμενων στερεών.
- Τα προκαταρκτικά πειραματικά αποτελέσματα παρουσίασαν την ίδια τάση με τα πειραματικά αποτελέσματα της τροφοδοσίας που τεμαχίστηκε και κοσκινίστηκε (δειγματοληπτικός έλεγχος) η οποία περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3. Τα προκαταρκτικά πειράματα παρουσιάζονται υπό μορφή διαγραμμάτων στα ακόλουθα σχήματα.



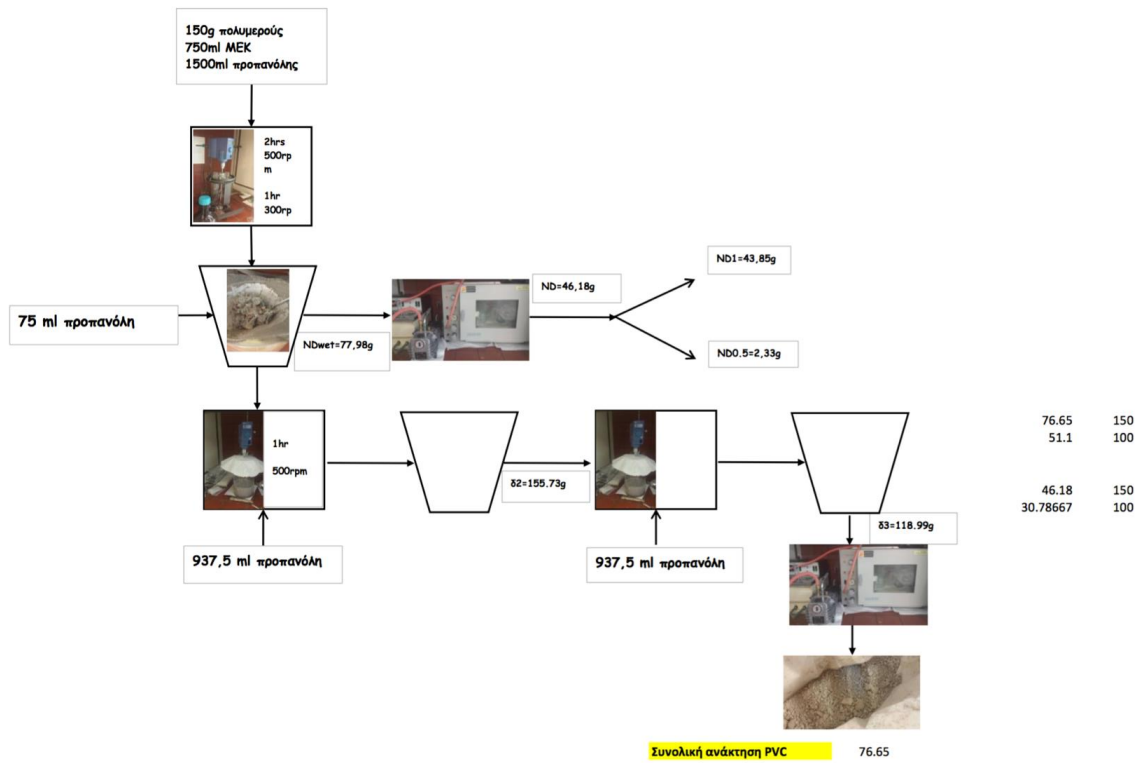
Διάγραμμα I.1.1 : Διεργασία Πειράματος 1.



Διάγραμμα I.1.2 : Διεργασία Πειράματος 2, αύξηση αναλογίας διαλύτη - αντιδιαλύτη.



Διάγραμμα 1.1.3 : Διεργασία Πειράματος 3, διπλασιασμός χρόνου ανάδευσης.



Διάγραμμα I.1.4 : Διεργασία Πειράματος 4, τεμαχισμός τροφοδοσίας .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.2

- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ
- ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Πειράματα με προκατεργασμένη τροφοδοσία

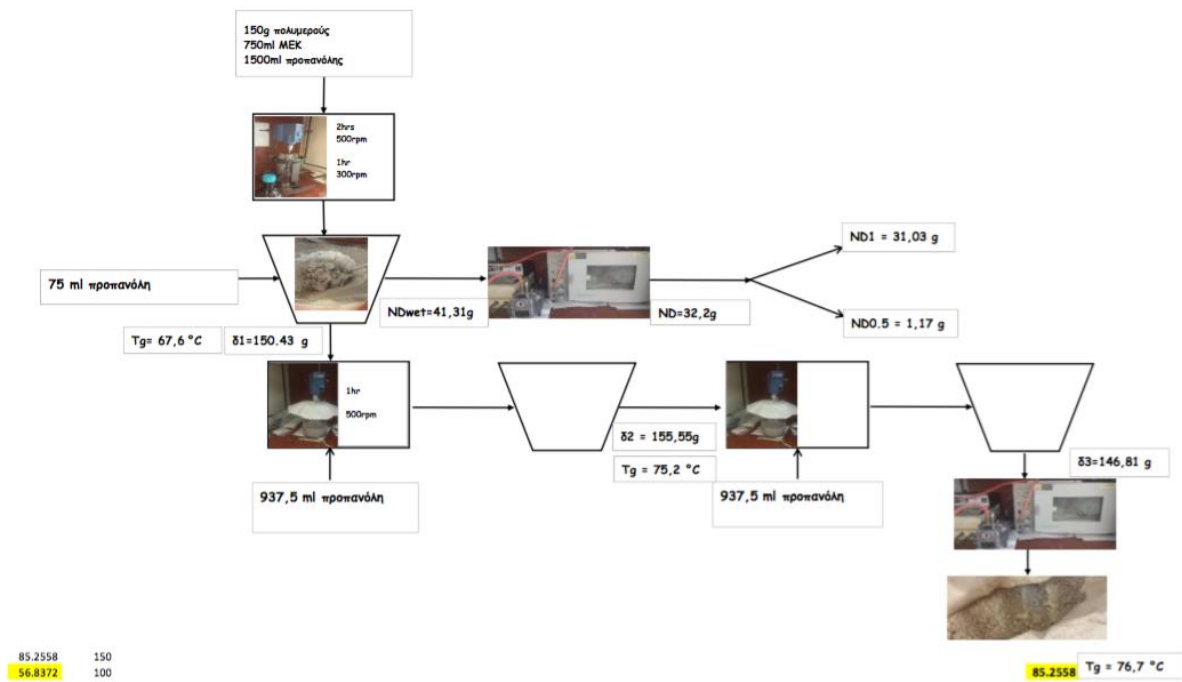
Στα πειράματα όπου το υλικό τροφοδοσίας υπέστη προκατεργασία, τεμαχισμό και κοσκίνισμα, επιτεύχθηκαν βελτιωμένες ανακτήσεις σε τελικό προϊόν, όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι ένα μεγάλο ποσοστό προσμίξεων (δομικών υλικών) που περιέχει το αρχικό υλικό απομακρύνθηκε κατά την προεπεξεργασία.

Εκτός από τη βελτίωση των ανακτήσεων του τελικού προϊόντος ελέγχθηκε αν το τελικό προϊόν απαλλάχθηκε από φθαλικούς εστέρες (πλαστικοποιητές). Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του ανακυκλωμένου πολυμερούς (T_g) μέσω της μεθόδου διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το ανακυκλωμένο PVC απαλλάχθηκε από τους πλαστικοποιητές, αφού οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης όλων των τελικών προϊόντων είναι κοντά στη θερμοκρασία του καθαρού πολυμερούς.

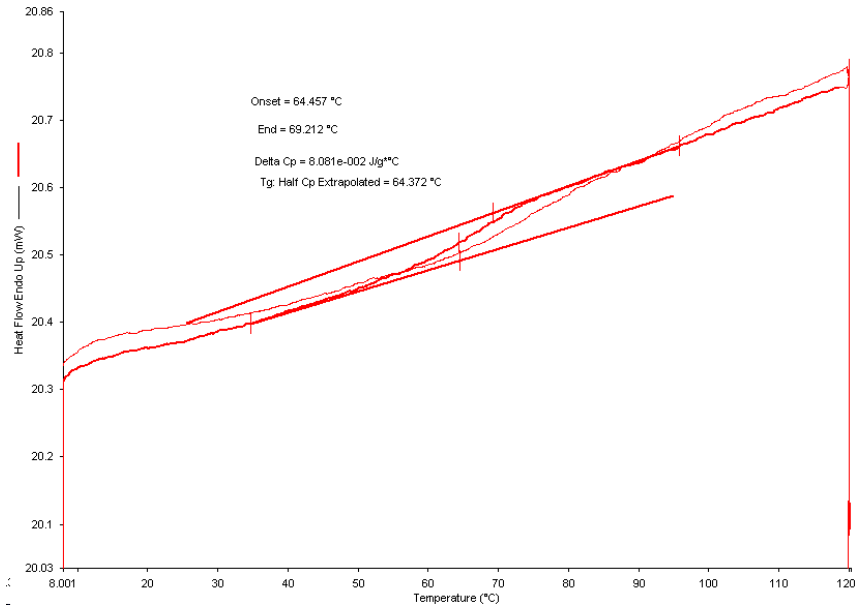
Επιπλέον, στα **Διαγράμματα I.2.1, I.2.2** μετρήθηκε το T_g μεταξύ καταβύθισης και εκπλύσεων για να διαπιστωθεί ότι όντως οι δύο εκπλύσεις με ενδιάμεση άσκηση πίεσης κατά το φιλτράρισμα είναι απαραίτητες για την απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων.

Ακολουθούν διαγραμματικές απεικονίσεις των πειραμάτων όπως και μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του καταβυθισμένου και του τελικού προϊόντος.

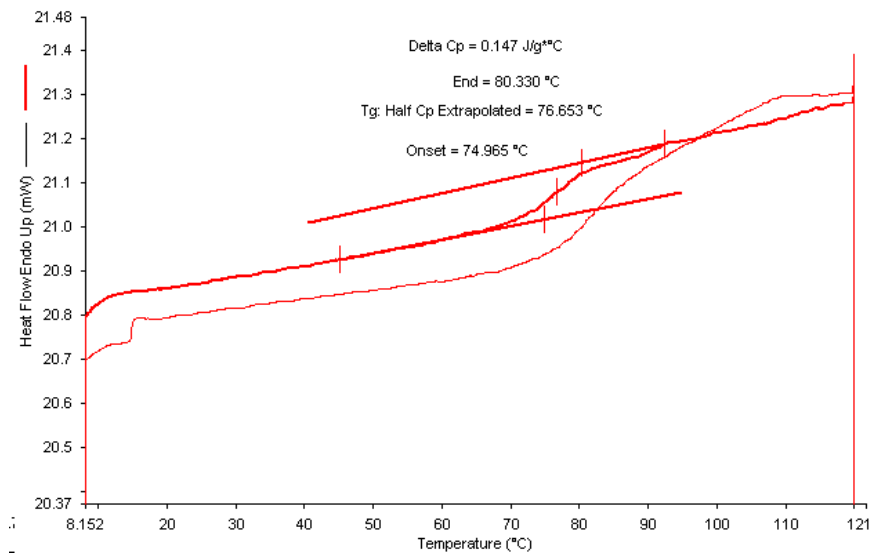
Πείραμα α/α	Πρώτη ύλη					Αδιάλυτο Στερεό (filters 1+0.5 mm)				Στερεό (filter paper)				Κλείσιμο ισοζυγίου μαζας % κβ	Ανάκτηση πολυμε- ρούς % τροφο- δοσίας	Ανάκτηση % πολυμερούς (PVC+fillers)	
	Είδος	Σύσταση % κβ				m0 (gr)	μα νωπή (gr)	μα ξηρή (gr)	Αναλογία μα/m0 % κβ	Περιεκτι- κότητα νωπής % κβ	me2 νωπή (gr)	me2 ξηρή (gr)	Περιεκτι- κότητα νωπής %κβ				Tg2 (oC)
		PVC	Solids	Fillers	Phthalates												
1	Overnight (1η Διάλυση)	35%	35%	8.6%	21.4%	150	41.31	32.2	21.47%	77.95%	155.5 5	85.26	54.81%	76.7	-0.29%	56.8%	81.2%
	Overnight (τελικό)	35%	35%	8.6%	21.4%	150		12.9	8.60%		155.5 5	103.9 9	66.85%	76.7	-0.67%	69.3%	99.0%
2	Αρχικές πα- ράμετροι	35%	35%	8.6%	21.4%	150	54.13	34.84	23.23%	64.36%	184.0 4	88.44	48.05%	76.3	3.59%	59.0%	84.2%
3	Επίδραση Α- ναλογίας Α/ΑΔ	35%	35%	8.6%	21.4%	150	60.29	42.07	28.05%	69.78%	171.9 5	77.94	45.33%	76.7	1.41%	52.0%	74.2%
4	Επίδραση χρόνου διά- λυσης (4h)	35%	35%	8.6%	21.4%	150	40.64	23.47	15.65%	57.75%	198.6 7	95.71	48.18%	76.4	0.85%	63.8%	91.2%
5	Τεμαχισμένη τροφοδοσία < 1 cm	35%	35%	8.6%	21.4%	150	68.92	43.82	29.21%	63.58%	153.4 8	75.37	49.11%	77.4	0.86%	50.2%	71.8%



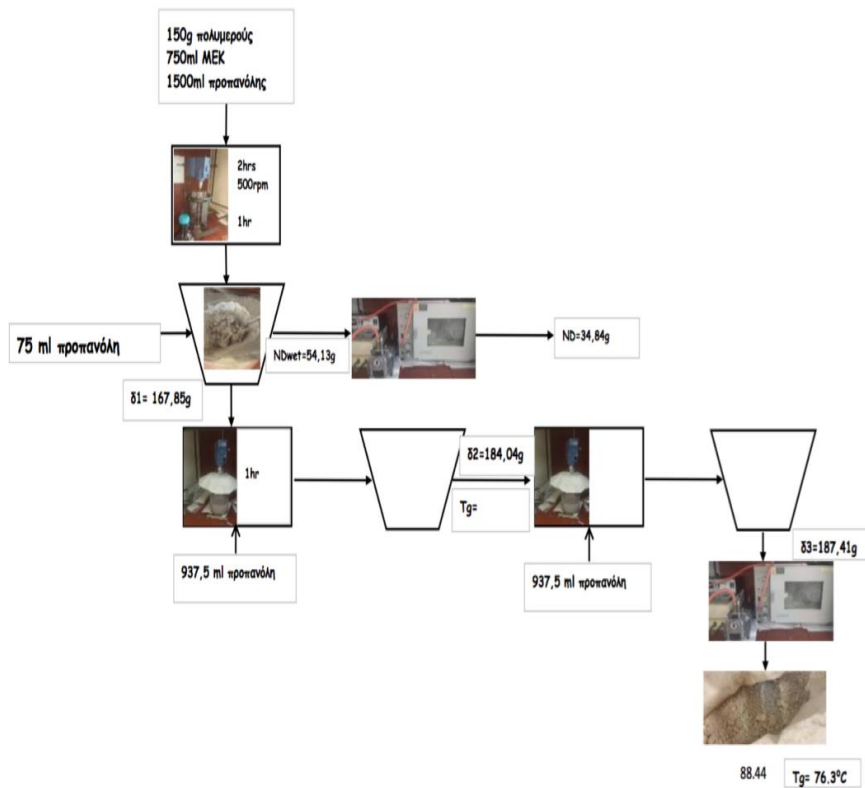
Διάγραμμα I.2.1 : Πείραμα αναφοράς για τον υπολογισμό αδιάλυτων στερεών με δειγματοληπτικό έλεγχο της τροφοδοσίας.



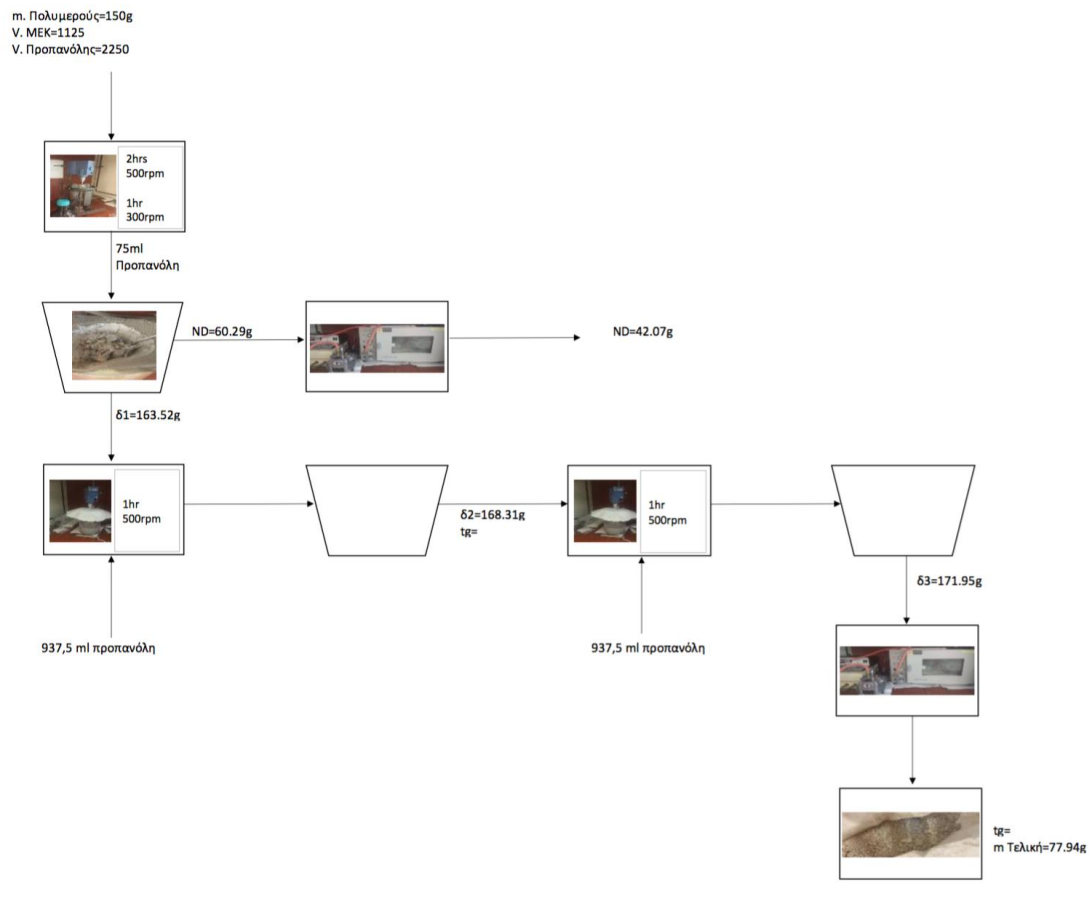
Σχήμα 1.2.1: Μέτρηση Tg (64.40C) μεταξύ καταβύθισης και έκπλυσης.



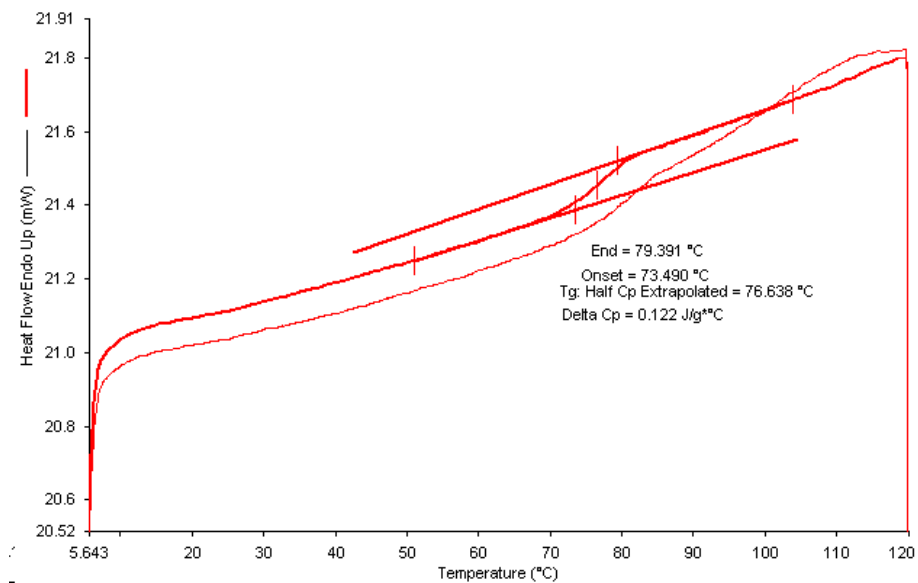
Σχήμα 1.2.2: Μέτρηση Tg (76.7°C) στο τελικό προϊόν του πειράματος αναφοράς.



Διάγραμμα 1.2.2 : Πείραμα αρχικών παραμέτρων με δειγματοληπτικό έλεγχο στη τροφοδοσία.

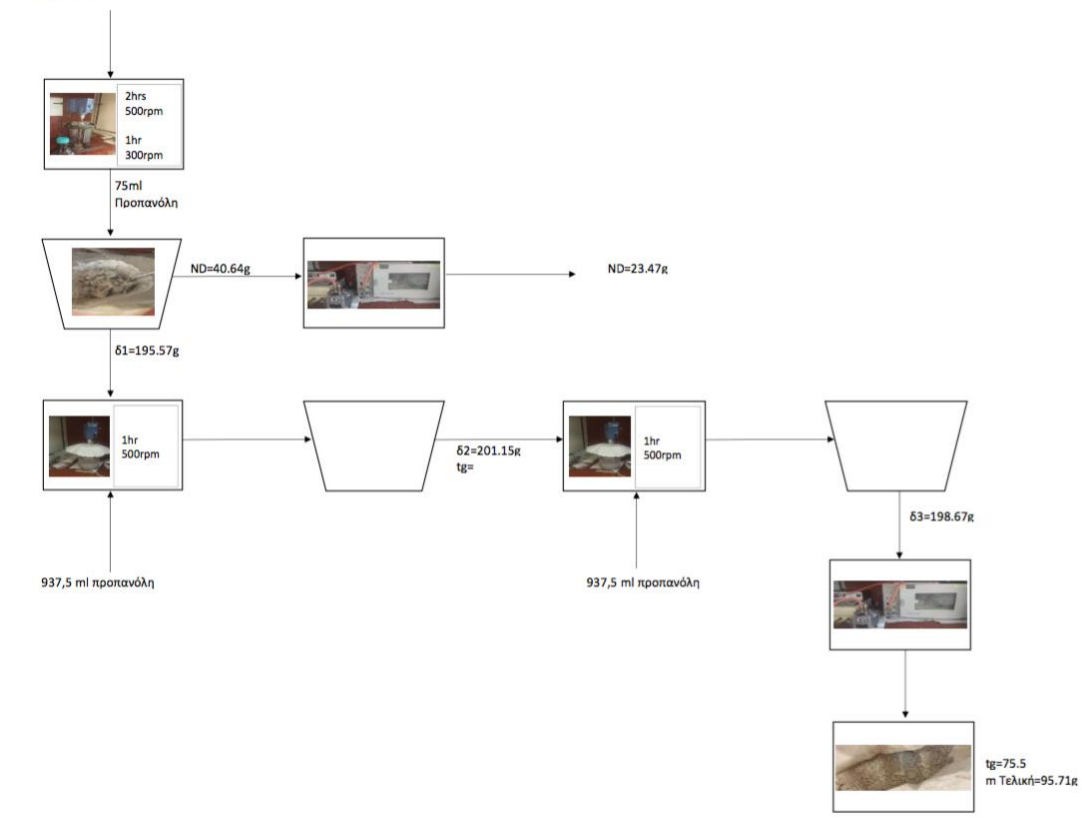


Διάγραμμα I.2.3: Πείραμα με αναλογία πολυμερούς διαλύτη – αντιδιαλύτη (1:6:12) με δειγματοληπτικό έλεγχο στη τροφοδοσία

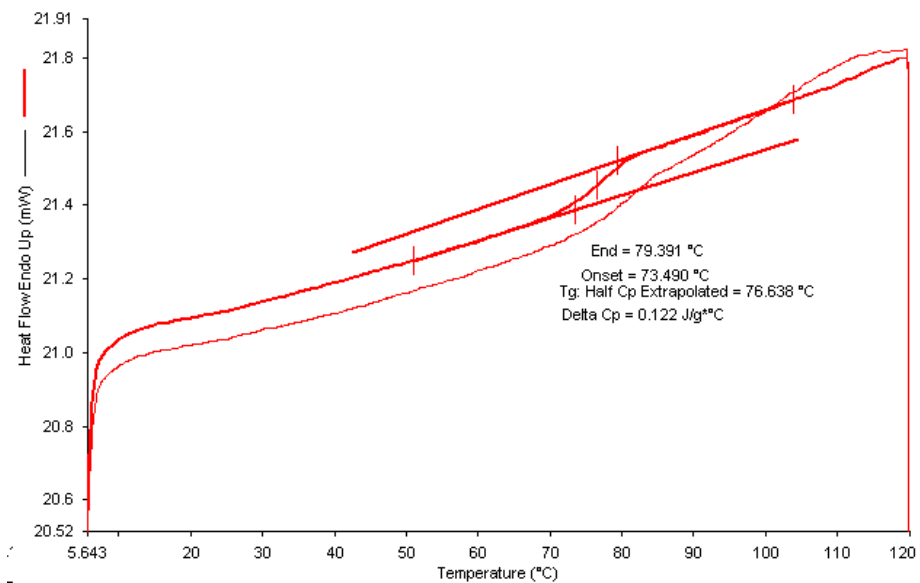


Σχήμα 1.2.3: Μέτρηση Tg (76.7°C) στο τελικό προϊόν του πειράματος αύξησης της αναλογίας του συστήματος διαλύτη - αντιδιαλύτη.

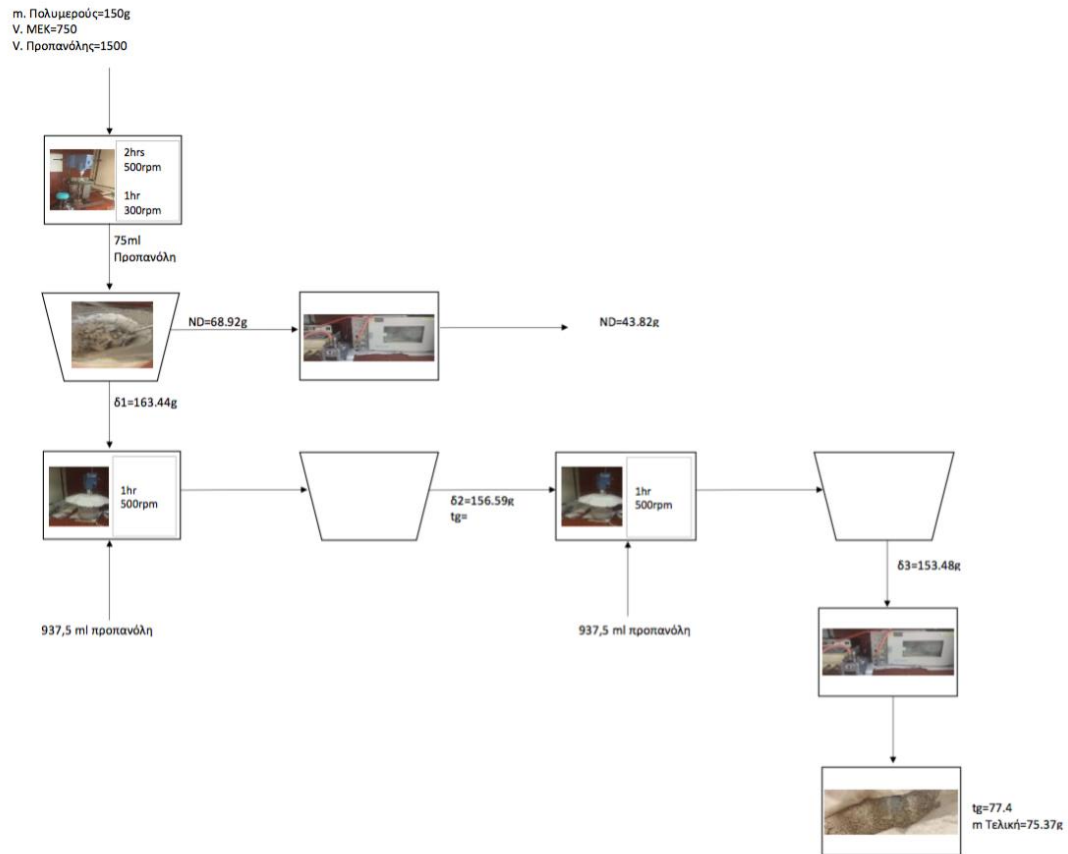
m. Πολυμερούς=150g
V. ΜΕΚ=750
V. Προπανόλης=1500



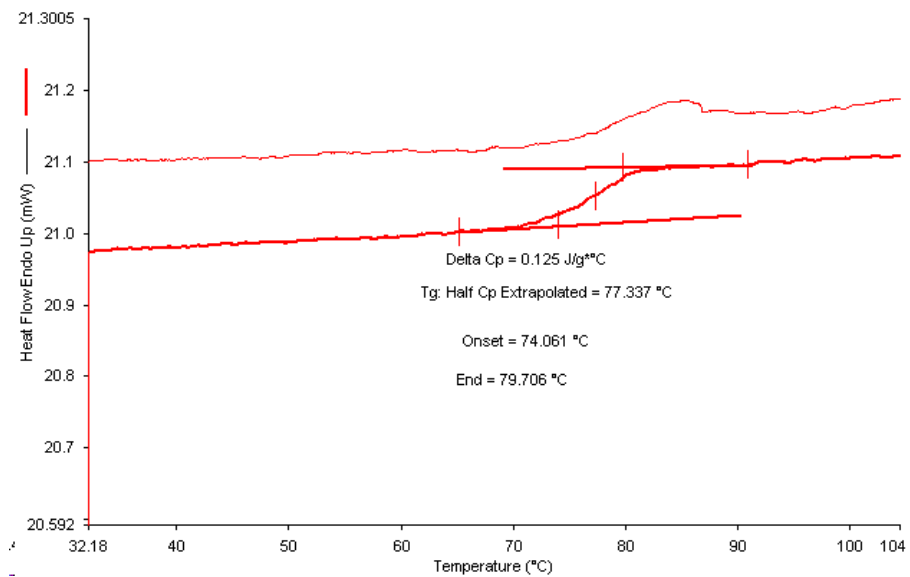
Διάγραμμα I.2.4 : Πείραμα με χρόνο διάλυσης 4 ωρών με δειγματοληπτικό έλεγχο στη τροφοδοσία



Σχήμα 1.2.4: Μέτρηση Tg (76.6°C) στο τελικό προϊόν του πειράματος διπλασιασμού χρόνου διάλυσης (4 ώρες).



Διάγραμμα 1.2.5 : Πείραμα τεμαχισμένης τροφοδοσίας (<1cm) με δειγματοληπτικό έλεγχο στη τροφοδοσία



Σχήμα 1.2.5: Μέτρηση Tg (77.4°C) στο τελικό προϊόν του πειράματος τεμαχισμένης τροφοδοσίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΕΙΚΟΝΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ



Εικόνα Π.1: Διάλυση πολυμερούς με διαλύτη MEK.



Εικόνα Π.2: Καταβύθιση πολυμερούς με αντιδιαλύτη προπανόλη.



Εικόνα Π.3: Διήθηση πολυμερούς-φιλτράρισμα.



Εικόνα Π.4: Διήθηση πολυμερούς σε διηθητικό χαρτί.



Εικόνα II.5: Ξήρανση ανακτημένου PVC και αδιάλυτων στερεών.



Εικόνα II.6: Ξηρό ανακτημένο πολυμερές.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Formatted: Left

PROJSUM.ICS (Project Summary)

ITEM	UNITS	VALUE
PROJECT INFORMATION		
Currency (Cost) Symbol		U.S. DOLLAR
System Cost Base Date		1Q 13
Project Type		Grass roots/Clear field
Design code		ASME
Plant Location		North America
TIME PERIOD		
Period Description		Year
Operating Hours per Period	Hours/period	7680
Number of Weeks per Period	Weeks/period	52
Number of Periods for Analysis	Period	20
SCHEDULE		
Start Date for Engineering		01-Jan-17
Duration of EPC Phase	Weeks	40
Length of Start-up Period	Weeks	20
Duration of Construction Phase	Weeks	26
Completion Date for Construction		09-10-17
CAPITAL COSTS PARAMETERS		
Working Capital Percentage	Percent/period	5
OPERATING COSTS PARAMETERS		
Operating Supplies (lump-sum)	Cost/period	0
Laboratory Charges (lump-sum)	Cost/period	0
User Entered Operating Charges (%)	Percent/period	25
Operating Charges (% of Operating Labor Costs)	Percent/period	25
Plant Overhead (% of Operating Labor and Maintenance Costs)	Percent/period	50
G and A Expenses (%of Subtotal Operating Costs)	Percent/period	8
GENERAL INVESTMENT PARAMETERS		
Tax Rate	Percent/period	40
Interest Rate	Percent/period	20
Economic Life of Project	Period	10
Salvage Value (Fraction of Initial Capital Cost)	Percent	20
Depreciation Method		Straight Line
ESCALATION		
Project Capital Escalation	Percent/period	5
Products Escalation	Percent/period	5
Raw Material Escalation	Percent/period	3.5
Operating and Maintenance Labor Escalation	Percent/period	3
Utilities Escalation	Percent/period	3

OPERATING LABOR AND MAINTENANCE COSTS		
Operating Labor		
Operators per Shift		4
Unit Cost	Cost/Operator/H	20
Maintenance		
Cost/8000 Hours		687000
Supervision		
Supervisors per Shift		1
Unit Cost	Cost/Supervisor/H	35
UTILITIES COSTS		
Electricity		
Rate	KW	1482.11
Unit Cost	Cost/KWH	0.0775
Potable Water		
Rate		
Unit Cost	Cost/MMGAL	0
Fuel		
Rate		
Unit Cost	Cost/MMBTU	7.85
Instrument Air		
Rate		
Unit Cost	Cost/KCF	0