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

Ανάκτηση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με Επιλεκτική Διάλυση/Ανακαταβύθιση και χρήση συστημάτων μερικώς αναμίξιμων διαλυτών/αντιδιαλυτών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΔΡΕΑΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΑΓΟΥΛΑΣ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016

Περιεχόμενα:

Πρόλογος i

Περίληψη ii

Abstract v

1. Εισαγωγή……1
2. Χρήσεις και ανακύκλωση πλαστικών……4
   2.1 Κατηγορίες χρήσης πλαστικών……6
   2.2 Η περίπτωση του PVC……8
      2.2.1 Χρήση των πλαστικοποιητών στο PVC……..12
      2.2.2 Χρησιμοποιημένα δάπεδα……14
   2.3 Ανακύκλωση πλαστικών……15
   2.4 Διεργασία Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης……20
      2.4.1 Στάδια Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης……23
      2.4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της διεργασίας……24
   2.5 Σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης……25
3. Εφαρμογή της διεργασίας ΕΔΑ για την ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα……29
   3.1 Προκαταρκτικά πειράματα διερεύνησης βασικών παραμέτρων της διεργασίας……30
      3.1.1 Μεθοδολογία καταβύθισης του PVC……31
      3.1.2 Αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη στη καταβύθιση……38
      3.1.3 Διερεύνηση της επίδρασης των διαλύσεων στη περιεκτικότητα του προϊόντος σε πλαστικοποιητές……43
      3.1.4 Εξέταση της εφικτότητας διάλυσης PVC με ύπαρξη υγρασίας…….49
      3.1.5 Διαχωρισμός ΜΕΚ/Νερού με μοριακά κόσκινα (molecular sieves)……50
   3.2 Ποσοτικά και ποιοτικά πειράματα……54
4. Οικονομική Αξιολόγηση της διεργασίας σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες……65
   4.1 Παράμετροι και δυναμικότητα βιομηχανικής μονάδας……65

4.2 Περιγραφή της διεργασίας.....67
4.3 Περιορισμοί στη διεργασία.....68
4.4 Αποτελέσματα αξιολόγησης.....69
5. Συμπεράσματα.....78
6. Βιβλιογραφία.....82

Πρόλογος:

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας της σχολής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Κωστή Μαγουλά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία, για τη διαρκή και πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές του που με διευκόλυναν στη διεκπεραίωση της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Γεωργία Παππά για την ανεκτίμητη βοήθεια και τις συμβουλές που μου παρείχε επί καθημερινής βάσεως κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για την ολοκλήρωση της εργασίας σωστά.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου για τις θυσίες, την εμπιστοσύνη, την έμπρακτη υποστήριξη, την υπομονή, την παροχή των κατάλληλων εφοδίων αλλά και την πίστη της σε μένα όλα αυτά τα χρόνια ούτως ώστε να ολοκληρώσω και να επιτύχω τους στόχους μου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συμφοιτητές μου και ειδικότερα τη φίλη μου Γ. Πραντάλου και το φίλο μου Η. Πετρόπουλο που στάθηκαν δίπλα μου στις δύσκολες στιγμές, για τη βοήθεια τους και την υποστήριξη τους κατά τη διάρκεια φοίτησης μας στη σχολή.

Περίληψη

Η βιομηχανία των πλαστικών έχει αναπτυχθεί σημαντικά μετά από την εύρεση των διαφόρων οδών παραγωγής πολυμερών από πετροχημικές ύλες. Τα πλαστικά, παρουσιάζουν σημαντικά οφέλη σε σχέση με άλλους τύπους υλικών όπως καλή μηχανική αντοχή, χαμηλό κόστος, χαμηλό βάρος, αντοχή, δεν διαβρώνονται κ.α. συνεπάγοντας έτσι στην αύξηση της ζήτησης τους. Οι περισσότεροι τύποι πλαστικών δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι κάτι το οποίο προκαλεί ανησυχίες σήμερα και οδηγεί στην ανάγκη ανακύκλωσης τους.

Το PVC είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές με ευρεία γκάμα εφαρμογών και μηχανικών ιδιοτήτων ανάλογα με τη χρήση του, το οποίο διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα πολυμερή στην ικανότητα του να είναι είτε εύκαμπτο ή άκαμπτο PVC. Η ευκαμψία η οποία συνεπάγεται την εύκολη διαμόρφωση και την μαλακότητα του υλικού, προσδίδεται στο PVC με την προσθήκη χημικών ουσιών και συγκεκριμένα πλαστικοποιητών όπως οι φθαλικοί εστέρες.

Ορισμένοι από τους πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι τοξικοί και καρκινογόνοι για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η επικινδυνότητα των πλαστικοποιητών αυτών για την ανθρώπινη υγεία οδήγησε στη κατάργηση τους σύμφωνα με το κανονισμό REACH. Για την απομάκρυνσή τους από ήδη υπάρχοντα προϊόντα PVC, η μέθοδος της Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης (ΕΔΑ) αποτελεί μια επιτυχημένη τεχνολογία ανάκτησης του πολυμερούς χωρίς πλαστικοποιητές.

Η μέθοδος της ΕΔΑ ανήκει στη δευτερογενή κατηγορία ανακύκλωσης και πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων ανακύκλωσης πολυμερών καθώς διατηρεί την προστιθέμενη κατά τον πολυμερισμό αξία. Ωστόσο, η μέθοδος της ΕΔΑ χρησιμοποιεί διαλύτες και αντιδιαλύτες τοξικούς, πτητικούς και εύφλεκτους επιβάλλοντας τη λήψη επιπρόσθετων μέτρων ασφαλείας.

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ΕΔΑ ελαφρώς τροποποιημένη από τη πρότυπη στις επιμέρους διεργασίες για την ανάκτηση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα διαχωρίζοντας ταυτόχρονα τις

φθαλικές ενώσεις από το προϊόν. Για την ανακύκλωση των πλακιδίων με τη τεχνική της ΕΔΑ, χρησιμοποιήθηκε ένα μερικώς αναμίξιμο σύστημα διάλυσης/καταβύθισης αποτελούμενο από έναν οργανικό διαλύτη και έναν ανόργανο αντιδιαλύτη (ΜΕΚ/Νερό). Κύριος στόχος της εργασίας ήταν η εξέταση της εφικτότητας της διεργασίας ως προς την ανάκτηση και τη ποιότητα του προϊόντος αλλά και την ενεργειακή κατανάλωση και οικονομικότητα της διεργασίας με τη χρήση μερικώς αναμίξιμων συστημάτων διάλυσης/αντιδιάλυσης.

Για την επίτευξη των στόχων της εργασίας, πραγματοποιήθηκε μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων για τη διερεύνηση και τον προσδιορισμό βασικών παραμέτρων της διεργασίας που επιδρούν στην εφικτότητα της αλλά και στην ανάκτηση τελικού προϊόντος. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν δύο ενιαία πειράματα βάσει των αποτελεσμάτων των προκαταρκτικών πειραμάτων για τον προσδιορισμό της απόδοσης της διεργασίας με μερικώς αναμίξιμα συστήματα διάλυσης/αντιδιάλυσης αλλά και για τον έλεγχο τυχόν προβλημάτων που ίσως παρουσιαστούν κατά τη διεργασία αποκλίνοντας από τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων. Στο 1^{ο} πείραμα, το οποίο ήταν περισσότερο ενδεικτικό για την εφαρμογή της όλης διεργασίας και τον προσδιορισμό της απόδοσης της διεργασίας δεν πραγματοποιείται καμία τροποποίηση από τη πρότυπη. Το 2^{ο} πείραμα που ήταν και το πείραμα αναφοράς, πραγματοποιείται τροποποίηση στις επιμέρους διεργασίες με στόχο την μέγιστη ανάκτηση τελικού προϊόντος και την ελαχιστοποίηση της ενεργειακής κατανάλωσης της διεργασίας.

Για την διερεύνηση της βιωσιμότητας της τεχνολογίας, υλοποιήθηκε οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας, με στόχο τον υπολογισμό του κόστους που θα προκύψει σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες. Η αξιολόγηση είναι παραμετροποιημένη από κρίσιμες για την εφικτότητα και την οικονομική βιωσιμότητα παραμέτρους που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα.

Από την πειραματική διαδικασίας προέκυψε ότι η τροποποιημένη μέθοδος της ΕΔΑ οδηγεί σε μεγαλύτερη ανάκτηση τελικού προϊόντος. Επίσης, η κύρια παράμετρος που επιδρά στην ανάκτηση του τελικού προϊόντος είναι η έκπλυση των αδιάλυτων στερεών ενώ η ποιότητα του τελικού προϊόντος επηρεάζεται κυρίως από

την επανάληψη της Διάλυσης/ανακαταβύθισης του προϊόντος και από την αποτελεσματικότητα της διήθησης του ανακτημένου πολυμερούς.

Σύμφωνα με την τρέχουσα τιμή της αγοράς του καθαρού PVC η διεργασία της ΕΔΑ είναι βιώσιμη για μονάδες με δυναμικότητα μεγαλύτερη των 50.000 tn/yr. Για την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας και την περαιτέρω μείωση του κόστους του προϊόντος θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν ορισμένες ενέργειες:

- Να διερευνηθεί εις βάθος η όλη διεργασία και οι παράμετροι που την επηρεάζουν με στόχο την αριστοποίηση της διεργασίας
- Να γίνει αριστοποίηση του σχεδιασμού της μονάδας και καλύτερη εκτίμηση των οικονομικών δεδομένων αξιοποιώντας παράλληλα το ρεύμα των πλαστικοποιητών που δημιουργούνται.

Abstract

The plastics industry has developed significantly after finding various manufacturing routes of polymers of petrochemical materials. Plastic, present significant advantages over other types of materials such as good mechanical strength, low cost, light weight, strength, are corrosion resistant, etc. thus entailing an increase in their demand. Most types of plastic is not biodegradable something that causes concern today and leads to the need to recycle.

PVC is a thermoplastic polymer with a broad range of applications and mechanical properties depending on its use, which differs from the other polymers in the ability to be either flexible or rigid PVC. The flexibility which entails easy configuration and softness of the material, is imparted to the PVC by addition of chemicals and in particular of plasticizers such as phthalates.

Some of the plasticizers used, are toxic and carcinogenic for humans. The risk of these plasticizers to human health led to the repeal in accordance with REACH. Also, for their isolation from existing products, the process of Selective Dissolution/Precipitation is a successful technology which recovers polymer without plasticizers.

The Selective Dissolution/Precipitation method belongs in the secondary recycling category and advantageous over other methods on recycling polymer mixtures while retaining the added value during polymerization. However, the method of Selective Dissolution/Precipitation uses solvents and anti-solvents toxic, volatile and flammable forcing taking additional security measures and in case of any losses of them, the replacement cost is very high.

When preparing the thesis, the Selective Dissolution/Precipitation method used slightly modified from standard to individual processes for the recovery of PVC from waste floors and separating at the same time phthalates on the product. For recycling the floor waste with the Selective Dissolution/Precipitation technique, it was used a partially miscible dissolution / precipitation system with an organic

solvent and an inorganic anti-solvent (MEK / Water). The main objective of the study was to examine the feasibility of the process for recovery, product quality, energy consumption of the process and the economic feasibility, using partially miscible dissolution / precipitation systems.

To achieve the objectives of the work, a series of preliminary experiments have taken place for the investigation and identification of key process parameters that impact the feasibility of the process and the final product recovery. Then, two single experiments have been performed, based on the results of preliminary experiments to determine the process performance with partially miscible dissolution / precipitation systems and to check for problems that may occur during the process deviating from the results of preliminary experiments. In the first experiment, which was more indicative for the implementation of the whole process and the identification of process performance, no modifications have been made from the standard model. The second experiment which was the control experiment, it had been modified on individual processes aimed at maximum recovery of final product and minimizes energy consumption of the process.

To investigate the viability of the technology, a financial evaluation of the process was implemented in order to calculate the costs arising in industrial scale plants. Evaluation is parameterized by critical for feasibility and economic viability parameters obtained from experimental results.

From the experimental procedure proved that the modified method of Selective Dissolution/Precipitation, leads to a higher final product recovery. Also, the main parameter that affects the recovery of the final product is the washing of the undissolved solids while the quality of the final product is influenced by the repetition of Dissolution/Precipitation of the product and the efficiency of filtration of the recovered polymer.

According to the current market price of pure PVC the Selective Dissolution/Precipitation process is viable for plants with a capacity of more than 50.000 tn / yr. To increase the process efficiency and further reduce the production cost, some actions could be taken like:

• To explore in depth the whole process and the parameters that influence in order to optimize the process

• To make optimization of plant design and a better economic assessment while reclaiming the plasticizers stream created.

1. Εισαγωγή

Τα πλαστικά είναι οργανικά συνθετικά ή ημι-συνθετικά υλικά τα οποία κατηγοριοποιούνται στα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκλυρηνόμενα πλαστικά. Τα πλαστικά έχουν ένα ευρύ και αναπτυσσόμενο φάσμα εφαρμογών σε όλους τους τομείς λόγω των ιδιοτήτων τους. Ορισμένες εξ' αυτών είναι:

- Το χαμηλό κόστος
- Είναι ελαφριά (χαμηλή πυκνότητα)
- Είναι ανθεκτικά
- Είναι καλοί θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές
- Είναι ανθεκτικά στη διάβρωση
- Είναι μη βιοαποδομήσιμα
- Μορφοποιούνται εύκολα σε διάφορες και πολύπλοκες μορφές
- Μεγάλη διάρκεια ζωής

Για την ενίσχυση των ιδιοτήτων τους, προστίθενται σε αυτά διάφορες ουσίες (πρόσθετα). Ορισμένα πρόσθετα είναι τα ανόργανα πληρωτικά που βοηθούν στην ενίσχυση του πλαστικού, θερμικοί σταθεροποιητές για την επεξεργασία του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, πλαστικοποιητές για να γίνει το υλικό ευέλικτο και επιβραδυντικά εύκαμπτο, επιβραδυντικό φωτιάς για τη μείωση της αναφλεξιμότητας και της καύσης του υλικού και υπεριώδης σταθεροποιητές για τη παρεμπόδιση της αποδόμησης σε περίπτωση έκθεσης του υλικού στην ηλιακή ακτινοβολία. Χρησιμοποιούνται επίσης πρόσθετα που αφορούν κατ' εξοχήν την εμφάνιση του υλικού όπως χρωστικές, αδιαφανοποιητές, πρόσθετα που προσδίδουν λάμψη κ.α.[1] Το 4% της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής πετρελαίου μετατρέπεται σε πλαστικά υλικά και ακόμη ένα ισοδύναμο ποσοστό ορυκτών καυσίμων καταναλώνεται κατά τη διεργασία παραγωγής τους.[2] Η ευελιξία των πλαστικών σε συνδυασμό με την ποικιλομορφία τους προωθούν την τεχνολογική πρόοδο, την εξοικονόμηση ενέργειας και άλλα κοινωνικά οφέλη.[3]

Το PVC είναι ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά παγκοσμίως καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η συνεχής αύξηση της παραγωγής του

όμως, έχει σαν αποτέλεσμα και την αντίστοιχη αύξηση των αποβλήτων του μετά το τέλος της ζωής των διάφορων προϊόντων του. Μια σημαντική ροή αποβλήτων του PVC είναι τα αποξηλωμένα δάπεδα PVC από νοσοκομεία, σχολεία και άλλες εγκαταστάσεις για την ανακαίνιση των χώρων αυτών. Η συγκεκριμένη ροή αποβλήτων φτάνει έως και τις 500.000 τόνους περίπου συνολικά στην Ευρώπη.

Η ανακύκλωση τέτοιου είδους αποβλήτων PVC προϋποθέτει την απομάκρυνση πρόσθετων ουσιών και ιδιαίτερα των φθαλικών εστέρων (πλαστικοποιητές) οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αύξηση της ελαστικότητας, της αντοχής, της διαφάνειας αλλά και για να κάνουν το προϊόν πιο μαλακό.

Η ανακύκλωση του PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με ταυτόχρονη απομάκρυνση των φθαλικών εστέρων πραγματοποιήθηκε με επιτυχία με τη διεργασία της Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης. Η μέθοδος της ΕΔΑ ανήκει στην κατηγορία της δευτερογενούς ανακύκλωσης (ή μηχανική ανακύκλωση) και κατά την εφαρμογή της δημιουργούνται δυαδικά μίγματα οργανικών ουσιών, ενός διαλύτη και ενός μη-διαλύτη (αντιδιαλύτη) του PVC. Ο διαχωρισμός των οργανικών μιγμάτων που προκύπτουν κατά τη διεργασία πραγματοποιείται μέσω απόσταξης η οποία αποτελεί την κύρια συνεισφορά στο λειτουργικό κόστος της διεργασίας.[31]

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση της χρήσης ενός ανόργανου αντιδιαλύτη ως προς την ανάκτηση (απόδοση διεργασίας), την ποιότητα του τελικού προϊόντος αλλά και την εξοικονόμηση ενέργειας για να προσδιοριστεί η εφικτότητα αλλά και η βιωσιμότητα της διεργασίας οικονομικά και ποιοτικά. Η εξοικονόμηση ενέργειας απορρέει από το σχηματισμό μιγμάτων με μικρή περιεκτικότητα σε νερό τα οποία διαχωρίζονται με τη χρήση μοριακών κοσκίνων που σπάνε το αζεότροπο και ανακτούν έως και 99% του νερού.

Η διπλωματική εργασία διαρθρώνεται ως εξής:

Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρατίθενται γενικά στοιχεία για την παραγωγή και την κατανάλωση των πλαστικών με έμφαση στο PVC και παρουσιάζονται συνοπτικά οι κατηγορίες ανακύκλωσης των πλαστικών, οι χρήσεις των πλαστικών και μερικά στοιχεία και εφαρμογές της διεργασίας ΕΔΑ.

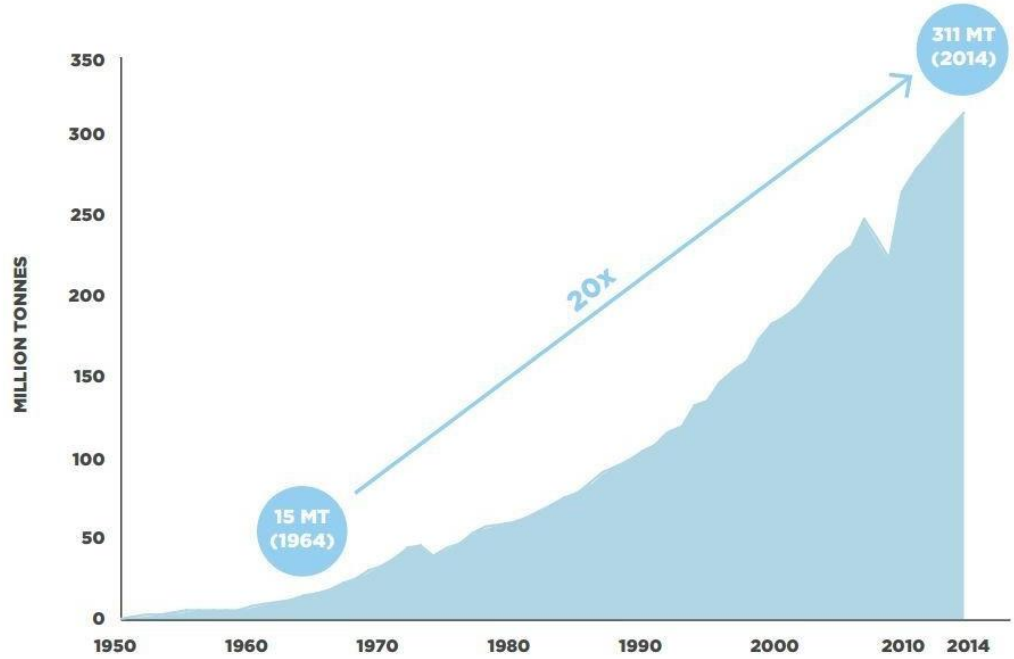
Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διεργασία που εκτελέστηκε για την ανακύκλωση των χρησιμοποιούμενων δαπέδων, οι τροποποιήσεις που εφαρμόστηκαν πειραματικά σε σχέση με την πρότυπη μέθοδο της ΕΔΑ και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διεργασία.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται μια οικονομική αξιολόγηση και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτή, σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες με σκοπό τον προσδιορισμό της εφικτότητας της διεργασίας σε οικονομικό επίπεδο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία οδηγούν στην επιλογή των παραμέτρων που επηρεάζουν την αξιολόγηση.

Τέλος, αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση της διεργασίας και παρατίθεται η βιβλιογραφία.

2. Χρήσεις και ανακύκλωση πλαστικών

Τα πλαστικά υλικά έχουν εκτοπίσει άλλα υλικά όπως το ξύλο, το μέταλλο και το γυαλί. Τα χαρακτηριστικά των πλαστικών αλλά και τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν στην οικονομία σήμερα, εκτόξευσαν την χρήση τους παγκοσμίως. Από το 1964 όταν, η παραγωγή πλαστικών έφτανε τα 15 εκατομμύρια τόνους, η παραγωγή πλαστικών παρουσιάζει αλματώδη ανάπτυξη καθώς η παραγωγή το 2014 έφτασε τα 311 εκατομμύρια τόνους. Από το συνολικό όγκο των πλαστικών που παρήχθησαν το 2014, η Ευρωπαϊκή Ένωση παρήγαγε 59 εκατομμύρια τόνους. Η παραγωγή πλαστικών έχει αυξηθεί κατά είκοσι φορές τα τελευταία 50 χρόνια με ποσοστό αύξησης 8,7% ετησίως περίπου (Γράφημα 1).[5]

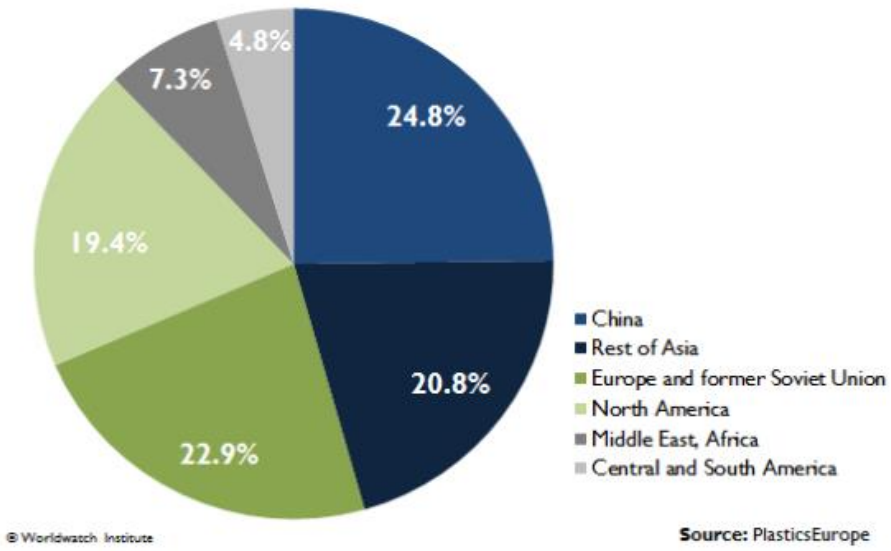


Note: Production from virgin petroleum-based feedstock only (does not include bio-based, greenhouse gas-based or recycled feedstock)
Source: PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2013 (2013); PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2015 (2015).

***Γράφημα 1**: Παγκόσμια παραγωγή πλαστικών από το 1950-2014.*

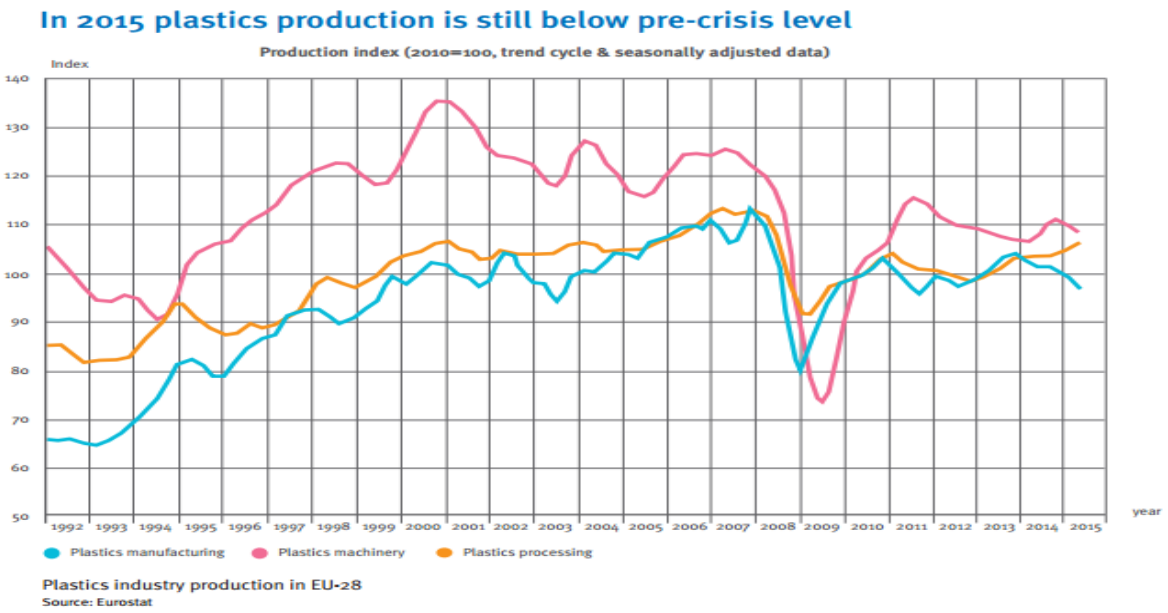
Πηγή: (European Association of plastics manufacturers in Europe and European Association of plastics recycling and recovery Organisations, PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2015 (2015).

Η παραγωγή πλαστικών παρουσιάζει μεγάλη αύξηση στις Ασιατικές χώρες. Συνολικά η Ασία, ευθύνεται για την παραγωγή του 45,6% της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών για το 2013. Ο μεγαλύτερος παραγωγός πλαστικών πλέον είναι η Κίνα με συνολική παραγωγή 24,8% για το έτος 2013, σχεδόν το ένα τέταρτο της παγκόσμιας παραγωγής. Η Κίνα ξεπέρασε την Ευρωπαϊκή Ένωση από το 2010 σε συνολική παραγωγή. Η Ευρωπαϊκή Ένωση παρήγαγε το 22,9% της παγκόσμιας παραγωγής το 2013. Επίσης, η Ινδία, παρουσιάζει σταδιακή αύξηση στην παραγωγή πλαστικών λόγω της πληθυσμιακής αύξησης που υπάρχει στη χώρα αλλά και της ανάπτυξης των κλάδων της μεταποίησης της χώρας (Γράφημα 2,3).[5][6]



***Γράφημα 2**: Συνολική παραγωγή πλαστικών ανά ήπειρο το 2013.*

Πηγή: Gourmelon, G. (2015). Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *The Worldwatch Institute Vital signs*, *22*, 91-95.



***Γράφημα 3**: Δείκτης παραγωγής πλαστικών στην Ε.Ε. από το 1992-2015*

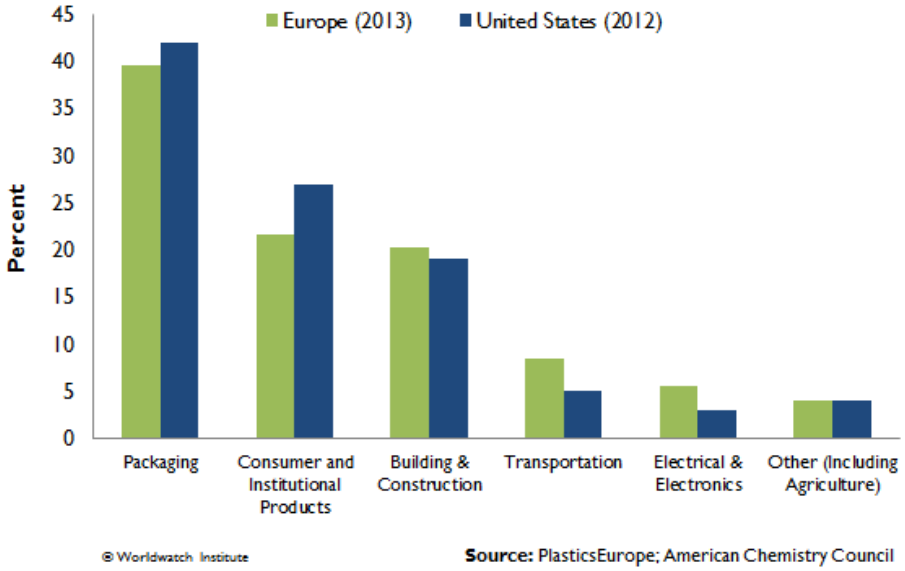
Πηγή: European Association of plastics manufacturers in Europe and European Association of plastics recycling and recovery Organizations, Plastics Europe, Plastics – the Facts 2015 (2015).

2.1. Κατηγορίες χρήσης πλαστικών

Το χαμηλό κόστος, οι θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, η ιδιότητα της εύκολης μορφοποίησης σε πολύπλοκες μορφές, η ανθεκτικότητα και άλλες πολλές ιδιότητες που έχουν τα πλαστικά τα καθιστούν τα πιο εμπορικά προϊόντα στην αγορά έχοντας μια ευρεία γκάμα εφαρμογών. Τα πλαστικά βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως:[7]

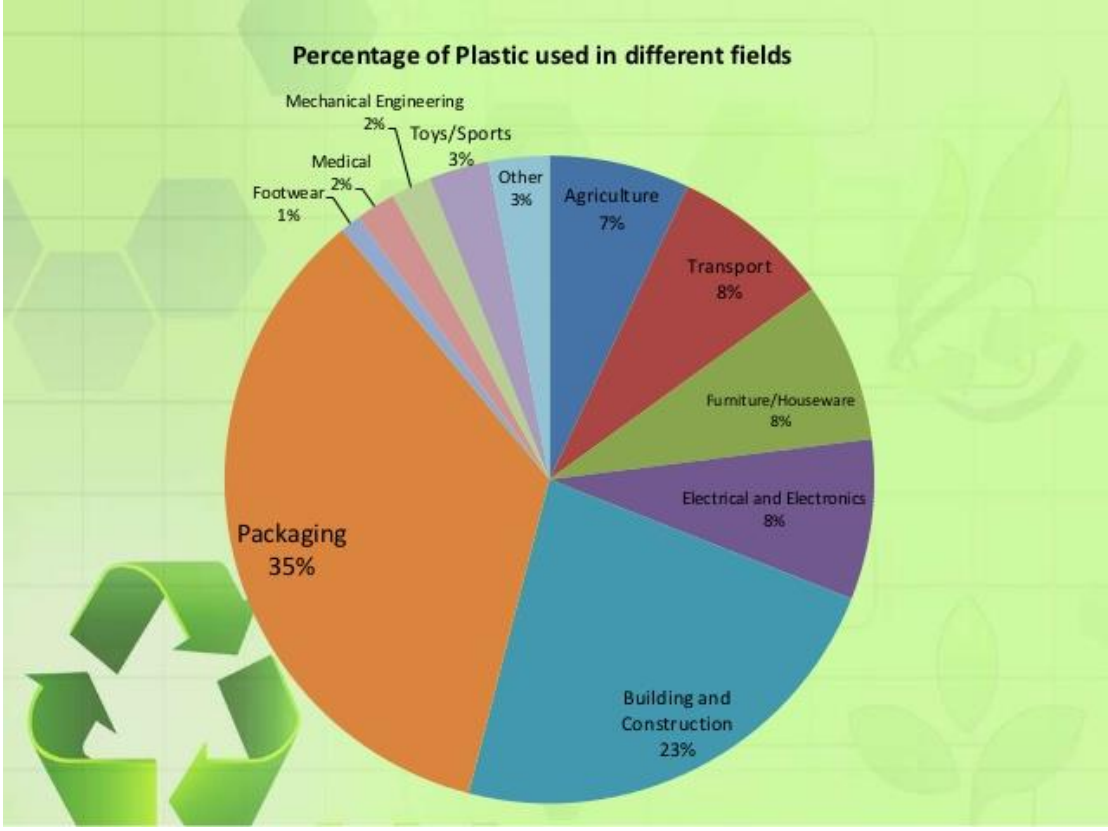
1. Μεταφορές
2. Συσκευασία
3. Κτίρια και κατασκευές
4. Ηλεκτρονικά και ηλεκτρολογικά
5. Ιατρική περίθαλψη
6. Γεωργία
7. Αθλήματα και διασκέδαση

Περισσότερο από το ένα τρίτο της χρήσης των πλαστικών χρησιμοποιείται σε εφαρμογές συσκευασίας με το ποσοστό χρήσης στην Ευρωπαϊκή Ένωση να φτάνει το 40% και στις ΗΠΑ το 42%.[1][7] Οι υπόλοιποι τομείς χρήσης των πλαστικών ακολουθούν με μικρότερα ποσοστά (Γράφημα 4,5). Η χρήση των πλαστικών αυξάνεται συνεχώς λόγω του χαμηλού κόστους ανά μονάδα προϊόντος αλλά και λόγω της συνεχούς βελτίωσης των προδιαγραφών απόδοσης.[1]



***Γράφημα 4**: Ποσοστό κατανάλωσης πλαστικών σε διάφορους τομείς στην Ε.Ε. και τις ΗΠΑ.*

Πηγή: Gourmelon, G. (2015). Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *The Worldwatch Institute Vital signs*, *22*, 91-95.



Γράφημα 5*: Ποσοστό χρήσης των πλαστικών σε διάφορες εφαρμογές.*

Πηγή: Gourmelon, G. (2015). Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *The Worldwatch Institute Vital signs*, *22*, 91-95.

2.2. Η περίπτωση του PVC

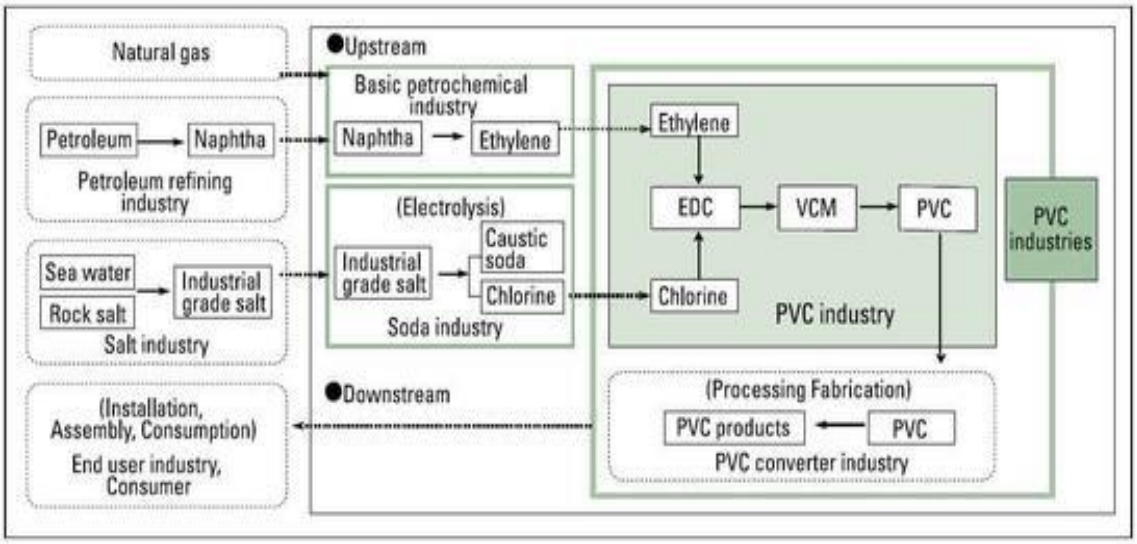
Από αρχαιοτάτων χρόνων, ο άνθρωπος εργάστηκε για τη δημιουργία συνθετικών προϊόντων που παρέχουν περισσότερα οφέλη από τα φυσικά προϊόντα. Το PVC είναι από τα παλαιότερα συνθετικά υλικά. Η ανακάλυψη του PVC έγινε τυχαία δύο φορές τον 19^{ο} αιώνα· το 1838 από τον Γάλλο φυσικό και χημικό Ανρί Βικτόρ Ρενιώ (Henri Victor Regnault), και το 1872 από τον Γερμανό χημικό Eugen Baumann. Το πολυμερές παρουσιάστηκε σαν λευκή σκόνη σε φιάλες αερίου χλωριούχου βινυλίου που είχαν εκτεθεί στο φώς του ήλιου.

Η παραγωγή του PVC ήταν κάτι άγνωστο την τότε εποχή και δεν υπήρχε κάποιος επιστήμονας εξειδικευμένος στον τομέα αυτό. Η σημαντικότερη ανακάλυψη έγινε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, όπου, η εταιρεία BFGoodrich προσέλαβε τον επιστήμονα Waldo Semon για την ανάπτυξη ενός

συνθετικού προϊόντος που θα αντικαθιστούσε το ολοένα και πιο δαπανηρό φυσικό καουτσούκ. Από τα πειράματα του Waldo Semon προέκυψε η παραγωγή του PVC. Η παραγωγή του PVC απειλήθηκε από την ύφεση της δεκαετίας του 1920, αλλά η ιδέα της χρήσης του ως αδιάβροχο επίστρωμα για υφάσματα από τον Waldo Semon αύξησε και πάλι τις πωλήσεις του με μια ταχέως διευρυνόμενη γκάμα προϊόντων. Η ζήτηση του αυξήθηκε ακόμη περισσότερο κατά την διάρκεια του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου, όπου και χρησιμοποιήθηκε για την μόνωση καλωδίων σε στρατιωτικά πλοία. Η περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης του PVC οδήγησε στη χρήση του σε άλλους τομείς όπως ο κατασκευαστικός, οι μεταφορές, η κλωστοϋφαντουργία, η πληροφορική κ.α.[8]

Για την παραγωγή του πολυβινυλοχλωριδίου, προστίθενται πολλά μονομερή χλωριούχου βινυλίου (VCM) με την διεργασία του πολυμερισμού. Το VCM (ή χλωροαιθένιο) που είναι η πρώτη ύλη (ή δομική μονάδα) για την παραγωγή του PVC βρίσκεται στην αέρια φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όμως, αποθηκεύεται σε υγρή μορφή υπό πίεση συνήθως. Το μονομερές του PVC, παράγεται με την χρήση αιθυλενίου και χλωρίου τα οποία παρέχονται από βιομηχανίες βασικών πετροχημικών προϊόντων και από την χλωρο-αλκαλική βιομηχανία αντίστοιχα. Το αιθυλένιο παράγεται από την θερμική πυρόλυση της νάφθας ή του φυσικού αερίου σε μονάδες διύλισης αργού πετρελαίου ενώ, το χλώριο παράγεται από την χλωρο-αλκαλική ηλεκτρόλυση αλατιού βιομηχανικής ποιότητας.

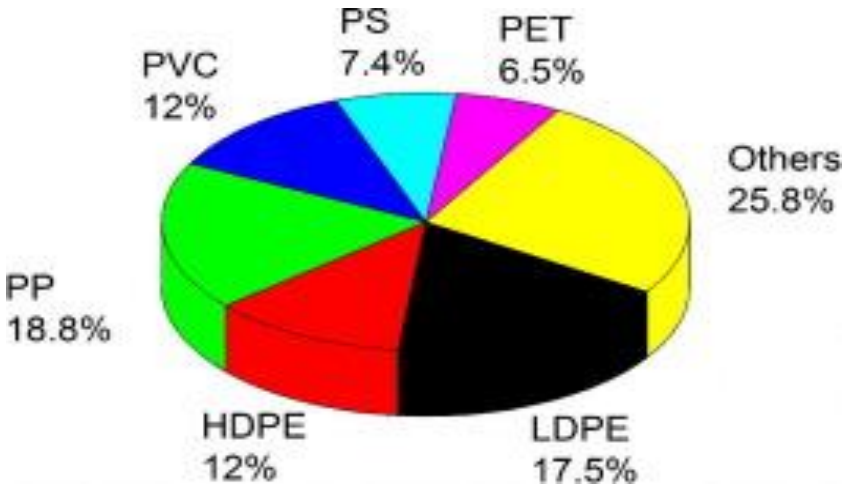
Αρχικά, παράγεται το αιθυλενοχλωρίδιο από τον συνδυασμό του χλωρίου και του αιθυλενίου, ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο τελικά μετατρέπεται στη δομική μονάδα παραγωγής του PVC, το χλωροαιθένιο. Η δομική μονάδα του PVC ενώνεται επαναλαμβανόμενα με την διεργασία του πολυμερισμού παράγοντας τελικά, το PVC. Το PVC που παράγεται αναμιγνύεται με άλλα συστατικά για την δημιουργία διαφόρων προϊόντων με εξειδικευμένες ιδιότητες. Η συνολική διεργασία που ακολουθείται για την παραγωγή του PVC αποτυπώνεται στο Σχεδιάγραμμα 1 παρακάτω. [9]



Σχεδιάγραμμα 1*: Διεργασία παραγωγής πολυβινυλοχλωριδίου (PVC).*

Πηγή: The European Council of Vinyl Manufacturers, How is PVC made, Brussels Belgium. (http://www.pvc.org/en/p/how-is-pvc-made)

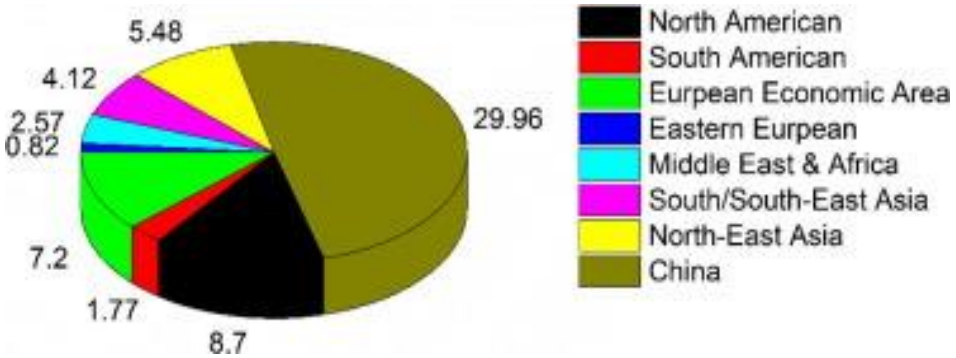
Το PVC, είναι το τρίτο πιο διαδεδομένο πλαστικό που παράγεται ανά τον κόσμο μετά το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, και βρίσκει εφαρμογή στους περισσότερους βιομηχανικούς τομείς όπως τις κατασκευές, τη γεωργία, τη συσκευασία, την βιομηχανία αυτοκινήτων, την υγειονομική περίθαλψη κ.α. Το PVC έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών με ορισμένες εξ' αυτών τις σωληνώσεις, τις μονώσεις καλωδίων, τα δάπεδα, τα πλαίσια παραθύρων και θυρών και πολλά άλλα [10]. Η κατανάλωση του το 2013 στην Ευρώπη, έφτασε το 12% της συνολικής κατανάλωσης πλαστικών (Γράφημα 6)[11].



***Γράφημα 6**: Ποσοστιαία σύνθεση κατανάλωσης πλαστικών ανά είδος το 2013.*

Πηγή: Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., & Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, *48*, 300-314.

Η δυναμικότητα παραγωγής του PVC για το έτος 2013 ανέρχεται στα 61 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως με το 50% περίπου να παράγεται στην Κίνα (Γράφημα 7) ενώ, η κατανάλωση του για το έτος 2013 έφτασε τα 38,5 εκατομμύρια τόνους. Η παραγωγή των πλαστικών βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα από την περίοδο προ της οικονομικής ύφεσης το 2008 (Γράφημα 3). Η ζήτηση του PVC εκτιμάται ότι μελλοντικά θα αυξάνεται με ποσοστό 3,2% ετησίως μέχρι και το 2020[11][12].



***Γράφημα 7**: Συνολική παραγωγή PVC για το έτος 2013 σε εκατομμύρια τόνους ανά ήπειρο.*

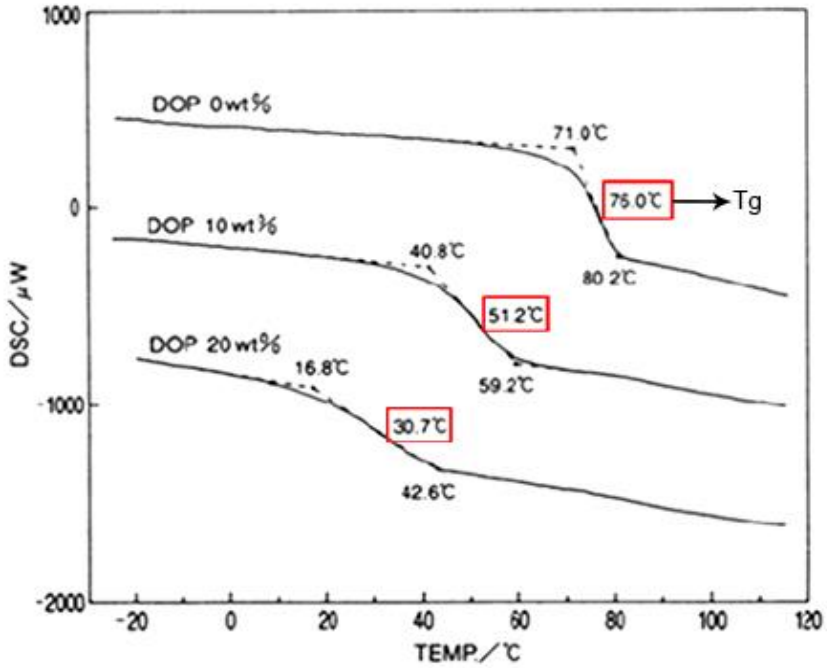
Πηγή: Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., & Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, *48*, 300-314.

2.2.1. Χρήση των πλαστικοποιητών στο PVC

Το PVC είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές και είναι ένα από τα ευρέως καταναλισκόμενα πλαστικά παγκοσμίως. Η τεράστια ζήτηση του, οφείλεται στις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του αλλά και στην ικανότητα του να είναι σε μορφή εύκαμπτη ή δύσκαμπτή. Η ικανότητα αυτή του PVC που το διαφοροποιεί από τα άλλα πολυμερή προσδίδεται με τη χρήση πλαστικοποιητών. Η κυριότερη εφαρμογή που έχει το εύκαμπτο PVC είναι σε υλικά οικοδομών, λόγω της μεγάλης διάρκειας ζωής του αλλά και της ευκαμψίας που μπορεί να αποκτήσει με την προσθήκη πλαστικοποιητών. Αντίστοιχα υπάρχει και το δύσκαμπτο PVC που βρίσκει εφαρμογές σε κατασκευές σωλήνων, πόρτες, παράθυρα, φιάλες και άλλες συσκευασίες. [30][32]

Οι ισχυρές ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις που έχει το PVC (μικρές αποστάσεις μεταξύ των μορίων του) το κάνουν να είναι σκληρό και εύθραυστο σε θερμοκρασία δωματίου. Για να γίνει πιο εύκαμπτο το PVC, πρέπει οι δυνάμεις αυτές να υπερνικηθούν. Αυτό μπορεί να γίνει με την θέρμανση του πολυμερούς, η οποία αυξάνει την κινητικότητα των μορίων αλλά και με την προσθήκη πλαστικοποιητών. Ο κύριος ρόλος των πλαστικοποιητών δηλαδή, είναι η βελτίωση της ευκαμψίας και της δυνατότητας επεξεργασίας του PVC (και σε θερμοκρασία δωματίου), μειώνοντας τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Συγκεκριμένα, οι πλαστικοποιητές είναι ρητίνες ή υγρά χαμηλού μοριακού βάρους που σχηματίζουν δευτερογενείς δεσμούς με τις πολυμερικές αλυσίδες του PVC για να απομακρύνουν τα μόρια του. Με την προσθήκη τους, αυξάνεται η κινητικότητα των μορίων του PVC κάνοντας το πιο μαλακό, πιο ελαστικό και με μεγαλύτερη αντοχή.[31][32]

Η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PVC από την προσθήκη πλαστικοποιητών παρουσιάζεται στο Γράφημα 8 πιο κάτω. Ειδικότερα, παρουσιάζεται ένα θερμογράφημα (ροή θερμότητας συναρτήσει θερμοκρασίας) όπου υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως καθαρού PVC (χωρίς πλαστικοποιητές) και PVC με πλαστικοποιητή DOP (Dioctyl Pthalate) σε συγκέντρωση 10 και 20% κατά βάρος. Το θερμογράφημα έχει ληφθεί με όργανο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).



Γράφημα 8: *Επίδραση φθαλικών ενώσεων (DOP) στο πολυμερές PVC.*

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

Στο γράφημα αυτό παρατηρείται η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (Tg) με την αύξηση της συγκέντρωσης των φθαλικών ενώσεων. Επίσης, το θερμοκρασιακό εύρος του Tg των δειγμάτων διευρύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των φθαλικών ενώσεων υποδεικνύοντας τη χαλάρωση του θερμοκρασιακού πλάτους της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Τέλος, η θερμοχωρητικότητα του PVC μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του DOP. [33]

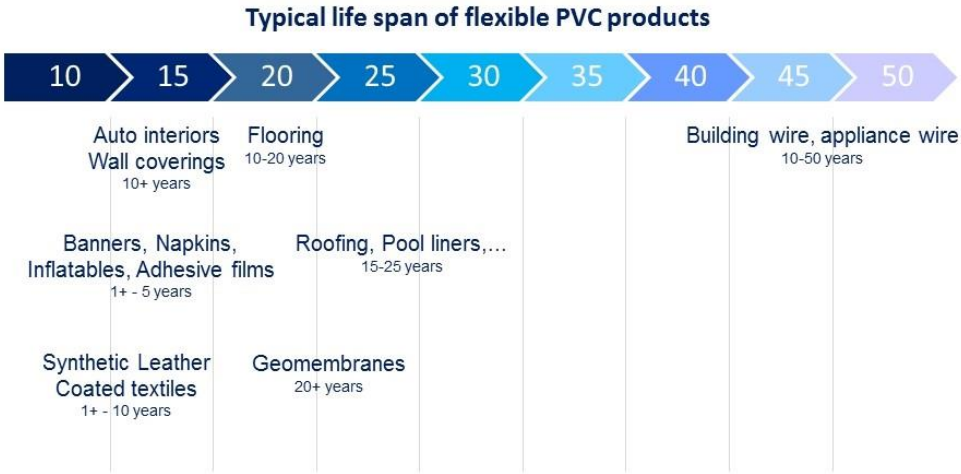
Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές είναι ο φθαλικός δεκυλοκτυλεστέρας (DINP), ο φθαλικός δι-ισοδεκυλεστέρας (DIDP) και το φθαλικό δι(2αιθυλεξύλιο) (DEHP, μερικές φορές αναφέρεται επίσης ως DOP) οι οποίοι ανήκουν στην κατηγορία των φθαλικών εστέρων. Το DOP χρησιμοποιείται πολύ περισσότερο από τους υπόλοιπους πλαστικοποιητές. Οι συγκεκριμένοι πλαστικοποιητές αντιπροσωπεύουν το 75% όλων των πλαστικοποιητών που χρησιμοποιούνται για το PVC. Η παραγωγή πλαστικοποιητών στην Δυτική Ευρώπη αγγίζει το ένα εκατομμύριο τόνους ετησίως περίπου από τους οποίους οι 900.000 τόνοι χρησιμοποιούνται σε προϊόντα PVC.[32][34]

Η χρήση πλαστικοποιητών σε προϊόντα του PVC, προκάλεσε ανησυχίες σχετικά με την επικινδυνότητα των ουσιών αυτών απέναντι στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Για την αντιμετώπιση των ανησυχιών αυτών, εφαρμόστηκε ο κανονισμός REACH από το 2007 με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τους κινδύνους που ίσως ενέχουν οι χημικές αυτές ουσίες. Περισσότεροι από 50 πλαστικοποιητές έχουν καταχωρηθεί στη βάση δεδομένων του με έντεκα ορθοφθαλικούς εστέρες χαμηλού μοριακού βάρους να ταξινομούνται 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.[35] Συγκεκριμένα, οι φθαλικές ενώσεις DEHP και DBP σταμάτησαν να διατίθενται στην αγορά της Ε.Ε. από τον Φεβρουάριο του 2015 ενώ, για τις ενώσεις BBP και DIBP δεν είχαν υποβληθεί αιτήσεις για αδειοδότηση και έτσι βάση της Ε.Ε. καταργήθηκε η χρήση τους από την 21 Φεβρουαρίου, 2015.[31][36]

Επομένως, για την πραγματοποίηση της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του PVC πρέπει να απομακρυνθούν οι φθαλικές ενώσεις που περιέχονται στο PVC, ώστε να τηρούνται οι προδιαγραφές που τίθενται από τον κανονισμό REACH.

2.2.2. Χρησιμοποιημένα δάπεδα

Μια από τις κυριότερες εφαρμογές του εύκαμπτου PVC είναι η χρήση του για πατώματα σε σπίτια (κουζίνες, μπάνια, δωμάτια κ.α.), νοσοκομεία, σχολεία, δημοτικά κτίρια και αθλητικά κέντρα.[29] Ο εκτιμώμενος χρόνος ζωής των πατωμάτων από PVC είναι 10-20 χρόνια όπως παρατηρείται από το Σχεδιάγραμμά 2.[30] Μετά το τέλος της ζωής τους, τα πατώματα ανακυκλώνονται για την αποφυγή της ταφής τους σε ΧΥΤΑ. Οι ροές ανακύκλωσης δαπέδων PVC, υπολογίζονται να ανέλθουν στους 155.000 tn/yr στη Γερμανία και περισσότερο από 500.000 tn/yr συνολικά στην Ευρώπη τα επόμενα χρόνια.[31]



***Σχεδιάγραμμα 2**: Εκτιμώμενος χρόνος ζωής προϊόντων εύκαμπτου PVC.*

Πηγή: ECPI, European Council for Plasticisers and Intermediates, Applications, Brussels. (http://www.plasticisers.org/en_GB/applications)

2.3. Ανακύκλωση πλαστικών

Ο σκοπός πραγματοποίησης της ανακύκλωσης πλαστικών είναι η διατήρηση της κατανάλωσης των πεπερασμένων φυσικών πόρων (πετρελαιοειδή) στο ελάχιστο καθώς και η αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκύπτουν όταν αυτά θάβονται σε ΧΥΤΑ ή όταν καίγονται για την ανάκτηση ενέργειας. Τα προβλήματα προκύπτουν λόγω του ότι τα πλαστικά είναι μη βιοαποδομήσιμα υλικά. Η ανακύκλωση των πλαστικών αποτελεί μεγάλη πρόκληση σήμερα, λόγω της μεγάλης ανομοιογένειας που υπάρχει στα στερεά πλαστικά απόβλητα και του κόστους των διεργασιών ανακύκλωσης. [13]

Λόγω της αργής αποδόμησης (μη-βιοαποδομήσιμα υλικά) των πλαστικών, η διάθεση τους σε χώρους υγειονομικής ταφής και η καύση τους προκαλεί ανησυχίες. Οι ανησυχίες που δημιουργούνται αφορούν κατά κύριο λόγο την ανέφικτη αποδόμηση τους στους χώρους υγειονομικής ταφής όπου ο αερισμός, η ηλιακή ακτινοβολία, η υγρασία και τα θρεπτικά συστατικά που είναι αναγκαία για την μικροβιακή δράση είναι περιορισμένα.[4] Επίσης, από την καύση των πλαστικών, αν και ανακτάται ενέργεια, παράγονται τοξικά καυσαέρια λόγω της αποσύνθεσης των

μορίων της πολυμερούς αλυσίδας και λόγω της παρουσίας προσθέτων επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για την μόλυνση του περιβάλλοντος.

Για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται από την εναπόθεση των πλαστικών σε ΧΥΤΑ αλλά και από την καύση τους, προωθείται η ανακύκλωση πλαστικών με άλλες μεθόδους. Συγκεκριμένα, τα Κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, σύμφωνα με τροποποιήσεις που έγιναν στις οδηγίες (ΕΚ, 2015a) για τα απόβλητα και την (ΕΚ, 2015b) για τα απόβλητα συσκευασίας θα υποχρεούνται να ανακυκλώνουν το 65% των αστικών απορριμμάτων και το 75% των απορριμμάτων συσκευασίας συμπεριλαμβανομένων και των πλαστικών μέχρι το 2020.[14] Η διαχείριση των πλαστικών στερεών αποβλήτων χωρίζεται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες. Οι κατηγορίες στις οποίες χωρίζεται τα απόβλητα και η ανακύκλωση των ΠΣΑ παρουσιάζονται παρακάτω.

Οι κατηγορίες που χωρίζονται τα απόβλητα για την ανακύκλωση είναι:

- Μη αναμεμειγμένα είδη πλαστικού (scrap) που μπορούν να εισαχθούν εκ νέου κατευθείαν στην παραγωγή.
- Ανάμεικτα πλαστικά με γνωστή σύσταση και ελεύθερο προσμίξεων (commingled scrap).
- Οικιακά και βιομηχανικά απορρίμματα (μείγμα) που έχουν συλλεχθεί και περιέχουν μη πλαστικές προσμίξεις (post-comsumer scrap - π.χ. μετα-καταναλωτικά απορρίμματα νοικοκυριών).
- Τυχαία πλαστικά απορρίμματα επιμολυσμένα τα οποία υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία και προορίζονται για διαφορετικές εφαρμογές.[15]

Η ανακύκλωση των πλαστικών χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες και σε ορισμένες από αυτές υπάρχουν περισσότερες από μία διεργασίες ανακύκλωσης. Οι κατηγορίες ανακύκλωσης των πλαστικών είναι:

- Πρωτογενής ή ανακύκλωση κλειστού βρόχου (re-extrusion)
- Δευτερογενής ή μηχανική ανακύκλωση (mechanical)
- Τριτογενής ή χημική ανακύκλωση (chemical)
- Τεταρτογενής ή θερμική ανακύκλωση (energy recovery).

Πρωτογενής ανακύκλωση: Η πρωτογενής ανακύκλωση ή ανακύκλωση κλειστού βρόχου, είναι η εκ νέου τροφοδότηση ελαττωματικών προϊόντων, θραυσμάτων και τεμαχιδίων (σκράπ) κατευθείαν στη μονάδα μορφοποίησης.[13] Τα ελαττωματικά προϊόντα μπορεί να είναι εκτός προδιαγραφών είτε τη σύνθεση είτε στη μορφή του προϊόντος. Αν πρόκειται για ελαττώματα στη μορφή του προϊόντος τότε το προϊόν τεμαχίζεται και ανατροφοδοτείται ενώ αν πρόκειται για ελάττωμα στη σύνθεση του προϊόντος τότε χρησιμοποιούνται τεχνικές ανακύκλωσης ανάμεικτων πλαστικών. Τα ελαττωματικά προϊόντα μπορεί να αναμιχθούν με παρθένο υλικό για την διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος ή να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων με υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες. [15][16] Η πρωτογενής ανακύκλωση είναι η πιο δημοφιλής καθώς η εκτέλεση της είναι απλή και με χαμηλό κόστος.[16]

Δευτερογενής ανακύκλωση: Η μηχανική ανακύκλωση ή αλλιώς και δευτερογενής ανακύκλωση αφορά την ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων σε προϊόντα με λιγότερο απαιτητικές επιδόσεις απ’ ότι το αυθεντικό υλικό. Η εκτέλεση της μηχανικής ανακύκλωσης πραγματοποιείται με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Στην μια προσέγγιση, αφού απομακρύνονται οι ρύποι από το πλαστικό, διαχωρίζεται το πλαστικό σε ένα ή περισσότερους γενικού τύπους που χρησιμοποιούνται τελικά είτε μαζί με παρθένο πλαστικό είτε με ανακυκλωμένο πλαστικό από την πρωτογενή ανακύκλωση για την παραγωγή προϊόντων με ποιότητα σαν του παρθένου υλικού. Στην δεύτερη προσέγγιση, μετά την απομάκρυνση των ρύπων τα πλαστικά απόβλητα λιώνουν εκ νέου σαν μίγμα, χωρίς διαχωρισμό παράγοντας προϊόντα με υποβαθμισμένες ιδιότητες. Στην μηχανική ανακύκλωση περιλαμβάνονται και διεργασίες όπως η διαλογή και ο διαχωρισμός των αποβλήτων, η μείωση του μεγέθους τους, διαχωρισμός από προσμίξεις, καθαρισμός ξήρανση κ.α. [17] Στην μηχανική ανακύκλωση χρησιμοποιούνται δύο κατηγορίες πλαστικών[15]:

- Τα πλαστικά απορρίμματα από νοικοκυριά.
- Άλλα πλαστικά απορρίμματα από:
    - Βιομηχανίες, αυτοκίνητα, ηλεκτρικά είδη, έπιπλα, οικοδομικά υλικά, κατασκευές

- Γραφεία, σχολεία
- Αγροτικές μονάδες (θερμοκήπια)
- Νοσοκομεία

Η ανομοιογένεια που υπάρχει στα απόβλητα αλλά και η επιμόλυνση τους από ακαθαρσίες και άλλα στερεά υπολείμματα δυσκολεύουν περαιτέρω την διεργασία της μηχανικής ανακύκλωσης.[13][15]

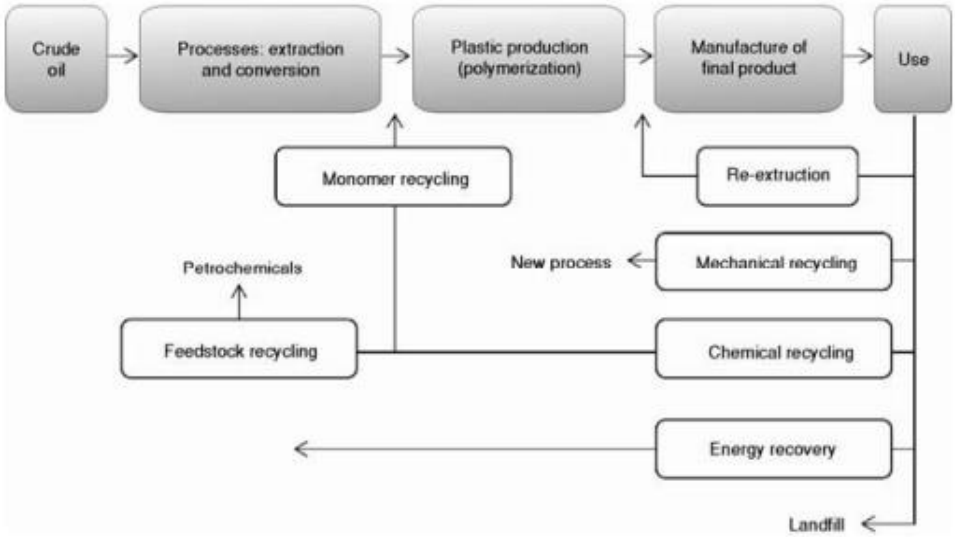
Τριτογενής ανακύκλωση: Η επόμενη κατηγορία ανακύκλωσης που είναι γνωστή και ως χημική ανακύκλωση, αναφέρεται σε διεργασίες προηγμένης τεχνολογίας που μετατρέπουν το πολυμερές (πλαστικά υλικά) σε μικρότερα μόρια με τη χρήση ενέργειας η με χημική επεξεργασία. Τα προϊόντα από την χημική ανακύκλωση μπορεί να επαναχρησιμοποιηθούν σαν πρώτες ύλες για την παραγωγή νέων πετροχημικών και πλαστικών προϊόντων χωρίς να υποβαθμίζουν την ποιότητα και να περιορίζουν την εφαρμογή των προϊόντων. Οι διαδικασίες της χημικής ανακύκλωσης προϋποθέτουν μέτριες με υψηλές θερμοκρασίες για την διάσπαση των πολυμερών στα μονομερή τους. Το κύριο πλεονέκτημα της τριτογενής ανακύκλωσης είναι η δυνατότητα μεταχείρισης επιμολυσμένων και ανομοιογενών πλαστικών χωρίς να χρειάζεται ιδιαίτερη μεταχείριση αρχικά. Οι διεργασίες που υπάγονται στην χημική ανακύκλωση είναι η:

- Θερμική Πυρόλυση
- Υδρογονοπυρόλυση
- Καταλυτική πυρόλυση
- Αεριοποίηση
- Μεθανόλυση
- Αλκοόλυση
- Γλυκόλυση
- Υδρόλυση

Τεταρτογενής ανακύκλωση: Η τελευταία κατηγορία ανακύκλωσης είναι γνωστή και σαν θερμική ανακύκλωση. Η τεταρτογενής ή θερμική ανακύκλωση χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας, ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση των στερεών πλαστικών αποβλήτων. Η διαχείριση των αποβλήτων

με την θερμική ανακύκλωση πραγματοποιείται όταν υπάρχουν οικονομικοί περιορισμοί στις υπόλοιπες διεργασίες ανάκτησης των υλικών. Τα πλαστικά έχουν μεγάλη θερμιδική αξία καθώς προέρχονται από το αργό πετρέλαιο.[18] Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τεχνική της θερμικής ανακύκλωσης είναι:

- Η μείωση της μάζας των αποβλήτων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.
- Η καταστροφή δυνητικά επιβλαβών ουσιών που υπάρχουν στο ρεύμα των αποβλήτων.
- Το ανόργανο κλάσμα των αποβλήτων μετατρέπεται σε αδρανή σκωρία η οποία χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή δρόμων.
- Είναι ιδανικός τρόπος μεταχείρισης μίγματος αποβλήτων (ανομοιογένεια) και αποβλήτων πολύ ρυπασμένων.
- Είναι η ασφαλέστερη και καλύτερη διεργασία διαχείρισης επικίνδυνων πλαστικών αποβλήτων (π.χ. ιατρικά απόβλητα). [13]



Σχεδιάγραμμα 3*: Η θέση των κατηγοριών ανακύκλωσης μέσα από τη γραμμή επεξεργασίας.*

Πηγή: Brems, A., Baeyens, J., & Dewil, R. (2012). Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Thermal Science*, *16*(3), 669-685.

2.4. Διεργασία Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης

Στην παρούσα εργασία, η ανακύκλωση του PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα πραγματοποιείται με την διεργασία της Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης η οποία ανήκει στην κατηγορία της δευτερογενούς ή μηχανικής ανακύκλωσης. Με την μέθοδο της ΕΔΑ διαχωριζεται και ανακυκλώνεται το πολυμερές με ένα σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης με κύριο πλεονέκτημα τη διατήρηση της προστιθέμενης κατά τον πολυμερισμό αξίας. Η μέθοδος χρησιμοποιεί διαλύτες για το χειρισμό των πολυμερών ούτως ώστε να διαλυθούν και να ανακτηθούν με καταβύθιση με την προσθήκη του αντιδιαλύτη.[23]

Η μέθοδος της ΕΔΑ έχει την δυνατότητα ανακύκλωσης μιγμάτων πολυμερών με βάσει την αρχή της επιλεκτικής διάλυσης. Λόγω της διαφορετικής διαλυτότητας των πολυμερών σε διάφορους εμπορικούς διαλύτες ή στον ίδιο διαλύτη υπό άλλες συνθήκες μπορεί να διαχωριστεί ένα μίγμα πολυμερών στα συστατικά που το αποτελούν. Η επιλεκτική ανάκτηση των επιμέρους συστατικών πραγματοποιείται με την προσθήκη του αντιδιαλύτη. Η διάλυση του πολυμερούς μπορεί να γίνει σε ένα ή περισσότερους διαλύτες οι οποίοι δεν πρέπει να είναι αντιδιαλύτες για τα άλλα πολυμερή.[22][23]

Η μέθοδος της ΕΔΑ έχει εφαρμοστεί για την ανάκτηση διάφορων πολυμερών όπως το PVC, το πολυστυρένιο (PS), υψηλής και χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE και LDPE), το PET, το ABS και μίγματα πολυμερών. Οι Achillias et al μελέτησαν την ανακύκλωση πολυμερών σε συγκεκριμένες πειραματικες συνθήκες (συγκέντρωση διαλύτη/ αντιδιαλύτη, θερμοκρασία διάλυσης) από απορρίμματα συσκευασίας τροφίμων , φαρμακευτικών υλικών και απορρυπαντικών με βάση καθαρά πρότυπα πλαστικών. Τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται είναι το LDPE, HDPE, PP, PS, PET και PVC τα οποία είναι και τα συνηθισμένα πολυμερή στη συσκευασία. Στη μελέτη αναγνωρίστηκαν οι διάφοροι τύποι πολυμερών των πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας με την φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR). Επιπρόσθετα, αξιολογήθηκαν πιθανές δομικές αλλαγές κατά την πραγματοποίηση της διεργασίας της ανακύκλωσης με φασματοσκοπία FT-IR και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) (υπολογίζοντας το σημείο τήξης, τη

θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη θερμοκρασία κρυσταλλικότητας), ιξωδομετρία (υπολογίζοντας το μέσο μοριακό βάρος) αλλά και υπολογίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού των δειγμάτων.

Στη μελέτη παρουσιάστηκε πολύ καλή ανάκτηση στα περισσότερα δείγματα που εξετάστηκαν. Από τις μετρήσεις που έγιναν με φασματοσκοπία FT-IR προέκυψε ότι η χημική δομή δεν έχει μεταβληθεί σημαντικά όπως και οι θερμικές, οι μηχανικές και οι μοριακές ιδιότητες των δειγμάτων. [23]

Επίσης, η ανακύκλωση με ΕΔΑ πραγματοποιήθηκε για την σύγκριση της με την ανακύκλωση με θερμική πυρόλυση (χημική ανακύκλωση). Οι διαλύτες που επιλέγηκαν ήταν το ξυλένιο και το τολουένιο και ο αντιδιαλύτης το κ-εξάνιο. Η ανακύκλωση παραγματοποιήθηκε σε καθαρά πρότυπα πλαστικά HDPE και LDPE και σε εμπορικά απόβλητα όπως σακούλες, σωλήνες, ταινίες συσκευασίας και συσκευασίες τροφίμων σε αναλογίες S/AS 1:3 κατ' όγκο και σε θερμοκρασία διάλυσης κάτω από 140°C για το ξυλένιο και 110°C για το τολουένιο.

Από την συγκεκριμένη έρευνα, η ανάκτηση ξεπέρασε το ποσοστό του 90%, αλλά και από την αξιολόγηση της ποιότητας του προϊόντος με φασματοσκοπία FT-IR και τις μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων εφελκυσμού προέκυψε ότι το προϊόν είναι σχεδόν ίδιο με το παρθένο πολυμερές. [24]

Μια ακόμη έρευνα που πραγματοποιήθηκε, ήταν η ΕΔΑ πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) ταινιών θερμοκηπίου. Το σύστημα διάλυσης/ αντιδιάλυσης που χρησιμοποιήθηκε είναι το τολουένιο σαν διαλύτης και η ακετόνη σαν αντιδιαλύτης. Από την ανακύκλωση των ταινιών προέκυψαν εξαιρετικές αποδόσεις στην ανάκτηση και η ρεολογική και μηχανική επίδοση του προϊόντος δεν επηρεάζονται (όπως για παράδειγμα η πολυμερική δομή παρέμεινε αναλλοίωτη). Το ανακυκλωμένο υλικό που ανακτάται καθαρό από πρόσθετα, ανταγωνίζεται ποιοτικά το παρθένο πολυμερές.[26]

Πραγματοποιήθηκε επίσης, μελέτη για την ανακύκλωση μίγματος πολυμερών με την τεχνική της ΕΔΑ σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα. Το μίγμα πολυμερών αποτελούταν από HDPE/LDPE/PP. Ο διαχωρισμός του μίγματος πραγματοποιήθηκε με το ίδιο σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης (ξυλένιο/ n-προπανόλη) σε διαφορετική

θερμοκρασία διάλυσης κάθε πολυμερούς. Από την εργαστηριακή εκτέλεση της διεργασίας, ανακτήθηκαν όλα τα πολυμερή σε πολύ καλή κοκκομετρία. Λόγω της εφικτότητας της διεργασίας εργαστηριακά, πραγματοποιήθηκε και σε πιλοτική κλίμακα το πείραμα. Η ανάκτηση του τελικού προϊόντος ήταν εξαιρετική και η ποιότητα του παρέμεινε σχεδόν αναλλοίωτη. Με βάση τη διεργασία που εκτελέστηκε πιλοτικά, υλοποιήθηκε μια οικονομική ανάλυση (μελέτη σκοπιμότητας) για την αξιολόγηση της διεργασίας σε μεγάλη κλίμακα. Από την ανάλυση προέκυψε ότι το ανακυκλωμένο προϊόν έχει κόστος συγκρίσιμο με του παρθένου πολυμερούς, όμως για την ανάπτυξη τέτοιων μονάδων πρέπει να συνυπολογιστούν και άλλοι παράγοντες.[28]

Η διεργασία της ΕΔΑ δοκιμάστηκε επιπρόσθετα για την ανακύκλωση PS (ή πολυστυρενίου) καθαρού και από αστικά απορρίματα με διάφορα συστήματα διάλυσης/αντιδιάλυσης, με την αξιολόγηση τους να στηρίζεται στις ιδιότητες του ανακυκλωμένου προϊόντος. Τα συστήματα που κρίθηκαν ως καταλληλότερα για την διεργασία ήταν το ΜΕΚ/μεθανόλη, το ΜΕΚ/κ-εξάνιο και το π-ξυλόλιο/κ-επτάνιο. Από την ανακύκλωση του PS με τα συστήματα αυτά, προέκυψε ανάκτηση PS το οποίο διατηρεί τις μηχανικές και ρεολογικές του ιδιότητες.[36]

Η ανάκτηση των πλαστικών με την τεχνική της ΕΔΑ είναι μια οικονομικά επιτυχημένη μέθοδος, όπως προέκυψε από οικονομική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για τη διεργασία. Ωστόσο η διεργασία χρήζει περαιτέρω έρευνας και ανάπτυξης για την επίτευξη ορισμένων στόχων οι οποίοι είναι:

- Ο προσδιορισμός των βέλτιστων ποσοτήτων διαλύτη/ αντιδιαλύτη που είναι βασικός παράγοντας κόστους
- Ο προσδιορισμός των τεχνικών χαρακτηριστικών της διεργασίας για την ελαχιστοποίηση των απωλειών διαλύτη κατά τη διεργασία ανάκτησης. Η ανακύκλωση του διαλύτη είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες.
- Ο προσδιορισμός του χρόνου εκτέλεσης της διεργασίας, καθώς ο χρόνος επηρεάζει την εργασία, την ηλεκτρική ενέργεια και το κεφάλαιο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διεργασίας.

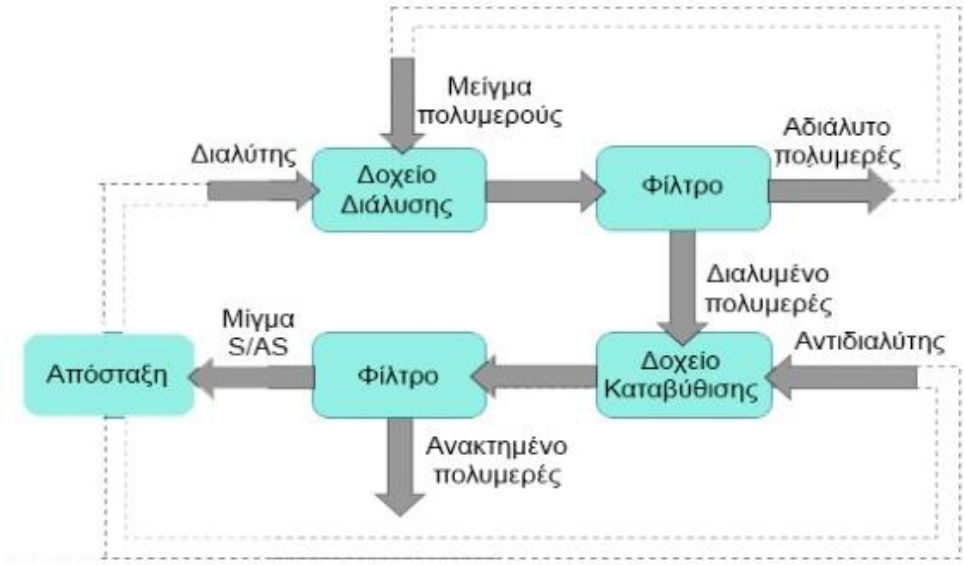
- Ο προσδιορισμός της ακριβούς ακολουθίας της διαδικασίας ανάκτησης για να προσδιοριστεί τελικά η οικονομικότερη διαδικασία.[25]

2.4.1. Στάδια Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης

Για την ανακύκλωση των πλαστικών με τη διεργασία της ΕΔΑ ακολουθούνται μερικά στάδια (Σχεδιάγραμμα 4). Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται για την ολοκλήρωση της διεργασίας είναι:

- Τεμαχισμός των απορριμμάτων σε μικρά κομμάτια και το πλύσιμο τους με νερό αν είναι απαραίτητο
- Διαχωρισμός με επίπλευση (σε νερό ή άλλο υγρό) του αρχικού μίγματος σε δυο ή περισσότερα μίγματα
- Επιλεκτική διάλυση ενός από τα πολυμερή του μίγματος σε συγκεκριμένες συνθήκες
- Διήθηση για την απομάκρυνση των αδιάλυτων πολυμερών
- Προσθήκη του αντιδιαλύτη για την καταβύθιση του πολυμερούς
- Διήθηση και ξήρανση του ανακτημένου πολυμερούς
- Διαχωρισμός του διαλύματος (S/AS) για την επαναχρησιμοποίηση τους

Για την ανάκτηση και των υπόλοιπων πολυμερών επαναλαμβάνεται η διεργασία με τη χρήση του κατάλληλου συστήματος διάλυσης/αντιδιάλυσης ή με την διαφοροποίηση των πειραματικών συνθηκών πραγματοποίησης της διεργασίας.[28]



Σχεδιάγραμμα 4*: Διεργασία της επιλεκτικής διάλυσης/ανακαταβύθισης.*

Πηγή: Χρίστου Άντια (2016), " Ανάκτηση PVC και πλαστικοποιητών από χρησιμοποιημένα δάπεδα PVC ", Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

2.4.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της διεργασίας

Η διεργασία της επιλεκτικής διάλυσης/ανακαταβύθισης παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους ανακύκλωσης πλαστικών. Τα πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι:

- Τα πλαστικά απόβλητα μετατρέπονται σε αποδεχτή μορφή μικρών κόκκων ή σκόνης στον κατασκευαστικό εξοπλισμό
- Οι πρόσθετες και αδιάλυτες προσμείξεις απομακρύνονται με την διήθηση ανακτώντας τελικά καθαρό υλικό
- Ανάκτηση προϊόντος με ιδιότητες παρόμοιες με του παρθένου υλικού με την χρήση κατάλληλου συστήματος διάλυσης/καταβύθισης
- Διατηρείται η προστιθέμενη κατά τον πολυμερισμό αξία
- Μειώνεται ο όγκος πλαστικών
- Διαχωρισμός μιγμάτων πολυμερών λόγω της εκλεκτικότητας του διαλύτη

Η μέθοδος της ΕΔΑ όμως, παρουσιάζει και μερικά μειονεκτήματα όπως:

- Η τοξικότητα των διαλυτών και των αντιδιαλύτών
- Το κόστος αναπλήρωσης των διαλυτών/αντιδιαλυτών είναι μεγάλο
- Το πάγιο κόστος εγκατάστασης της μονάδας είναι υψηλό λόγω του μεγέθους και των βοηθητικών παροχών
- Μεγάλοι χρόνοι διάλυσης πολυμερών για μεγαλύτερη ανάκτηση
- Απαίτηση αντιδραστήρων μεγάλου όγκου
- Δυσκολία στην απομάκρυνση και επαναχρησιμοποίηση προσθέτων

2.5. Σύστημα Διάλυσης/Αντιδιάλυσης

Ένα σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης που εξετάστηκε και αποδείχτηκε ότι δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στην ανακύκλωση μπουκαλιών άκαμπτου PVC είναι το σύστημα κυκλοεξανόνη/n-εξάνιο. Από την έρευνα προέκυψε ανάκτηση σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95% με πολύ καλή κοκκομετρία του τελικού προϊόντος. Επίσης, διατηρούνται οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς , το προϊόν έχει επαρκές μοριακό βάρος και το σύστημα μπορεί να διαχωριστεί εύκολα με απόσταξη για την επαναχρησιμοποίηση του. [27]

Το σύστημα το οποίο χρησιμοποιείται όμως, για την ανακύκλωση των χρησιμοποιούμενων δαπέδων με την διεργασία της ΕΔΑ αποτελείται από έναν οργανικό διαλύτη και έναν ανόργανο αντιδιαλύτη. Συγκεκριμένα, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι η 2-βουτανόνη (ή MEK/ Methyl Ethyl Ketone) και ο αντιδιαλύτης το νερό. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται αρχικά για τον εύκολο διαχωρισμό του καθώς είναι μερικώς αναμίξιμο, δηλαδή, σε ορισμένες αναλογίες διαχωρίζεται σε δύο φάσεις (π.χ. λάδι/ νερό). Εκτός όμως, από την μερική αναμιξιμότητα, το σύστημα παρουσιάζει και δημιουργία αζεοτρόπου. Τα αζεότροπα είναι διαλύματα με σταθερό σημείο βρασμού σε σταθερές συγκεντρώσεις υγρού και ατμού και χωρίζονται σε:

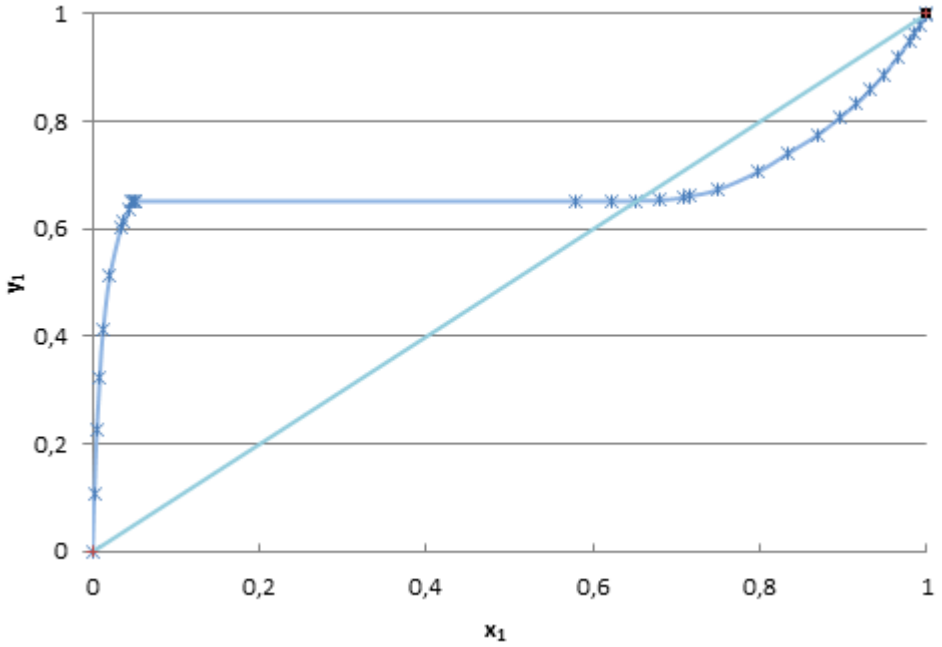
- Ομογενές αζεότροπο ελάχιστης και μέγιστης ζέσης (ή θετικής και αρνητικής απόκλισης από το νόμο Raoult).
- Ετερογενές αζεότροπο ελάχιστης ζέσης
- Αζεότροπο σημείου σέλα

Ο διαχωρισμός διαλυμάτων που σχηματίζουν αζεότροπα είναι δύσκολος αν όχι και αδύνατος λόγω της σταθερής σύστασης και του σταθερού σημείου βρασμού όπου δηλαδή η σύσταση υγρού και ατμού είναι ίδια.

Για τον διαχωρισμό αζεοτροπικών διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται διάφορες διεργασίες για να σπάσει το αζεότροπο και να ανακτηθούν καθαρές ή στο μέγιστο ποσοστό καθαρότητας οι ουσίες. Ορισμένες από τις διεργασίες που πραγματοποιούνται για τον διαχωρισμό των αζεοτροπικών διαλυμάτων είναι:[19]

A. Απόσταξη με τη χρήση μιας ουσίας παράσυρσης
    1. Ομογενής αζεοτροπική απόσταξη
    2. Ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη
    3. Απόσταξη
    4. Απόσταξη αντίδρασης (ουσία που αντιδρά)
    5. Χημική ξήρανση (ουσία που απορροφά επιλεκτικά μια άλλη ουσία π.χ. ζεόλιθοι)
    6. Απόσταξη με παρουσία αλάτων
B. Υπερεξάτμιση (pervaporation)
C. Απόσταξη με αλλαγή πίεσης

Το σύστημα που χρησιμοποιείται για την διεργασία της ΕΔΑ παρουσιάζει αζεότροπο μεγίστου (ή αρνητικής απόκλισης) σε θερμοκρασία 73,3^{o}C και σε συγκέντρωση του ΜΕΚ 72,2% κατά βάρος σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (P=1 atm).[20] Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζεται από το Γράφημα 9. Τα x_1 και y_1 που φαίνονται στο σχήμα είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα του ΜΕΚ στην υγρή και την αέρια φάση αντίστοιχα. Τα γραμμομοριακά κλάσματα του νερού για συγκεκριμένο σημείο, υπολογίζονται αφαιρώντας από τη μονάδα το συγκεκριμένο σημείο.



***Γράφημα 9**: Ισορροπία φάσεων συστήματος ΜΕΚ/νερού (x_1,y_1:γραμμομοριακά κλάσματα υγρής και αέριας φάσης ΜΕΚ).*

Πηγή: Cho T., Ochi K., Kojima K., Fluid Phase Equilibria 11, 137 (1983).

Ο διαχωρισμός του διαλύματος που προκύπτει από την διεργασία της ΕΔΑ επιλέγεται από τις προαναφερόμενες διεργασίες. Συγκεκριμένα, λόγω του σχηματισμού αζεοτροπικού διαλύματος αλλά και του μικρού ποσοστού νερού που χρησιμοποιείται στην διεργασία, επιλέγεται η ανάκτηση του διαλύτη με μοριακά κόσκινα. Η επιλογή αυτή συνεισφέρει σημαντικά στην εξοικονόμηση ενέργειας σε ποσοστό μεγαλύτερο από 40% σε σχέση με την απόσταξη και ειδικότερα όταν απαιτείται απομάκρυνση όλης σχεδόν της υγρασίας.

Το σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης ΜΕΚ/νερού για την ανακύκλωση PVC, χρησιμοποιείται από τη διεργασία Vinyloop. Τα στάδια που ακολουθούνται κατά τη διεργασία Vinyloop, είναι μια αρχική προ-επεξεργασία η οποία περιλαμβάνει την έκπλυση, τη μείωση του μεγέθους και των διαχωρισμό εξωγενών υλικών από την τροφοδοσία (απόβλητα PVC). Το κονιοποιημένο υλικό που προκύπτει, διαλύεται επιλεκτικά στον οργανικό διαλύτη ΜΕΚ αφήνοντας άλλες προσμείξεις σε εναιώρημα.

Οι προσμείξεις αυτές απομακρύνονται στη συνέχεια με τη διήθηση του διαλύματος. Τελικά, εγχέεται ατμός μέσα στο διάλυμα προκαλώντας τη καταβύθιση του PVC σε κόκκους ενώ ταυτόχρονα, ο διαλύτης αποστάζεται, συμπυκνώνεται και επαναχρησιμοποιείται.[38]

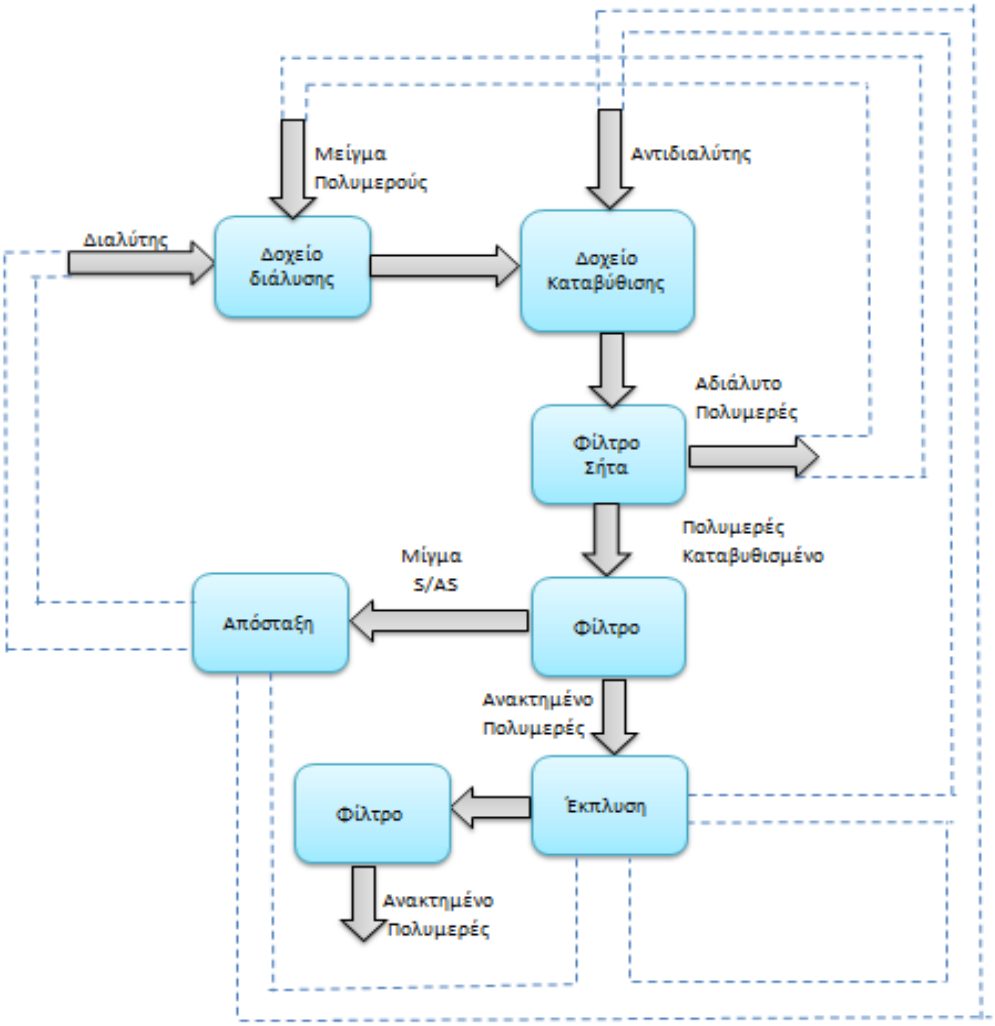
Η αφυδάτωση σε βιομηχανική κλίμακα (Wintek's Molecular Sieve Dehydration Unit) πραγματοποιείται με την αεριοποίηση του διαλύματος σε στήλη με ελεγχόμενη πίεση όπου υπάρχει στρώμα μοριακών κοσκίνων. Ο ατμός περνάει από το στρώμα το οποίο έλκει πολικά το νερό αφυδατώνοντας έτσι τον διαλύτη. Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα το αέριο ρεύμα περνά σε δεύτερη στήλη για να αναγεννηθούν τα μοριακά κόσκινα της πρώτης και να συνεχιστεί η αφυδάτωση. Η αναγέννηση των μοριακών κοσκίνων πραγματοποιείται με την μείωση της πίεσης ή υπό κενό στη στήλη με την χρήση ενός αερίου καθαρισμού που απομακρύνει το νερό από τα κόσκινα. Από την διεργασία αυτή ανακτάται ποσοστό 90-95% και έχει την δυνατότητα να χειριστεί ποσοστά υγρασίας έως και 15%.[21]

3. Εφαρμογή της διεργασίας ΕΔΑ για την ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα

Η ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα, πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του τμήματος Χημικών Μηχανικών με τη μεθοδολογία της ΕΔΑ, η οποία ανήκει στη δευτερογενή κατηγορία ανακύκλωσης (ή μηχανική ανακύκλωση).

Στόχος της παρούσας διπλωματικής, ήταν η αξιολόγηση της διεργασίας ΕΔΑ χρησιμοποιώντας μερικώς αναμίξιμα συστήματα Δ/ΑΔ ως προς την εξοικονόμηση ενέργειας, την ανάκτηση τελικού προϊόντος και τη ποιότητα του τελικού προϊόντος. Για την επίτευξη του στόχου αλλά και για την εύρεση μιας λύσης που να κάνει βιώσιμη μια τεχνολογία τέτοια με τη χρήση μερικώς αναμίξιμων διαλυμάτων Δ/ΑΔ πραγματοποιήθηκαν ορισμένα ποιοτικά πειράματα.

Επίσης, εκτελέστηκαν δύο ενιαία ποιοτικά και ποσοτικά πειράματα με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προκαταρκτικά πειράματα. Στο 2^{ο} ποσοτικό και ποιοτικό πείραμα, πραγματοποιείται τροποποίηση της πρότυπης διεργασίας, καταβυθίζοντας το πολυμερές προτού πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση του ρεύματος των αδιάλυτων με τη χρήση φίλτρου (σήτας), σε αντίθεση με το 1^{ο}. Η τροποποίηση που πραγματοποιείται στη διεργασία σε σχέση με τη πρότυπη μέθοδο, είναι η καταβύθιση του πολυμερούς προτού φιλτραριστεί από τη σήτα και εφαρμόζεται με στόχο την αύξηση της ανάκτησης προϊόντος (Σχεδιάγραμμα 5). Τα πειράματα παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.



Σχεδιάγραμμα 5*: Η τροποποιημένη μέθοδος Επιλεκτικής Διάλυσης/ Ανακαταβύθισης.*

3.1. Προκαταρκτικά πειράματα διερεύνησης βασικών παραμέτρων της διεργασίας

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν ορισμένα ποιοτικά πειράματα, με σκοπό την αξιολόγηση της εφικτότητας της διεργασίας με ένα μερικώς αναμίξιμο σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης. Η διάλυση πραγματοποιείται με έναν οργανικό διαλύτη και συγκεκριμένα την 2-βουτανόνη (MEK) και η καταβύθιση του PVC πραγματοποιείται με έναν ανόργανο αντιδιαλύτη, το νερό. Το σύστημα 2-βουτανόνης-νερού είναι ένα μερικώς αναμίξιμο σύστημα, το οποίο παρουσιάζει σχηματισμό αζεοτρόπου. Οι παράμετροι που διερευνώνται από

τα προκαταρκτικά πειράματα με σκοπό να οδηγήσουν στην εκτέλεση τελικά των ενιαίων πειραμάτων παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με τα αποτελέσματα τους.

3.1.1. Μεθοδολογία καταβύθισης του PVC

Η αποτελεσματικότερη μεθοδολογία καταβύθισης επιλέχτηκε ανάμεσα από τέσσερις μεθοδολογίες που δοκιμάστηκαν πειραματικά στο εργαστήριο. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών αξιολογήθηκαν με βάσει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά κάθε δείγματος αλλά και από θερμογραφήματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε μερικά απ' αυτά. Τα θερμογραφήματα έγιναν σε όργανο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC: Differential Scanning Calorimetry) και από αυτά υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των δειγμάτων. Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την δημιουργία των δειγμάτων αυτών περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

Αρχικά, διαλύεται ποσότητα από χρησιμοποιημένα δάπεδα και από καθαρό PVC σε αναλογία διαλύτη/ στερεού 6:1 κατά βάρος. Μετά το πέρας της διάλυσης, τα διαλύματα αφήνονται να ηρεμήσουν και αργότερα λαμβάνονται ποσότητες από το διάλυμα με το καθαρό PVC και από το υπερκείμενο διάλυμα των διαλυμένων δαπέδων ούτως ώστε να δημιουργηθούν τα δείγματα. Οι μεθοδολογίες που δοκιμάζονται για την εύρεση της καλύτερης είναι οι εξής:

Σε συγκεκριμένη ποσότητα υπερκείμενου, χύνεται στάγδην ο αντιδιαλύτης με σύριγγα όγκου 5 ml η οποία βρίσκεται πάνω από το υπερκείμενο διάλυμα.

Σε συγκεκριμένη ποσότητα υπερκείμενου, χύνεται στάγδην ο αντιδιαλύτης με σύριγγα όγκου 5 ml η οποία βρίσκεται μέσα στο υπερκείμενο διάλυμα.

Σε συγκεκριμένη ποσότητα αντιδιαλύτη, χύνεται στάγδην το υπερκείμενο διάλυμα με σύριγγα όγκου 5 ml η οποία βρίσκεται πάνω από τον αντιδιαλύτη.

Σε συγκεκριμένη ποσότητα αντιδιαλύτη, χύνεται στάγδην το υπερκείμενο διάλυμα με σύριγγα όγκου 5 ml η οποία βρίσκεται μέσα στον αντιδιαλύτη.

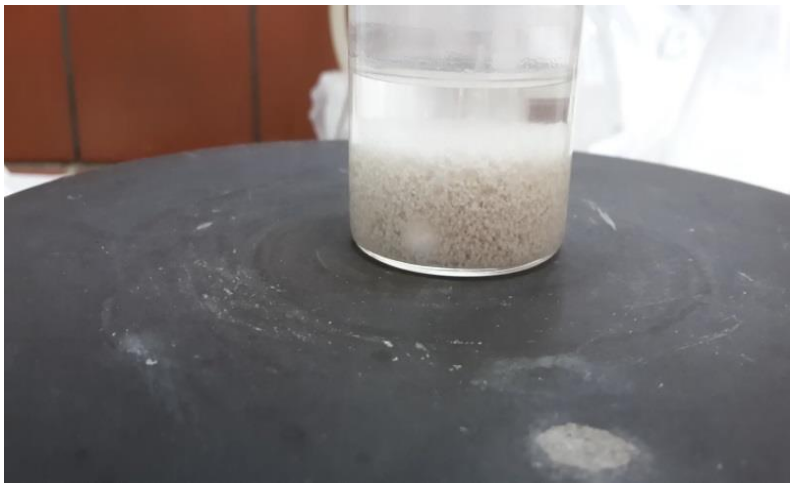
Τα δείγματα καταβυθίζονται με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση. Αφότου καταβυθιστούν τα δείγματα, διηθούνται σε διηθητικό χαρτί (<2,5 μm) με ταυτόχρονη έκπλυση με απιονισμένο νερό στο χαρτί και στη συνέχεια μεταφέρονται σε μεγαλύτερη ποσότητα απιονισμένου νερού προς έκπλυση. Τελικά, διηθείται και ανακτάται σε χαρτί το PVC και ξηραίνεται σε φούρνο κενού για την απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα.

Για την αξιολόγηση και την εξακρίβωση της καταλληλότερης μεθοδολογίας καταβύθισης του PVC, δημιουργήθηκαν τρείς σειρές δειγμάτων. Για την δημιουργία των δειγμάτων της πρώτης σειράς χρησιμοποιείται ποσότητα όγκου 9 ml από το διάλυμα καθαρού PVC, η οποία, καταβυθίζεται με αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη 1:1 κατ' όγκο. Λόγω της πολύ καλής κοκκομετρίας και διασποράς του PVC των δειγμάτων της σειράς αυτής, δεν μπορεί να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότερη μεθοδολογία. Στην συγκεκριμένη σειρά όμως, παρατηρείται ότι τα διηθήματα από την καταβύθιση των δειγμάτων διαφέρουν στην θολερότητα. Η παρουσία θολερότητας στα διηθήματα οδηγεί στην υπόθεση ύπαρξης μη καταβυθισμένου PVC ή PVC που έχει περάσει από το διηθητικό χαρτί. Για να διαφανεί εάν υπάρχει μη καταβυθισμένο PVC, προστίθεται μερική ποσότητα αντιδιαλύτη στα διηθήματα χωρίς όμως να παρουσιάζεται καταβύθιση. Η αδυναμία παρατήρησης του PVC δια γυμνού οφθαλμού, ίσως να οφείλεται στην πολύ καλή διασπορά του. Το λιγότερο θολό διήθημα, είναι αυτό του δείγματος που καταβυθίζεται με την 2^{η} μεθοδολογία και ακολουθούν αυτό της 3^{ης}, 1^{ης} και 4^{ης} μεθοδολογίας. Από αυτήν την παρατήρηση διαφαίνεται ως καταλληλότερη μεθοδολογία η δεύτερη.

Στην δεύτερη σειρά δειγμάτων, χρησιμοποιείται διάλυμα από καθαρό PVC όγκου 10 ml σε κάθε μεθοδολογία και οι ποσότητες καταβυθίζονται σε αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη 1:5 κατ' όγκο. Η αύξηση της προσθήκης του αντιδιαλύτη σε σχέση με τον διαλύτη σε αυτή τη σειρά αλλά και στην επόμενη, πραγματοποιείται για να αποφευχθεί η θολερότητα στα διηθήματα των δειγμάτων όπως είχε συμβεί στα δείγματα της 1^{ης} σειράς. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά στα δείγματα της σειράς αυτής διαφέρουν ανά μεθοδολογία. Τα δείγματα που καταβυθίζονται με την 3^{η} και 4^{η} μεθοδολογία παρουσιάζουν συσσωμάτωση και μεγάλη ελαστικότητα σε αντίθεση με τα δείγματα της 1^{ης} και 2^{ης} μεθοδολογίας που παρουσιάζουν πολύ καλή

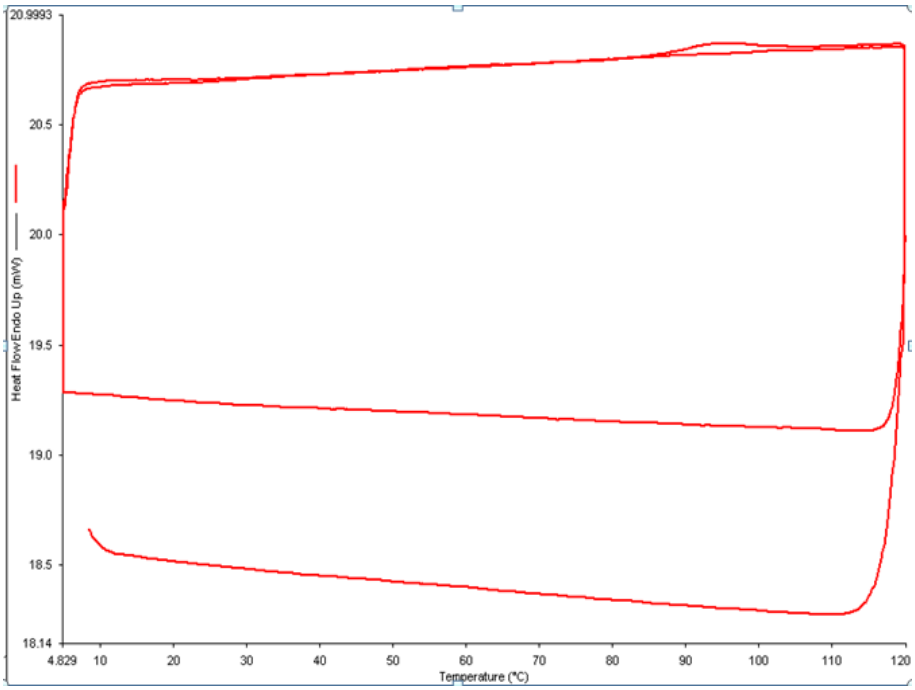
κοκκομετρία και διασπορά. Τα διηθήματα στη σειρά αυτή δεν παρουσιάζουν θολερότητα, όμως ένα ποσοστό του PVC που ανακτάται παραμένει στην επιφάνεια του διηθήματος.

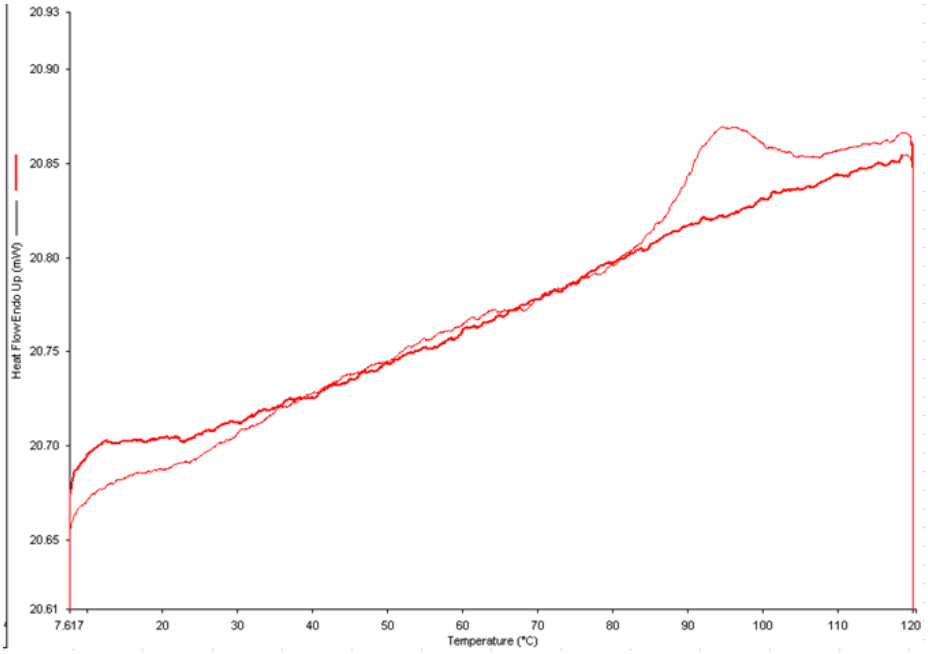
Η τελευταία σειρά δειγμάτων, δημιουργείται από το υπερκείμενο διάλυμα των διαλυμένων δαπέδων χρησιμοποιώντας ποσότητα όγκου 10 ml η οποία καταβυθίζεται κατ' αντιστοιχία με την 2η σειρά σε αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη 1:5 κατ' όγκο για κάθε μεθοδολογία. Όλα τα δείγματα της σειράς αυτής παρουσιάζουν μερική συσσωμάτωση. Τα δείγματα της 3ης και 4ης μεθοδολογίας συσσωματώνονται ολικά και είναι ελαστικά ενώ τα δείγματα της 1ης και 2ης μεθοδολογίας παρουσιάζουν μερική συσσωμάτωση στον αναδευτήρα με το υπόλοιπο PVC να έχει καλή κοκκομετρία.



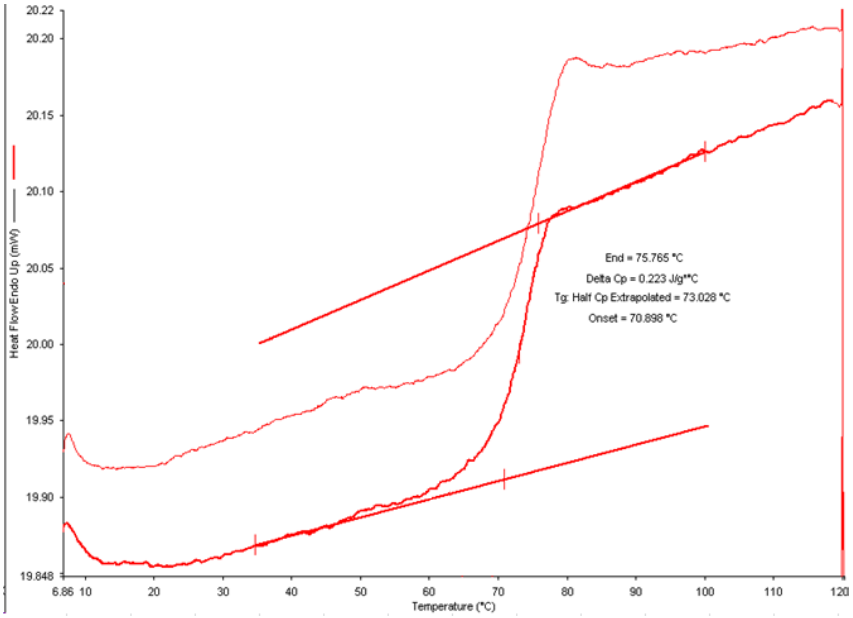
Εικόνα 1*: Διασπορά και κοκκομετρία PVC μετά την ανάκτηση και έκπλυση.*

Από τα δείγματα που δημιουργήθηκαν συμπεραίνεται ότι τα δείγματα της 2^{ης} μεθοδολογίας παρουσιάζουν τα καλύτερα μορφολογικά αποτελέσματα. Για την εξακρίβωση όμως της ισχύος των αποτελεσμάτων, πραγματοποιούνται θερμογραφήματα με όργανο DSC στα δείγματα με τα καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά από τα οποία υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των δειγμάτων. Τα θερμογραφήματα πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα από την 1^{η} και 2^{η} μεθοδολογία καταβύθισης, από τις σειρές με αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη 1:5. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (Tg) των δειγμάτων από τα θερμογραφήματα αποκαλύπτει την καταλληλότερη μεθοδολογία καταβύθισης. Το Tg που υπολογίζεται για το δείγμα της 2^{ης} μεθοδολογίας καταβύθισης στο καθαρό PVC είναι 73 ^{o}C ενώ για το δείγμα της 1^{ης} καταβύθισης είναι 71,9 ^{o}C. Το θερμογράφημα του PVC που ανακτάται από διαλυμένα δάπεδα δεν δίνει Tg λόγω απουσίας αλλαγής στην κλίση του γραφήματος. Τα αποτελέσματα από τα θερμογραφήματα και από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 και στα γραφήματα 10, 11 και 12.

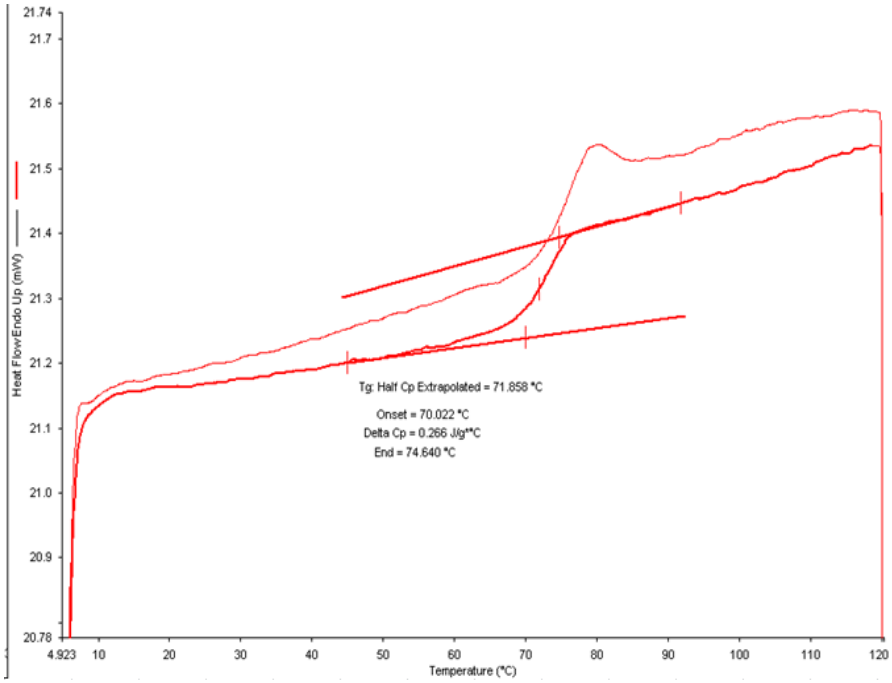




***Γράφημα 10**: Θερμογράφημα δείγματος 2ης μεθοδολογίας καταβύθισης από χρησιμοποιημένα δάπεδα (άνω) και υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος (κάτω).*



***Γράφημα 11**: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στο δείγμα της 2ης μεθοδολογίας καταβύθισης καθαρού PVC από θερμογράφημα.*



***Γράφημα 12**: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος 1ης μεθοδολογίας καταβύθισης καθαρού PVC από θερμογράφημα.*

***Πίνακας 1**: Αποτελέσματα δοκιμών εύρεσης καλύτερης μεθοδολογίας καταβύθισης.*

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ						
	1η σειρά δειγμάτων		**2η σειρά δειγμάτων**		**3η σειρά δειγμάτων**	
Αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη:	1:1		1:5		1:5	
Διάλυμα	Καθαρού PVC		Καθαρό PVC		Υπερκείμενο δ/μα διαλυμένων δαπέδων	
Μεθοδολογίες Καταβύθισης	**Μορφολογικά Χαρακτηριστικά**	**Tg**	**Μορφολογικά Χαρακτηριστικά**	**Tg**	**Μορφολογικά Χαρακτηριστικά**	**Tg**
1η)Διάλυμα+Αντιδιαλύτης (Πάνω)	Καλή κοκκομετρία και διασπορά	-	Καλή κοκκομετρία και διασπορά	71,9^{o}C	Καλή κοκκομετρία με μερική συσσωμάτωση	Δεν δίνει (σταθερή κλίση)
2η)Διάλυμα+Αντιδιαλύτης (Μέσα)	Καλή κοκκομετρία και διασπορά	-	Καλή κοκκομετρία και διασπορά	73°C	Καλή κοκκομετρία με μερική συσσωμάτωση	-
3η)Αντιδιαλύτης+Διάλυμα (Πάνω)	Καλή κοκκομετρία και διασπορά	-	Συσσωμάτωση του PVC	-	Συσσωμάτωση του PVC	-
4η)Αντιδιαλύτης+Διάλυμα (Μέσα)	Καλή κοκκομετρία και διασπορά	-	Συσσωμάτωση του PVC	-	Συσσωμάτωση του PVC	-

3.1.2. Αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη στην καταβύθιση

Η επόμενη προς εξέταση παράμετρος για τη διερεύνηση της εφικτότητας αλλά και για τη βελτιστοποίηση της απόδοση της διεργασίας, είναι η αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη για την καταβύθιση του PVC. Για την εύρεση της καλύτερης αναλογίας, διαλύεται αρχικά ποσότητα 40 g καθαρού PVC σε 800 ml MEK (Methyl Ethyl Ketone) με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση. Αφού διαλυθεί η ποσότητα του PVC, τότε, δημιουργούνται διάφορα δείγματα τα οποία καταβυθίζονται με διάφορες αναλογίες διαλύτη/ αντιδιαλύτη (S/AS) κατ' όγκο. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

1. 1^{ο} Πείραμα: Η πρώτη δοκιμή γίνεται με 50 ml διαλύματος καθαρού PVC, η οποία μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως και καταβυθίζεται με προσθήκη 100 ml νερού. Η προσθήκη του αντιδιαλύτη γίνεται με ορισμένες παύσεις για την παρακολούθηση της διαδικασίας της καταβύθισης και των μορφολογικών χαρακτηριστικών του PVC. Η μορφολογία και η κατανομή του PVC στο διάλυμα αλλάζει συνεχώς με την αύξηση προσθήκης αντιδιαλύτη.
2. 2^{ο} Πείραμα: Στο επόμενο δείγμα, ποσότητα 100 ml από το διάλυμα καθαρού PVC μεταφέρεται και καταβυθίζεται σε ποτήρι ζέσεως σε αναλογία 10:6 κατ' όγκο. Το δείγμα αυτό καταβυθίζεται με μικρότερη αναλογία νερού απ' ότι διαλύτη. Η αναλογία της καταβύθισης του δείγματος μας δίνει ένα διφασικό διάλυμα τελικά.
3. 3^{ο} Πείραμα: Στις επόμενες δοκιμές δημιουργήθηκαν δέκα δείγματα με διάφορες αναλογίες καταβύθισης. Αφού μεταφερθεί σε ποτήρι ζέσεως ποσότητα 10 ml διαλύματος καθαρού PVC, τότε καταβυθίζεται με προσθήκη 1 ml αντιδιαλύτη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται με προσθήκη αντιδιαλύτη ενός ml περισσότερου σε κάθε καινούριο δείγμα. Οι αναλογίες διαλύτη/ αντιδιαλύτη των δειγμάτων δηλαδή, είναι από 10:1 έως 10:9 με βήμα 1 κάθε φορά, αλλά, δημιουργήθηκε και ένα δείγμα με αναλογία καταβύθισης 10:8,5.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις καταβυθίσεις των δειγμάτων του καθαρού PVC δίνουν πολύ καλά μορφολογικά χαρακτηριστικά. Εκτός από την καλή διασπορά και κοκκομετρία που παρουσιάζουν τα δείγματα, το δείγμα στο οποίο υπολογίζεται το Tg από το θερμογράφημά του, δίνει ένα πολύ καλό και αξιόπιστο αποτέλεσμα. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) που υπολογίζεται για το δείγμα με αναλογίες 10:1 από τα δείγματα καθαρού PVC είναι 71,7 ^{o}C. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος με αναλογίες καταβύθισης (Δ/ΑΔ) 10:1 παρουσιάζεται από το Γράφημα 13.

Η εύρεση της καταλληλότερης αναλογίας καταβύθισης δεν μπορεί να γίνει μόνο με τις δοκιμές με καθαρό PVC, καθώς η διεργασία ΕΔΑ δεν εφαρμόζεται στο καθαρό PVC αλλά στα χρησιμοποιημένα δάπεδα. Επομένως, οι δοκιμές που ακολουθούν γίνονται με διαλυμένο χρησιμοποιημένο δάπεδο. Για τη διεκπεραίωση των δοκιμών, διαλύεται αρχικά ποσότητα 200 g χρησιμοποιημένου δαπέδου σε 1500 ml ΜΕΚ. Τα χρησιμοποιημένα δάπεδα αφήνονται να μουλιάσουν όλο το βράδυ και την επόμενη μέρα αναδεύονται μαγνητικά για 4 ώρες. Αφού τελειώσει η διάλυση και αφεθεί το διάλυμα να ηρεμήσει, δημιουργούνται ορισμένα δείγματα από το υπερκείμενο διάλυμα τα οποία είναι:

1. Δημιουργούνται τρία δείγματα με μικρότερες ποσότητες αντιδιαλύτη σε σχέση με το διαλύτη. Σε ποτήρια ζέσεως μεταφέρονται 10 ml από το υπερκείμενο διάλυμα των δαπέδων και στην συνέχεια καταβυθίζονται. Οι καταβυθίσεις γίνονται σε αναλογίες διαλύτη/ αντιδιαλύτη 10:1, 10:3 και 1:1. Η επιλογή των αναλογιών αυτών στα δείγματα από χρησιμοποιημένα δάπεδα γίνεται για να συγκριθούν οι ενδιάμεσες αναλογίες του καθαρού PVC με αυτής τις σειράς. Έτσι, θα προκύψει ποια αναλογία είναι η καλύτερη από τις συγκεκριμένες αλλά και σε ποιες αναλογίες πρέπει να κινηθεί η έρευνα για την εύρεση της καλύτερης.
2. Από το υπερκείμενο διάλυμα μεταφέρεται ποσότητα 50 ml για την καταβύθιση της σε ποτήρι ζέσεως. Η προσθήκη γίνεται με αργούς ρυθμούς και γίνεται σε πολύ μικρές αναλογίες διαλύτη/ αντιδιαλύτη για να διαπιστωθεί η μικρότερη αναλογία καταβύθισης του PVC. Η τελική αναλογία καταβύθισης που χρησιμοποιείται στο δείγμα είναι 50:2,7 αλλά γίνεται και

προσθήκη ακόμη 1,3 ml αντιδιαλύτη σε ποσότητα από το υπερκείμενο διάλυμα του δείγματος αυτού για την επιβεβαίωση ότι έχει καταβυθιστεί όλο το PVC. Από την μετέπειτα προσθήκη νερού παρατηρείται ότι δεν καταβυθίζεται όλη η ποσότητα PVC σε αναλογία 50:2,7.

3. Σε ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται ποσότητα 50 ml από το υπερκείμενο του διαλύματος. Στην συνέχεια καταβυθίζεται στάγδην με σύριγγα μέχρι η αναλογία να γίνει 50:3,4. Αρχικός στόχος του πειράματος ήταν η καταβύθιση του PVC με αναλογία 50:5. Η αναλογία 50:3,4 προτιμήθηκε λόγω της καταβύθισης του PVC αλλά και για να μην γίνει διφασικό το σύστημα MEK-νερού. Επιπρόσθετα, οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με ποσοστό αντιδιαλύτη μικρότερο του 10%, καλύπτουν το υπόλοιπο φάσμα των αναλογιών που είχε απομείνει για να είναι ολοκληρωμένη η έρευνα γύρω από την συγκεκριμένη παράμετρο.

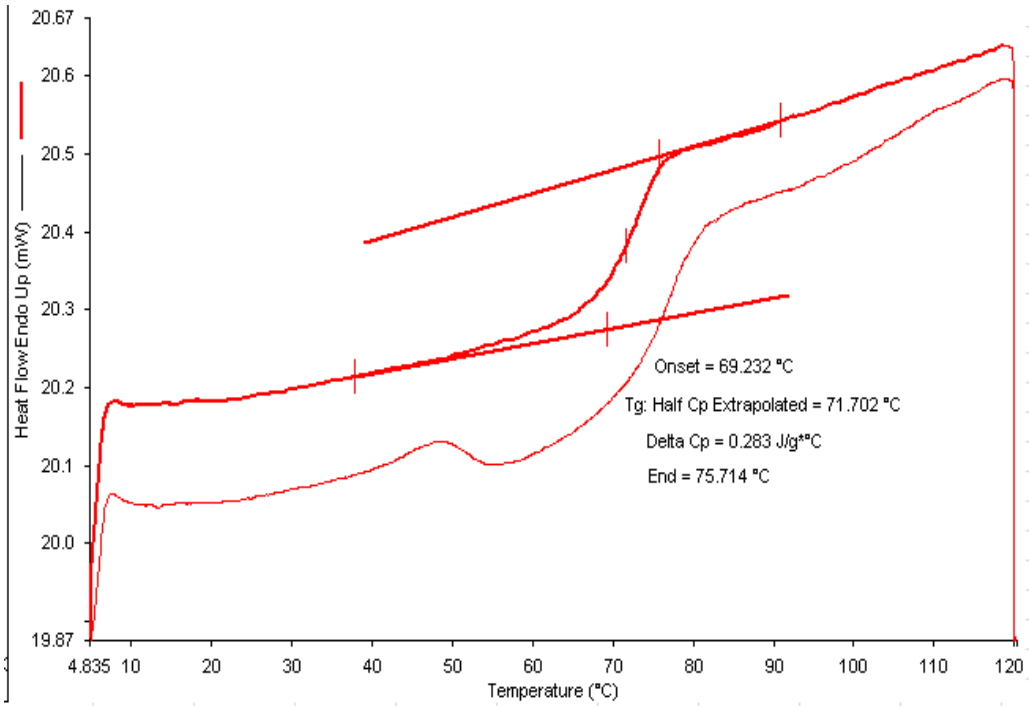
Τα καταβυθισμένα δείγματα από χρησιμοποιημένα δάπεδα, παρουσιάζουν παρόμοια μορφή με αυτά του καθαρού PVC, με εξαίρεση τα δείγματα των αναλογιών 10:3 και 1:1 τα οποία συσσωματώνονται ολικά. Τα υπόλοιπα δείγματα έχουν καλή κοκκομετρία αλλά σχηματίζονται και μερικά μεγάλα κομμάτια. Το θερμογράφημα που πραγματοποιείται στο δείγμα με αναλογίες καταβύθισης S/AS 50:3,4 δεν επιτρέπει τον υπολογισμό του Tg του δείγματος, καθώς δεν παρουσιάζεται μεταβολή της κλίσης. Επίσης, στο δείγμα με αναλογία καταβύθισης 10:1, ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δεν δίνει αξιόπιστο αποτέλεσμα λόγω μεγάλων διακυμάνσεων του θερμογραφήματος.

Η τελική αναλογία που επιλέγεται για την καταβύθιση του PVC είναι η αναλογία 50:3,4 η οποία είναι και η ελάχιστη αναλογία καταβύθισης. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα προσδιορισμού της ικανότερης αναλογίας καταβύθισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 για τα δείγματα από χρησιμοποιημένα δάπεδα. Τα αποτελέσματα από τα θερμογραφήματα παρουσιάζονται από τα γραφήματα 14 και 15.

Η καταβύθιση των δειγμάτων από το καθαρό PVC και από τα χρησιμοποιημένα δάπεδα γίνεται με την προσθήκη του αντιδιαλύτη με σιφώνιο είτε σύριγγα που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα όπως προέκυψε από τις δοκιμές τις προηγούμενης παραμέτρου. Μετά την καταβύθιση του PVC κάθε πειράματος, το δείγμα διηθείται από χαρτί (<2,5 μm) με ταυτόχρονη έκπλυση με απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια, μεταφέρεται σε μεγάλη ποσότητα απιονισμένου νερού προς έκπλυση και διηθείται ξανά από το νερό για την ανάκτηση του και την ξήρανση του σε φούρνο κενού για την απομάκρυνση της υγρασίας. Για την ξήρανση των δειγμάτων χρησιμοποιείται φούρνος κενού με σκοπό τον υπολογισμό της απομάκρυνσης υγρασίας αλλά και πότε τελειώνει η ξήρανση του δείγματος.

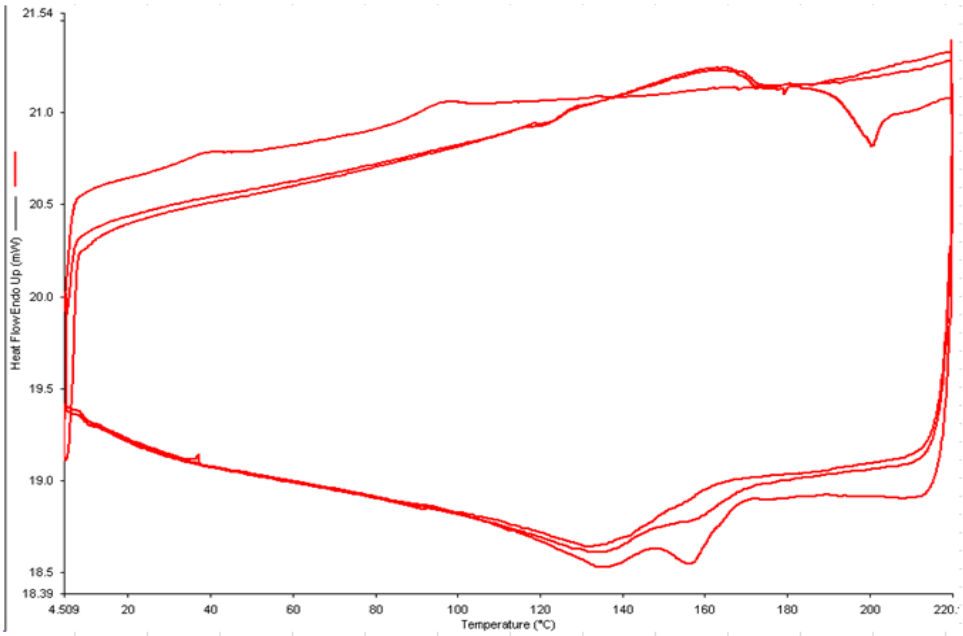
Πίνακας 2*: Αποτελέσματα δοκιμών για την κατάλληλη αναλογία καταβύθισης με χρησιμοποιημένα δάπεδα.*

Αναλογίες S/AS	**Μορφολογικά Χαρακτηριστικά**	**Tg**
1:1	Ολική συσσωμάτωση με μεγάλη ελαστικότητα	-
1:0,3	Ολική συσσωμάτωση με μεγάλη ελαστικότητα	-
1:0,1	Καλή κοκκομετρία και διασπορά με μερική συσσωμάτωση	Δεν δίνει (Μεγάλες διακυμάνσεις)
1:0,068	Καλή κοκκομετρία και διασπορά με μερική συσσωμάτωση	Δεν δίνει (Όχι αλλαγή κλίσης)
1:0,054	Καλή κοκκομετρία και διασπορά με μερική συσσωμάτωση	-

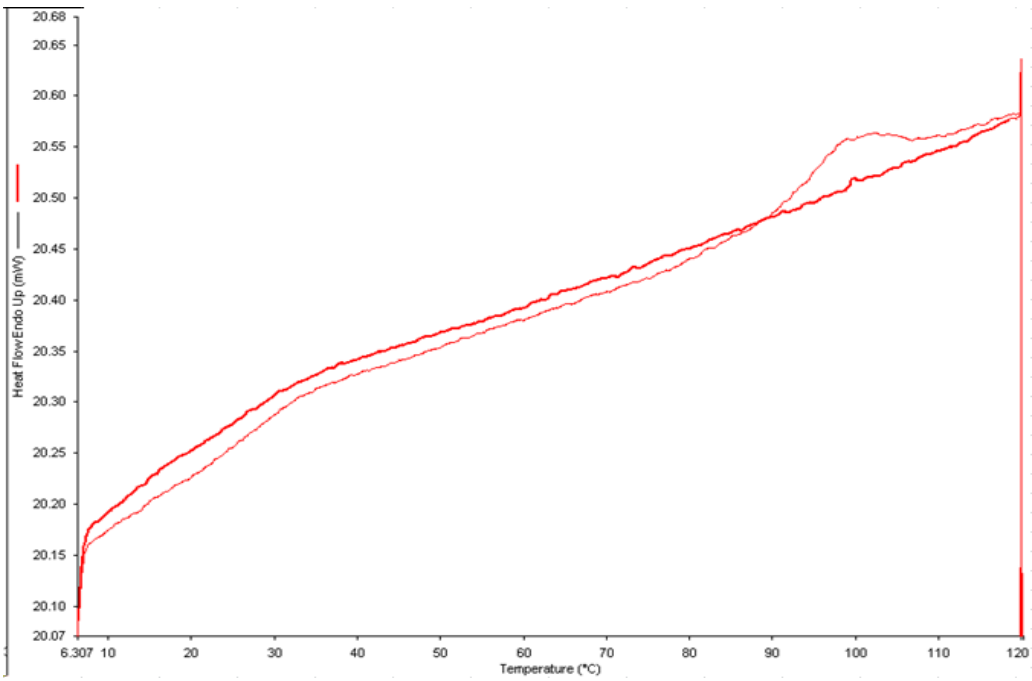


***Γράφημα 13**: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος καθαρού PVC αναλογίας S/AS 10:1 από θερμογράφημα*

.



***Γράφημα 14**: Θερμογράφημα δείγματος από χρησιμοποιημένα δάπεδα αναλογίας S/AS 10:1.*



Γράφημα 15*: Θερμογράφημα δείγματος από χρησιμοποιημένα δάπεδα αναλογίας S/AS 50:3,4.*

3.1.3. Διερεύνηση της επίδρασης του αριθμού των διαλύσεων στην περιεκτικότητα του προϊόντος σε πλαστικοποιητές

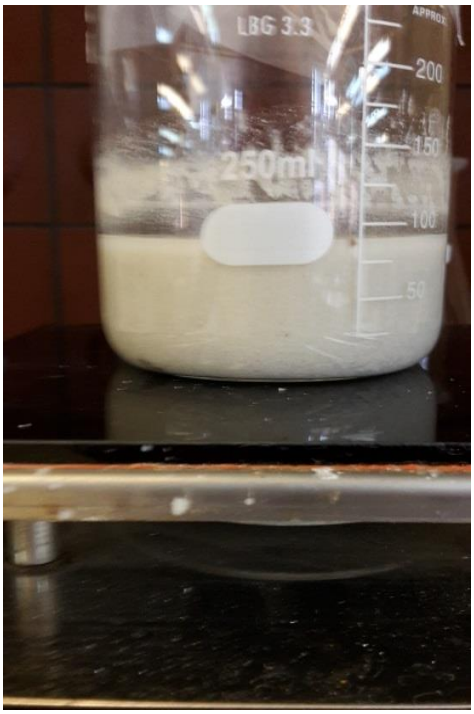
Η ποιότητα του PVC που ανακτάται από χρησιμοποιημένα δάπεδα με την διεργασία ΕΔΑ, είναι η σημαντικότερη παράμετρος για την εφικτότητα της διεργασίας. Για την εξασφάλιση της καλής ποιότητας ανακτημένου PVC, πρέπει να απομακρυνθούν οι πλαστικοποιητές (άρα και οι φθαλικές ενώσεις) από αυτό. Η συγκέντρωση κατά βάρος των φθαλικών ενώσεων στο τελικό προϊόν δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,1 %. Για τη διαπίστωση της τήρησης της προδιαγραφής αυτής, υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως του δείγματος από θερμογράφημα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που πρέπει να έχει το PVC που ανακτάται για να τηρείται η προδιαγραφή είναι 76 ^{o}C. Η θερμοκρασία αυτή προκύπτει από τον υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ανακτημένου PVC, το οποίο τηρεί την προδιαγραφή. Από τα ποιοτικά πειράματα

που πραγματοποιήθηκαν για την ικανοποίηση ορισμένων παραμέτρων της διεργασίας, αποδεικνύεται ότι η προδιαγραφή αυτή δεν τηρείται, λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων που παρουσιάστηκαν σε ορισμένα θερμογραφήματα αλλά και λόγω της απουσίας αλλαγής κλίσης σε άλλα. Η αιτία που προκαλεί την αποτύπωση τέτοιων ανεπιθύμητων θερμογραφημάτων με τέτοιου είδους χαρακτηριστικά είναι η ύπαρξη πλαστικοποιητών (φθαλικές ενώσεις) στα δείγματα.

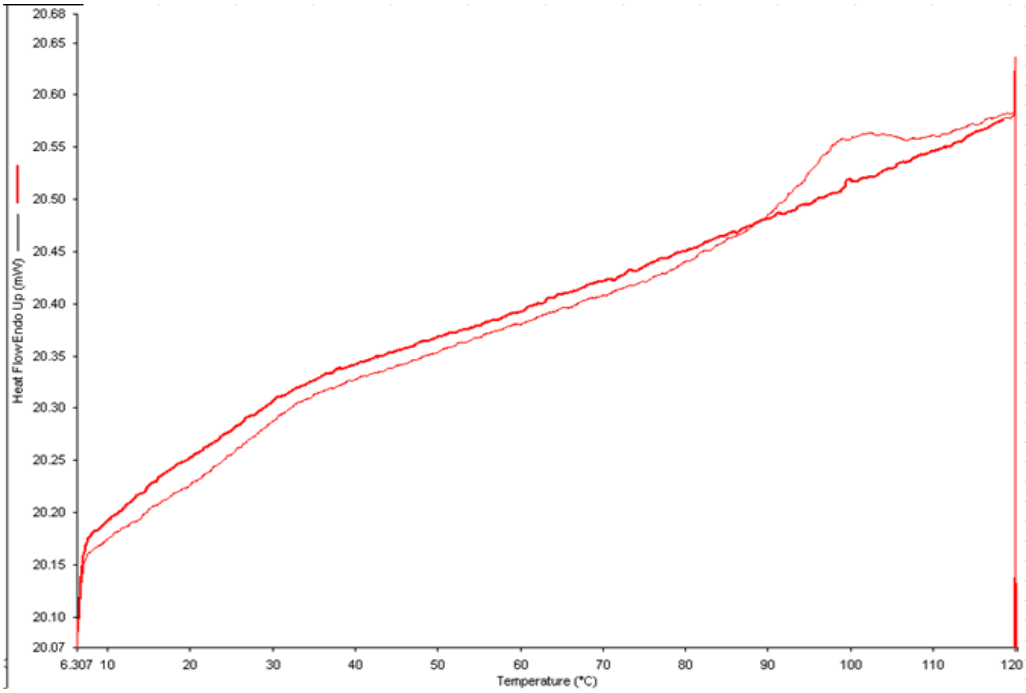
Για τη μείωση της συγκέντρωσης των φθαλικών ενώσεων στο 0,1 % κατά βάρος, δοκιμάστηκε η επαναδιάλυση και καταβύθιση του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σταδιακή αραίωση των πλαστικοποιητών στο PVC, καθώς αυτές απομακρύνονται με τον διαλύτη. Το πείραμα που πραγματοποιήθηκε ήταν η επαναδιάλυση του ανακτημένου PVC σε αναλογία διαλύτη/ PVC 6:1 κατά βάρος και η καταβύθιση του με αναλογίες διαλύτη/ αντιδιαλύτη 50:3,4 κατ' όγκο. Το δείγμα που επαναδιαλύεται είναι το προϊόν της πρώτης καταβύθισης. Αφού διαλυθεί το δείγμα, καταβυθίζεται και διηθείται από χαρτί (<2,5 μm). Στην συνέχεια, πιέζεται για να απομακρυνθεί όσο περισσότερη υγρασία γίνεται και μεταφέρεται σε μεγάλη ποσότητα νερού προς έκπλυση. Τελικά, ανακτάται με διήθηση από χαρτί και ξηραίνεται σε φούρνο κενού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου το Tg του δείγματος να φτάσει τους 76°C. Στο τέλος κάθε επανάληψης λαμβάνεται μικρό δείγμα στο οποίο πραγματοποιείται θερμογράφημα για τον υπολογισμό του Tg του.

Από τα θερμογραφήματα των δειγμάτων προκύπτει ότι η διαδικασία αυτή βελτιώνει την ποιότητα του PVC που ανακτάται καλύπτοντας έτσι, την προδιαγραφή που απαιτείται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 5 φόρες για να επιτευχθεί η απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων από το τελικό προϊόν σε ικανοποιητικό επίπεδο. Το θερμογράφημα του δείγματος της 1^{ης} διάλυσης παρουσιάζει πολύ μικρές διακυμάνσεις σε σχέση με άλλα θερμογραφήματα που έγιναν σε PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα αλλά τοTg δεν υπολογίζεται καθώς δεν αλλάζει η κλίση στο γράφημα. Από τα θερμογραφήματα των υπόλοιπων διαλύσεων προκύπτει ότι το Tg των δειγμάτων είναι 36.2, 60.9, 71.9 και 77.2 ^{o}C της 2^{ης}, 3^{ης}, 4^{ης} και 5^{ης} διάλυσης αντίστοιχα. Τα δείγματα που δημιουργούνται για την ικανοποίηση της παραμέτρου αυτής έχουν ικανοποιητική κοκκομετρία και διασπορά, ωστόσο σχηματίζονται και μερικά σκληρά και μεγαλύτερα κομμάτια. Από τις δοκιμές που

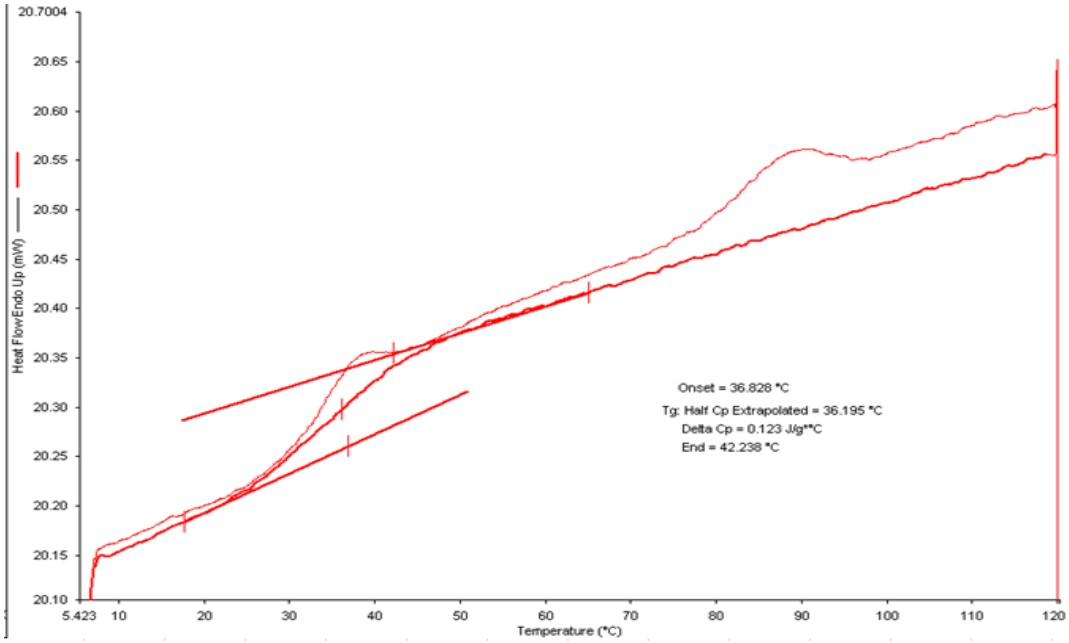
πραγματοποιήθηκαν παρατηρείται ότι μετά από πέντε διαλύσεις προκύπτουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Το PVC που ανακτάται τηρεί την προδιαγραφή της συγκέντρωσης των φθαλικών ενώσεων με ικανοποιητικά αποτελέσματα και στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερα κομμάτια που σχηματίζονται στα δείγματα μπορεί να κονιορτοποιηθούν με τη βοήθεια κατάλληλου θραυστήρα. Τα αποτελέσματα από τα θερμογραφήματα και από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων παρουσιάζονται στα Γραφήματα 16, 17, 18, 19 και 20 αλλά και στον Πίνακα 3.



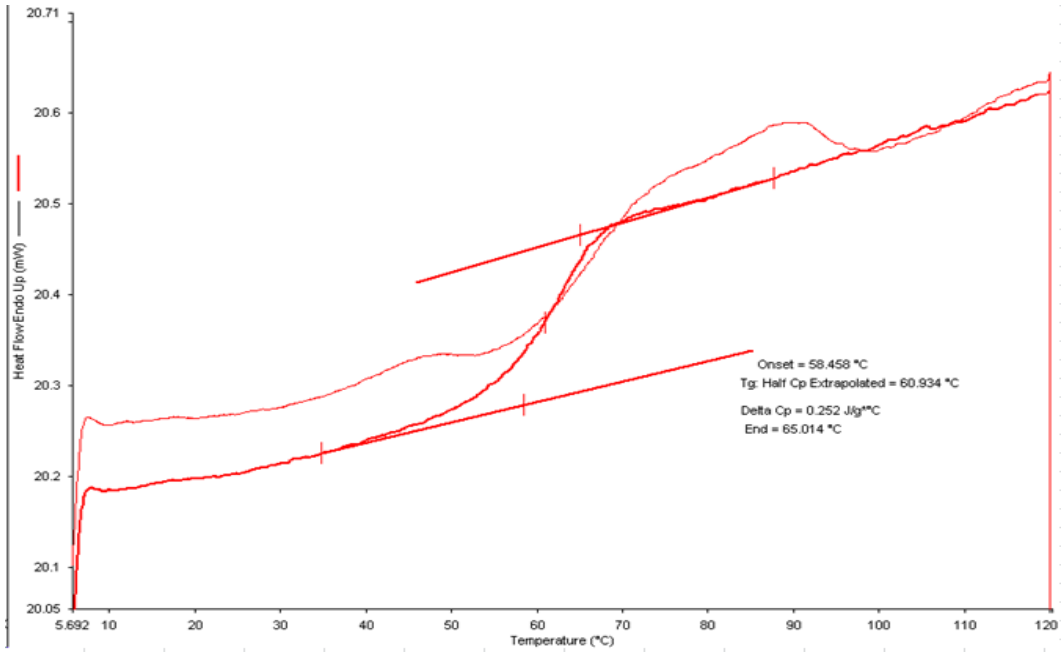
Εικόνα 2*: Διάλυση χρησιμοποιημένων δαπέδων για την ανακύκλωση του PVC.*



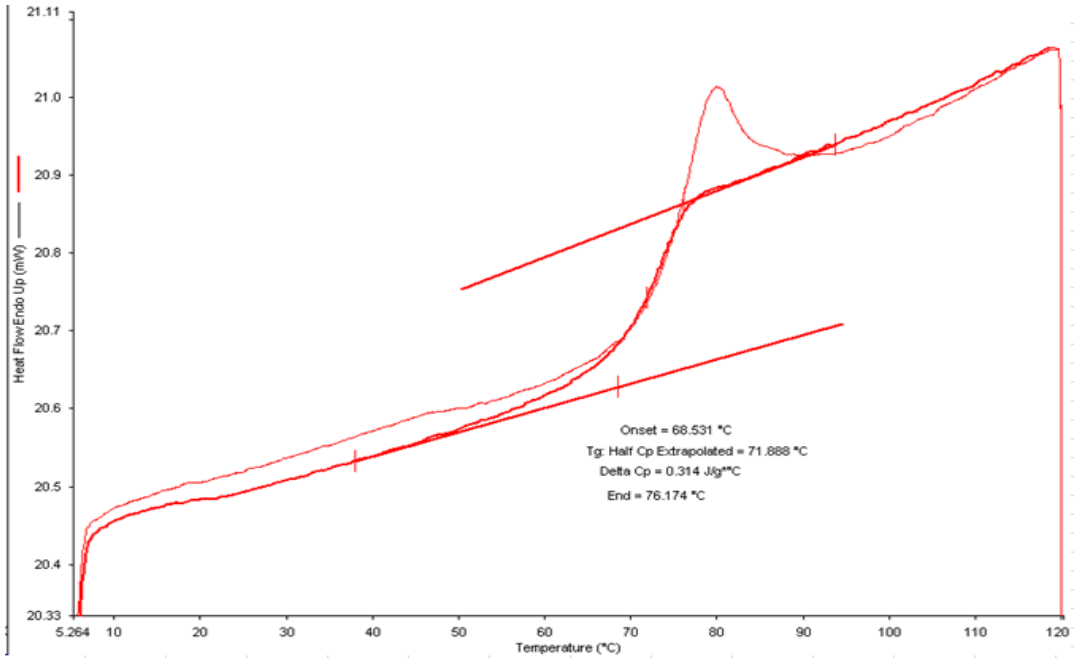
***Γράφημα 16**: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος 1ης διάλυσης από θερμογράφημα.*



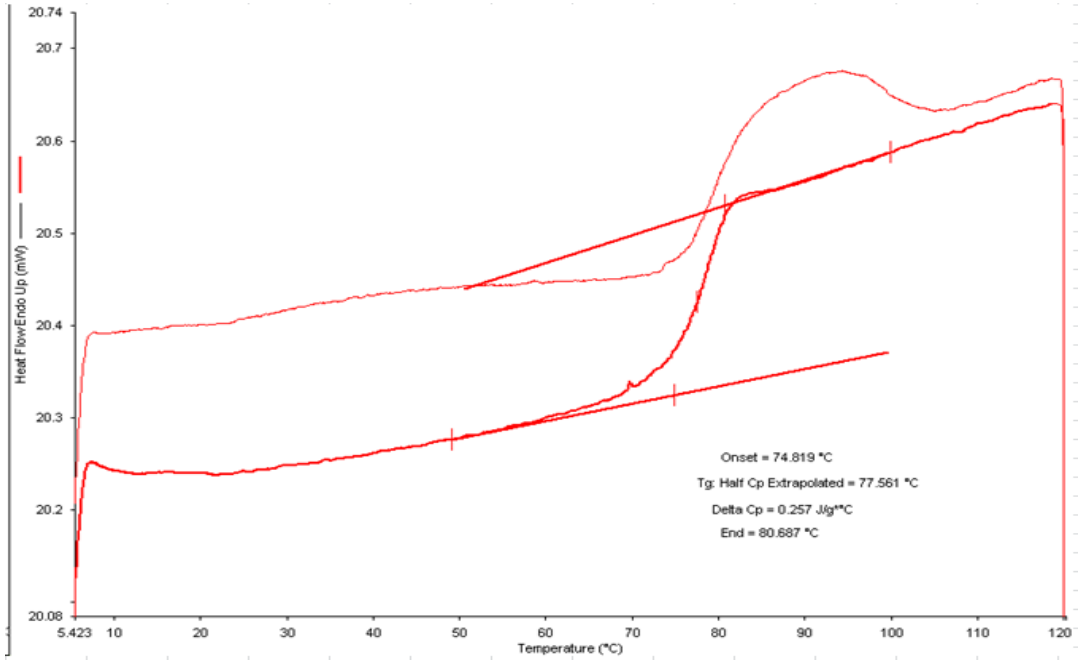
***Γράφημα 17**: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος 2ης διάλυσης από θερμογράφημα.*



Γράφημα 18*: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος 3^{ης} διάλυσης από θερμογράφημα.*



Γράφημα 19*: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος 4^{ης} διάλυσης από θερμογράφημα.*



Γράφημα 20*: Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δείγματος 5^{ης} διάλυσης από θερμογράφημα.*

Πίνακας 3*: Αποτελέσματα δειγμάτων από επαναδιαλύσεις.*

Αναλογιά S/AS	**Διαλύσεις**	**Μορφολογικά χαρακτηριστικά**	**Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) ºC**
50:3,4	1^{η}	Ικανοποιητική κοκκομετρία και διασπορά, Σχηματισμός μεγαλύτερων σκληρών κομματιών που κονιορτοποιούνται εύκολα	Δεν δίνει (Όχι αλλαγή κλίσης)
	2^{η}		36,2
	3^{η}		60,9
	4^{η}		71,9
	5^{η}		77,2

3.1.4. Εξέταση της εφικτότητας διάλυσης PVC με ύπαρξη υγρασίας

Από τα προηγούμενα πειράματα που έγιναν προσδιορίστηκε ο τρόπος πραγματοποίησης της διεργασίας που δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την ανάκτηση και την ποιότητα του PVC. Για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας χρονικά και οικονομικά, εξετάζεται η παράμετρος της διάλυσης PVC με την ύπαρξη ενός ποσοστού υγρασίας (νερού). Με την παράμετρο αυτή, επιτυγχάνεται μείωση του χρόνου εκτέλεσης της διεργασίας και ανακύκλωση ρευμάτων για εξοικονόμηση πρώτων υλών και εξοικονόμηση ενέργειας. Από τον υπολογισμό του ποσοστού υγρασίας που μπορεί να υπάρξει κατά τη διάλυση PVC, θα προκύψει εάν η έκπλυση και η ξήρανση στις πρώτες τέσσερις διαλύσεις μπορούν να αποφευχθούν αλλά και ποιο είναι το ποσοστό υγρασίας που πρέπει να απομακρυνθεί από τα διηθήματα για την επαναχρησιμοποίηση του σε επόμενες διαλύσεις. Οι δοκιμές για την εύρεση του επιτρεπόμενου ποσοστού υγρασίας σε διάλυση PVC έγιναν με καθαρό PVC. Προτιμήθηκε το καθαρό PVC για τη διαδικασία αυτή γιατί το χρώμα του είναι λευκό και αναγνωρίζεται εύκολα η επιτυχής διάλυση του PVC.

Για τον υπολογισμό της παραμέτρου έγιναν τέσσερις δοκιμές με διαφορετικά ποσοστά υγρασίας. Εφόσον τοποθετηθούν οι ποσότητες του PVC και του διαλύτη σε αναλογίες S/ PVC 6:1 κατά βάρος σε ποτήρι ζέσεως, ακολούθως μεταφέρεται το νερό στο διάλυμα στο συγκεκριμένο ποσοστό που διερευνάται. Το ποσοστό του νερού που μεταφέρεται υπολογίζεται σε σχέση με το βάρος του διαλύτη που χρησιμοποιείται για την διάλυση. Τελικά, το διάλυμα αφήνεται να διαλυθεί με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση για 4 ώρες περίπου. Μετά το πέρας της διάλυσης, το διάλυμα αφήνεται να ηρεμήσει και παρατηρείται τελικά αν το PVC διαλύεται. Για τη διερεύνηση της παραμέτρου αυτής, δοκιμάστηκαν διαλύσεις με ποσοστά υγρασίας 1%, 2,5%, 2,9% και 3% κατά βάρος σε αναλογία με τον διαλύτη. Για την αναγνώριση της ολικής διάλυσης του PVC με ποσοστό υγρασίας, πρέπει στο διάλυμα που δημιουργείται να μην παρατηρείται καταβυθισμένη ποσότητα PVC λόγω του νερού.

Από τα δείγματα που δημιουργήθηκαν για την εύρεση του ελάχιστου ποσοστού υγρασίας με το οποίο διαλύεται χωρίς να επανακαταβυθίζεται το PVC, προέκυψε ότι σε ποσοστό υγρασίας 2,9% κατά βάρος είναι εφικτή η διάλυση. Στις 3 πρώτες δοκιμές, παρουσιάζεται η δημιουργία ενός παχύρευστου λευκού διαλύματος που δεν παρουσιάζει καταβύθιση PVC ενώ στην τελευταία διάλυση παρατηρούνται κομμάτια PVC αδιάλυτα που επικάθονται στον πυθμένα του ποτηριού ζέσεως. Επομένως, για την αποφυγή της έκπλυσης και ξήρανσης του ανακτημένου PVC στις πρώτες τέσσερις διαλύσεις πρέπει η αναλογία διαλύτη/ αντιδιαλύτη στη διάλυση να είναι μικρότερη από 2,9% κατά βάρος. Επίσης, για την ανακύκλωση των διηθημάτων σε άλλες διαλύσεις, πρέπει να απομακρυνθεί ένα ποσοστό υγρασίας από αυτά ή να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με καθαρό διαλύτη ούτως ώστε να μειωθεί το ποσοστό υγρασίας στα επιτρεπτά όρια, καθώς το ποσοστό υγρασίας που υπάρχει σε αυτά ανέρχεται σε ποσοστό 8,45% κατά βάρος ή 6,36% κατ' όγκο. Η παράμετρος της διάλυσης PVC με ποσοστό υγρασίας, υπολογίζεται κυρίως για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας, καθώς οδηγεί σε ορισμένες αλλαγές της διεργασίας που έχουν σαν κύριο στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας, πόρων και τη μείωση του χρόνου εκτέλεσης της διεργασίας.

3.1.5. Διαχωρισμός ΜΕΚ/Νερού με μοριακά κόσκινα (molecular sieves)

Το σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης της διεργασίας είναι ένα μερικώς αναμίξιμο σύστημα στο οποίο παρατηρείται σχηματισμός αζεοτρόπου. Το σύστημα σχηματίζει μονοφασικό διάλυμα σε μικρές και μεγάλες περιεκτικότητες σε νερό ενώ στις ενδιάμεσες περιεκτικότητες εμφανίζονται δύο φάσεις. Η μία φάση του διφασικού διαλύματος είναι πλούσια σε ΜΕΚ και φτωχή σε νερό και η άλλη φάση είναι πλούσια σε νερό και φτωχή σε ΜΕΚ. Το διφασικό διάλυμα παρατηρείται σε ποσοστό 93% κ.β. σε νερό σε αναλογία AS/S 1:0.075 κατά βάρος και 12% κ.β. σε νερό σε αναλογία AS/S 1:6.33 κατά βάρος, παρουσιάζοντας μια σαφώς διακρινόμενη διαχωριστική επιφάνεια. Οι αναλογίες κάτω και πάνω από αυτές δίνουν ένα διάλυμα μονοφασικό. Η βαρύτερη φάση όταν σχηματιστεί το διφασικό

διάλυμα, είναι αυτή του νερού η οποία κατέρχεται και στον πυθμένα. Στην διεργασία της ΕΔΑ που πραγματοποιείται το PVC καταβυθίζεται με πολύ μικρή ποσότητα αντιδιαλύτη σε αναλογίες πλήρης αναμιξιμότητας του συστήματος. Συγκεκριμένα, το PVC καταβυθίζεται σε αναλογίες S/AS 1:0,0845 κατά βάρος. Λόγω της αναλογίας πλήρους αναμιξιμότητας του συστήματος κατά την πραγματοποίηση της διεργασίας, ο διαλύτης δεν μπορεί να διαχωριστεί από τον αντιδιαλύτη με την απλή μέθοδο ανάκτησης της βαρύτερης φάσης από την ελαφρύτερη με την χρήση χοάνης ελεγχόμενης από βάνα για παράδειγμα. Επομένως, για τον διαχωρισμό των δύο ουσιών αποφεύγεται η κλασματική απόσταξη λόγω της παρουσίας αζεότροπου του διαλύματος και επιλέγεται τελικά η χρήση μοριακών κοσκίνων (molecular sieves).

Η χρήση των μοριακών κοσκίνων πραγματοποιείται στα διηθήματα με σκοπό την ανάκτηση του διαλύτη χωρίς υγρασία για την επαναχρησιμοποίηση του σε άλλες διαλύσεις. Για την επαναχρησιμοποίηση των διηθημάτων από τις καταβυθίσεις σαν ρεύματα ανακύκλωσης, πρέπει να απομακρυνθεί ποσοστό της υγρασίας που υπάρχει σε αυτά και συγκεκριμένα περίπου 5,6% κατά βάρος. Το ποσοστό αυτό προκύπτει από την προηγούμενη παράμετρο που εξετάστηκε για την διάλυση PVC με ποσοστό υγρασίας στην διάλυση και προέκυψε η εφικτότητα της σε ποσοστό 2,9% κατά βάρος. Τα μοριακά κόσκινα που χρησιμοποιούνται είναι πορώδης ζεόλιθοι που διαχωρίζουν επιτρέποντας την διέλευση μορίων συγκεκριμένου μεγέθους από μέσα τους. Υπάρχουν διάφορα μεγέθη ζεόλιθων που διαχωρίζουν ανάλογα με το μέγεθος τους συγκεκριμένα μόρια. Με τον τρόπο αυτό, αφήνεται το νερό να περάσει από μέσα τους σαν μικρότερο μόριο από το ΜΕΚ διαχωρίζοντας έτσι το διάλυμα. Τα μοριακά κόσκινα μπορούν να δεσμεύσουν νερό σε ποσοστό 10% του βάρους τους, επομένως, γνωρίζοντας το βάρος του νερού που πρέπει να απομακρυνθεί από το διάλυμα υπολογίζεται το συνολικό βάρος σε μοριακά κόσκινα που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την επίτευξη του διαχωρισμού.

Τα διηθήματα που ανακτώνται από την καταβύθιση, περιέχουν ΜΕΚ, νερό και φθαλικές ενώσεις. Για την απομάκρυνση του νερού από το διάλυμα με μοριακά κόσκινα προηγείται η απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων από το διάλυμα με

περιστροφική εξάτμιση (rotary evaporation). Η περιστροφική εξάτμιση εφαρμόζετ<ι μόνο στα διηθήματα της 1ης, 2ης και 3ης διάλυσης λόγω μεγάλης περιεκτικότητας σε φθαλικές ενώσεις. Η απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων από το διάλυμα γίνεται κυρίως για δύο λόγους:

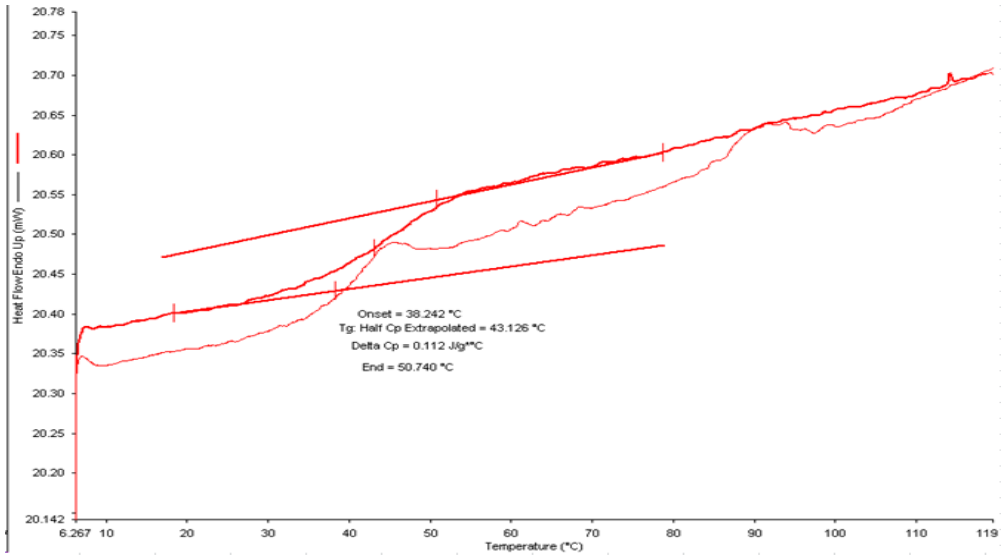
- Για να μην αυξάνεται η συγκέντρωση των φθαλικών ενώσεων στα διηθήματα και στο PVC των επόμενων διαλύσεων όπου επαναχρησιμοποιείται ο διαλύτης που διαχωρίζεται.
- Για να μην επιμολύνονται τα μοριακά κόσκινα με φθαλικές ενώσεις οδηγώντας τελικά στην επιμόλυνση των επόμενων διαλυμάτων που πρέπει να διαχωριστούν για να επαναχρησιμοποιηθούν.

Αφού διαχωριστεί το διάλυμα από τις φθαλικές ενώσεις, τότε πραγματοποιείται ο διαχωρισμός με μοριακά κόσκινα. Το διάλυμα που ανακτάται από την περιστροφική εξάτμιση ζυγίζεται και μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως. Στην συνέχεια, υπολογίζεται ο όγκος του νερού που υπάρχει στο διάλυμα αλλά και της ανάλογης ποσότητα μοριακών κοσκίνων που χρειάζονται για την απομάκρυνση του. Η ποσότητα των ζεόλιθων ξηραίνεται αρχικά σε φούρνο στους 250°C για 1 ώρα και στην συνέχεια μεταφέρεται στο ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα. Το διάλυμα με τα μοριακά κόσκινα αφήνεται έως ότου να μην υπάρχει έκλυση θερμότητας υποδεικνύοντας έτσι το τέλος του διαχωρισμού. Τελικά το διάλυμα περνάει από διηθητικό χαρτί (<2,5 μm) για την ανάκτηση του καθαρού διαλύτη και των μοριακών κοσκίνων ξεχωριστά.

Από το πείραμα για τον διαχωρισμό του διαλύτη από το νερό προκύπτει η ανάκτηση του καθαρού διαλύτη με τη χρήση μοριακών κοσκίνων σε απόδοση περίπου 70% κατά βάρος. Ο υπόλοιπος διαλύτης που χάνεται παραμένει επιφανειακά στα μοριακά κόσκινα και στο διηθητικό χαρτί. Ο διαλύτης που ανακτάται ζυγίζεται και μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως για τη διάλυση νέας ποσότητας χρησιμοποιημένων δαπέδων. Μετά από 4 ώρες διάλυσης των δαπέδων πραγματοποιείται η καταβύθιση του PVC με αναλογίες S/AS 50:3,4 κατ’ όγκο. Το διάλυμα μετά την καταβύθιση περνάει από σήτα για την απομάκρυνση αδιάλυτων που υπάρχουν στα χρησιμοποιημένα δάπεδα και στην συνέχεια διηθείται από χαρτί.

Τελικά, μικρή ποσότητα PVC από το χαρτί μεταφέρεται προς έκπλυση σε απιονισμένο νερό και αργότερα αφού ανακτηθεί με διήθηση ξηραίνεται σε φούρνο κενού. Στο δείγμα που ανακτάται παρουσιάζονται καλά μορφολογικά χαρακτηριστικά με ελάχιστη συσσωμάτωση και από το θερμογράφημα (Γράφημα 21) που πραγματοποιείται προκύπτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος είναι 43,2^{o}C. Από την διάλυση χρησιμοποιημένων δαπέδων με MEK ανακτημένο από μοριακά κόσκινα, συμπεραίνεται ο επιτυχής διαχωρισμός του MEK από το νερό και η επιτυχημένη χρήση του δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα από τις υπόλοιπες διαλύσεις.

Εικόνα 3*: Διαχωρισμός μίγματος MEK/νερού με μοριακά κόσκινα.*



***Γράφημα 21**: Θερμογράφημα δείγματος από διάλυση με ανακτημένο από μοριακά κόσκινα ΜΕΚ όπου υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος.*

3.2. Ποσοτικά και ποιοτικά πειράματα

Η εξέταση και ο προσδιορισμός των παραμέτρων με τις δοκιμές που περιγράφηκαν παραπάνω, οδηγεί στην εκτέλεση ενός ενιαίου ποσοτικού και ποιοτικού πειράματος για την απόδειξη των προαναφερθέντων και για την εύρεση της συνολικής απόδοσης της διεργασίας. Τα χρησιμοποιημένα δάπεδα τα οποία διαλύονται στα πειράματα, αποτελούνται από 35% PVC, 35% Filler, 22% φθαλικές ενώσεις και 8% αδιάλυτα (Non dissolved/NDS). Το επιθυμητό αποτέλεσμα από τη διεργασία της ΕΔΑ, είναι η ανάκτηση του PVC και του Filler με τη μεγαλύτερη δυνατή απόδοση απομακρύνοντας ολικά τα αδιάλυτα και μειώνοντας τη συγκέντρωση των φθαλικών ενώσεων σε αποδεκτό επίπεδο στο τελικό δείγμα. Τέλος, από το ενιαίο πείραμα θα διαφανεί εάν υπάρξουν άλλα προβλήματα ή διαφοροποιήσεις από τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων που εμποδίζουν την εφικτότητα της διεργασίας.

Κατά την εκπόνηση της εργασίας, εκτελέστηκε η διεργασία χωρίς τροποποιήσεις από την πρότυπη μέθοδο. Από το πείραμα αυτό, προέκυψαν αυξημένες απώλειες προϊόντος στο ρεύμα των αδιάλυτων, γιατί το υπερκείμενο διάλυμα από τη διάλυση ήταν ελάχιστο με αποτέλεσμα την ανέφικτη έκπλυση των αδιάλυτων στη σήτα. Το πρόβλημα αυτό οδήγησε στην απώλεια μεγάλης ποσότητας PVC στο ρεύμα των αδιάλυτων και στην ανάγκη της τροποποίησης της διεργασίας στο επόμενο πείραμα. Το ελαφρώς τροποποιημένο ποσοτικό και ποιοτικό πείραμα πραγματοποιείται για την ελαχιστοποίηση του χρόνου εκτέλεσης του, για την εξοικονόμηση ενέργειας που ίσως να μην χρειάζεται αλλά και για την μέγιστη ανάκτηση προϊόντος. Η τροποποίηση που γίνεται στο πείραμα, είναι η καταβύθιση του PVC πριν να περάσει από τη σήτα και η αποφυγή της έκπλυσης και ξήρανσης του PVC μετά από κάθε διάλυση. Για την επίτευξη της εξοικονόμησης ενέργειας, πραγματοποιείται και συμπίεση του ανακτημένου PVC για την απομάκρυνση της υγρασίας. Σκοπός του πειράματος δηλαδή, είναι η διερεύνηση της εφικτής πραγματοποίησης του πειράματος με τις αλλαγές αυτές, εξοικονομώντας χρόνο και ενέργεια από την συνολική διεργασία με καλύτερα αποτελέσματα απ' ότι του 1^{ου} πειράματος. Οι αλλαγές που γίνονται παρουσιάζονται αναλυτικά πιο κάτω στην πειραματική διαδικασία.

Αρχικά, διαλύονται 150,02 g χρησιμοποιημένων δαπέδων σε 900,17 g MEK. Η διάλυση πραγματοποιείται με ταυτόχρονη μηχανική ανάδευση ταχύτητας 500 στροφών/ λεπτό (rpm) για 4 ώρες (hrs). Μετά το πέρας της διάλυσης, ακολουθεί η καταβύθιση του με αναλογίες S/AS 50:3,4 κατ' όγκο. Η προσθήκη του αντιδιαλύτη για την καταβύθιση του PVC πραγματοποιείται στάγδην με σιφώνιο το οποίο βρίσκεται μέσα στο διάλυμα με αργό ρυθμό. Η προσθήκη του νερού γίνεται αργά για να παρουσιαστεί ελάχιστη έως καθόλου συσσωμάτωση του δείγματος κατά την καταβύθιση. Αφού καταβυθιστεί το δείγμα, αφήνεται να ηρεμήσει και στην συνέχεια διηθείται από σήτα (<5 mm) για την απομάκρυνση των αδιάλυτων από το δείγμα. Για την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας τα αδιάλυτα που παραμένουν στην σήτα εκπλένονται με το υπερκείμενο διάλυμα του διηθήματος ανακτώντας έτσι τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα PVC. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφήνεται να ηρεμήσει και διηθείται από χαρτί (< 2,5 μm) για την ανάκτηση του PVC. Λόγω της

καλής διασποράς του PVC που καταβυθίστηκε, από το χαρτί διηθείται αρχικά το περισσότερο υπερκείμενο διάλυμα και μετά το στερεό για να μην κλείσουν οι πόροι του φίλτρου. Στο PVC που ανακτάται στο διηθητικό χαρτί, απομακρύνεται η περισσότερη υγρασία εφαρμόζοντας πίεση 35 kPa για 5 λεπτά. Η υπόλοιπη ποσότητα μεταφέρεται και ζυγίζεται σε ποτήρι ζέσεως για επαναδιάλυση.

Εικόνα 4*: Φθαλικές ενώσεις ξηραμένες μετά τον διαχωρισμό τους από το διήθημα ΜΕΚ/νερό.*

Η διαδικασία της ΕΔΑ επαναλαμβάνεται ακόμη τέσσερις φορές για την ανάκτηση PVC καλής ποιότητας με ορισμένες ομοιότητες και διαφορές από την 1η διάλυση. Οι διαφορές που παρουσιάζονται είναι:

1. Στις διαλύσεις που ακολουθούν μετά την 1η διάλυση δεν γίνεται διήθηση από σήτα.
2. Η διάλυση γίνεται με ταυτόχρονη μηχανική ανάδευση στις 500 στροφές/ λεπτό για 2 ώρες.
3. Ο διαλύτης που προστίθεται για την πραγματοποίηση των επόμενων διαλύσεων, υπολογίζεται υποθέτοντας ότι το ποσοστό της υγρασίας που έχει απομείνει στο δείγμα που μεταφέρεται προς διάλυση είναι 60% του βάρους που έχει ζυγιστεί.

Οι ομοιότητες που παρουσιάζονται στις επόμενες διαλύσεις είναι:

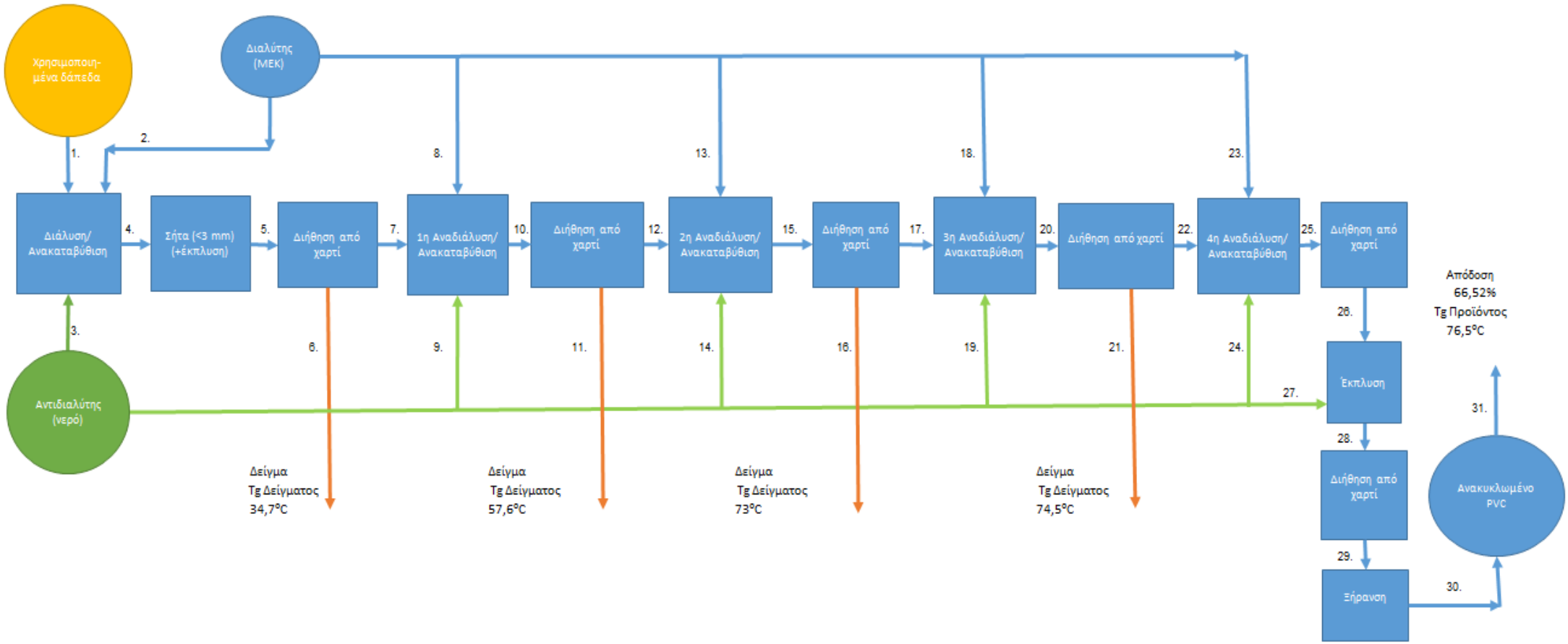
1. Η καταβύθιση πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις διαλύσεις.
2. Η απομάκρυνση υγρασίας με την εφαρμογή πίεσης πραγματοποιείται στα δείγματα όλων των διαλύσεων.

Το συνολικό PVC που ανακτάται από την 5η διάλυση αλλά και μικρή ποσότητα η οποία λαμβάνεται από το δείγμα κάθε διάλυσης, εκπλένονται με απιονισμένο νερό για 1-2 ώρες περίπου, ακολούθως διηθούνται από χαρτί και τελικά ξηραίνονται σε φούρνο κενού για τον υπολογισμό του Tg των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το ποιοτικό και ποσοτικό πείραμα είναι ικανοποιητικά και βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά που προέκυψαν από τα πειράματα των παραμέτρων. Ωστόσο, παρουσιάστηκαν ορισμένα προβλήματα κατά την εκτέλεση του πειράματος. Ένα από τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν ήταν στη διήθηση του υπερκείμενου διαλύματος της 1ης διάλυσης από το χαρτί όπου έκλεισαν οι πόροι του φίλτρου εμποδίζοντας τον διαχωρισμό της υγρασίας από το στερεό. Το κλείσιμο των πόρων του φίλτρου, οφείλεται πιθανότατα στη διασπορά του PVC είτε στην συγκέντρωση των φθαλικών ενώσεων οι οποίες σχηματίζουν ένα κολλώδες στρώμα εμποδίζοντας έτσι τη διέλευση της υγρασίας. Επίσης, τα δείγματα τα οποία ανακτώνται για τον υπολογισμό του Tg παρουσιάζουν συσσωμάτωση με μεγάλη σκληρότητα, όμως μπορούν να κονιορτοποιηθούν με την βοήθεια κατάλληλου θραυστήρα. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των δειγμάτων δίνει πολύ καλά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, το Tg που υπολογίζεται στα δείγματα του πειράματος είναι 34.7 ^{o}C, 57.6 ^{o}C, 73 ^{o}C, 74.5 ^{o}C και 76.5 ^{o}C αντίστοιχα για κάθε διάλυση (Γραφήματα 22, 23, 24, 25 και 26). Επιπρόσθετα, από το τελικό πείραμα προέκυψε η ύπαρξη μη καταβυθισμένου PVC στα διηθήματα αλλά και PVC το οποίο περνά από το διηθητικό χαρτί κατά την διήθηση μειώνοντας την συνολική απόδοση της διεργασίας. Η συνολική απόδοση του πειράματος, συνυπολογίζοντας τα σφάλματα που υπήρξαν είναι 66,52 % σε σχέση με το βάρος του στερεού που μπορεί να ανακτηθεί από τα χρησιμοποιημένα δάπεδα. Από τα αποτελέσματα του τελικού πειράματος, συμπεραίνεται η εφικτότητα της διεργασίας αλλά και η ανάγκη περαιτέρω βελτίωσης των

παραμέτρων που έχουν εξεταστεί για την εξασφάλιση μιας αποδοτικότερης και οικονομικά βιώσιμης διεργασίας. Η διεργασία ανακύκλωσης PVC με τη χρήση της τροποποιημένης μεθοδολογίας της ΕΔΑ παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 6.

Εικόνα 5*: Έκπλυση του τελικού προϊόντος που ανακτάται σε απιονισμένο νερό.*



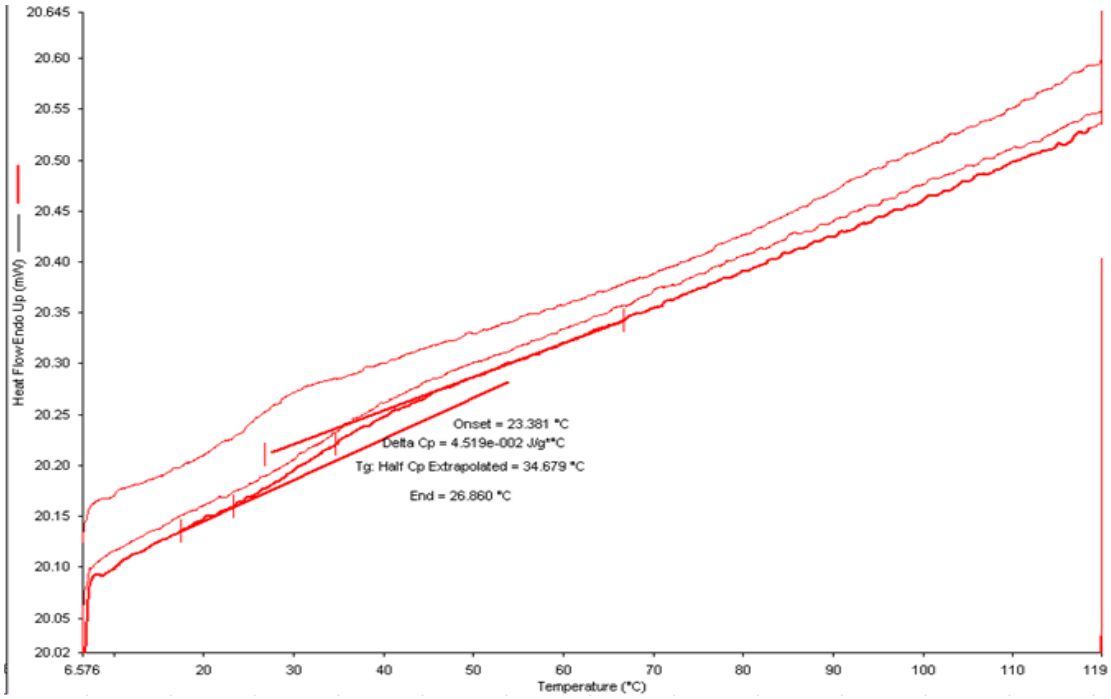
***Σχεδιάγραμμα 6**: Εφαρμογή της τροποποιημένης διεργασίας για την ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα.*

Για την αξιολόγηση της ποιότητας του ανακυκλωμένου PVC που ανακτάται από την διεργασία, δείγμα από το τελικό προϊόν μεταφέρεται σε συσκευή soxhlet όπου παραμένει και καταβρέχεται από διαιθυλαιθέρα. Η διαδικασία που ακολουθείται για την απομάκρυνση όλων των πλαστικοποιητών από το δείγμα είναι η τοποθέτηση δείγματος σε διηθητικό χαρτί το οποίο σφραγίζεται καλά για να μην μπορεί η ποσότητα του PVC να φύγει από μέσα. Στην συνέχεια, το σφραγισμένο δείγμα τοποθετείται σε συσκευή soxhlet η οποία τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη γεμάτη με διαιθυλαιθέρα. Η σφαιρική φιάλη κατά την διάρκεια της διεργασίας θερμαίνεται ούτως ώστε ο διαιθυλαιθέρας να ατμοποιείται (Θερμοκρασία Βρασμού: 34,6^{o}C) και στη συνέχεια αφού ψυχθεί (νερό μέσα από ψυκτήρα), μεταφέρεται στη συσκευή όπου βρίσκεται το σφραγισμένο δείγμα. Έτσι, το δείγμα καταβρέχεται και παραμένει μέσα στο διαιθυλαιθέρα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Όταν ο διαιθυλαιθέρας στη συσκευή soxhlet ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο ύψος, τότε, χύνεται και πάλι στη σφαιρική φιάλη για να επαναληφθεί η διαδικασία. Ο χρόνος παραμονής του δείγματος μέσα στο διαιθυλαιθέρα πρέπει να είναι περίπου 20 λεπτά (min) και η διαδικασία αυτή πρέπει να επαναληφθεί για 48 φορές. Συνολικά, η διαδικασία απομάκρυνσης των πλαστικοποιητών (φθαλικών ενώσεων) με soxhlet extractor κρατάει 16 ώρες. Αφού τελειώσει η διαδικασία της απομάκρυνσης των πλαστικοποιητών, το δείγμα ξηραίνεται και υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) του.

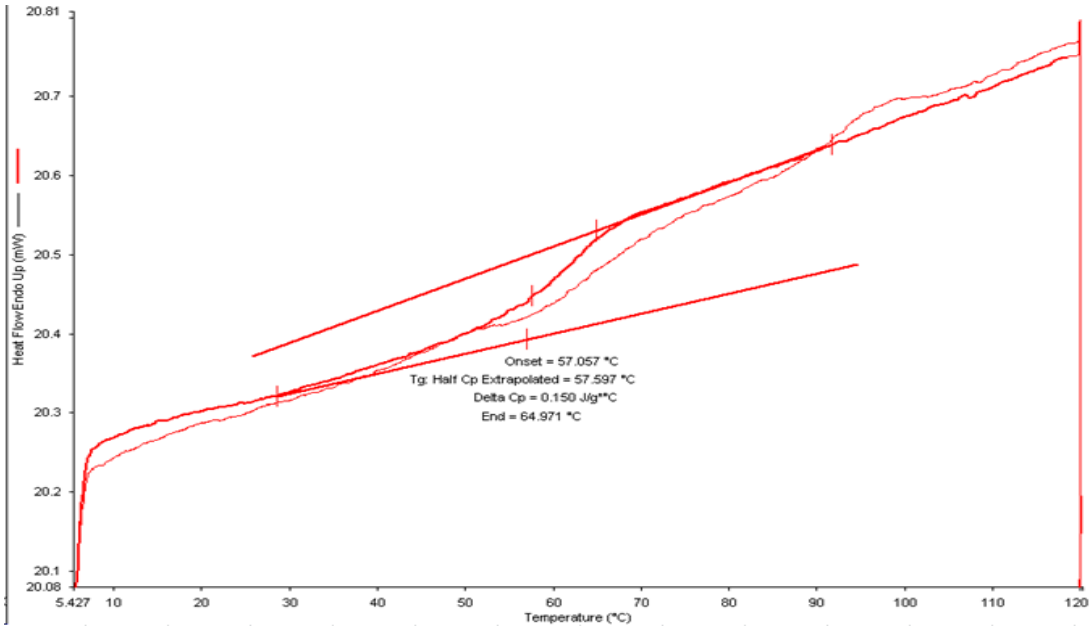
Με τη διαδικασία αυτή, απομακρύνονται και οι εναπομείναντες πλαστικοποιητές που υπάρχουν στο δείγμα μετά από τις πέντε διαλύσεις ανακτώντας τελικά καθαρό προϊόν (παρόμοιο με το παρθένο υλικό). Ο υπολογισμός του Tg του δείγματος μετά από το soxhlet, πραγματοποιείται για την σύγκριση του με το Tg του δείγματος που ανακτάται κατά την 5^{η} διάλυση ώστε να αξιολογηθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος που ανακτάται (συγκέντρωση φθαλικών ενώσεων). Από το θερμογράφημα που πραγματοποιείται στο δείγμα, υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) του δείγματος στους 78,3 ^{o}C (Γράφημα 27). Το Tg του δείγματος της 5^{ης} διάλυσης είχε υπολογιστεί στους 76.5^{o}C έχοντας διαφορά 1,8 ^{o}C περίπου από το Tg του δείγματος χωρίς πλαστικοποιητές. Από το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει η εξαιρετικής ποιότητας ανάκτηση PVC μετά από πέντε

διαλύσεις επιβεβαιώνοντας την εφικτότητα της διεργασίας. Τα θερμογραφήματα των ως άνω προϊόντων παρουσιάζονται στα Γραφήματα 22, 23, 24, 25, 26 και 27.

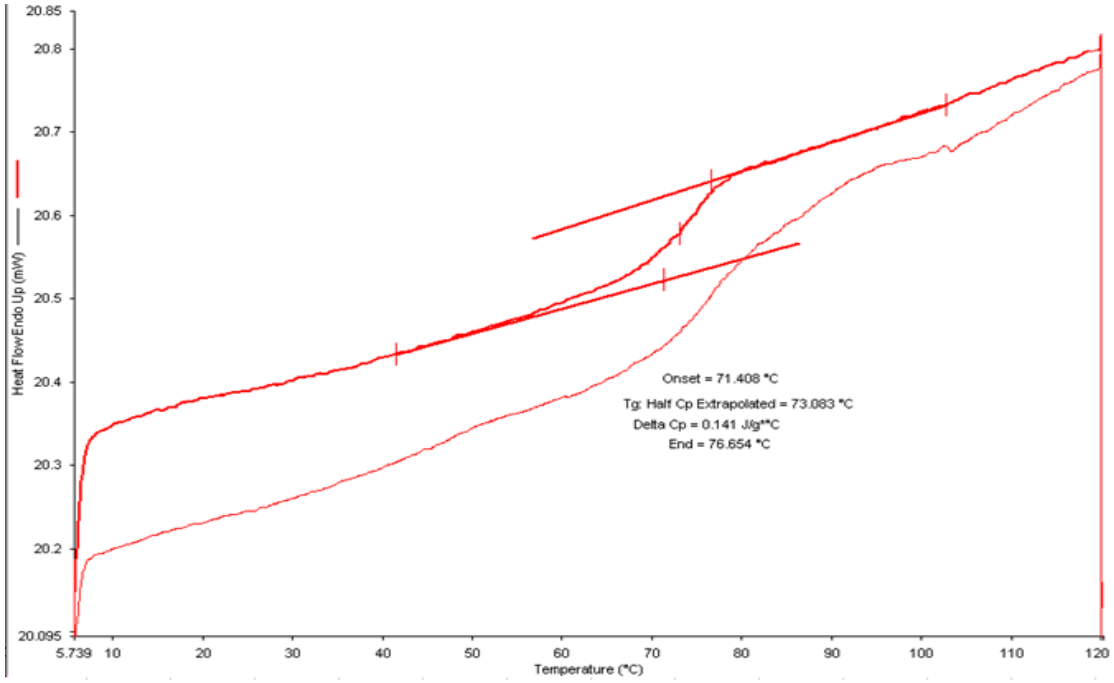
Εικόνα 6*: Συσκευή soxhlet κατά τη λειτουργία της (αριστερά) και το δείγμα το οποίο εκχυλίζεται με διαιθυλαιθέρα (δεξιά).*



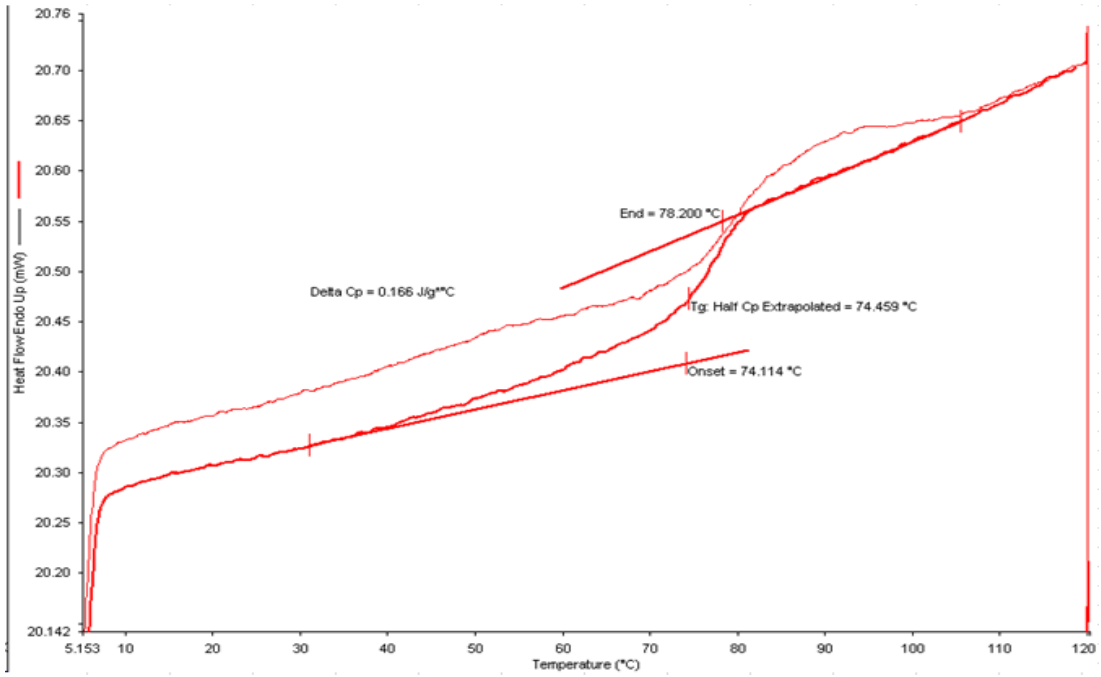
***Γράφημα 22**: Υπολογισμός Tg δείγματος 1ης διάλυσης ενιαίου πειράματος από το θερμογράφημά του.*



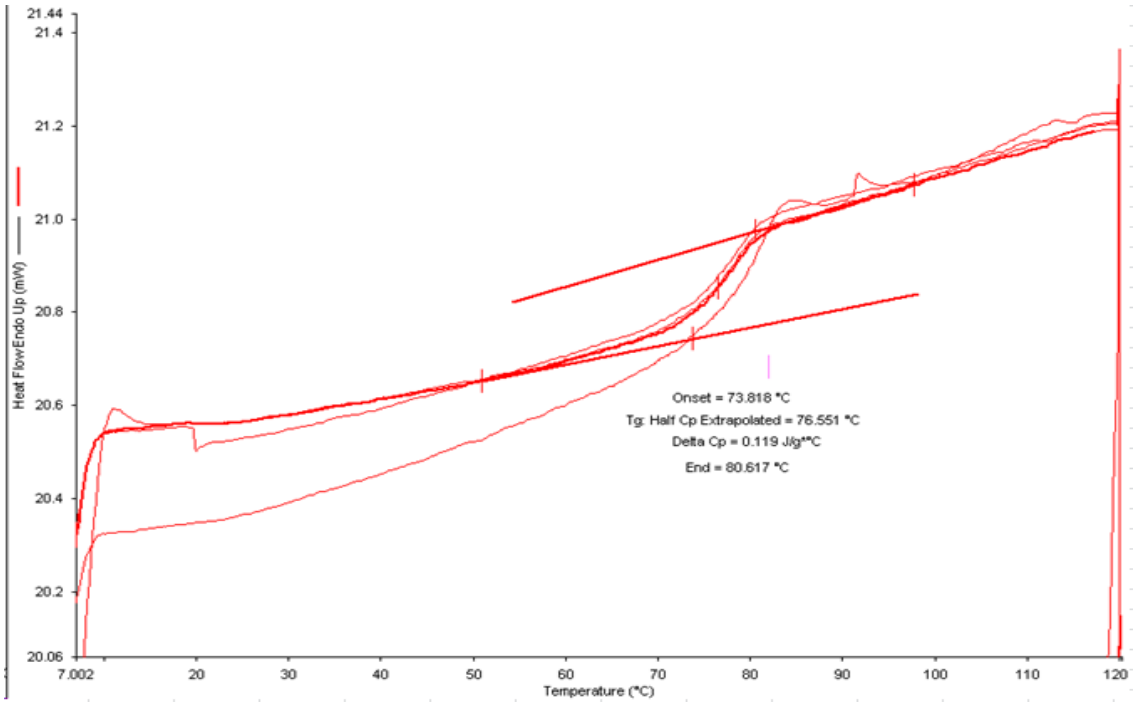
***Γράφημα 23**: Υπολογισμός Tg δείγματος 2ης διάλυσης ενιαίου πειράματος από το θερμογράφημά του.*



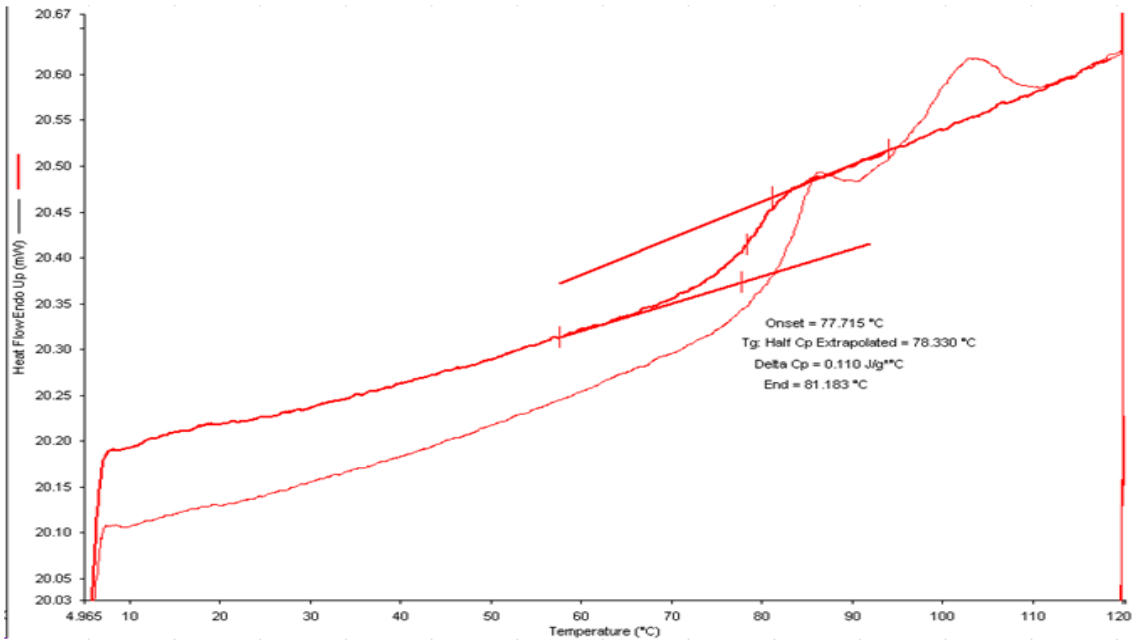
Γράφημα 24*: Υπολογισμός Tg δείγματος 3ης διάλυσης ενιαίου πειράματος από το θερμογράφημά του.*



Γράφημα 25*: Υπολογισμός Tg δείγματος 4ης διάλυσης ενιαίου πειράματος από το θερμογράφημά του.*



Γράφημα 26*: Υπολογισμός Tg δείγματος 5ης διάλυσης ενιαίου πειράματος από το θερμογράφημά του.*



Γράφημα 27*: Υπολογισμός Tg δείγματος 5ης διάλυσης μετά από soxhlet από το θερμογράφημά του.*

4. Οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες

Η διεργασία της ΕΔΑ για την ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με το σύστημα διάλυσης/καταβύθισης που εφαρμόστηκε (ΜΕΚ/ νερού) αποδείχτηκε επιτυχημένη με ανάκτηση τελικού προϊόντος με ικανοποιητική κοκκομετρία απαλλαγμένο από πλαστικοποιητές. Η εφικτότητα όμως της εφαρμογής της ανακύκλωσης με το συγκεκριμένο σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης, σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες πρέπει να αξιολογηθεί και σε οικονομικό επίπεδο. Για την αξιολόγηση της βιωσιμότητας της διεργασίας σε μεγάλης κλίμακας μονάδες πραγματοποιήθηκε μια οικονομική αξιολόγηση.

4.1. Παράμετροι και δυναμικότητα βιομηχανικής μονάδας

Η οικονομική ανάλυση υλοποιήθηκε για μονάδες δυναμικότητας 50.000, 100.000 και 200.000 τόνων. Η οικονομική αξιολόγηση σχεδιάστηκε με βάση τα αποτελέσματα της διεργασίας που εκτελέστηκε πειραματικά συνυπολογίζοντας όμως και την ανακύκλωση ρευμάτων διαλύτη αφού διαχωριστεί από τον αντιδιαλύτη με μοριακά κόσκινα. Οι παράμετροι που επηρεάζονται για την εύρεση λύσης που θα καθιστά τη διεργασία εφικτή σε οικονομικό επίπεδο είναι:

1. Η αναλογία διάλυσης της τροφοδοσίας (S/Feed).
2. Οι αναλογίες διάλυσης των υπόλοιπων διαλύσεων που πραγματοποιούνται. (η τροφοδοσία στις επόμενες διαλύσεις αντιστοιχεί στα στερεά και στην υγρασία που κατακρατείται S/Feed).
3. Η αναλογία καταβύθισης (S/AS).
4. Το ποσοστό των απωλειών σε φίλτρα και δοχεία.
5. Το ποσοστό των στερεών μετά από κάθε ανάκτηση και την πίεση που εφαρμόζεται σε σχέση με την υγρασία.
6. Το ποσοστό που παραμένει ανεκμετάλλευτο στα αδιάλυτα (διήθηση από σήτα).

7. Το ποσοστό των στερεών στα αδιάλυτα σε σχέση με την υγρασία.

Το ενεργειακό κόστος της μονάδας υπολογίζεται με βάση την ενέργεια που καταναλώνεται ενώ η τελική τιμή του προϊόντος που ανακτάται υπολογίζεται με τη χρήση εμπειρικών συντελεστών ανάλογα με τη δυναμικότητα της μονάδας, οι οποίοι έχουν προκύψει από οικονομική ανάλυση με χρήση Aspen που έγινε σε παρόμοια εργασία.[31] Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ενθαλπίες εξάτμισης για το ΜΕΚ και το νερό αλλά και οι συντελεστές υπολογισμού του κόστους του προϊόντος. Η ενθαλπία εξάτμισης του νερού από τα μοριακά κόσκινα διαφέρει από την κανονική ενθαλπία εξάτμισης του, λόγω της ανάγκης εκρόφησης του νερού από τα μοριακά κόσκινα. Τα κόστη συλλογής και μεταφοράς δεν συνυπολογίζονται στην ανάλυση.

Πίνακας 5*: Δεδομένα για τον υπολογισμό κόστους*

ΔHv (Kj/kg) Εξάτμισης	H_2O	2257,00
	C_4H_8O	440,00
ΔHv (Kj/kg) Εξάτμισης από μοριακά κόσκινα	H_2O	4200,00
Δυναμικότητα μονάδας		Συντελεστές Κόστους (Ολικό κόστος=Συντελεστής*Κόστος Ενέργειας)
50.000 tn/yr		1,82
100.000 tn/yr		1,62
200.000 tn/yr		1,50
Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα(€/MWhr)		76,00

4.2. Περιγραφή της διεργασίας

Η τροφοδοσία των χρησιμοποιημένων δαπέδων διαλύεται σε οργανικό διαλύτη και έπειτα καταβυθίζεται με την προσθήκη του αντιδιαλύτη. Το διάλυμα που προκύπτει μαζί με το καταβυθισμένο PVC φιλτράρεται για την απομάκρυνση των αδιάλυτων τα οποία εκπλένονται με το υπερκείμενο του διηθήματος για την ανάκτηση της μέγιστης ποσότητας PVC. Στη συνέχεια, το διάλυμα με το PVC διηθείται για την ανάκτηση του και πιέζεται για την απομάκρυνση της υγρασίας που κατακρατεί (ΜΕΚ/νερό). Το προϊόν που ανακτάται επανατοποθετείται στο δοχείο διάλυσης με ποσότητα διαλύτη για την επαναδιάλυση του. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται πέντε φορές για την ανάκτηση προϊόντος με μικρή περιεκτικότητα σε φθαλικές ενώσεις. Το τελικό προϊόν που ανακτάται μετά το τέλος της 5^{ης} διάλυσης στο φίλτρο, μεταφέρεται σε απιονισμένο νερό όπου εκπλένεται και τελικά φιλτράρεται για την ανάκτηση του και ξηραίνεται για την απομάκρυνση της υγρασίας. Τα διηθήματα της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} διάλυσης υφίστανται περιστροφική εξάτμιση για την απομάκρυνση των φθαλικών ενώσεων λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε αυτές. Μετά την εξάτμιση που υφίστανται τα διηθήματα της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} διάλυσης, διαχωρίζονται στα επί μέρους συστατικά τους (οργανικός διαλύτης και ανόργανος αντιδιαλύτης) με τη χρήση μοριακών κοσκίνων. Ο διαχωρισμός με μοριακά κόσκινα υφίσταται και στα διηθήματα της 4^{ης} και 5^{ης} διάλυσης. Αφού ανακτηθεί καθαρός ο οργανικός διαλύτης από τα διηθήματα, ανακυκλώνεται σε ρεύματα της επόμενης παρτίδας χρησιμοποιούμενων δαπέδων για την εξοικονόμηση πόρων. Συγκεκριμένα:

- Ο διαλύτης που ανακτάται από τη 3^{η} διάλυση θα ανακυκλωθεί στη 1^{η} διάλυση της επόμενης παρτίδας
- Ο διαλύτης που ανακτάται από τη 4^{η} διάλυση θα ανακυκλωθεί στη 2^{η} διάλυση της επόμενης παρτίδας
- Ο διαλύτης που ανακτάται από τη 5^{η} διάλυση θα ανακυκλωθεί στη 3^{η} διάλυση της επόμενης παρτίδας

Αν ο διαλύτης που ανακυκλώνεται είναι περισσότερος από τις ανάγκες τις διάλυσης, τότε, ο υπόλοιπος χρησιμοποιείται σε άλλη διάλυση και αντιστρόφως αν είναι λιγότερος από τις ανάγκες, τότε, χρησιμοποιείται διαλύτης από άλλα διηθήματα.

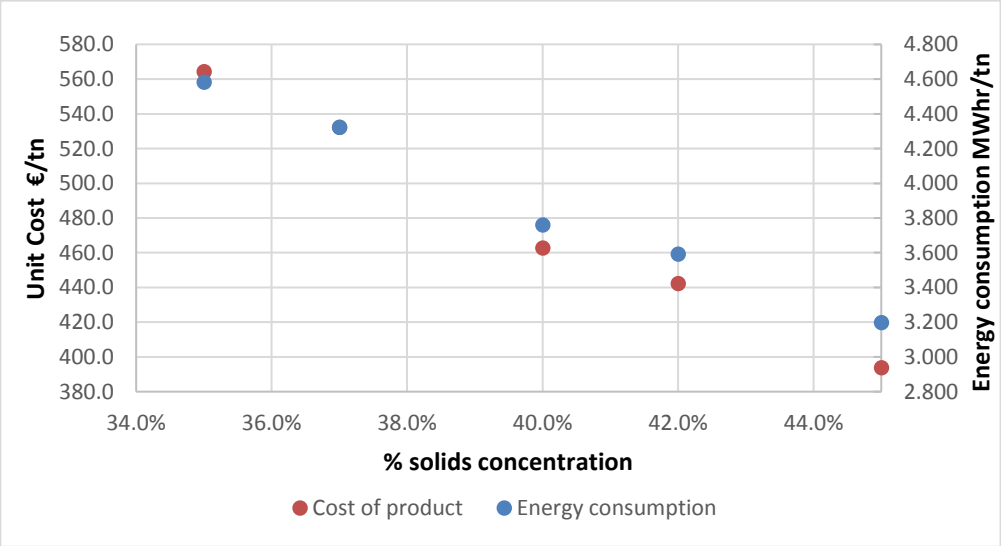
4.3. Περιορισμοί στη διεργασία

Οι παράμετροι της αξιολόγησης που πραγματοποιείται περιορίζονται σε μεγάλο βαθμό, λόγω του ότι πρέπει να συμφωνούν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν πειραματικά δίνοντας τον εφικτό τρόπο διεξαγωγής της διεργασίας. Οι περιορισμοί που τίθενται είναι:

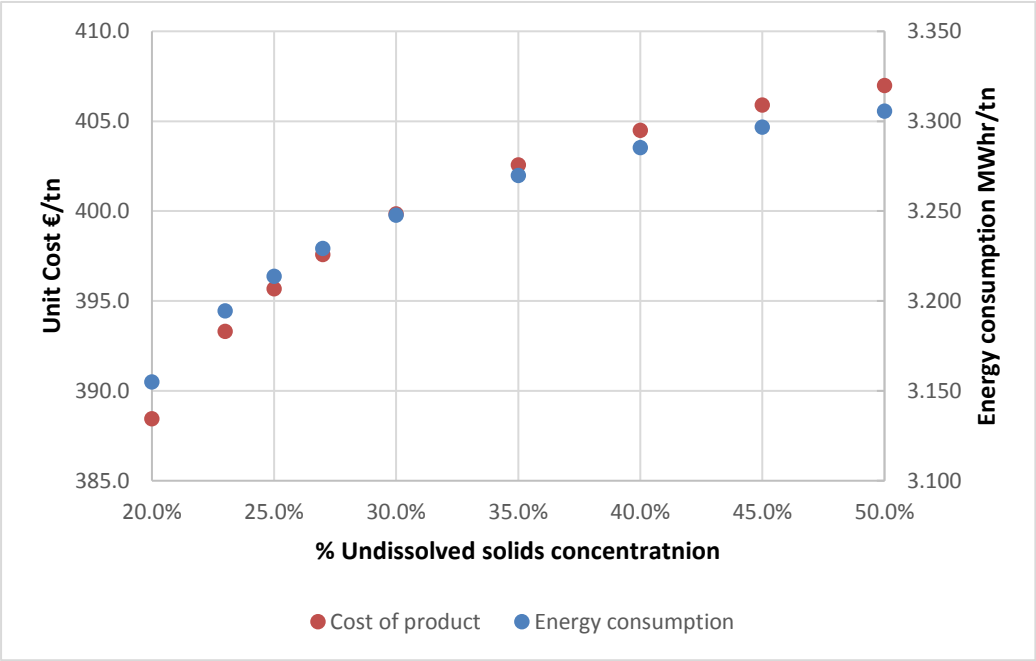
- Η ελάχιστη δυνατή αναλογία διάλυσης S/solids είναι 2:1 ούτως ώστε να μπορεί να διαχειριστεί το διάλυμα που δημιουργείται (όχι πολύ παχύρευστο/μεγάλο ιξώδες).
- Το ποσοστό των στερεών στις επόμενες διαλύσεις σε σχέση με τα ανακυκλωμένα ρεύματα και με την καθαρή ποσότητα διαλύτη που προστίθεται για την διάλυση πρέπει να είναι κοντά σε αυτό της 1^{ης} διάλυσης. Δηλαδή πρέπει και οι επόμενες διαλύσεις να είναι σε αναλογία 2:1 περίπου.
- Η αναλογία αντιδιαλύτη/διαλύτη δεν γίνεται να ξεπεράσει το 12% κατά βάρος σε νερό γιατί το διάλυμα είναι στη περιοχή μερικής αναμιξιμότητας (διφασικό), όπου, το PVC προτιμά να βρίσκεται στη φάση του MEK που έχει τους πλαστικοποιητές παρεμποδίζοντας έτσι την απομάκρυνση τους από το τελικό προϊόν. Επίσης, η αναλογία δεν μπορεί να είναι λιγότερη από 8,45% κατά βάρος σε νερό, καθώς η αναλογία αυτή είναι η ελάχιστη αναλογία καταβύθισης.
- Η συγκέντρωση των στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα μετά την πίεση που εφαρμόζεται στο προϊόν υποθέτεται ότι είναι από 35-45% περίπου.

4.4. Αποτελέσματα αξιολόγησης

Η αύξηση της συγκεντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα (solids concentration), συνεπάγεται την εξοικονόμηση ενέργειας της διεργασίας σε μεγάλο βαθμό. Αντίστοιχα, η παράμετρος του ποσοστού στερεών που παραμένει στο ρεύμα των αδιάλυτων, δηλαδή το ξηρό βάρος των στερεών του αδιάλυτου ρεύματος, επηρεάζει αντιστρόφως την εξοικονόμηση ενέργειας και το κόστος της διεργασίας σε σχέση με τη παράμετρο του ποσοστού των στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα. Η τιμή της συγκεντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα, όσο μεγαλώνει ελαχιστοποιεί το κόστος της διεργασίας, ενώ αντιθέτως, η τιμή του ποσοστού στερεών που παραμένει στα αδιάλυτα όσο μικραίνει ελαχιστοποιείται το κόστος. Οι καταλληλότερες τιμές των δύο παραμέτρων είναι 45% και 35% για τα ποσοστά στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα και της πάστας που ανακτάται στο ρεύμα των αδιάλυτων αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές περιορίζονται σε συγκεκριμένα ποσοστά για να είναι εφικτή η διεργασία. Τα αποτελέσματα της επίδρασής του ποσοστού συγκέντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα και του ποσοστού στερεών που παραμένουν στο ρεύμα των αδιάλυτων συναρτήσει της κατανάλωσης ενέργειας και του κόστους παραγωγής του τελικού προϊόντος παρουσιάζονται στα γραφήματα 28 και 29.

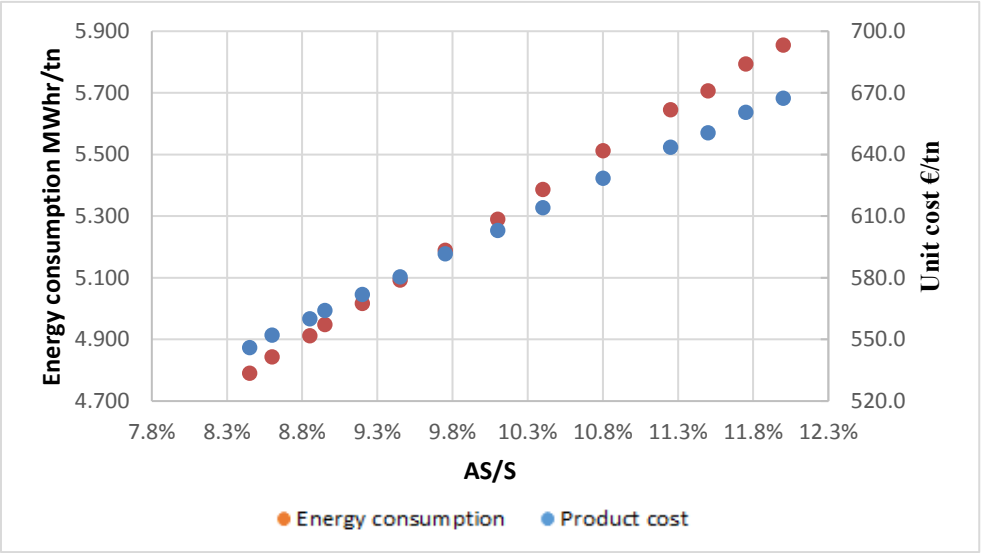


***Γράφημα 28**: Επίδραση του ποσοστού στερεών του τελικού προϊόντος στην ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας και στο κόστος.*



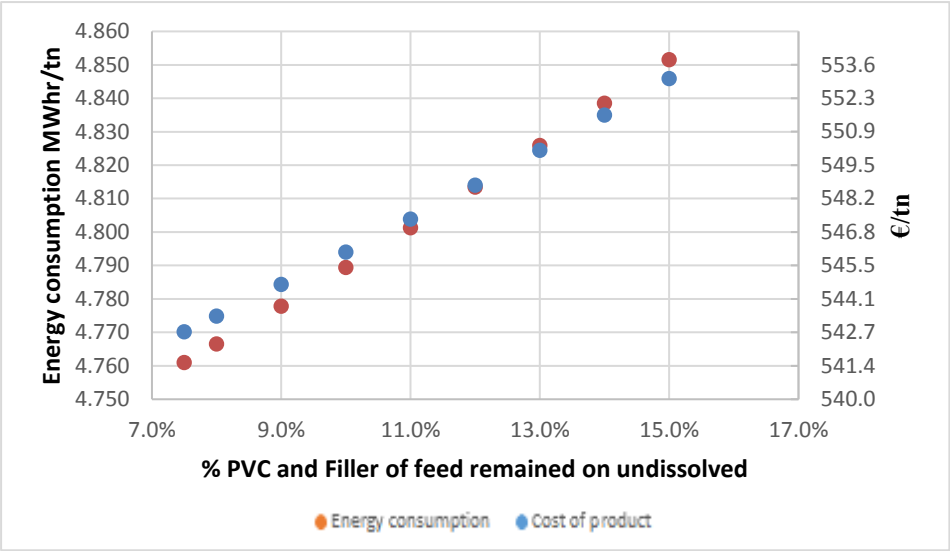
***Γράφημα 29**: Επίδραση του ποσοστού στερεών της πάστας του αδιάλυτου ρεύματος στην ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας και στο κόστος.*

Η παράμετρος της αναλογίας καταβύθισης είναι περιορισμένη λόγω του συστήματος ΑΔ/Δ (AS/S) το οποίο είναι αφενός μερικώς αναμίξιμο (άνω όριο) και αφετέρου πρέπει να επαρκεί για την καταβύθιση του πολυμερούς (κάτω όριο). Η αύξηση της προσθήκης αντιδιαλύτη στα προκαθορισμένα όρια αυξάνει το κόστος της διεργασίας καθώς, η κύρια πηγή κατανάλωσης ενέργειας οφείλεται στο διαχωρισμό του διαλύματος Δ/ΑΔ. Η προαναφερθείσα παρατήρηση αποτυπώνεται στο γράφημα 30 παρακάτω.

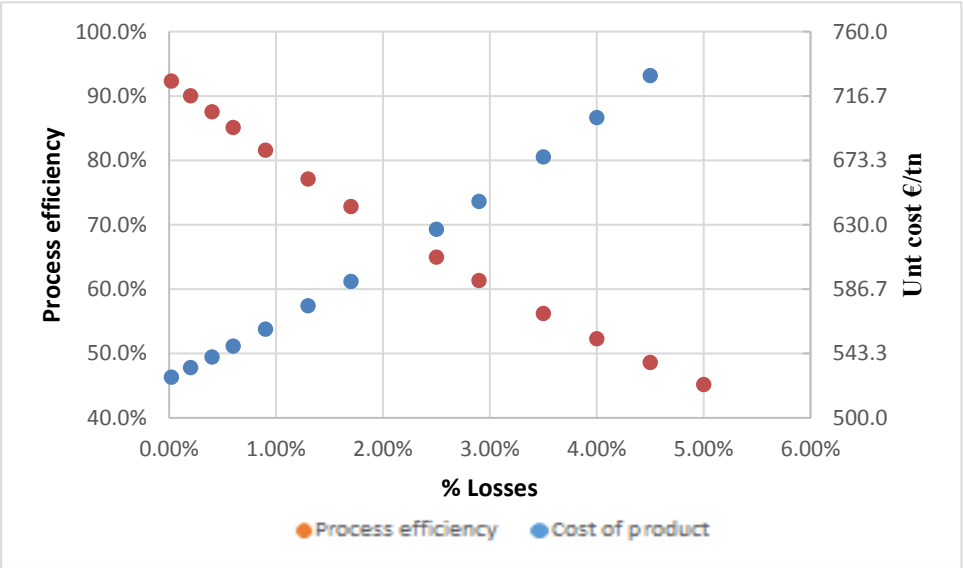


Γράφημα 30: Επίδραση της αναλογίας καταβύθισης στην ενεργειακή κατανάλωσης της διεργασίας και στο κόστος.

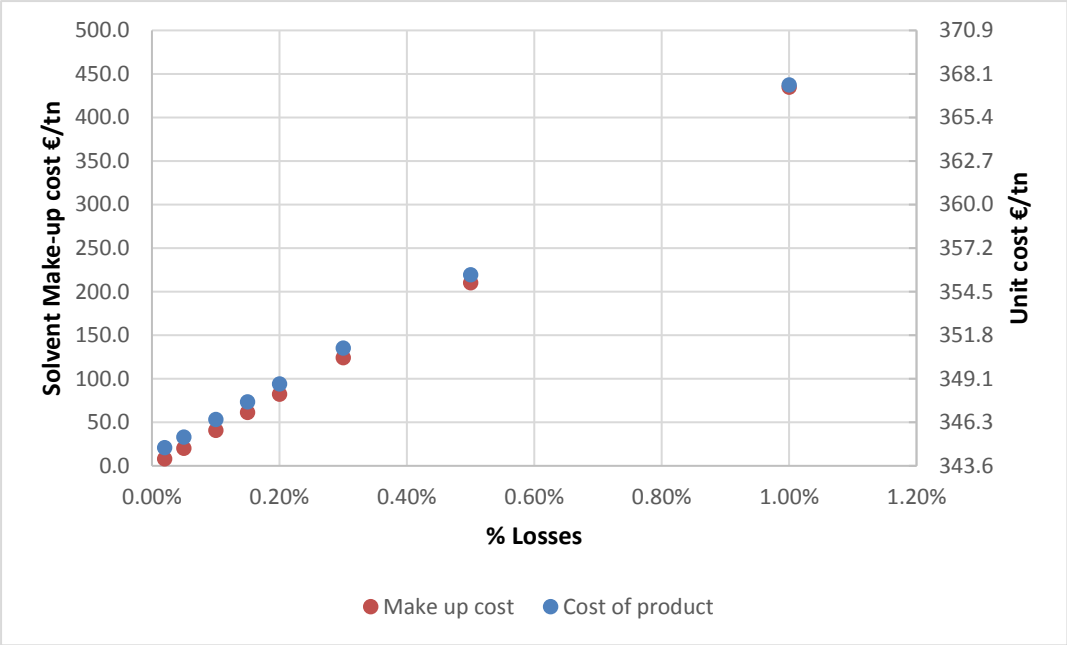
Η απόδοση της διεργασίας (ανάκτηση τελικού προϊόντος), επηρεάζεται κατ' εξοχήν από τις απώλειες που υπάρχουν στα δοχεία και τα φίλτρα αλλά και από την αποτελεσματική έκπλυση των αδιάλυτων με στόχο την ανάκτηση της μέγιστης ποσότητας PVC. Τα γραφήματα παρακάτω αποτυπώνουν την κατακόρυφη μείωση της απόδοσης της διεργασίας από τις απώλειες στα φίλτρα και τα δοχεία με μικρή μεταβολή του ποσοστού, αλλά και την επίδραση των συγκεκριμένων παραμέτρων στην ενεργειακή κατανάλωση και αξία του προϊόντος. Το ποσοστό των απωλειών στα δοχεία και τα φίλτρα επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το κόστος αναπλήρωσης διαλυτών, καθώς με ελάχιστη μεταβολή του ποσοστού το κόστος εκτοξεύεται (Γράφημα 33). Το καλύτερο ποσοστό απωλειών για την εκτέλεση της διεργασίας πρέπει να είναι το μικρότερο και συγκεκριμένα για την αξιολόγηση επιλέγεται το 0,02 %. Αντίστοιχα, το ποσοστό του PVC και Filler που παραμένει στο ρεύμα των αδιάλυτων που δίνει τη βέλτιστη λύση στη διεργασία, επιλέγεται το 8 % όπως προκύπτει και από τα πειραματικά αποτελέσματα.



Γράφημα 31*: Επίδραση του ποσοστού του PVC και Filler της αρχικής τροφοδοσίας που παραμένει στο ρεύμα των αδιάλυτων στερεών στην ενεργειακή κατανάλωση και στο κόστος.*



Γράφημα 32*: Επίδραση των απωλειών από φίλτρα και δοχεία στο κόστος και την απόδοση της διεργασίας.*



***Γράφημα 33**: Επίδραση των απωλειών από φίλτρα και δοχεία στο κόστος της διεργασίας και το κόστος αναπλήρωσης διαλυτών.*

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση των πιο πάνω παραμέτρων, προέκυψε ότι η κύρια παράμετρος που επηρεάζει στο μεγαλύτερο βαθμό τη διεργασία, είναι το ποσοστό στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα. Οι αναλογίες διάλυσης (S/Feed) διερευνήθηκαν σε σχέση με τη παράμετρο του ποσοστού των στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα, λόγω της ευαισθησίας της στα αποτελέσματα της διεργασίας. Για την εύρεση της καλύτερης λύσης της οικονομικής ανάλυσης, εξετάστηκε η αναλογία διάλυσης (S/Feed) της αρχικής διάλυσης ως προς το ποσοστό της συγκέντρωσης της πάστας που ανακτάται στο φίλτρο και ως προς τις υπόλοιπες αναλογίες διάλυσης για την εύρεση της καλύτερης τιμής της.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την εξέταση της αναλογίας διάλυσης (S/Feed) της αρχικής διάλυσης συναρτήσει των υπόλοιπων αναλογιών διάλυσης αλλά και συναρτήσει του ποσοστού της συγέντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στο φίλτρο παρουσιάζονται στα Γραφήματα 34, 35 και 36. Η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα οδηγεί σε μείωση της τιμής της αναλογίας διάλυσης για την βελτιστοποίηση του συστήματος.

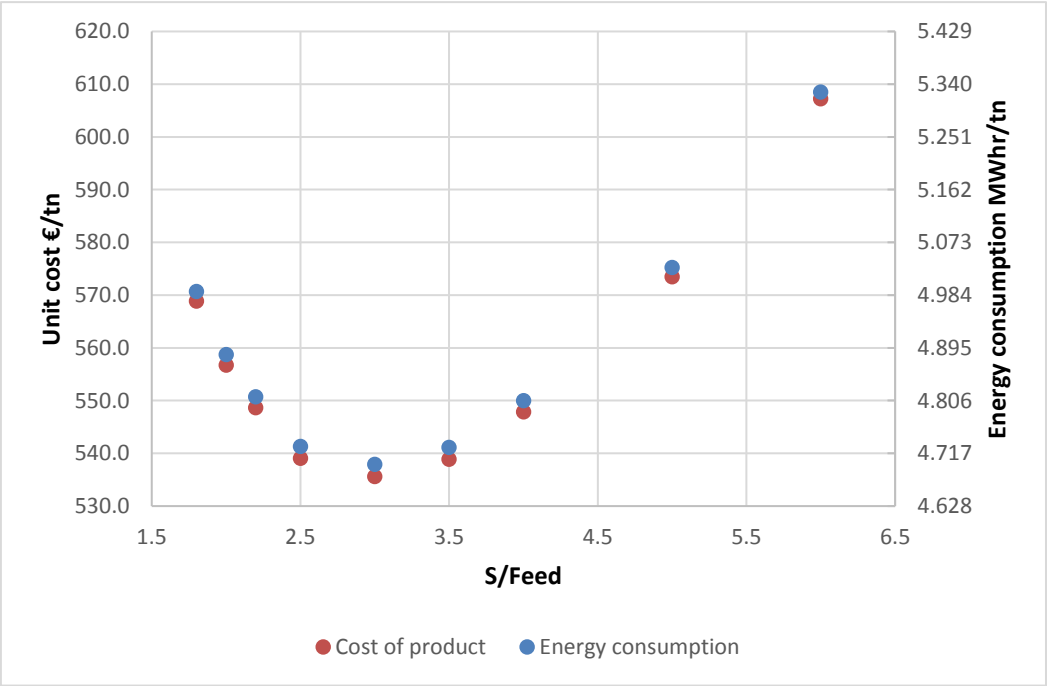
Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα 35%, 40% και 45% οι καλύτερες τιμές της αναλογίας διάλυσης που προκύπτουν είναι 3:1, 2.5:1 και 1.8:1 αντίστοιχα. Η λύση που βελτιιστοποιεί οικονομικά τη διεργασία παρατίθεται στο Πίνακα 6. Η τιμή του προϊόντος της βελτιστοποιημένης λύσης, για μονάδες δυναμικότητας 50.000, 100.000 και 200.000 τόνων είναι 418.5, 372.5 και 344.9 €/tn. Επιπρόσθετα, το κόστος αναπλήρωσης των διαλυτών είναι 8.3 €/tn. Ο πίνακας 7 παρουσιάζει τις τιμές που βελτιστοποιούν το σύστημα.

Πίνακας 6*: Τιμές των παραμέτρων που δίνουν βέλτιστα οικονομικά αποτελέσματα στη διεργασία.*

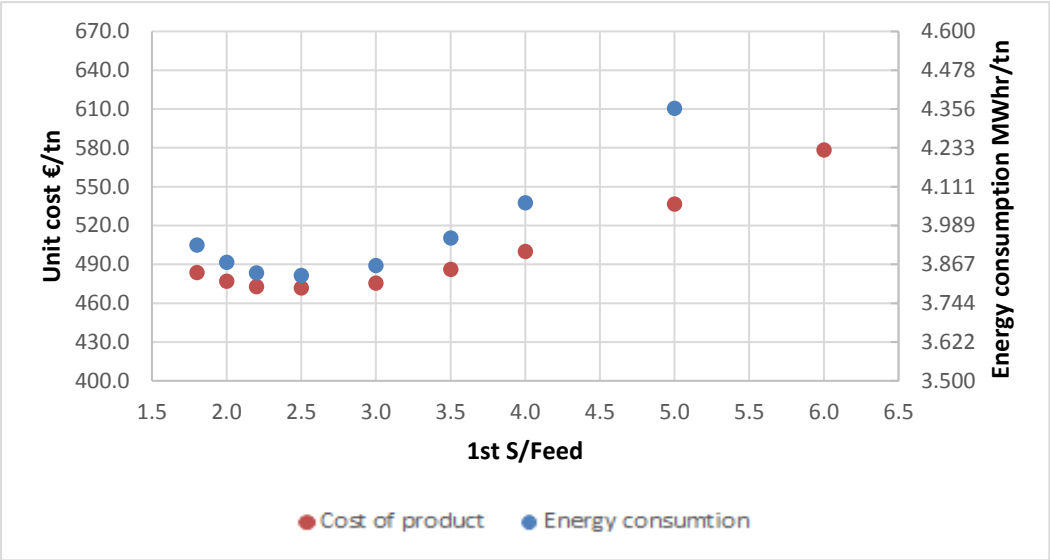
Παράμετροι			
Ποσοστό PVC στο διάλυμα διάλυσης	12,5%	Συγκέντρωση στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα	45%
Αναλογία διάλυσης 1^{ης} (S/Feed)	1,8	Αναλογία διάλυσης 2^{ης} (S/Feed)	0,6
Ποσοστό στερεών της πάστας του ρεύματος των αδιάλυτων που ανακτάται	35%	Αναλογία διάλυσης 3^{ης} (S/Feed)	0,4
Ποσοστό PVC και Filler που παραμένουν στο ρεύμα των αδιάλυτων	8%	Αναλογία διάλυσης 4^{ης} (S/Feed)	2,5
Αναλογία αντιδιαλύτη/διαλύτη (AS/S) %	8%	Αναλογία διάλυσης 5^{ης} (S/Feed)	2,5
Απώλειες στα δοχεία και τα φίλτρα	0,02%		

***Πίνακας 7**: Αποτελέσματα βελτιστοποιημένης λύσης για μονάδες δυναμικότητας 50.000, 100.000 και 200.000 tn/yr.*

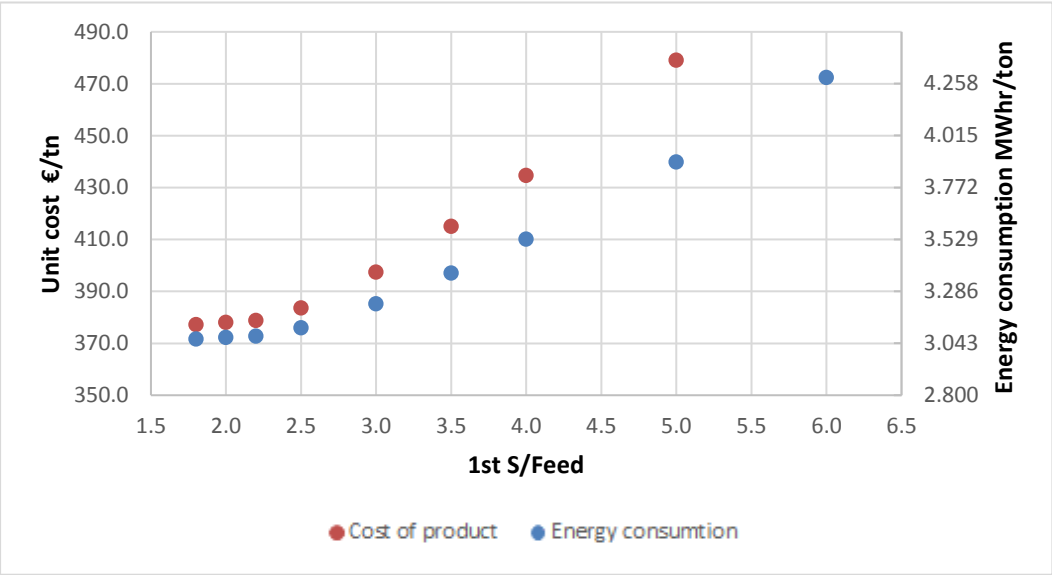
Δυναμικότητα μονάδας (tn/yr)	50.000	100.000	200.000
Αξία προϊόντος (€/tn)	418,5	372,5	344,9
Κόστος αναπλήρωσης διαλύτη (€/product tn)	8,3		
Ενεργειακές ανάγκες (MWhr/product tn)	3,025		
Ενεργειακό κόστος (€/product tn)	229,9		
Περιεκτικότητα σε Pthalates (% w/w)	0,100%		
Απόδοση διεργασίας (% on PVC and Filler of Feed)	91,90%		
Απόδοση διεργασίας (% on Feed)	64,30%		



***Γράφημα 34**: Επίδραση της αναλογίας διάλυσης στην ενεργειακή κατανάλωση και στο κόστος με ποσοστό συγκέντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα 35%.*



***Γράφημα 35**: Επίδραση της αναλογίας διάλυσης στην ενεργειακή κατανάλωση και στο κόστος με ποσοστό συγκέντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα 40%.*



***Γράφημα 36**: Επίδραση της αναλογίας διάλυσης στην ενεργειακή κατανάλωση και στο κόστος με ποσοστό συγκέντρωσης στερεών της πάστας που ανακτάται στα φίλτρα 45%.*

Από την οικονομική αξιολόγηση που πραγματοποιήθηκε για να διαφανεί η οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα όπως:

- Η τιμή του PVC και των πληρωτικών υλικών (Fillers) στην αγορά σήμερα είναι 1000 $/tn και 50 $/tn αντίστοιχα. Το προϊόν που ανακτάται από την ανακύκλωση των χρησιμοποιούμενων δαπέδων αποτελείται από 50% PVC και 50% πληρωτικά υλικά. Προϊόν με τη συγκεκριμένη σύσταση, έχει αξία 525 $/tn με βάση τις τιμές που ισχύουν στην αγορά. Για την εξασφάλιση της οικονομικής βιωσιμότητας της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα, πρέπει το κόστος παραγωγής του προϊόντος (ανακτημένο PVC) να μην ξεπερνά τη προαναφερόμενη τιμή. Από την αξιολόγηση αποδείχτηκε ότι η οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας για όλες τις βιομηχανικές μονάδες, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη συγκέντρωση των στερεών (PVC) που ανακτώνται στο φίλτρο. Η βιωσιμότητα της τροποποιημένης μεθόδου σύμφωνα με τα σενάρια που εξετάστηκαν επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση των στερεών της πάστας στο φίλτρο (PVC) πρέπει να είναι τουλάχιστον 40% καθώς, μόνο τότε η τιμή του προϊόντος που ανακτάται ανταγωνίζεται τη τιμή του καθαρού PVC.
- Η διεργασία πρέπει να είναι κλειστή ούτως ώστε να εκμηδενίζονται οι απώλειες, καθώς με ελάχιστη αύξηση των απωλειών έχουμε μεγάλη αύξηση του κόστους αναπλήρωσης των διαλυτών που επηρεάζει σημαντικά το κόστος της διεργασίας.

Από τη μελέτη που προηγήθηκε συμπεραίνεται η βιωσιμότητα της τροποποιημένης μεθοδολογίας ΕΔΑ σε μονάδες δυναμικότητας μεγαλύτερης των 50.000 τόνων ετησίως με εφαρμογή των βέλτιστων κατά περίπτωση παραμέτρων.

5. Συμπεράσματα

Οι εξαιρετικές ιδιότητες που κατέχουν τα πλαστικά οδήγησαν στη συνεχόμενη και αυξανόμενη ζήτηση τους. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών για το έτος 2014 έφτασε τα 311 εκατομμύρια τόνους με το PVC να κατέχει τη 3η θέση στην κατανάλωση πλαστικών. Η ζήτηση του PVC παρουσιάζει ανοδικές τάσεις και εκτιμάται ότι θα αυξάνεται με ποσοστό 3,2 % ετησίως έως και το 2020. Ένα μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής PVC, χρησιμοποιείται σε προϊόντα με ελαστικές ιδιότητες (εύκαμπτα). Το PVC είναι δύσκαμπτο και εύθραυστο σε κανονικές συνθήκες, επομένως για τη χρήση του σε εφαρμογές με ελαστικές ιδιότητες, την εύκολη και οικονομική μορφοποίηση του απαιτείται η τροποποίηση του με τη χρήση πλαστικοποιητών. Η χρήση πλαστικοποιητών για τη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των πλαστικών, εγείρει ανησυχίες λόγω της επικινδυνότητας (τοξικότητας) τους απέναντι στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, οδηγώντας έτσι στην κατάργηση χρήσης ορισμένων από αυτούς σύμφωνα με τους κανονισμούς REACH.

Η ανακύκλωση του PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα, απαιτεί την απομάκρυνση των πλαστικοποιητών που περιέχονται. Η μέθοδος της Επιλεκτικής Διάλυσης/Ανακαταβύθισης (ΕΔΑ), η οποία ανήκει στη κατηγορία της δευτερογενούς ανακύκλωσης, επιτυγχάνει την απομάκρυνση των πλαστικοποιητών διατηρώντας παράλληλα την προστιθέμενη κατά τον πολυμερισμό αξία. Επιπλέον, οι ιδιότητες του ανακυκλωμένου PVC με τη διεργασία της ΕΔΑ, παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες κάνοντας το προϊόν ανταγωνιστικό απέναντι στο παρθένο υλικό. Τα ανακυκλωμένα με τη διεργασία της ΕΔΑ πλαστικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές παρόμοιες με αυτές του πρώτου κύκλου ζωής τους και να ανακυκλωθούν εκ νέου.

Ωστόσο, η διεργασία της ΕΔΑ για την ανακύκλωση πλαστικών, έχει ορισμένα μειονεκτήματα όπως, η χρήση διαλυτών και αντιδιαλυτών που είναι τοξικοί, εύφλεκτοι και ερεθιστικοί προϋποθέτοντας έτσι την ανάγκη λήψεως περισσότερων μέτρων ασφαλείας. Επίσης, το κόστος αναπλήρωσης τους σε περίπτωση απωλειών

είναι μεγάλο, όπως και τα πάγια κόστη μιας μονάδας λόγω της μεγάλης δυναμικότητας και των βοηθητικών παροχών.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η ανάκτηση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα απομακρύνοντας παράλληλα τις φθαλικές ενώσεις από το τελικό προϊόν. Η ανακύκλωση PVC πραγματοποιείται με τη μέθοδο της ΕΔΑ χρησιμοποιώντας μερικώς αναμίξιμο σύστημα διάλυσης/αντιδιάλυσης και συγκεκριμένα το σύστημα ΜΕΚ/νερό. Η μέθοδος της ΕΔΑ αξιολογείται τελικά ως προς την εξοικονόμηση ενέργειας, την ανάκτηση και τη ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και της οικονομικής αξιολόγησης προέκυψαν ορισμένα συμπεράσματα:

- Η ανακύκλωση του PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με τη μέθοδο της ΕΔΑ, χρησιμοποιώντας μερικώς αναμίξιμο σύστημα Δ/ΑΔ είναι εφικτή, ανακτώντας τελικό προϊόν με ποιότητα παρόμοια με του παρθένου. Η εφικτότητά της όμως έγκειται στην ικανοποίηση ορισμένων παραμέτρων που διερευνήθηκαν πειραματικά και είναι:
    - Η καταβύθιση πρέπει να πραγματοποιείται με αργή και υπό συνεχή ανάδευση με έγχυση αντιδιαλύτη στο διάλυμα.
    - Η αναλογία Δ/ΑΔ πρέπει να βρίσκεται στην αναμίξιμη περιοχή του συστήματος Δ/ΑΔ και συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του διαλύματος σε νερό πρέπει να είναι 8,45% κατά βάρος (ελάχιστο ποσοστό καταβύθισης).
    - Η διάλυση του PVC παρουσία νερού, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ μικρές περιεκτικότητες νερού της τάξεως του 2,5-3 % κατά βάρος.
    - Η προδιαγραφή της περιεκτικότητας του τελικού προϊόντος που ανακτάται σε φθαλικές ενώσεις, ικανοποιείται μετά από την επανάληψη της διεργασίας για πέντε φορές.
    - Η ανακύκλωση των διηθημάτων (διάλυμα Δ/ΑΔ) για την εξοικονόμηση διαλύτη δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς

επεξεργασία, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του διαλύματος σε νερό.

- Ο διαχωρισμός του διαλύτη από τον αντιδιαλύτη με τη χρήση μοριακών κοσκίνων, είναι εφικτός και με ικανοποιητική απόδοση.
- Η διεργασία της ΕΔΑ για την ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα, είναι οικονομικά εφικτή για δυναμικότητες μονάδων μεγαλύτερες των 50.000 tn/yr με βάση τη τιμή της αγοράς του καθαρού PVC.
- Το κόστος παραγωγής του PVC μπορεί να μειωθεί με την αξιοποίηση των πλαστικοποιητών που παράγονται από τη διεργασία οι οποίοι δεν συνυπολογίζονται στην οικονομική ανάλυση, την αριστοποίηση του συστήματος ανάκτησης Δ/ΑΔ και με τη βελτίωση του σχεδιασμού της μονάδας.
- Το τελικό προϊόν που ανακτάται είναι απαλλαγμένο από τους πλαστικοποιητές σε ικανοποιητικό βαθμό, καθώς, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που υπολογίζεται είναι παραπλήσια με αυτή του καθαρού PVC.
- Η παράμετρος της περιεκτικότητας σε στερεά της πάστας στα φίλτρα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επίδραση στη μείωση του κόστους παραγωγής του προϊόντος.
- Η παράμετρος η οποία επηρεάζει περισσότερο τη ποιότητα του τελικού προϊόντος, είναι η αναλογία Δ/ΑΔ.
- Η παράμετρος η οποία επηρεάζει περισσότερο την ανάκτηση του τελικού προϊόντος είναι η έκπλυση των αδιάλυτων υλικών με το υπερκείμενο διάλυμα, καθώς οι μεγαλύτερες απώλειες παρατηρούνται στο ρεύμα των αδιάλυτων στερεών.
- Η ανάκτηση τελικού προϊόντος με τη διεργασία της ΕΔΑ, χρησιμοποιώντας μερικώς αναμίξιμο σύστημα Δ/ΑΔ είναι ικανοποιητική.
- Το σύστημα της διεργασίας πρέπει να είναι κλειστό ούτως ώστε να εκμηδενίζονται οι απώλειες, καθώς η αύξηση των απωλειών οδηγεί σε αύξηση του κόστους αναπλήρωσης των διαλυτών που είναι μια παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας.

Συνοψίζοντας, η ανακύκλωση PVC από χρησιμοποιημένα δάπεδα με τη τεχνική της ΕΔΑ χρησιμοποιώντας μερικώς αναμίξιμα συστήματα διάλυσης/ ανακαταβύθισης, όπως αναπτύχθηκε και εκτελέστηκε στην παρούσα διπλωματική, αποδείχθηκε μια οικονομικά βιώσιμη τεχνολογία κατά την οποία ανακτάται προϊόν με παραπλήσια ποιότητα με το καθαρό υλικό. Η οικονομικότητα της διεργασίας σε βιομηχανικής κλίμακας μονάδες επηρεάζεται σημαντικά από τη διαμόρφωση της τιμής του καθαρού PVC στις αγορές καθώς και από υγειονομικούς και περιβαλλοντικούς περιορισμούς.

Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν βάση για περαιτέρω διερεύνηση κυρίως της οικονομικότητας της διεργασίας σε θέματα όπως:

- Η αντικατάσταση της ξήρανσης υπό κενό των μοριακών κοσκίνων με χρήση φούρνου μικροκυμάτων (microwave).
- Η προσομοίωση της όλης διεργασίας στο HYSYS/ASPEN.
- Η διερεύνηση διαχωρισμού των φθαλικών ενώσεων με την εκμετάλλευση των ορίων διαλυτότητας του τριαδικού μίγματος.

6. Βιβλιογραφία

1. Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 1977-1984.
2. Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 2115-2126.
3. Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J., & Vom Saal, F. S. (2009). Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 1973-1976.
4. Siddique, R., Khatib, J., & Kaur, I. (2008). Use of recycled plastic in concrete: a review. *Waste management*, *28*(10), 1835-1852.
5. Gourmelon, G. (2015). Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *The Worldwatch Institute Vital signs*, *22*, 91-95.
6. Plastics – The facts 2015, (2015), Plastics Europe. (http://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/)
7. The European Council of Vinyl Manufacturers, Use of plastic, Brussels Belgium. (http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics.aspx)
8. The European Council of Vinyl Manufacturers, History, Brussels Belgium. (http://www.pvc.org/en/p/history)
9. The European Council of Vinyl Manufacturers, How is PVC made, Brussels Belgium. (http://www.pvc.org/en/p/how-is-pvc-made)
10. Prieto, D., Swinnen, N., Blanco, L., Hermosilla, D., Cauwenberg, P., Blanco, Á., & Negro, C. (2016). Drivers and economic aspects for the implementation of advanced wastewater treatment and water reuse in a PVC plant. *Water Resources and Industry*.
11. Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., & Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, *48*, 300-314.

12. Plastics, The facts 2015, Plastics Europe. (http://www.corepla.it/documenti/5f2fa32a-7081-416f-8bac-2efff3ff2fbd/Plastics+TheFacts+2015.pdf)
13. Brems, A., Baeyens, J., & Dewil, R. (2012). Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Thermal Science*, *16*(3), 669-685.
14. Pivnenko, K., Eriksen, M. K., Martín-Fernández, J. A., Eriksson, E., & Astrup, T. F. (2016). Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry. *Waste Management*, *54*, 44-52.
15. Γκότσης Δ. Αλέξανδρος (2010), "Ανακύκλωση Πλαστικών", Παρουσίαση, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κρήτη. (http://users.isc.tuc.gr/~gotsis/Alexandros_D._Gotsis /Other/ Entries/ 2010/1/2_Recycling_in_Chania_files/recycling_1.pdf)
16. Sinha, V., Patel, M. R., & Patel, J. V. (2010). PET waste management by chemical recycling: a review. Journal of Polymers and the Environment, 18(1), 8-25.
17. Kumar, S., Panda, A. K., & Singh, R. K. (2011). A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*,*55*(11), 893-910.
18. Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, *29*(10), 2625-2643.
19. JOHNSON, J. (1977). Azeotrope-Azeotropic Separation. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Volume 4-Asphalt Emulsion to Blending*, 39.
20. Eva-Katrine Hilmen, Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norway, Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation
21. Wintek Corporation, Molecular sieves dehydration units. (http://www.wintek-corp.com/dehydration/molecular-sieve-dehydration-units-msdu.html)
22. Zagouras, N. G., & Koutinas, A. A. (1995). Processing scheme based on selective dissolution to recycle food packaging and other polymeric wastes and its economic analysis. *Waste management & research*, *13*(4), 325-333.

23. Achilias, D. S., Giannoulis, A., & Papageorgiou, G. Z. (2009). Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique. *Polymer bulletin*, *63*(3), 449-465.
24. Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, E. V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, *149*(3), 536-542.
25. Zagouras, N. G., & Koutinas, A. A. (1995). Processing scheme based on selective dissolution to recycle food packaging and other polymeric wastes and its economic analysis. *Waste management & research*, *13*(4), 325-333.
26. Papaspyrides, C. D., Poulakis, J. G., & Varelides, P. C. (1994). A model recycling process for low density polyethylene. *Resources, conservation and recycling*, *12*(3), 177-184.
27. Kampouris, E. M., Diakoulaki, D. C., & Papaspyrides, C. D. (1986). Solvent recycling of rigid poly (vinyl chloride) bottles. *Journal of Vinyl Technology*, *8*(2), 79-82.
28. Pappa, G., Boukouvalas, C., Giannaris, C., Ntaras, N., Zografos, V., Magoulas, K., ... & Tassios, D. (2001). The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. *Resources, conservation and recycling*, *34*(1), 33-44.
29. **Eu**ropean **P**lastics **C**onverters, The European markets for plastics building products, Brussels Belgium. (http://www.plasticsconverters.eu/organisation/division/construction)
30. ECPI, European Council for Plasticisers and Intermediates, Applications, Brussels. (http://www.plasticisers.org/en_GB/applications)
31. Χρίστου Άντια (2016), " Ανάκτηση PVC και πλαστικοποιητών από χρησιμοποιημένα δάπεδα PVC ", Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
32. Rahman, M., & Brazel, C. S. (2004). The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, *29*(12), 1223-1248.

33. Hitachi High Tech Science Corporation, (1995), “Thermal Analysis of Polyvinyl Chloride-Influence of Plasticizer on Glass Transition” Application Brief TA No65.
34. The European Council of Vinyl Manufacturers, Plasticisers, Brussels Belgium. (http://www.pvc.org/en/p/plasticisers)
35. ECHA, European Chemical Agency, Κατάλογος υποψήφιων προς αδειοδότηση ουσιών που προκαλούν πολύ μεγάλη ανησυχία. (http://echa.europa.eu/el/candidate-list-table)
36. ECPI, European Council for Plasticisers and Intermediates, REACH regulations, Brussels. (http://www.plasticisers.org/en_GB/regulation/reach)
37. 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.
38. Aguado, J., Serrano, D. P., & San Miguel, G. (2007). European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. *Global Nest J*, *9*(1), 12-19.