



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ
ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΥΣΙΜΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΑΒΟΥΤΑ Ν. ΔΕΣΠΟΙΝΑ

Πτυχιούχου Μηχανολόγου Μηχανικού

(Α.Μ.: 51116017)

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ
ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΥΣΙΜΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΑΒΟΥΤΑ Ν. ΔΕΣΠΟΙΝΑ

Πτυχιούχου Μηχανολόγου Μηχανικού

(Α.Μ.: 51116017)

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, *Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, *Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

Ι. ΣΙΜΙΝΤΖΗΣ, *Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2018

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών» του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους που συνεργάστηκα και αποτέλεσαν πολύτιμοι καθοδηγητές για την πραγματοποίηση της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω καταρχάς, στον επιβλέποντα αναπληρωτή καθηγητή της διπλωματικής εργασίας κ. Ζουμπουλάκη Λουκά που όντας καθηγητής μου στα πλαίσια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, με ενέπνευσε να ασχοληθώ με τον τομέα των πολυμερών και με την παρότρυνση, την υπομονή και τη βοήθεια του εκπόνησα την παρούσα εργασία.

Νιώθω υποχρεωμένη έναντι του καθηγητή κ. Λόη Ευριπίδη για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση που μου έδωσε ώστε να διεξάγω τα πειράματα στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

Στην συνέχεια και με την ίδια θέρμη θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ζαννίκο Φανούριο, ο οποίος με την αμέριστη ενθάρρυνση, καθοδήγηση και υποστήριξη του δε θα είχα καταφέρει πολλά, ακόμη και την εργασία αυτή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών και κυρίως την δρ. Γεωργίου Παντελίτσα για το χρόνο και τη βοήθεια κατά τη διάρκεια της παραγωγής και πυρόλυσης των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα κα Ζαννίκου Υπατία και τον διδάκτορα κ. Αναστόπουλο Γιώργο, για τη βοήθεια και το χρόνο που αφιέρωσαν για την εκπαίδευση μου σε όργανα του εργαστηρίου, την καθοδήγησή τους και τις σημαντικές υποδείξεις τους. Επίσης, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Ατζέμη Μαίρη για τον πολύτιμο χρόνο και τη βοήθεια της.

Κλείνοντας, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ηθική της στήριξη και την ευγνωμονώ που στέκεται πάντα δίπλα μου, στις δυσκολίες και στις αποτυχίες, δίνοντας μου δύναμη να συνεχίζω για το καλύτερο.

Λαβούτα Δέσποινα

Περίληψη

Τα πολυμερή αποτελούν μία κατηγορία υλικών, η οποία με το πέρασμα του χρόνου έχουν αντικαταστήσει κλασικά υλικά από τις παραδοσιακές εφαρμογές τους. Τα πολυμερή βρίσκονται στην καθημερινότητα των ανθρώπων από την εποχή των Αζτέκων, όμως η επιστήμη έχει εξελιχθεί τον τελευταίο αιώνα. Οι ιδιαίτερες φυσικομηχανικές ιδιότητες τους, αλλά και η δυνατότητα τροποποίησης τους είναι οι λόγοι που οι επιστήμονες διεξάγουν συστηματικές έρευνες στον τομέα αυτό. Είναι γεγονός η τεράστια τεχνολογική και εμπορική σημασία των πολυμερών επιβεβαιώνεται με τον όγκο παραγωγής τους διεθνώς. Όμως, ταυτόχρονα με το μεγάλο όγκο παραγωγής τους, διογκώνεται και ο μεγάλος όγκος των πολυμερικών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια διεθνείς οργανισμοί προβαίνουν σε ενέργειες για τη μείωση των πλαστικών απορριμμάτων.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα και εποξειδικής ρητίνης. Επίσης, παρασκευάστηκαν οχτώ (8) δείγματα νεολάκης σε διάφορες παραλλαγές, για τη μελέτη της επίδρασης των μορφοποιήσεων και της παρουσίας του ελαιοπυρήνα στην ενεργειακή αξιοποίηση του υλικού αυτού.

Τα δείγματα αυτά είναι νεολάκη θερμοπλαστική, θερμοπλαστική σε ανάμειξη με ελαιοπυρήνα σε δύο αναλογίες και αντίστοιχα για θερμοσκληρυνόμενη νεολάκη. Παρασκευάστηκαν επίσης, δύο δείγματα όπου ο ελαιοπυρήνας αναμείχθηκε εξ αρχής με τη νεολάκη, το πρώτο σε αναλογία 20/80 (20:νεολάκη / 80:ελαιοπυρήνας) και 40/60 (40:νεολάκη / 60:ελαιοπυρήνας). Τα δείγματα θερμοσκληρύνθηκαν και τμήμα αυτών, πυρολύθηκαν, προκειμένου να γίνει μελέτη των επιπτώσεων των διαφορετικών αναλογιών των αναλογιών των υλικών και των συνθηκών μορφοποίησης.

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε μελέτη στην περιεκτικότητα της υγρασίας, της τέφρας και της στοιχειακής ανάλυσης, προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες για τη σύστασή τους.

Ακολούθησε ανάλυση ανώτερης θερμογόνου δύναμης, η οποία αποτελεί και τη σημαντικότερη ανάλυση για την εργασία αυτή, ώστε να γίνει αξιολόγηση του ποσού της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διερεύνηση της πιθανότητας της ενεργειακής αξιοποίησης των θερμοσκληρυνμένων υλικών και κατά πόσο αποτελεί βιώσιμη λύση, δεδομένου ότι ο όγκος των πλαστικών αποβλήτων αποτελεί μείζον πρόβλημα παγκοσμίως. Υπολογίζουν ότι με τις σημερινές τάσεις, έως το 2050 περίπου 12 δισεκατομμύρια τόνοι πλαστικών θα βρίσκονται σε χωματερές και στο περιβάλλον.

Abstract

Polymers are materials that over the years, have replaced classical materials from their traditional applications. The polymers are in the everyday life since Aztec era, but science has evolved over the last century. Their unique physico-mechanical properties and the ability to modify them are the reasons for scientists to conduct systematic research in this field. The immense technological and commercial importance of polymers is confirmed by their volume of production internationally. However, simultaneously with the large volume of production, the bulk of polymeric waste is also expanding. In the recent years international organizations have been taking action to reduce plastic waste.

In this thesis the production of unsaturated polyester and epoxy resin were carried out. Also, eight (8) novolac samples were prepared in various ratios aiming the study of the effect of molding and the presence of the oil pomace in the energy utilization of this material.

These samples are thermoplastic novolac, thermoplastic in blend with oil-pomace in two proportions and respectively for thermosetting novolac. Two samples were also prepared, where the olive oil was mixed from the beginning, the first in a ratio of 20/80 (20: novolac / 80: oil pomace) and 40/60 (40: novolac / 60: oil pomace). The samples were thermoset and fragments thereof were pyrolysed to undergo studies of the effects of different proportions of the proportions of the materials and the molding conditions.

A study on the moisture, ash and elemental analysis was then carried out in order to obtain information on their composition.

This was followed by a higher calorific value analysis, which is the most important analysis for this thesis, in order to evaluate the amount of heat emitted during combustion.

The purpose of this work is to investigate the possibility of energy recovery of heat-treated materials and whether it is a viable solution as the volume of plastic waste is a major problem worldwide. They estimate that by present trends, by 2050 some 12 billion tons of plastics will be in landfills and in the environment.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
Περίληψη.....	2
Abstract (Περίληψη στα αγγλικά).....	3
Περιεχόμενα	4
Περιεχόμενα πινάκων.....	6
Περιεχόμενα διαγραμμάτων	6
Περιεχόμενα εικόνων	7
1. Εισαγωγή.....	8
1.1. Γενικά για τα πολυμερή	11
1.2. Επίδραση του μεγέθους του μορίου στο πολυμερές.....	12
1.3. Δομή μορίου	13
1.4. Μορφές αλυσίδων μορίου.....	14
1.5. Πολυμερισμός.....	15
1.6. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού	16
1.7. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού.....	17
1.8. Κατάταξη πολυμερών	18
1.8.1. Βάση προέλευσης.....	18
1.8.2. Βάση χημικής σύστασης.....	18
1.8.3. Βάση στερεοτακτικής κανονικότητας.....	19
1.8.4. Βάση μηχανοθερμικής συμπεριφοράς.....	19
1.8.5. Βάση παραγωγής.....	21
1.8.6. Βάση τιμής.....	21
1.8.7. Βάση της μορφής διάθεσης	22
1.9. Μορφολογία στερεών πολυμερών	23
1.10. Θερμικές μεταπτώσεις.....	24
1.11. Ιδιότητες πολυμερών	26
1.11.1. Φυσικές ιδιότητες	26
1.11.2. Μηχανικές ιδιότητες	27
2. Απορίμματα	30

2.1.	Όγκος παραγωγής πλαστικών	31
2.2.	Όγκος αποβλήτων	33
2.3.	Διαχείριση αποβλήτων.....	38
2.3.1.	Θερμική επεξεργασία.....	38
2.3.2.	Χωματερές και χώροι υγειονομικής ταφής.....	39
2.3.3.	Βιολογική επεξεργασία αποβλήτων.....	39
2.3.4.	Διαχείριση πλαστικών αποβλήτων	40
3.	Σκοπός της εργασίας.....	43
4.	Πρώτες ύλες και παρασκευές τους.....	45
4.1.	Ελαιοπυρήνας	45
4.2.	Νεολάκη	48
4.2.1.	Παραγωγή νεολάκης	49
4.2.2.	Σκλήρυνση νεολάκης.....	49
4.2.3.	Εργαστηριακή παραγωγή νεολάκης.....	50
4.2.4.	Πυρόλυση.....	52
4.3.	Ακόρεστος πολυεστέρας.....	54
4.3.1.	Παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα	55
4.3.2.	Σκλήρυνση πολυεστέρα	56
4.3.3.	Εργαστηριακή παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα.....	56
4.3.4.	Παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα	58
4.3.5.	Σκλήρυνση ακόρεστου πολυεστέρα.....	59
4.4.	Εποξειδική ρητίνη	60
4.4.1.	Σκλήρυνση εποξειδικών ρητινών	61
5.	Αναλύσεις στερεών καυσίμων	62
5.1.	Φούρνος πτητικών	63
5.1.1.	Προετοιμασία δειγμάτων.....	63
5.1.2.	Αρχή μεθόδου	63
5.1.3.	Αποτελέσματα	64
5.2.	Φούρνος τέφρας.....	65
5.2.1.	Αρχή μεθόδου	65
5.2.2.	Αποτελέσματα	66

5.3.	Θερμογόνος δύναμη	67
5.3.1.	Αρχή μεθόδου	67
5.3.2.	Αρχή λειτουργίας οργάνου.....	69
5.3.3.	Αποτελέσματα	73
5.4.	Στοιχειακή ανάλυση.....	74
5.4.1.	Αρχή μεθόδου	74
5.4.2.	Αρχή λειτουργίας του οργάνου	75
5.4.3.	Αποτελέσματα	81
6.	Γενικά συμπεράσματα	92
7.	Προτάσεις	94
8.	Βιβλιογραφία	95
9.	Παραρτήματα.....	98

Περιεχόμενα πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.11.2-I: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΧΩΡΑ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΠΙΠΕΔΟ	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.11.2-II: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΧΩΡΑ ΣΕ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ	37
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.11.2-Ι: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (2012)	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1.3-I: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2.2-I: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΕΦΡΑΣ	66
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.3-I ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ	73
5.4.3-I: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	81
5.4.3-II: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ-ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ Α.Θ.Δ.....	83

Περιεχόμενα διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.11.2-1: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΠΙΠΕΔΟ	34
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.11.2-2:ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΩΡΕΥΤΙΚΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ	35
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.11.2-1: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (2012)	42
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4.3-1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ Α.Θ.Δ.	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4.3-2:ΑΝΩΤΕΡΑ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΕΟΛΑΚΗΣ-ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ	85

Περιεχόμενα εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1.11.2-1: ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ	33
ΕΙΚΟΝΑ 1.11.2-1: ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	44
ΕΙΚΟΝΑ 1.11.2-1: ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ	45
ΕΙΚΟΝΑ 1.11.2-2: ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ	46
ΕΙΚΟΝΑ 1.11.2-1: ΔΟΜΗ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ	48
ΕΙΚΟΝΑ 4.2.2-1: ΗΕΧΑ	50
ΕΙΚΟΝΑ 4.2.4-1: ΡΕΛΛΕΤΣ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΣΤΗΝ ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΟΔΟΧΗ	52
ΕΙΚΟΝΑ 4.2.4-2: ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	52
ΕΙΚΟΝΑ 4.2.4-3: ΦΟΥΡΝΟΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΑ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	53
ΕΙΚΟΝΑ 4.2.4-1: ΑΚΟΡΕΣΤΟΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ	55
ΕΙΚΟΝΑ 4.3.3-1: ΔΙΑΤΑΞΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ.....	58
ΕΙΚΟΝΑ 4.3.5-1: ΟΜΑΔΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΟΥ	60
ΕΙΚΟΝΑ 4.3.5-2: ΔΟΜΗ ΔΙΓΛΥΚΙΔΥΛ-ΑΙΘΕΡΑ ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗΣ-Α (DGEBA)	60
ΕΙΚΟΝΑ 4.4.1-1: ΣΚΛΗΡΥΝΤΕΣ HARTER (ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΕΙΝΑΙ Ο ΓΡΗΓΟΡΟΣ –FAST- ΚΑΙ ΔΕΞΙΑ Ο ΑΡΓΟΣ –SLOW)	61
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.1-1: ΌΛΜΟΣ ΚΑΥΣΗΣ 1108 ΤΗΣ PARR.....	67
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.1-2: ΚΑΨΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	68
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.1-3: ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗΣ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ.....	68
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.2-1: ΔΕΙΓΜΑ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΟΥ ΟΛΜΟΥ	70
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.2-2: ΌΛΜΟΣ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟΣ ΣΕ ΚΑΔΟ.....	70
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.2-3: ΤΕΛΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ	71
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.2-1: EURO ELEMENTAL ANALYZER (ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ)	75
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.2-2: ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ CALLIDUS – ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	78
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.2-3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΚΟΡΥΦΕΣ.....	79
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.3-1: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (SLOW).....	86
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.3-2: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (FAST).....	87
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.3-3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΑΚΟΡΕΣΤΟ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ	88
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.3-4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΝΕΟΛΑΚΗ (ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΗ)	89
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.3-5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΝΕΟΛΑΚΗ (ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΗ).....	90
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.3-6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ	91

1. Εισαγωγή

Πολυμερή, όπως ορίζει και η ίδια η λέξη (πολύς + μέρος), αποτελούνται από πολλά μονομερή που δημιουργούν μεγάλες, επαναλαμβανόμενες αλυσίδες μορίων, τα μακρομόρια. Υπάρχουν φυσικά και συνθετικά πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων πρωτεϊνών, καουτσούκ, γυαλί και εποξικά. Τα πολυμερή είθισται να παρερμηνεύονται με τα πλαστικά. Τα πλαστικά είναι παράγωγα των πολυμερών ή των προπολυμερών, κατόπιν φυσικών αναμείξεων ή χημικής σκλήρυνσης.

Τα πολυμερή βρίσκονται στην καθημερινότητα των ανθρώπων πολλούς αιώνες, παρότι η επιστήμη έχει εξελιχθεί τον τελευταίο αιώνα. Το ξύλο, το βαμβάκι, το δέρμα και το μετάξι είναι τα πολυμερή που έχουν αξιοποιηθεί από τα αρχαία χρόνια. Όμως αρκετά από τα σύγχρονα πολυμερή, έχουν εντοπιστεί να χρησιμοποιούνται πριν τρεις με τέσσερις αιώνες. Επιστήμονες ανακάλυψαν ότι οι Μάγια, οι Ολμέκοι και κυρίως οι Ατζέκοι χρησιμοποίησαν τη φυσική κόμμι για να δημιουργήσουν το λάστιχο, ανακάλυψη που έκανε ο Goodyear 3000 αργότερα. Οι αρχαίοι ανακάτευαν την κόμμι με κρασί, το οποίο περιείχε μια χημική ουσία που κατέστη το στερεοποιημένο λατέξ λιγότερο εύθραυστο. [1]



Εικόνα 1.i: Μπάλα Αζτέκων από καουτσούκ

Πηγή: news.nationalgeographic

Ωστόσο, δεν γίνεται να υποτιμηθεί η συμβολή επιστημόνων στην ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών, όπως του C. Goodyear ο οποίος ανακάλυψε ότι με την προσθήκη θείου στο ελαστικό, πρόσδωσε καλύτερες ιδιότητες στο τελευταίο (1839). Διαδικασία γνωστή ως βουλκανισμός. Το 1851 ο Nelson Goodyear βουλκάνισε σκληρό καουτσούκ και παρήγαγε τον εβονίτη, που αποτέλεσε το πρώτο υλικό για ηλεκτρική μόνωση. Ο Reichenbach κατάφερε να δημιουργήσει τις φωτογραφικές μεμβράνες νιτρικού κυτταρίνης το 1892. Το 1928 έγινε μία ιδιαίτερη καινοτομία το Nylon 6.6 από τον επιστήμονα Carothers για λογαριασμό της εταιρίας DuPont, ενώ το 1933 ο Röhm σύστησε το plexiglas. Αυτά είναι μόνο ελάχιστα παραδείγματα αξιόλογων επιστημόνων και ανακαλύψεων στον τομέα των πολυμερών. [2]

Ο λόγος που η επιστημονική κοινότητα ασχολείται τόσο πολύ με τον τομέα αυτό είναι οι εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζουν, με κυριότερη τη χαμηλή πυκνότητα. Οπότε λαμβάνοντας υπόψη ότι είναι ελαφριά, μονωτικά, βιοσυμβατά, αντιαβρωτικά, μορφοποιούνται κατά εφαρμογή, εύκολα διαχειρίσιμα, οικονομικά και τεχνητά παράγωγα τα καθιστά ανταγωνίσιμα με άλλου είδους υλικά όπως είναι τα μεταλλικά και τα κεραμικά. Όμως, παρόλα αυτά τα ανταγωνιστικά υλικά διατηρούν πλεονεκτήματα, που τα πολυμερή δεν έχουν καταφέρει να πλησιάσουν αρκετά, για παράδειγμα τα μεταλλικά είναι μοναδικά ως προς τις μηχανικές τους αντοχές και τα κεραμικά ως προς την αντοχή τους σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες. Οπότε, επιστήμονες συνεχίζουν τις μελέτες και τα πειράματα στον τομέα αυτό.

Οι εφαρμογές των πολυμερών βρίσκουν χώρα από τις πιο καθημερινές χρήσεις, μέχρι και τις πιο εξεζητημένες. Οι τομείς που χρησιμοποιούνται τα πολυμερή είναι η ιατρική, φαρμακοβιομηχανία, διαστημική, αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, ηλεκτρονική, ένδυση, χόμπυ και άλλοι. Ενδεικτικά, τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά, ελαστικά, μονωτικά, ζώνες ασφαλείας αυτοκινήτων, εύκαμπτοι σωλήνες, πινακίδες σήμανσης, ασπίδες προστασίας, ενδύματα αστροναυτών, θόλοι αεροσκαφών, σκάφη και πλαστικά τμήματα μηχανών. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως υφάσματα και φωτογραφικές ταινίες, μορισσανίδες, γυαλιά οράσεως, μπάλες του γκολφ, κουζινικά σκεύη, ηλεκτρονικά, ηλεκτρικά, υπολογιστές, μεταλλουργικές συσκευές, υλικά συσκευασίας (τρόφιμα, τσάντες) και πάνες βρεφών.

Τα πολυμερή, όμως έχουν κάποια βασικά μειονεκτήματα, όπως ότι είναι εύφλεκτα, έχουν χαμηλό σημείο τήξεως, έχουν χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, χαμηλή θερμική σταθερότητα, ψαθυρότητα κατά τη ψύξη και αποτελούν το μεγαλύτερο παράγοντα ρύπανσης. Το 2017 έγιναν μελέτες και απέδειξαν ότι ένα πάρα πολύ μεγάλο ποσοστό των θαλάσσιων ρύπων είναι πολυμερή. Στο κέντρο του Βόρειου Ειρηνικού Ωκεανού, εντοπίστηκε μια τεράστια θαλάσσια χωματερή, γνωστή ως Μεγάλη Κηλίδα Σκουπιδιών του Βόρειου Ειρηνικού Ωκεανού. Σχηματίστηκε από τα ωκεάνια ρεύματα που μεταφέρουν εκεί τα απορρίμματα από διαφορετικά μήκη και πλάτη των ωκεανών. [3]



Εικόνα 1.ii: Απορρίμματα πολυμερών στο Βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό

Πηγή: Photograph by Ray Boland, NOAA

Αναγνωρίζοντας τα πλεονεκτήματα των πολυμερών, που τα καθιστά αναντικατάστατα, σε αυτήν τη μεταπτυχιακή εργασία θα γίνει μία πρώτη προσπάθεια της ενεργειακής αξιοποίησης των υλικών αυτών, ώστε και μετά το χρόνο ζωής τους να μετατραπούν σε καύσιμη ύλη. Οπότε κάποια υλικά μετά τη χρήση για την οποία έχουν παραχθεί, αντί να απορριφθούν, θα μπορούν να αξιοποιηθούν μέχρι τέλους ως καύσιμη ύλη σε λέβητες. Με αυτόν τον τρόπο, θα μειωθούν τα απορρίμματα στο φυσικό περιβάλλον, όπως επίσης θα μειωθεί η ανάγκη σε πετρέλαιο του οποίου τα παγκόσμια αποθέματα λιγοστεύουν με την πάροδο των ετών.

1.1. Γενικά για τα πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, οργανικές ή ανόργανες με πολύ υψηλό μοριακό βάρος. Σύμφωνα με την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC)[4], πολυμερές είναι μία ουσία που αποτελείται από πολλά μόρια, σχετικής υψηλής μοριακής μάζας, του οποίου η δομή περιλαμβάνει την πολλαπλή επανάληψη μονάδων προερχόμενων από μόρια χαμηλής σχετικής μοριακής μάζας. Σε πολλές περιπτώσεις, ειδικά για συνθετικά πολυμερή, ένα μόριο μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει υψηλή μοριακή μάζα ακόμη και εάν προστεθεί ή αφαιρεθεί μία ή παραπάνω δομική μονάδα, εφόσον έχει αμελητέα επίδραση επί των μοριακών ιδιοτήτων. Όμως, δεν αποτελεί τον κανόνα, καθόσον σε περιπτώσεις ορισμένων μακρομορίων οι ιδιότητες μπορεί να εξαρτώνται σημαντικά από λεπτομέρειες της μοριακής δομής. Επίσης, εάν ένα μέρος ή ολόκληρο το μόριο έχει υψηλή σχετική μοριακή μάζα και ουσιαστικά περιλαμβάνει την πολλαπλή επανάληψη μονάδων προερχόμενων από μόρια χαμηλής σχετικής μοριακής μάζας, μπορεί να περιγραφεί είτε μακρομοριακά είτε πολυμερικά ή από πολυμερές που χρησιμοποιείται επιλεκτικά.

Η δυνατότητα ενός στοιχείου να σχηματίσει ένα μακρομόριο, καθορίζεται από το σθένος του. Βασική προϋπόθεση είναι το σθένος να είναι μεγαλύτερο από 2, οπότε τα στοιχεία με σθένος 1, αλλά και τα στοιχεία που βρίσκονται στην πρώτη ομάδα όπως το υδρογόνο και τα αλογόνα, δε μπορούν να σχηματίσουν μακρομόριο. Βασικά κριτήρια για την οροθέτηση των πολυμερών αποτελεί η φύση των δεσμών και η δυνατότητα ύπαρξης διακεκριμένων μορίων. Αυτά τα δύο κριτήρια καθορίζουν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών. Όσον αφορά τους δεσμούς, μεταξύ των ατόμων της αλυσίδας ασκούνται οι κύριοι δεσμοί, όπου είθισται η ύπαρξη του ομοιοπολικού δεσμού, χωρίς να αποκλείεται η συνύπαρξη με ιοντικό ή μεταλλικό δεσμό. Οι τελευταίοι όμως δεν είναι ικανοί από μόνοι τους να σχηματίσουν μακρομοριακή αλυσίδα. Επίσης, μεταξύ γειτονικών μορίων ασκούνται οι δευτερεύουσες δυνάμεις, όπως είναι ο δεσμός γεφυρών υδρογόνου. Όσον αφορά το δεύτερο κριτήριο, η δυνατότητα ύπαρξης διακεκριμένων μορίων, υφίσταται όταν δεν υπάρχουν μόνο κύριοι δεσμοί. [5]

1.2. Επίδραση του μεγέθους του μορίου στο πολυμερές

Τα ομοπολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια, των οποίων τα μόρια έχουν ίδια ή παρόμοια δομή, όμως έχουν διαφορετικό μέγεθος. Ύπαρξη μονοδιάσπαρτων πολυμερών, δηλαδή με ίδιο μέγεθος, είναι σπάνια, αλλά είθισται τα πολυμερή να είναι πολυδιάσπαρτα, δηλαδή τα μόρια τους να έχουν ανομοιογενή μεγέθη. Ο βαθμός της ανομοιογένειας αυτής εξαρτάται από τη μέθοδο της παραγωγής τους. Κατά συνέπεια, δεν υπάρχει σταθερό μοριακό βάρος για κάποιο πολυμερές, όμως δύναται για κάθε μέσο μοριακό βάρος να υπάρχει ποικιλία κατανομών μοριακών βαρών. Παραδείγματος χάριν, το πολυστυρένιο μπορεί να εντοπιστεί με διαφορετικά μοριακά μεγέθη. Συμπερασματικά, δύο ίδια πολυμερή μπορεί να έχουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες και ρεολογία, βάση του μοριακού βάρους που έχει το κάθε ένα. Στην περίπτωση των πολυμερών το μοριακό βάρος αποτελεί μία στατιστική έννοια και εκφράζεται με διάφορα μέσα μοριακά βάρη, τα οποία είναι ο Μέσος Αριθμός (\bar{M}_n), το Μέσο Βάρος (\bar{M}_w) και ο Μέσος (\bar{M}_z). Για κάθε μέσο μοριακό βάρος, υπάρχει ποικιλία κατανομής μοριακών βαρών, που μπορούν να αναπαρασταθούν σε καμπύλη, η οποία διαφοροποιεί και χαρακτηρίζει κάθε πολυμερές από όμοιο του με ίδιο μέσο μοριακό βάρος.

Ο Μέσος Αριθμός (\bar{M}_n), δίνει πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς και υπολογίζεται βάση της καμπύλης κατανομής, είτε μετράται με μεθόδους που βασίζονται σε ιδιότητες που εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων, όπως είναι η ζεσεοσκοπία, η οσμομετρία κ.α.

Το Μέσο Βάρος (\bar{M}_w), δίνει πληροφορίες για τις ρεολογικές ιδιότητες του τήγματος του πολυμερούς και υπολογίζεται βάση της καμπύλης κατανομής, είτε μετράται με μεθόδους που βασίζονται σε ιδιότητες που εξαρτώνται από τη μάζα του πολυμερούς, όπως είναι η ιξωδομετρία, ο σκεδασμός φωτός σε διαλύματα κ.α.

Ο Μέσος (\bar{M}_z) υπολογίζεται βάση της καμπύλης κατανομής, είτε μετράται με μεθόδους που βασίζονται σε ιδιότητες από τη μάζα του πολυμερούς, εάν είναι πολύ μεγάλη.

Οπότε, για τον χαρακτηρισμό ενός πολυμερούς, αλλά και για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους, είναι αναγκαίο η γνώση του μοριακού βάρους και της καμπύλης της κατανομής των μοριακών βαρών. Γενικά κατώτατο όριο μοριακού βάρους για τα πολυμερή θεωρείται 10^3 , όμως για την παραγωγή βιομηχανικών πολυμερών το κατώτατο όριο είναι 10^4 . [5, 6,7]

1.3. Δομή μορίου

Η δομή ενός μορίου διαφοροποιείται βάση της σύνθεσης και βάση της μορφής. Βάση της σύνθεσης μπορεί να είναι ομοπολυμερή, δηλαδή ενός είδους δομικές μονάδες ή συμπολυμερή, δύο ή περισσότερων ειδών δομικές μονάδες. Όταν οι δομικές μονάδες είναι δύο, τότε τα συμπολυμερή διαχωρίζονται σε συνήθη και αδρομερή. Όταν γίνεται λόγος για ομοπολυμερή, οι ιδιότητες τους είναι απόρροια του μονομερούς. Όμως θεωρητική πρόβλεψη των ιδιοτήτων των συμπολυμερών ισχύει μόνο για τα αδρομερή. Σε αυτήν την περίπτωση χρειάζεται γνώση των ιδιοτήτων του κάθε μονομερούς που εμπεριέχεται στην αλυσίδα, το ποσοστό τους, η διάταξη και η δομή των δομικών μονάδων. Οι ιδιότητες των συνήθων συμπολυμερών ενδέχεται να μη μπορούν να προβλεφθούν όταν υπάρχουν έντονες αλληλεπιδράσεις των μονομερών ή όταν οι ιδιότητες των συμμετεχόντων μονομερών να διαφέρουν σημαντικά.

Βάση της μορφής, διαχωρίζονται σε λεπτομερειακής και χονδρικής μορφής. Τα λεπτομερειακής μορφής κατατάσσονται σε διατάξεις και σε σχηματισμούς. Οι διατάξεις προκύπτουν από τις μεταβολές στη δομή των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα και έχουν σταθεροποιηθεί με χημικούς δεσμούς. Ενώ, οι σχηματισμοί προκύπτουν από την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τους δεσμούς άνθρακα – άνθρακα της αλυσίδας. Τα χονδρικής μορφής κατατάσσονται σε γραμμικά, διακλαδωμένα και πλέγματα. [5,6,7,8]

1.4. Μορφές αλυσίδων μορίου

Τα γραμμικά μόρια έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και διατάσσονται ευθύγραμμα. Η δομή στα γραμμικά μόρια μπορεί να διαφοροποιηθεί από το είδος, τον τρόπο προσθήκης και τη διάταξη των δομικών μονάδων στην αλυσίδα και τέλος, από τη στερεοτακτική κανονικότητα. Τα διακλαδωμένα μόρια έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου και αποτελούνται από ένα γραμμικό κορμό από τον οποίο αναπτύσσονται διακλαδώσεις. Ανάλογα με τη μορφή των διακλαδώσεων, κατηγοριοποιούνται σε κτενόμορφα μικρού μήκους διακλαδώσεων, κτενόμορφα με διακλαδώσεις μεγάλου μήκους, δενδριτικά μόρια με σύνθετες διακλαδώσεις και σε αστεροειδή όπου τα μόρια αναπτύσσονται στο ίδιο σημείο. Τέλος, τα πλέγματα πολυμερών είναι γραμμικά μόρια που ενώνονται μεταξύ τους με συνδέσεις διασταυρώσεως υπό τη μορφή δικτύου. Ο αριθμός των συνδέσεων αυτών καθορίζει την πυκνότητα του πολυμερούς, η οποία μαζί με τις ατέλειες της δομής επηρεάζουν τις ιδιότητες του. Ανάλογα σε πόσες διαστάσεις αναπτύσσονται, διαχωρίζονται σε επίπεδα ή φυλλώδη (δύο διαστάσεις) και στα συνήθη (τρεις διαστάσεις).

Υποκατηγορίες των επίπεδων πλεγμάτων είναι οι συμπλεγμένες αλυσίδες, τα τύπου ανεμόσκαλας και το γραμμικό πολυπυρηνικό. Τα συνήθη πλέγματα, ανάλογα με τις συνδέσεις, διαχωρίζονται σε καθορισμένα και τυχαία πλέγματα. Στην πρώτη περίπτωση, υπάρχουν περιορισμοί στις θέσεις όπου μπορούν να αναπτυχθούν οι διαμοριακές συνδέσεις, ενώ στη δεύτερη δεν υπάρχουν περιορισμοί και οι διαμοριακές συνδέσεις αναπτύσσονται σε τυχαίες θέσεις. Τα πλέγματα παράγονται με τη μέθοδο του πολυμερισμού και του μεταπολυμερισμού. [5,6,7]

1.5. Πολυμερισμός

Τα πολυμερή είναι προϊόντα αντίδρασης των μορίων των μονομερών. Η επαναλαμβανόμενη αυτή χημική αντίδραση προκαλεί την ένωση των μορίων ενός ή περισσοτέρων μονομερών με σκοπό τη δημιουργία του μορίου του πολυμερούς. Αναλόγως το είδος των μονομερών, η αντίδραση μπορεί να είναι είτε πολυμερισμός και να παραχθεί ομοιοπολυμερές προϊόν, είτε συμπολυμερισμός και το προϊόν να είναι συμπολυμερές. Βάση του μηχανισμού, οι αντιδράσεις διαχωρίζονται σε σταδιακό και αλυσιδωτό. Στην πρώτη περίπτωση, περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης, ενώ στη δεύτερη οι αντιδράσεις μηχανισμών ελεύθερων ριζών και οι αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών.

Οι τεχνικές πολυμερισμού διαχωρίζονται βάσει της μορφής και της κατάστασης του αντιδρώντος μονομερούς σε τέσσερις κατηγορίες.

Ο πολυμερισμός μάζας είναι μία αντίδραση σταδιακή ή αλυσιδωτή που πραγματοποιείται σε μάζα καθαρού μονομερούς σε υγρή κατάσταση και δεν υπάρχει απαίτηση ιδιαίτερων εγκαταστάσεων.

Ο πολυμερισμός διαλύματος είναι μία αντίδραση που πραγματοποιείται σε ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλύτη. Εφαρμόζεται κυρίως στις σταδιακές αντιδράσεις με χαρακτηριστικά παραδείγματα παραγωγής μελαμίνης-φορμαλδεΐδης, ουρίας-φορμαλδεΐδης. Ενώ, στην περίπτωση των αλυσιδωτών αντιδράσεων πρέπει να δίνεται προσοχή στην επιλογή κατάλληλου διαλύτη.

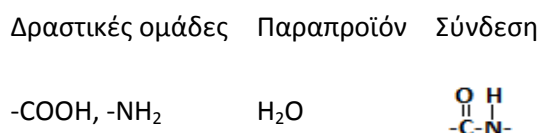
Η αντίδραση του πολυμερισμού αιωρήματος γίνεται σε διφασικό σύστημα υγρών. Το μονομερές είναι η διάσπαρτη ύλη σε νερό ή υδατικό διάλυμα, όμως το πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση.

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος διεξάγεται σε διφασικό σύστημα, όπου το πολυμερές είναι υπό τη μορφή γαλακτώματος σε υδατική φάση. Μετά το πέρας της αντίδρασης το πολυμερές προϊόν παραλαμβάνεται υπό τη μορφή γαλακτώματος. [5,9,10,11,12]

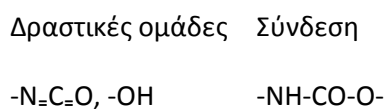
1.6. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

Ως αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις που οδεύουν κατά βαθμίδα μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών του μορίου και ανεξαρτήτως του μεγέθους τους. Στις αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν μέρος όλα τα μοριακά είδη από το μονομερές και πολυμερές. Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται γρήγορα και το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς, άνευ ορίων, συναρτήσει της έκτασης της αντίδρασης. Σημαντικός παράγοντας είναι ο χρόνος, ο οποίος επηρεάζει την έκταση της αντίδρασης, αλλά και το μοριακό βάρος του τελικού πολυμερούς [5,9,10,11,12].

Πολυσυμπύκνωση είναι η χημική αντίδραση όπου το μακρομόριο σχηματίζεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με απόσπαση μίας ένωσης των δραστικών ομάδων με μικρό μοριακό βάρος. Τυπικό παράδειγμα είναι τα πολυαμίδια



Πολυπροσθήκη είναι η χημική αντίδραση παρόμοια με τη πολυσυμπύκνωση με η διαφορά ότι ένα άτομο υδρογόνου μετατίθεται από τη δραστική ομάδα ενός πολυμερούς σε ενός άλλου. Τυπικό παράδειγμα είναι η πολυουρεθάνη



1.7. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

Οι αλυσωτοί πολυμερισμοί είναι τυπικές αντιδράσεις προσθήκης που χαρακτηρίζονται από ταχύτατους ρυθμούς και οδεύουν με διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Τα βασικά αντιδρώντα είναι το μονομερές και το πολυμερές. Το μόριο του πολυμερούς σχηματίζεται σε μικρό χρονικό διάστημα (10^{-6} sec), όμως ο χρόνος της αντίδρασης επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης, όχι το μέγεθος του μορίου.

Οι αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών διαχωρίζονται, βάση της φύσης του συστήματος, μονομερές-καταλύτης ή μονομερές-διαλύτης-καταλύτης, σε ομοιογενούς ή ετερογενούς κατάλυσης αντίστοιχα. Οι ομοιογενούς κατάλυσης είναι ιοντικού μηχανισμού και ανάλογα με το μηχανισμό διακρίνονται σε ανιοντικές και κατιοντικές. Οι ετερογενούς κατάλυσης είναι ιοντικού μηχανισμού και τα παραχθέντα πολυμερή παρουσιάζουν ανεπτυγμένη στερεοταξική κανονικότητα.

Στις αντιδράσεις μηχανισμών ελεύθερων ριζών, το δραστικό κέντρο από το οποίο οδεύει η αντίδραση είναι μία ελεύθερη ρίζα, όπου ως μονομερή χρησιμοποιούνται ενώσεις με διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν την κύρια αντίδραση, που είναι η έναρξη, η πρόοδος και ο τερματισμός, αλλά περιλαμβάνουν και τρεις παράπλευρες αντιδράσεις, της μεταφοράς, της επιβράδυνσης και της αναστολής. Το μεγάλο ενδιαφέρον μελέτης αυτής της κατηγορίας έγκειται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό βιομηχανικό παραγόμενων πολυμερών παράγεται με αυτόν το μηχανισμό. [5,9,10,11,12]

1.8. Κατάταξη πολυμερών

1.8.1. Βάση προέλευσης

Κάποια πολυμερή, τα φυσικά, εντοπίζονται στη φύση. Τέτοιου είδους πολυμερή είναι οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα, οι πολυσακχαρίτες, το καουτσούκ και η γουταπέρκα. Όμως, επειδή τα φυσικά πολυμερή απαιτούν μακρύ χρονικό διάστημα για τη δημιουργία τους, οι επιστήμονες επιχείρησαν να τα δημιουργήσουν εργαστηριακά. Κατέληξαν στη δημιουργία νέων ειδών, κάποια από τα οποία ομοιάζουν στις ιδιότητες των φυσικών, αλλά είναι εντελώς διαφορετικά από τα φυσικά. Ως πρώτη ύλη των συνθετικών πολυμερών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, ο ορυκτός άνθρακας και το ξύλο. [5]

1.8.2. Βάση χημικής σύστασης

Τα πολυμερή διαχωρίζονται σε οργανικά και ανόργανα. Οργανικά μπορεί να είναι βιολογικά και συνθετικά, ενώ ανόργανα μπορεί να είναι ορυκτά και συνθετικά επίσης. Όμως λόγω ενδιάμεσων ενώσεων μεταξύ των δύο αυτών κατατάξεων, μερικές φορές είναι δύσκολη η κατηγοριοποίηση τους.

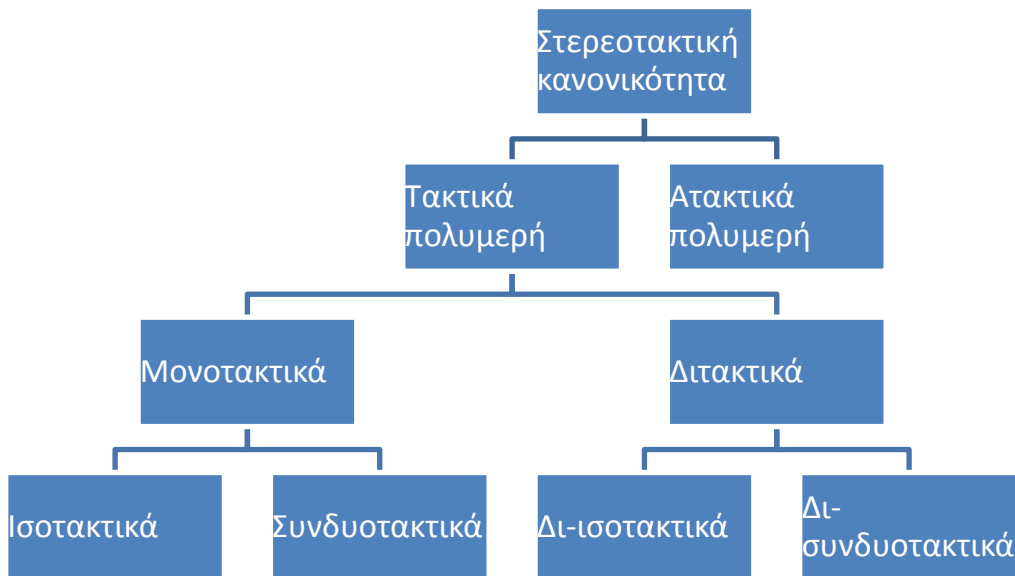
Γενικά, βασικό χαρακτηριστικό των οργανικών πολυμερών είναι ότι ο κορμός τους αποτελείται κυρίως από άτομα άνθρακα. Όμως, ενδέχεται να συναντώνται στον κορμό και άτομα αζώτου, θείου και οξυγόνου. Ως υποκαταστάτες συμπεριλαμβάνονται και άλλα άτομα. Χαρακτηριστικά οργανικά πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και το πολυστυρένιο. Σε αντίθεση με τα οργανικά πολυμερή, το χαρακτηριστικό των ανόργανων πολυμερών είναι η απουσία άνθρακα από τον κορμό του μακρομορίου, με εξαίρεση την περίπτωση που τα άτομα του άνθρακα δεν έχουν υποκατάστατες άτομα υδρογόνου.

Η δυσκολία κατηγοριοποίησης τους που αναφέρθηκε, οφείλεται στα χηλικά πολυμερή, τα οποία ενίοτε συμπεριλαμβάνονται στα ανόργανα και άλλες σε ξεχωριστή κατηγορία. Είναι υψηλού μοριακού βάρους και στον κορμό τους υπάρχουν μεταλλικά ιόντα. Αυτό το γεγονός φέρει ως αποτέλεσμα την αναβάθμιση κάποιων ιδιοτήτων, όπως τη θερμική σταθερότητα, όπως για παράδειγμα το ΡΤΟ (poly terephthaloyloxalic-bis-amidrazone) και την επιβράδυνση της μετάδοσης της φωτιάς. Ωστόσο, παρουσιάζουν έλλειψη λάμψης και είναι πιο δύσκολα στη διαχείριση τους.

1.8.3. Βάση στερεοτακτικής κανονικότητας

Όταν σε μία αλυσίδα πολυμερούς υπάρχουν ασύμμετρα άτομα άνθρακα, τότε ενδέχεται να παρατηρηθεί διαφοροποίηση στη διευθέτηση των πλευρικών ομάδων. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει αναπτυγμένη στερεοτακτική διευθέτηση γύρω από κάθε άτομο άνθρακα, τότε είναι ατακτικά πολυμερή. Όμως, όταν υπάρχει υψηλού βαθμού στερεοτακτικής διευθέτησης γύρω από κάθε ασύμμετρο άτομο άνθρακα, τότε είναι τακτικά πολυμερή. [5,7]

Τα τακτικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε μονοτακτικά, όταν υπάρχει μόνο ένα(1) ασύμμετρο άτομο άνθρακα και σε διτακτικά, όταν υπάρχουν δύο (2) ασύμμετρα άτομα. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχουν υποκατηγορίες βασιζόμενες στις θέσεις των όμοιων υποκαταστατών. Τα μονοτακτικά διαχωρίζονται σε ισοτακτικά, όπου όλοι οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται από την ίδια πλευρά ως προς το επίπεδο της αλυσίδας και σε συνδυοτακτικά, όταν οι όμοιοι υποκαταστάτες μπαίνουν εναλλάξ στις δύο πλευρές της αλυσίδας. Αντίστοιχα διαχωρίζονται και τα διτακτικά σε δι-ισοτακτικά και σε δι-συνδυοτακτικά.



Εικόνα 1.8.3.i: Στερεοτακτική κανονικότητα

1.8.4. Βάση μηχανοθερμικής συμπεριφοράς

Κατά τη θέρμανση, τα πολυμερή συμπεριφέρονται ανάλογα με τη δομή τους. Βάση της παρατήρησης αυτής, τα πολυμερή κατηγοριοποιούνται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. Δύναται με χημική τροποποίηση, κάθε συνθετικό πολυμερές να χρησιμοποιηθεί

ως θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενο ή ελαστομερές. Όμως έρευνες έχουν δείξει ότι είναι καλύτερο να χρησιμοποιούνται σε μία συγκεκριμένη κατάσταση.

Τα θερμοπλαστικά αποτελούνται από γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια που με την επίδραση της θερμότητας, μαλακώνουν, μετατρέπονται σε ρευστά και με τη άσκηση υψηλής πίεσης μορφοποιούνται. Το στερεό υλικό λαμβάνεται με την απόψυξη. Είναι μία επαναλαμβανόμενη και αντιστρεπτή κατάσταση χωρίς να επέλθει η οποιαδήποτε χημική μεταβολή. Βασικά χαρακτηριστικά των θερμοπλαστικών είναι ότι παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης, διαποτίζονται, τήκονται, διαλύονται από διαλύτες και είναι ευαίσθητοι στη θερμότητα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το 99% των πολυμερών είναι θερμοπλαστικά. Παραδείγματα θερμοπλαστικών είναι το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυχλωριούχο βινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP) και άλλα.

Τα θερμοσκληρυνόμενα αποτελούνται από μη γραμμικά μακρομόρια. Υπό της επίδραση της θερμότητας ή πίεσης μορφοποιούνται και θερμοσκληραίνουν. Είναι αδύνατο να αποκτήσουν πλαστικότητα. Αυτό οφείλεται στη διάσπαση των δευτερευόντων δεσμών κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Άρα, η διαδικασία μη αντιστρεπτή και μπορεί να λάβει χώρα μόνο μία φορά. Βασικά χαρακτηριστικά της κατηγορίας αυτής είναι ότι παράγονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης, είναι σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, τήκονται από μερικούς διαλύτες και ότι δε διαποτίζονται και δεν τήκονται. Παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων είναι η πολυουρεθάνη (PUR), οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης (PF), τα εποξειδικά (EP) και άλλα.

Τέλος, τα ελαστομερή είναι γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Κατά τη φόρτιση τους, έχουν ιδιαίτερος υπερελαστική συμπεριφορά. Όταν υποβάλλονται σε εφελκυσμό, είναι ικανά να επιμηκυνθούν 300%-700% λόγω ότι οι αλυσίδες των μακρομορίων επεκτείνονται και να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση πλήρως και αμέσως, με την παύση της δύναμης. Παρότι τα ελαστομερή έχουν διασταυρούμενες συνδέσεις, όπως τα θερμοσκληρυνόμενα, δε δημιουργείται πλέγμα εξαιτίας της χαλαρής τους έκτασης. Οπότε, όταν εφελκύνονται έχουν το περιθώριο να εκταθούν και να επανέλθουν λόγω των κύριων δεσμών. Βασικά χαρακτηριστικά των ελαστομερών είναι ότι διαποτίζονται από διαλύτες, όμως δεν τήκονται και δε διαλύονται. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το φυσικό καουτσούκ (NR), το συνθετικό πολυισοπρένιο (IR), το χλωριούχο χλωροπρένιο (CR) και άλλα. [5,7]



Εικόνα 1.8.4.i: Διάταξη αλυσίδων βάση θερμομηχανικής κατάταξης

Πηγή: www.adhesiveandglue.com

1.8.5. Βάση παραγωγής

Βάση της παραγωγής διαχωρίζονται σε μαζικής, τεχνικά και ειδικά πολυμερή.

Τα μαζικής παραγωγής παράγονται σε μεγαλύτερο ποσοστό έναντι των άλλων δύο κι αυτό οφείλεται αφενός στη χαμηλή τιμή και αφετέρου στις ιδιότητες των εν λόγω πολυμερών. Επί το πλείστον, τα θερμοπλαστικά κατέχουν το μεγαλύτερο κομμάτι μαζικής παραγωγής και συγκεκριμένα, το πολυχλωριούχο βινύλιο, οι πολυολεφίνες και το πολυπροπυλένιο είναι τα πολυμερή με τη μεγαλύτερη αγορά.

Τα τεχνικά πολυμερή έχουν μικρότερη παραγωγή από τα μαζικής, λόγω οικονομικού κόστους και τεχνολογίας. Όμως, διακρίνονται για καλύτερες ιδιότητες που είναι απαραίτητες σε απαιτητικές εφαρμογές. Τέτοιου είδους πολυμερή είναι το πολυοξυμεθυλένιο (POM), πολυφαινυλενοξείδιο (PPO), οι εποξειδικές ρητίνες και άλλα.

Τέλος, τα ειδικά πολυμερή παράγονται σε ακόμη μικρότερο βαθμό, είναι περισσότερο κοστοβόρα, αλλά έχουν εξέχουσες ιδιότητες. Ειδικά πολυμερή θεωρούνται το πολύ-μεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA), το PTFE, το πολυτετραφθοροαιθυλένιο και άλλα. [5,6]

1.8.6. Βάση τιμής

Το κόστος των πολυμερών επηρεάζεται από το κόστος των πρώτων υλών και από την επεξεργασία στην οποία θα υποβληθεί. Ως πρώτη ύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, ο ορυκτός άνθρακας και το ξύλο. Οι τιμές διάθεσης του πετρελαίου, που είναι και η συνήθης πηγή, κυμαίνεται σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τρία. Βασικότερος παρανομαστής στον καθορισμό της τιμής των πολυμερών είναι η επεξεργασία τους.

Όπως έχει προαναφερθεί, σε κάποιες εφαρμογές απαιτούνται περισσότεροι χρόνος, χημικά μέσα και ειδικές τεχνικές για να παραχθεί προϊόν με συγκεκριμένες ιδιότητες. Οπότε, υπάρχει απαίτηση για τεχνολογία και ενδεχομένως απαίτηση για ιδιαίτερα και ακριβά μονομερή.

Τέλος, κάποιες εταιρίες, όπως η DuPont, είναι οι μοναδικές που έχουν την τεχνολογία για την παραγωγή κάποιων συγκεκριμένων πολυμερών. Αυτό το γεγονός τους δίνει το πλεονέκτημα του μονοπωλίου, άρα και την κοστολόγηση των προϊόντων.

Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στον καθορισμό της τιμής και κατά επέκταση επηρεάζουν την ποσότητα της παραγωγής τους. [5]

1.8.7. Βάση της μορφής διάθεσης

Δύο γενικές κατηγορίες μορφής διάθεσης των πολυμερών στην αγορά είναι οι συνθετικές ρητίνες και η μάζα μορφώσεως.

Οι συνθετικές ρητίνες είναι ενδιάμεσα προϊόντα με χαμηλό μοριακό βάρος ή μακρομοριακές ενώσεις. Χρήζουν επεξεργασία γιατί η μορφή τους είναι υγρή ή στερεά διαλυτά είτε τηκόμενα. Διαχωρίζονται σε βασικές ύλες που αξιοποιούνται ως βερνίκια, κόλλες και επιχρίσματα και σε τεχνικές ρητίνες που αξιοποιούνται ως κόλλες. Παράδειγμα συνθετικών ρητινών είναι το πολύ-οξικό βινύλιο, η πολυουρεθάνη και άλλα.

Η μάζα μορφώσεως η ύλη που κατόπιν μορφοποίησης, παράγεται το τελικό πολυμερές. Αν υποστεί θέρμανση και πίεση, τότε η μάζα μπορεί να λάβει μία άλλη μορφή κόκκων και ταινιών, είναι Παράδειγμα τέτοιου είδους πολυμερούς είναι τα πολυαμίδια, οι εποξειδικές ρητίνες και άλλα. Από τη μάζα μορφώσεων δύναται να ληφθούν τα πολυμερή σε μορφή ινών, φύλλων και αφρώδη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα πολυαμίδια, όπου εντοπίζονται σε μορφή μάζας, ινών και φύλλων. [5]

1.9. Μορφολογία στερεών πολυμερών

Τα πολυμερή υλικά συναντώνται σε δύο καταστάσεις, σε υγρή και στερεά. Όταν γίνεται λόγος για στερεά υλικά, χαρακτηρίζονται από τη δομή τους σε μικροκλίμακα και μπορεί να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά. Όταν ένα πολυμερές είναι τήγμα και ψύχεται, τότε τα μόρια του πολυμερούς τείνουν να διευθετηθούν σε κάποια θέση. Αναλόγως αρχιτεκτονική των αλυσίδων, το βαθμό πολυμερισμού, τη θερμοκρασία και το ρυθμό απόψυξης, δύναται η δημιουργία κρυσταλλικής ή άμορφης φάσης στο υλικό. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα είναι η μορφολογία των στερεών πολυμερών επηρεάζει ιδιότητες, όπως είναι η πυκνότητα, η μηχανική αντοχή, η οπτική διαύγεια η διαλυτότητα σε διαλύτες και η διαπερατότητα από αέρια. [5]

Κρυσταλλικά υλικά είναι εκείνα τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό τάξης θέσεις μορίων. Διακρίνονται από την τέλεια επανάληψη των δομικών κυψελίδων με άριστο προσανατολισμό. Όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ αργός, οπότε δίνεται χρόνος στις αλυσίδες να διευθετηθούν σε διατάξεις περιοδικά επαναλαμβανόμενες και με τη στερεοποίηση να δημιουργηθεί κρυσταλλικό πολυμερές. Όμως, πρακτικά δεν υπάρχει τέλεια κρυσταλλικό πολυμερές με μοναδική εξαίρεση τους μονοκρυστάλλους. Στα υπόλοιπα κρυσταλλικά στερεά πολυμερή παρατηρούνται κρυσταλλικές περιοχές περίπου εντός της άμορφης περιοχής. Οπότε ορθός όρος χαρακτηρισμού είναι ημικρυσταλλικά. Στην κρυσταλλική φάση των πολυμερών διακρίνονται οι σφαιρουλίτες, οι μονοκρύσταλλοι και οι ινώδεις κρύσταλλοι, οι τελευταίοι εμπεριέχουν τις ταινίες, τα διακρυσταλλικά ινίδια και τα μικροϊνίδια. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι περιορισμένη οπτική διαύγεια, λόγω της ανομοιογένειας του υλικού, η οποία είναι υπεύθυνη για το σκεδασμό φωτός μεταξύ της κρυσταλλικής και άμορφης φάσης.

Τα άμορφα στερεά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την απουσία τάξης και επανάληψης των αλυσίδων μέσα στο μόριο. Ο χρόνος απόψυξης είναι πολύ ταχύς, στερώνοντας το χρόνο από τις μακρομοριακές αλυσίδες να διευθετηθούν, με αποτέλεσμα να στερεοποιούνται άτσαλα, δηλαδή με υψηλό ποσοστό άμορφων περιοχών. Οπότε είναι λογική η ύπαρξη ελεύθερων θέσεων μέσα στο πολυμερές, δηλαδή υπάρχει ελεύθερος όγκος. Γεγονός που ερμηνεύει τη μικρότερη πυκνότητα έναντι των κρυσταλλικών.

Κριτήρια για την ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας αποτελεί η κανονικότητα της χημικής δομής και διάταξης. Όσο περισσότερα συμμετρικά άτομα άνθρακα υπάρχουν σε μία αλυσίδα, τόσο πιο εύκολη είναι η ανάπτυξη κρυσταλλικότητας. Η ευκολία βεβαίως, επηρεάζεται από παρεμβολές στην αλυσίδα. Πολυμερή με μηδενική κανονικότητα, είναι αδύνατο να κρυσταλλωθούν. Όσον αφορά τη διάταξη, τα ατακτικά επίσης είναι αδύνατο να κρυσταλλωθούν, εν αντιθέσει με τα μονοτακτικά (ισοτακτικά και συνδυοτακτικά) [5].

1.10. Θερμικές μεταπτώσεις

Η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα ανάμεσα στο εύρος δύο θερμοκρασιών, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και τήξης T_m .

Σε πρώτη φάση, τα πολυμερή αρχίζουν να μαλακώνουν σε χαμηλές θερμοκρασίες και η συμπεριφορά τους αρχίζει να αλλάζει. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία μαλακοποιήσεως. Ενώ η αντίθετη κατάσταση, όπου το πολυμερές είναι σχεδόν ρευστό και μετατρέπεται σε στερεό, συμβαίνει σε θερμοκρασία αποψύξεως, όπου είναι αρχικά υψηλή και στη συνέχεια μειώνεται. Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης είναι ανάμεσα από τις δύο προαναφερθέντες. Στην περιοχή αυτή μειώνεται η σκληρότητα, η ευθραυστότητα του υλικού και αυξάνεται η αντοχή του σε εφελκυσμό.

Όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη της υαλώδους μετάπτωσης, τότε οι αλυσίδες των πολυμερών αδυνατούν να κινηθούν, οπότε δεν παρατηρείται μεταβολή στη διευσθέτηση των μορίων για την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Όσον αφορά τα άμορφα θερμοπλαστικά, η θερμοκρασία αυτή είναι κρίσιμη για τη συμπεριφορά του υλικού και η τιμή της εξαρτάται από το κάθε πολυμερές. Δηλαδή το κάθε ένα έχει διαφορετική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και αυτό οφείλεται στο μοριακό βάρος, στη μοριακή συμμετρία, στη δυσκαμψία, στις αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων, στον τρόπο παραγωγής και σε τυχόν παρουσία άλλων χημικών μέσων. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από της υαλώδους μετάπτωσης, το υλικό δεν παραμορφώνεται εύκολα και αποκτά ελαστική συμπεριφορά κατά Hooke. Σε περίπτωση άσκησης φόρτισης το υλικό αντιδρά άμεσα και με την παύση της φόρτισης αυτής, επανέρχεται πλήρως. Σε θερμοκρασίες ανώτερες της T_g , το τήγμα αποκτά ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Οι αλυσίδες αποκτούν χώρο και κινούνται ελεύθερα και ανεξάρτητα. Σε περίπτωση άσκησης φόρτισης το άμορφο πολυμερές αντιδρά, όμως με την παύση της φόρτισης το υλικό δεν επανέρχεται πλήρως στην αρχική του διάσταση, αλλά παρατηρείται μία μόνιμη παραμόρφωση. Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν θερμοκρασία τήξης, καθότι η τήξη προϋποθέτει την ύπαρξη κρυσταλλικότητας. Άρα, επηρεάζονται μόνο από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g .

Τα κρυσταλλικά θερμοπλαστικά, σε θερμοκρασία ανώτερης της υαλώδους μετάπτωσης παραμένουν σκληρά και άκαμπτα, λόγω των κρυσταλλικών περιοχών, οι οποίες εμποδίζουν την απαιτούμενη κινητικότητα των αλυσίδων. Όποια μικρή κινητικότητα εμφανίζεται στα ημικρυσταλλικά, οφείλεται στις άμορφες περιοχές, οι οποίες έχουν το ρόλο της άρθρωσης. Σημείο τήξης T_m εμφανίζουν μόνο τα κρυσταλλικά και ημικρυσταλλικά υλικά. Τα ημικρυσταλλικά έχουν σημείο τήξης λόγω των κρυσταλλικών τους περιοχών και στη θερμοκρασία αυτή οι κρύσταλλοι μετατρέπονται σε τήγμα που είναι πλήρως διαταραγμένο. Το σημείο τήξης κρυστάλλου εξαρτάται από το μέγεθος του κρυστάλλου, οπότε τα πολυμερή που αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, από εκείνα που αποτελούνται από μικρούς. Σε θερμοκρασία ανώτερης της θερμοκρασίας αυτής, τα μόρια κινούνται πολύ έντονα, μη επιτρέποντας τη σταθεροποίησή τους. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης επηρεάζεται από αυτές τις θερμοκρασίες. Όταν η θερμοκρασία πέφτει από την θερμοκρασία τήξης προς τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, αρχικά παρατηρείται αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης μέχρι να φτάσει

τη μέγιστη τιμή και έπειτα μειώνεται μέχρι μηδενισμού. Η μείωση του ρυθμού οφείλεται στην ελάττωση της κινητικότητας των μορίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όταν η θερμοκρασία του τήγματος φτάσει στο σημείο τήξεως του κρυστάλλου, τότε ο όγκος μεταβάλλεται απότομα και το υλικό μεταβάλλεται από υγρό σε στερεό. [5, 6,7,10]

1.11. Ιδιότητες πολυμερών

Τα πολυμερή διακρίνονται για τις ιδιαίτερες, αλλά και ευμετάβλητες φυσικοχημικές ιδιότητες τους, αλλά και για την εύκολη επεξεργασίας τους. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τη φύση του μονομερούς, το μοριακό βάρος και δομή του πολυμερούς, η οποία δομή εξαρτάται από τον τρόπο δόμησης του μακρομορίου, δηλαδή το μηχανισμό, τις συνθήκες και την τεχνική πολυμερισμού. Οπότε, ανάλογα με τον τρόπο δόμησης, υπάρχουν και διαφορετικές ιδιότητες οι οποίες καθορίζουν το πεδίο εφαρμογής όπου θα αξιοποιηθούν. Όμως ισχύει και το αντίστροφο, δηλαδή ανάλογα με την εφαρμογή, καθορίζεται η δόμηση ώστε να παραχθεί το κατάλληλο πολυμερές. [5,13,14,15]

1.11.1. Φυσικές ιδιότητες

Τα πολυμερή κατά κανόνα διακρίνονται για τη χαμηλή πυκνότητα. Μεταξύ των πολυμερών ελαφρύτερα θεωρούνται τα άμορφα έναντι των κρυσταλλικών λόγω αραιότερης στοιβαξης των αλυσίδων. Τα θερμοπλαστικά έναντι των θερμοσκληρυνόμενων και ελαστομερών, με κυριότερο παράδειγμα το πολυπροπυλένιο ($0,85-0,92\text{g/cm}^3$). Ο ομοιοπολικός δεσμός που κυριεύει στα πολυμερή, δεν επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση ηλεκτρονίων και ιόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα πολυμερή να εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση και να χρησιμοποιούνται ως επενδύσεις καλωδίων. Ταυτόχρονα, η μεγάλη τους αντίσταση των πολυμερών σε διάβρωση είναι ένας πάρα πολύ σημαντικός παρανομαστής για τη χρήση τους σε πάρα πολλές εφαρμογές.

Λόγω των αυξημένων δονήσεων των ατόμων των μακρομορίων, παρατηρείται μεγάλη θερμοχωρητικότητα. Όμως, εξαιτίας της απουσίας διεγερμένων ηλεκτρονίων στη δομή των πολυμερών, παρατηρείται μικρή θερμική αγωγιμότητα και τα καθιστά κατάλληλα θερμομονωτικά υλικά και ιδιαίτερα τα αφρώδη. Τα πολυμερή όμως επηρεάζονται πάρα πολύ από τη θερμότητα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη χαμηλή αγωγιμότητα θερμότητας, φέρει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αστοχίας του υλικού. Δηλαδή σε μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές, το πολυμερές απορροφά θερμότητα, δεν τη μεταφέρει και εν τέλει, δημιουργούνται σχισμές ή επέρχεται θραύση του υλικού.

Επί το πλείστον τα πολυμερή είναι μονωτές, χαρακτηριστικό που τα κατέστη πρωταγωνιστές ως μονωτικά υλικά καλωδίων και άλλα. Το 1973 παρήχθη το πρώτο αγωγίμο πολυμερές, το πολυθειονιτρίδιο και έκτοτε οι επιστήμονες έχουν παράξει πολλά νέα πολυμερή τέτοιας συμπεριφοράς. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το πολυακετυλένιο, πολυφαινυλένιο και της πολυπυρρόλη που γίνεται με ντομπάρισμα του πολυμερούς, το οποίο με την προσθήκη δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων. η αντίσταση σε διάβρωση

Τα άμορφα υλικά είναι διαφανή, λόγω απουσίας κρυστάλλων που είναι υπεύθυνοι για το σκεδασμό του φωτός. Ενώ τα κρυσταλλικά είναι ημιδιαφανή για ακριβώς τον αντίθετο λόγο.

Δύναται ο χρωματισμός τους με χρωστικές προσδίδοντας τους χρώμα, διαφάνεια ή αδιαφάνεια, χωρίς να επηρεαστούν οι υπόλοιπες ιδιότητες τους. [5,13,14,15]

1.11.2. Μηχανικές ιδιότητες

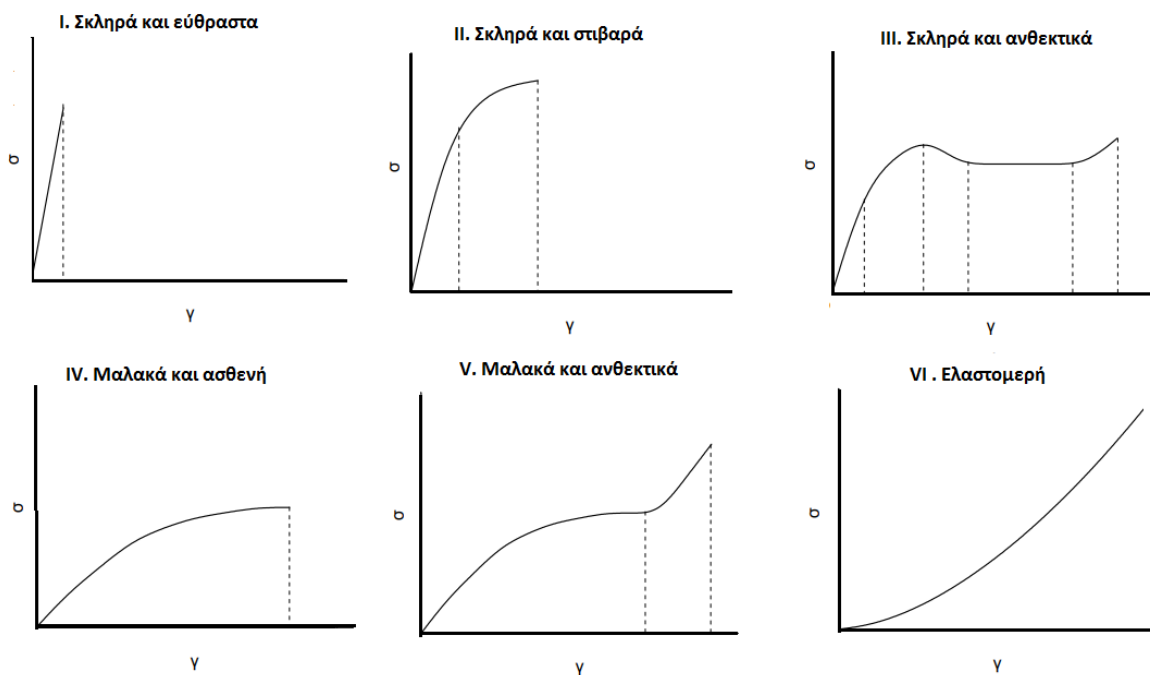
Η ιξωδοελαστικότητα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των πολυμερών. Γενικά, τα ιδανικά στερεά είναι υλικά που παραμορφώνονται ελαστικά. Η ενέργεια, δηλαδή, που απαιτείται για την παραμόρφωση, ανακτάται πλήρως με το μηδενισμό των τάσεων. Αντιθέτως, τα ιδανικά ρευστά παραμορφώνονται μόνιμα. Η ενέργεια, δηλαδή, που απαιτείται για την παραμόρφωση, μεταπίπτει σε θερμική ενέργεια και δεν ανακτάται με την αφαίρεση των τάσεων. Τα πολυμερή είναι ιξωδοελαστικά υλικά, σε ασκούμενη μηχανική τάση παρουσιάζουν τόσο ιξώδη όσο και ελαστική παραμόρφωση. Έχουν χαρακτηριστικά ιξωδών υγρών και ελαστικών στερεών. Χαρακτηριστική ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών είναι ότι υπάρχει απαίτηση υψηλών τάσεων, προκειμένου να επιτευχθούν μεγάλες παραμορφώσεις και ταχείς ρυθμοί παραμόρφωσης. Όμως, με την αύξηση θερμοκρασίας η ιξωδοελαστική συμπεριφορά μειώνεται. Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών κατά το ερπυσμό, η μεταβολή δηλαδή της παραμόρφωσής τους κατά την επιβολή σταθερής τάσης, εξαρτάται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού.

Η μηχανική αντοχή των πολυμερών είναι σχετικά χαμηλή, με εξαίρεση όταν ενισχυθούν με ίνες. Τότε, αποκτούν ιδιαίτερες αντοχές. Το μέτρο ελαστικότητας των μη σύνθετων πολυμερών είναι σαφέστατα χαμηλότερο σε σύγκριση με άλλα υλικά, όπως τα μεταλλικά.

Η συμπεριφορά ενός πολυμερούς κατά τον εφελκυσμό, εξαρτάται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Όταν η T_g ενός υλικού είναι πολύ υψηλότερη από το περιβάλλον τότε το υλικό είναι σκληρό και εύθραυστο (ψαθυρό) (διάγραμμα 1. I). Τέτοιου είδους πολυμερή είναι το πολυστυρένιο και ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας). Αν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από την προηγούμενη περίπτωση αλλά το T_g του υλικού παραμένει υψηλότερο από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τότε τα υλικά χαρακτηρίζονται ως σκληρά και στιβαρά και εμφανίζουν εκτός της γραμμικής μεταβολής του ελαστικού στερεού και μία περιοχή μεταβολής της παραμόρφωσης που είναι ελαστομερής (διάγραμμα 1. II). Δηλαδή, υπάρχει μεγαλύτερη παραμόρφωση με την εφαρμογή τάσης. Παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι το PVC. Πολυμερή με T_g κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως το Νάιλον, η συμπεριφορά σε μηχανική καταπόνηση είναι λίγο περισσότερο πολύπλοκη. Στην περίπτωση αυτή μετά την ελαστική και ελαφρώς ελαστομερή συμπεριφορά, παρατηρείται μια μείωση της τάσης με αύξηση της παραμόρφωσης. Παρατηρείται δημιουργία λαιμού στο δοκίμιο, το οποίο είναι ουσιαστικά σημείο διαρροής.

Κατά την εφαρμογή εφελκυσμού, οι αλυσίδες τείνουν να κατευθυνθούν αντίστοιχα με την εφαρμοζόμενη τάση. Οπότε το υλικό επιμηκύνεται χωρίς την εφαρμογή επιπλέον τάσης. Από κάποιο σημείο και μετά το υλικό συμπεριφέρεται και πάλι σαν ελαστικό στερεό με μικρή αύξηση της παραμόρφωσης με αύξηση της τάσης μέχρι το σημείο θραύσης. Τα υλικά λέγονται σκληρά και ανθεκτικά (ελατά). Παραδείγματα αποτελούν η οξική και νιτρική κυτταρίνη, το ABS, κ.α. (Διάγραμμα 1.11.2.i- III) Όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πάνω από το T_g του πολυμερούς

τότε το υλικό χαρακτηρίζεται ως ελαστομερές. Με εφαρμογή μικρής τάσης, παρατηρείται αρκετή παραμόρφωση. Το υλικό χαρακτηρίζεται ως μαλακό και ασθενές με παράδειγμα το πολυισοβουτυλένιο (Διάγραμμα 1.11.2.i - IV). Σε πολυμερή με ακόμη πιο χαμηλά T_g , όπως για παράδειγμα το πλαστικοποιημένο PVC ή το πολυαιθυλένιο (με $T_g = -35$ ο C), μετά την καθαρά ελαστομερή συμπεριφορά, εμφανίζεται και μια ελαστική με γραμμική αύξηση της τάσης ως προς την παραμόρφωση μέχρι το σημείο θραύσης. Τα υλικά αυτά λέγονται μαλακά και ανθεκτικά (Διάγραμμα 1.11.2.i- V). Τέλος, τα πολυμερή με πολύ χαμηλό T_g είναι τα καθαρά ελαστομερή, όπου έχουμε μεγάλη παραμόρφωση με μικρή εφαρμογή τάσης. Παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι το φυσικό ελαστικό (πολυισοπρένιο με $T_g = -70$ ο C) και άλλα. (διάγραμμα 1.11.2-i. VI) [5,13,14,15]



Διάγραμμα 1.11.2.i: Διάγραμμα τάσης – επιμήκυνσης πολυμερών

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g*cm ³)	ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (20οC 100s) (Gpa)	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ (Mpa)	ΔΥΣΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑ (Mpa * m ^{1/2})	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ Tg (K)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΑΛΑΚΥΝΣΗΣ (K)	ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (J*kg ⁻¹ * K ⁻¹)	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (W*m ⁻¹ * K ⁻¹)	ΣΥΝΤ.ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ (M*K ⁻¹)
ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ	ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ, LDPE	0.91-0.94	0.15-0.2	7-17	1-2	270	355	2250	0.35	160-190
	ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ, HDPE	0.95-0.98	0.55-1.0	20-37	2-5	300	390	2100	0.52	150-300
	ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ, PP	0.91	1.2-1.7	50-70	3.5	253	310	1900	0.2	100-300
	ΠΟΛΥΤΕΤΡΑΦΘΟΡΑΙΘΥΛΕΝΙΟ, PTFE	2.20	0.35	17-28			395	1050	0.25	70-100
	ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ, PS	1.10	3.0-3.3	35-68	2	370	370	1350-1500	0.10-0.15	70-100
	ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΟ, PVC	1.40	2.4-3.0	40-60	2.4	350	370		0.15	50-70
	ΠΟΛΥΟΞΥΜΕΘΥΛΕΝΙΟ, POM	1.41-1.56	3.5-10.5	80-90	1.6	223	400	1460	0.23	80
	NYLONS	1.15	2.0-3.5	60-110	3-5	340	350-420	1900	0.20-0.25	80-95
ΘΕΡΜΟΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	1.2-1.4	2.1-5.5	45-85	0.6-1.0	380	100-420	1700-2000	0.20-0.50	55-90
	ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ	1.1-1.4	1.3-4.5	45-85	0.5	340	420-440	1200-2400	0.20-0.24	50-100
	ΦΑΙΝΟΛΟΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗ	1.27	8	35-55			370-550	1500-1700	0.12-0.24	26-60
ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ	ΠΟΛΥΙΣΟΠΡΕΝΙΟ	0.91	0.002-0.1	~10		220	~350	~2500	~0.15	~600
	ΠΟΛΥΒΟΥΤΑΔΙΕΝΙΟ	1.50	0.004-0.1			171	~350	~2500	~0.15	~600
	ΠΟΛΥΧΛΩΡΟΠΡΕΝΙΟ	0.94	~0.01			200	~350	~2500	~0.15	~600

Εικόνα 1.11.2-ι: Μηχανικές ιδιότητες βασικών πολυμερών [5]

2. Απορρίμματα

Σύμφωνα με τον αμερικάνικο νόμο περί προστασίας του περιβάλλοντος του 1993, «απόβλητο» ορίζεται ως κάθε απορριφθείσα, εγκαταλελειμμένη, ανεπιθύμητη ή πλεονασματική ύλη που προορίζεται για πώληση ή για ανακύκλωση, επανεπεξεργασία, ανάκτηση ή καθαρισμό με διαφορετικό τρόπο από τον αρχικό τρόπο παραγωγής. Τα απορρίμματα διαχωρίζονται σε στερεά, υγρά και αέρια. Την εργασία αυτή αφορά περισσότερο τα στερεά απορρίμματα, καθώς τα πολυμερή συμπεριλαμβάνονται στην κατηγορία αυτή.

Ο νόμιμος ορισμός του όρου «στερεά απορρίμματα» βάση του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA) περιλαμβάνει «κάθε σκουπίδια, απορρίμματα, λάσπη από μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, νερού ή μονάδα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και άλλο απορριφθέν υλικό, συμπεριλαμβανομένων στερεών, υγρών, ημι-στερεών ή περιεχόμενων αέριων υλικών που προκύπτουν από βιομηχανικές, εμπορικές, εξορυκτικές και γεωργικές δραστηριότητες και από κοινοτικές δραστηριότητες». [16]

Τα στερεά απορρίμματα διαχωρίζονται σε αστικά και ειδικά. Τα ειδικά συμπεριλαμβάνουν τα ιατρικά (νοσοκομειακά, ειδικά ιατρικά), τα επικίνδυνα και τα μη επικίνδυνα (ιλύς, οχήματα, ελαστικά, γεωργικά, ηλεκτρικά, βιομηχανικά). Τα αστικά απορρίμματα συμπεριλαμβάνουν τα οικιακά και του οικιακού τύπου (εμπορικά, βιοτεχνικά και από καθαρισμό δρόμων-πάρκων).

Τα απορρίμματα αποτελούν τεράστια απώλεια υλικών, οικονομικών και περιβαλλοντολογικών πόρων. Μέχρι το 2015 έχουν παραχθεί συνολικά 8,3 δισεκατομμύρια τόνους. Η μεγάλη πλειοψηφία των μονομερών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πλαστικών, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο, προέρχονται από ορυκτούς υδρογονάνθρακες. Κανένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά δεν είναι βιοδιασπώμενα. Ως αποτέλεσμα, συσσωρεύονται, αντί να αποσυντίθενται, σε χώρους υγειονομικής ταφής ή στο φυσικό περιβάλλον. Όμως οι χώροι υγειονομικής ταφής καταλαμβάνουν εκτάσεις γης και συνήθως προξενούν ρύπανση του περιβάλλοντος. Αέρα, νερού και του εδάφους, ενώ η αποτέφρωση μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπές επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρύπων. Οπότε δημιουργείται μία, σχεδόν, μόνιμη μόλυνση του φυσικού περιβάλλοντος με πλαστικά απορρίμματα, η οποία αποτελεί αυξανόμενη ανησυχία.

Τα πλαστικά απορρίμματα είναι πλέον πανταχού παρόν στο περιβάλλον. Ο χημικός νομπελίστας Paul Crutzen πρότεινε στο Διεθνές Γεωλογικό Συνέδριο στο Κέιπ Τάουν το 2016, τον ορισμό «Ανθρωπόκαινος εποχή» [17] για να περιγράψει τις «ανθρωπογενείς» γεωλογικές αλλαγές, τον έντονο και εξαντλητικό αντίκτυπο της ανθρωπότητας στη βιόσφαιρα. Πλαστικά υπολείμματα, εκατομμυρίων μετρικών τόνων (Mt) βρέθηκαν σε όλες τις μεγάλες θαλάσσιες λεκάνες και αυξάνονται οι αναφορές για μόλυνση των συστημάτων γλυκού νερού και των χερσαίων οικοτόπων.

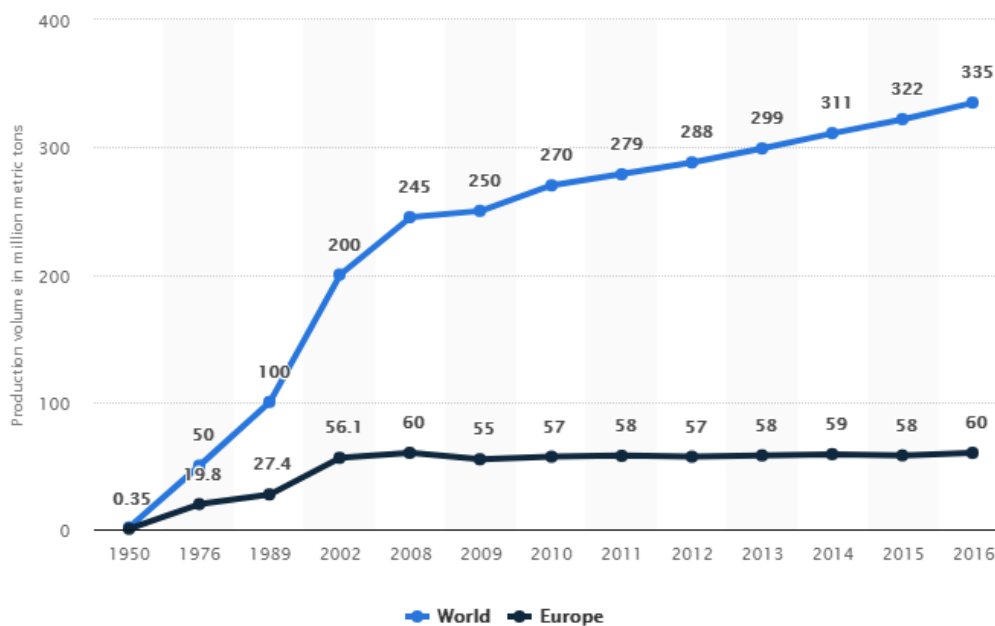
2.1. Όγκος παραγωγής πλαστικών

Κατά τον β' Παγκόσμιο Πόλεμο υπήρξε απαίτηση μίας μεγάλης επέκτασης της βιομηχανίας πλαστικών στις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς η βιομηχανία κρίθηκε άκρως σημαντική για τη νίκη. Η ανάγκη διαφύλαξης των λιγοστών φυσικών πόρων κατέστησε την παραγωγή συνθετικών εναλλακτικών λύσεων προτεραιότητα. Το νάιλον, που εφευρέθηκε από τον Wallace Carothers το 1935 ως συνθετικό μετάξι, χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του πολέμου για αλεξίπτωτα, σχοινιά, θωράκιση σώματος, επενδύσεις κράνους και πολλά άλλα. Το πλεξιγκλάς παρείχε εναλλακτική λύση στο γυαλί για τα παράθυρα των αεροσκαφών. Ένα άρθρο του περιοδικού Time σημείωσε ότι λόγω του πολέμου «τα πλαστικά έχουν στραφεί σε νέες χρήσεις και η προσαρμοστικότητα των πλαστικών αποδεικνύεται ξανά». Κατά τη διάρκεια του Β Παγκοσμίου Πολέμου, η πλαστική παραγωγή στις Ηνωμένες Πολιτείες αυξήθηκε κατά 300%. [18]

Η πρώτη μαζική παραγωγή πλαστικών εκτός στρατού ξεκίνησε μετά το 1950. Η ταχεία αύξηση στην παραγωγή πλαστικών που επακολούθησε είναι εξαιρετική, ξεπερνώντας τα περισσότερα άλλα τεχνητά υλικά, με εξαίρεση κάποια δομικά υλικά όπως ο χάλυβας και το τσιμέντο. Η βασική διαφορά είναι ότι τα δομικά υλικά παραμένουν χρήσιμα για δεκαετίες, ενώ τα περισσότερα πλαστικά απορρίπτονται έπειτα από μία χρήση.

Λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους τους, της ευκολίας κατασκευής, της ευελιξίας και της στεγανότητας τους στο νερό, τα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε ένα τεράστιο και ευρύ φάσμα προϊόντων, από συνδετήρες για χαρτί έως διαστημόπλοια. Έχουν ήδη εκτοπίσει πολλά παραδοσιακά υλικά από τις περισσότερες από τις συνήθεις χρήσεις τους, όπως το ξύλο, την πέτρα, το κέρατο και τα οστά, το δέρμα, το χαρτί, το μέταλλο, το γυαλί και το κεραμικό. Στις ανεπτυγμένες χώρες, περίπου το ένα τρίτο του πλαστικού χρησιμοποιείται στη συσκευασία και ένα άλλο τρίτο σε κτίρια όπως οι σωληνώσεις, έπιπλα και παιχνίδια. Όμως στον αναπτυσσόμενο κόσμο, τα πλαστικά χρησιμοποιούνται κυρίως σε συσκευασίες.

Ερευνητές υπολόγισαν βάση των στατιστικών στοιχείων της βιομηχανίας για την παγκόσμια παραγωγή πλαστικών ότι εκτινάχθηκε από τους 3 εκατομμύρια τόνους το 1950 σε παραπάνω από 300 εκατομμύρια τόνους. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται απολύτως από την ευρεία και μαζική εφαρμογή τους. [19]



Διάγραμμα 2.1-ι: Διεθνής παραγωγή πλαστικών (1950-2016)

Πηγή: Statista.com - Global plastic production 1950-2016

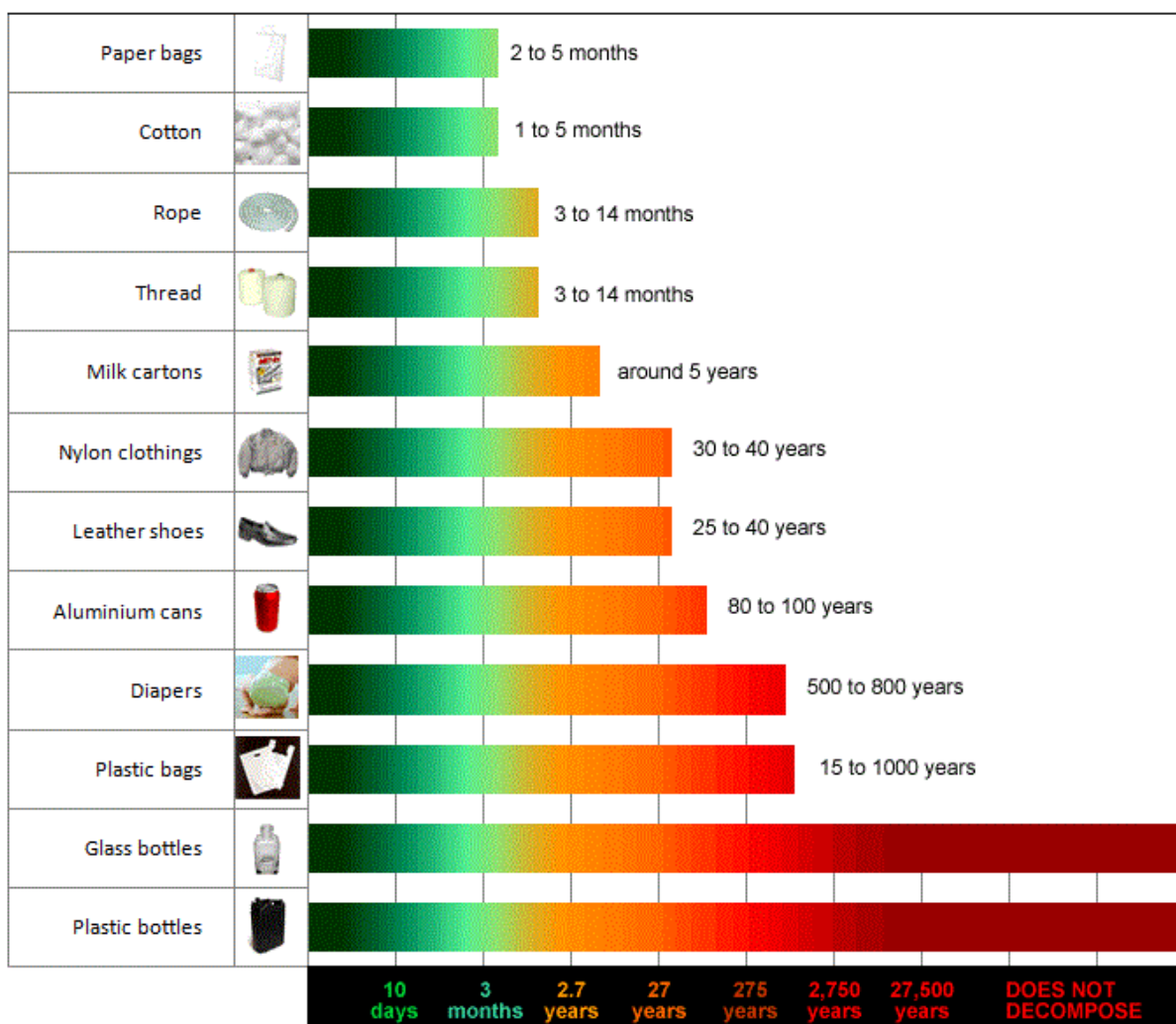
Στο Διάγραμμα 2-1.ι, παρουσιάζεται η παραγωγικότητα των πλαστικών από το έτος της μαζικής τους παραγωγής εκτός στρατού μέχρι το 2016. Από τη συνολική ποσότητα παραγωγής από το 1950 έως το 2010 παρήχθη σχεδόν το 42,6%, ενώ το υπόλοιπο 57,4% τα τελευταία 6 χρόνια. Χαρακτηριστικά είναι διαστήματα είναι τα 1976 έως το 1989 και 1989 έως 2002, όπου παρατηρείται διπλασιασμός της παραγωγής. Την πρώτη προαναφερθέντα περίοδο παράγονται τα πρώτα κινητά, τα παράθυρα από PVC, οι σωλήνες νερού, νέα υλικά με καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα βάση του πολυακετυλενίου και άλλα. Ενώ τη δεύτερη περίοδο γίνεται εφεύρεση της ηλεκτρικής σκούπας, τα πλαστικά εισάγονται στην αυτοκινητοβιομηχανία, στις οικιακές όπως τα ψυγεία και από το 2000 εισάγεται η νανοτεχνολογία στον τομέα των πολυμερών και συνθέτων.

Η Ελλάδα δεν έχει ιδιαίτερη παραγωγική δύναμη παραγωγής πολυμερών, αλλά κυρίως εισάγει από το εξωτερικό. Οι κυριότερες χώρες που συνεργάζεται είναι η Ιταλία, η Γερμανία, το Βέλγιο, η Κίνα και η Τουρκία. Όμως, διαθέτει μονάδες που μορφοποιούν τα πολυμερή και παρασκευάζουν τα πλαστικά. Η Ευρωπαϊκή Ένωση διεξήγαγε έρευνα σχετικά με την ετήσια αξία παραγωγής της παραγωγής καουτσούκ και πλαστικών προϊόντων στην Ελλάδα από το 2008 έως το 2015 και μία σημαντική διαπίστωση είναι ότι το 2014, η ετήσια αξία παραγωγής του ελληνικού κατασκευαστικού τομέα από καουτσούκ και πλαστικά προϊόντα ανήλθε σε περίπου 1,7 δισ. Ευρώ.

Επίσης, εκτός από την παραγωγή η Ελλάδα παρουσιάζει κατά κεφαλήν κατανάλωση πλαστικών υλικών συσκευασίας στην Ελλάδα είναι κατά 62% μεγαλύτερη από το μέσο όρο της Ε.Ε.. Μόνο στην Ελλάδα, καταναλώνονται περισσότεροι από 500.000 τόνους πλαστικών συσκευασιών, από τους οποίους 70.000 τόνοι αφορούν πλαστικές φιάλες εμφιαλωμένων νερών και αναψυκτικών. [19,20,21]

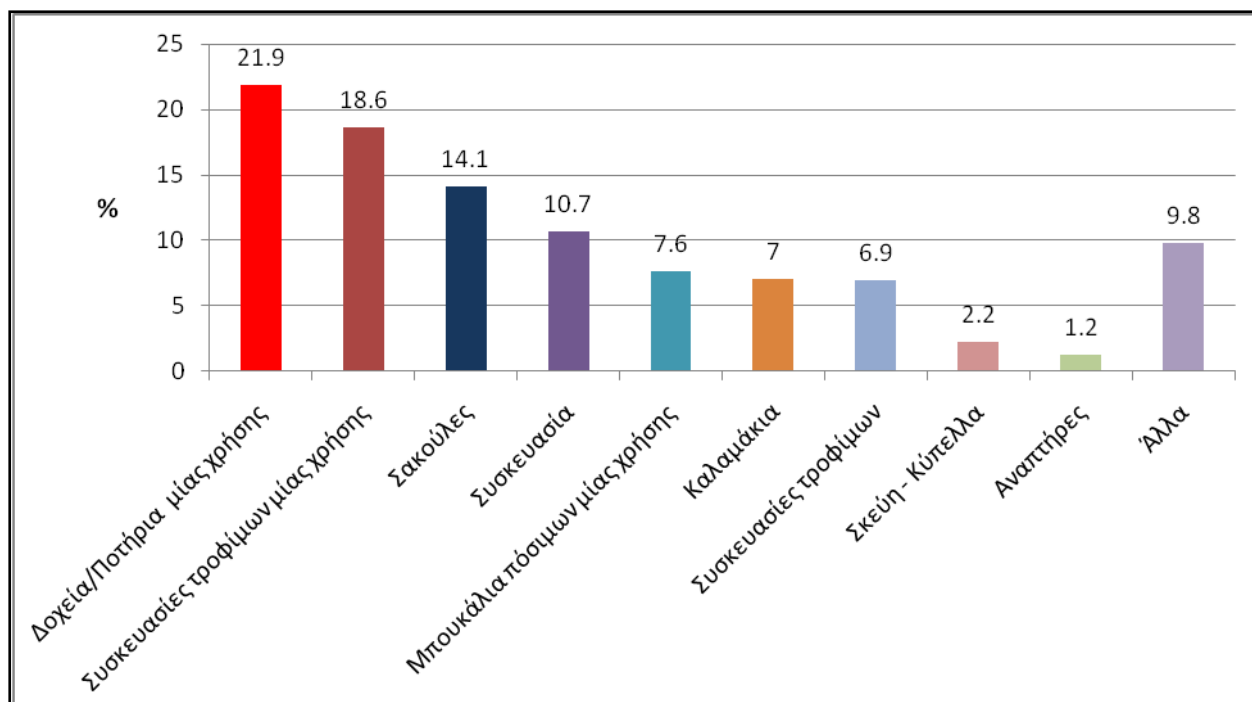
2.2. Όγκος αποβλήτων

Όλη αυτή η κυριαρχία των πολυμερών και η μαζική παραγωγή τους, που επί το πλείστον είναι προϊόντα μίας χρήσης, οδήγησε σε περιβαλλοντικές ανησυχίες. Οι εκτιμήσεις για την αντοχή του πλαστικού κυμαίνονται από 30 έως 1.000 χρόνια . Ιδίως κάποια προϊόντα που χρησιμοποιούνται ιδιαίτερος πολύ, όπως οι σακούλες, χρειάζονται από 15 έως 1000 για να αποσυντεθούν. Άκρως επίφοβο είναι το αποτέλεσμα μελέτης, όπου έχει αποδείξει ότι κάποια υλικά, όπως το πλαστικό και το γυάλινο δοχείο, δεν αποσυντίθενται (Ρυθμός αποσύνθεσης υλικών). Ο αργός ρυθμός αποσύνθεσης των υλικών αυτών σε συνδυασμό με τους τόνους της παγκόσμιας παραγωγής τους και το συσσωρευτικό ρυθμό απορριπτέων προϊόντων , οδήγησαν σε τεράστιους όγκους αποβλήτων. [21]



Εικόνα 1.11.2-1: Ρυθμός αποσύνθεσης υλικών

Το μεγαλύτερο ποσοστό αποβλήτων παγκοσμίως είναι αστικά (55%) και ακολουθούν τα ειδικά (23%). Από τα αστικά, τα περισσότερα είναι από το τμήμα της οικιακής χρήσης (34%). Τα πλαστικά μίας χρήσης, είναι προϊόντα με τη μεγαλύτερη ζήτηση και κινητικότητα, όπως τα ποτήρια και οι συσκευασίες. Πιο αναλυτικά παρατίθενται στο διάγραμμα 1.11.2-i .

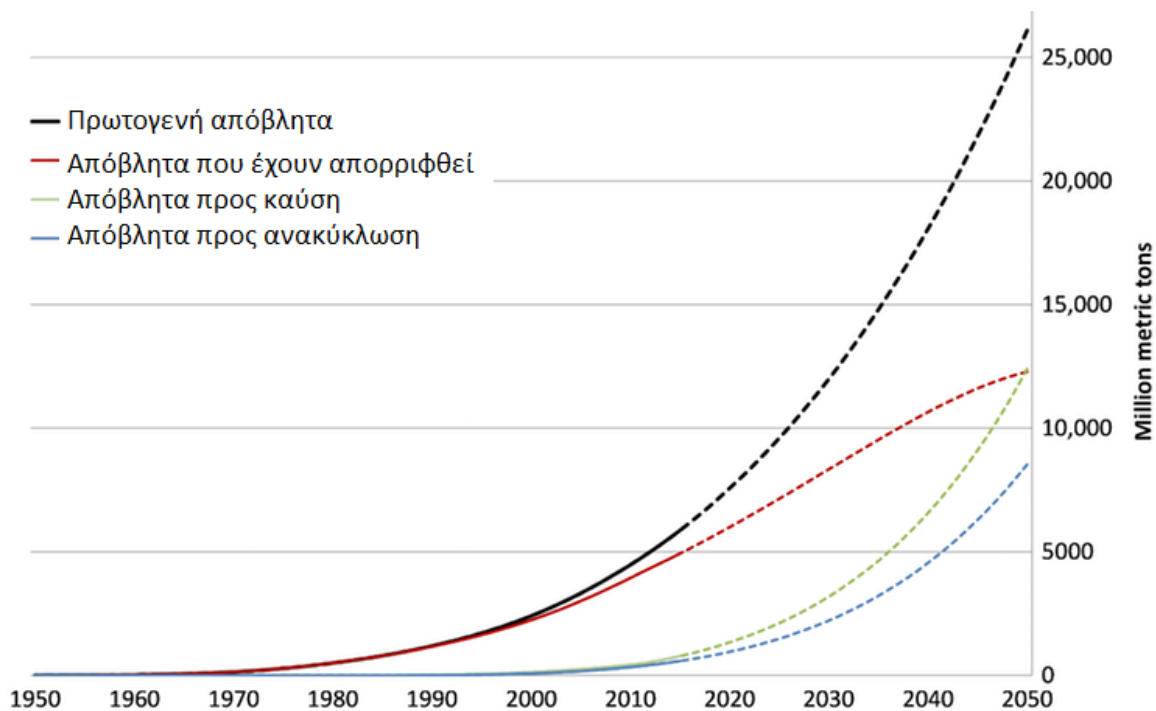


Διάγραμμα 1.11.2-1: Προϊόντα πλαστικών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο

Πηγή: Eurostat

Η διάθεση των αποβλήτων αποτελεί μείζον πρόβλημα παγκοσμίως. Η διεθνής κοινότητα προειδοποιεί ότι διατηρώντας τον ίδιο ρυθμό απόρριψης πλαστικών υλικών, τα απορρίμματα θα αυξηθούν περισσότερο από δέκα φορές την επόμενη δεκαετία. Υπολογίζουν ότι με τις σημερινές τάσεις, έως το 2050 περίπου 12 δισεκατομμύρια τόνοι πλαστικών θα βρίσκονται σε χωματερές και στο περιβάλλον. [19]

Στο διάγραμμα 1.11.2-ii, αναφέρονται τα πρωτογενή απορρίμματα από το 1950 έως το 2015 (μαύρη συνεχής γραμμή) και η πρόβλεψη του όγκου των απορριμμάτων μέχρι το 2050 (μαύρη διακεκομμένη γραμμή). Είναι ευσίωνο ότι σύμφωνα με την πρόβλεψη των επιστημόνων Geyer, Jambek και Law, ότι θα υπάρξει αύξηση των αποβλήτων που θα ανακυκλώνονται και θα καίγονται. Όμως, παρατηρώντας την τάση των απορριπτέων αποβλήτων, διακρίνεται ότι υπάρχει επιτακτική ανάγκη δραστηρίων αλλαγών σε πρακτικές. Η αύξηση των αποβλήτων που θα προωθούνται προς καύση και ανακύκλωση βασίζεται στη δημιουργία, σχετικά, αυστηρότερων πολιτικών. [20,24,25]



Διάγραμμα 1.11.2-2: Δημιουργία και διάθεση σωρευτικών πλαστικών απορριμμάτων

Πηγή: GEYER, JAMBECK, LAW, 'SCIENCE ADVANCES', JULY 2017

Προς το τέλος του αιώνα, μια προσέγγιση στο πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με ευρείες προσπάθειες προς την κατεύθυνση της ανακύκλωσης. Η μελέτη που διενεργήθηκε από ερευνητές στο Πανεπιστήμιο της Γεωργίας της Αμερικής, προσδιορίζει επίσης τις κύριες πηγές αυτής πλαστικών απορριμμάτων και απαριθμεί τις 20 χώρες - όπως η Κίνα, η Ινδία, η Βραζιλία και η Ηνωμένες Πολιτείες - που είναι οι μεγαλύτεροι ρυπαίνοντες. Διεθνείς και ευρωπαϊκοί θεσμοί επιχειρούν διάφορες δράσεις με σκοπό τη μείωση των αποβλήτων και των επιπτώσεων τους στο περιβάλλον και την υγεία, αλλά και στη βελτίωση της αποδοτικότητας των πόρων. Ψηφίστηκαν νέοι νόμοι διαχείρισης αποβλήτων σε διεθνές και ευρωπαϊκό επίπεδο. Ο μακροπρόθεσμος στόχος των πολιτικών αυτών είναι να μειωθούν οι ποσότητες των παραγόμενων αποβλήτων και, εφόσον η παραγωγή αποβλήτων είναι αναπόφευκτη, είτε να προωθούνται αυτά προς αξιοποίηση, είτε να επιτυγχάνονται υψηλότερα επίπεδα ανακύκλωσης.

Ολόκληρη η περιβαλλοντική πολιτική της Ε.Ε. βασίζεται στην αρχή "ο ρυπαίνων πληρώνει". Αυτή η μορφή επενδύσεων σκοπεύει στη συμμόρφωση προς αυστηρότερα πρότυπα ή με τη μορφή φόρου επιβαλλόμενου στις επιχειρήσεις ή στους καταναλωτές που χρησιμοποιούν μη οικολογικά προϊόντα (π.χ. ορισμένους τύπους συσκευασιών). Όσον αφορά την Ελλάδα, το 2000 καταδικάστηκε από την Ε.Ε. να καταβάλει πρόστιμο € 4.720.000 για μη συμμόρφωση με τα πρότυπα της Ε.Ε. για τη σωστή απολύμανση των χώρων υγειονομικής ταφής. Από το 2008, εξακολουθούν να υπάρχουν πάνω από 1.000 παράνομες χωματερές σε λειτουργία και πάνω από 1.000 εγκαταλελειμμένες τοποθεσίες όπου διατίθενται τα απορρίμματα. Οι 37 νόμιμοι χώροι υγειονομικής ταφής εξυπηρετούσαν μόνο το μισό ελληνικό πληθυσμό. Τα αστικά απορρίμματα στην Ελλάδα αυξάνονται σταθερά εκτιμώντας ότι ανήλθαν σε 5 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Από τα συνολικά απορρίμματα που παράγονται στην Ελλάδα υπολογίζεται ότι περίπου το 8,8% ανακάταται ενώ το υπόλοιπο 91,2% απορρίπτεται, νόμιμα ή παράνομα. Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Περιβάλλοντος,

Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων, τα πλαστικά αντιπροσωπεύουν το 26% του συνόλου των υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα, τη στιγμή που το αντίστοιχο ποσοστό στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν ξεπερνά το 16%. [26]

Στον πίνακα 2.2-ii **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**, παρουσιάζονται οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή πλαστικών αποβλήτων. Η Κίνα κατέχει εύλογα την πρώτη θέση, καθώς είναι η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή πλαστικών, αλλά και του μεγαλύτερου πληθυσμού.

Πίνακας 1.11.2-i: Παραγωγή πλαστικών απορριμμάτων ανά χώρα σε παγκόσμιο επίπεδο

Πηγή: Eurostat.org

Rank	Country	Econ. classif.	Coastal pop. [millions]	Waste gen. rate [kg/ppd]	% plastic waste	% mismanaged waste	Mismanaged plastic waste [MMT/year]	% of total mismanaged plastic waste	Plastic marine debris [MMT/year]
1	China	UMI	262.9	1.10	11	76	8.82	27.7	1.32-3.53
2	Indonesia	LMI	187.2	0.52	11	83	3.22	10.1	0.48-1.29
3	Philippines	LMI	83.4	0.5	15	83	1.88	5.9	0.28-0.75
4	Vietnam	LMI	55.9	0.79	13	88	1.83	5.8	0.28-0.73
5	Sri Lanka	LMI	14.6	5.1	7	84	1.59	5.0	0.24-0.64
6	Thailand	UMI	26.0	1.2	12	75	1.03	3.2	0.15-0.41
7	Egypt	LMI	21.8	1.37	13	69	0.97	3.0	0.15-0.39
8	Malaysia	UMI	22.9	1.52	13	57	0.94	2.9	0.14-0.37
9	Nigeria	LMI	27.5	0.79	13	83	0.85	2.7	0.13-0.34
10	Bangladesh	LI	70.9	0.43	8	89	0.79	2.5	0.12-0.31
11	South Africa	UMI	12.9	2.0	12	56	0.63	2.0	0.09-0.25
12	India	LMI	187.5	0.34	3	87	0.60	1.9	0.09-0.24
13	Algeria	UMI	16.6	1.2	12	60	0.52	1.6	0.08-0.21
14	Turkey	UMI	34.0	1.77	12	18	0.49	1.5	0.07-0.19
15	Pakistan	LMI	14.6	0.79	13	88	0.48	1.5	0.07-0.19
16	Brazil	UMI	74.7	1.03	16	11	0.47	1.5	0.07-0.19
17	Burma	LI	19.0	0.44	17	89	0.46	1.4	0.07-0.18
18*	Morocco	LMI	17.3	1.46	5	68	0.31	1.0	0.05-0.12
19	North Korea	LI	17.3	0.6	9	90	0.30	1.0	0.05-0.12
20	United States	HIC	112.9	2.58	13	2	0.28	0.9	0.04-0.11

*If considered collectively, coastal European Union countries (23 total) would rank eighteenth on the list

Στον πίνακα 2.2-iii παρουσιάζεται η συμμόρφωση ευρωπαϊκών χωρών στις επιταγές της Ε.Ε. για μείωση των αποβλήτων. Από το 1995 έως το 2016, η χώρα που μείωσε πάρα πολύ τα απορρίμματα της είναι η Βουλγαρία (-41,8%) και η Ρουμανία (-23,5%). Ενώ, η Ελλάδα αύξησε τα απορρίμματα της (+64%) και η Μάλτα (+63%). [26,27,28,39]

Πίνακας 1.11.2-ii: Παραγωγή απορριμμάτων ανά χώρα σε ευρωπαϊκό επίπεδο
 Σημείωση: Στις χώρες όπου δεν υπήρχαν δεδομένα, χρησιμοποιήθηκε το σύμβολο «:»

Πηγή: Eurostat.org

	1995	2000	2005	2011	2016	Change (%) 1995-2016
	(kilograms per capita)					
BELGIUM	455	471	482	456	420	-7.7%
BULGARIA	694	612	588	508	404	-41.8%
CZECH REPUBLIC	302	335	289	320	339	12.3%
DENMARK	521	664	736	781	777	49.1%
GERMANY	623	642	656	626	626	0.5%
ESTONIA	371	453	433	301	376	1.3%
IRELAND	512	599	731	617	:	:
GREECE	303	412	442	503	497	64.0%
SPAIN	505	653	588	485	443	-12.3%
FRANCE	475	514	530	534	510	7.4%
CROATIA	:	262	336	387	403	:
ITALY	454	509	546	529	495	9.0%
CYPRUS	595	628	688	672	640	7.6%
LATVIA	264	271	320	350	410	55.3%
LITHUANIA	426	365	387	442	444	4.2%
LUXEMBOURG	587	654	672	666	614	4.6%
HUNGARY	460	446	461	382	379	-17.6%
MALTA	397	533	623	589	647	63.0%
NETHERLANDS	539	598	599	568	520	-3.5%
AUSTRIA	437	580	575	573	564	29.1%
POLAND	285	320	319	319	307	7.7%
PORTUGAL	352	457	452	490	:	:
ROMANIA	341	355	383	259	261	-23.5%
SLOVENIA	596	513	494	415	466	-21.8%
SLOVAKIA	295	254	273	311	348	18.0%
FINLAND	413	502	478	505	504	22.0%
SWEDEN	386	428	477	449	443	14.8%
UNITED KINGDOM	498	577	581	491	:	:
ICELAND	426	462	516	495	656	54.0%
NORWAY	624	613	426	485	754	20.8%
SWITZERLAND	600	656	661	689	720	20.0%
Average	458	495	508	490	499	8.9%

2.3. Διαχείριση αποβλήτων

Οι άνθρωποι τείνουν να θεωρούν τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων ως την εναπόθεση τους σε χώρους υγειονομικής ταφής ή αποτέφρωσης. Οι δραστηριότητες αυτές είναι σημαντικό κομμάτι της διαδικασίας για τη δημιουργία ενός βέλτιστου ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης στερεών αποβλήτων (Integrated Solid Waste Management - ISWM)[29]. Οι μέθοδοι επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων που θα ακολουθηθούν εξαρτάται από τη βάση, τη μορφή, τη σύνθεση και την ποσότητα τους.

2.3.1. Θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία των αποβλήτων αναφέρεται στις διαδικασίες που χρησιμοποιούν θερμότητα για την επεξεργασία αποβλήτων. Οι συνηθέστερες τεχνικές επεξεργασίας των αποβλήτων είναι η αποτέφρωση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η καύση.

Η αποτέφρωση είναι η καύση αποβλήτων παρουσία οξυγόνου. Η διαδικασία καύσης μετατρέπει τα απορρίμματα σε τέφρα, καπναγωγό, αέριο, υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η μέθοδος θερμικής επεξεργασίας χρησιμοποιείται συνήθως ως μέσο ανάκτησης ενέργειας για ηλεκτρική ενέργεια ή θέρμανση. Αυτή η προσέγγιση έχει πολλά πλεονεκτήματα. Μειώνει γρήγορα τον όγκο των αποβλήτων, μειώνει το κόστος μεταφοράς και μειώνει τις επιβλαβείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

Η αεριοποίηση και η πυρόλυση είναι δύο παρόμοιες μέθοδοι, οι οποίες και οι δύο αποσυνθέτουν τα οργανικά απορρίμματα εκθέτοντας τα απορρίμματα σε χαμηλές ποσότητες οξυγόνου και πολύ υψηλή θερμοκρασία. Η πυρόλυση δεν χρησιμοποιεί καθόλου οξυγόνο, ενώ η αεριοποίηση επιτρέπει σε μια πολύ μικρή ποσότητα οξυγόνου στη διαδικασία. Η αεριοποίηση είναι πιο συμφέρουσα, καθώς επιτρέπει στη διαδικασία καύσης να ανακτά ενέργεια χωρίς να προκαλεί ατμοσφαιρική ρύπανση.

Η ανοιχτή καύση είναι η πιο περιβαλλοντολογικά επιβλαβής επεξεργασία αποβλήτων. Οι αποτεφρωτήρες που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία δεν διαθέτουν διατάξεις ελέγχου της ρύπανσης. Απελευθερώνουν ουσίες όπως το εξαχλωροβενζόλιο, τις διοξίνες, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα αιωρούμενα σωματίδια, τις πτητικές οργανικές ενώσεις, τις πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις και τέφρα. Δυστυχώς, αυτή η μέθοδος εξακολουθεί να εφαρμόζεται από πολλές τοπικές αρχές διεθνώς, καθώς αποτελεί τη φθηνότερη λύση στα στερεά απορρίμματα. [29,30,31,32,33,40]

2.3.2. Χωματερές και χώροι υγειονομικής ταφής

Οι χώροι υγειονομικής ταφής αποτελούν την πλέον διαδεδομένη μέθοδο απόρριψης αποβλήτων. Οι τοποθεσίες επιλέγονται βάση των χαρακτηριστικών της περιοχής. Για παράδειγμα, προτιμώνται περιοχές που αποτελούνται από αργιλώδες έδαφος λόγω ότι είναι ανθεκτικό στα επικίνδυνα απορρίμματα ή χαρακτηρίζονται από την απουσία επιφανειακών ή υπογείων υδάτινων ρεμάτων, αποτρέποντας τον κίνδυνο ρύπανσης των υδάτων. Η χρήση υγειονομικών χώρων υγειονομικής ταφής παρουσιάζει τον μικρότερο κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον, αλλά το κόστος εγκατάστασης αυτών των χώρων υγειονομικής ταφής είναι συγκριτικά υψηλότερο από τις άλλες μεθόδους διάθεσης αποβλήτων. [34,35]

Οι ελεγχόμενες χωματερές είναι παρόμοιοι με τους χώρους υγειονομικής ταφής. Η διαφορά τους έγκειται ότι υπολείπονται κάποια κριτήρια για να αξιοποιηθούν για υγειονομική ταφή, για παράδειγμα μπορεί να έχουν καλά προγραμματισμένη χωρητικότητα αλλά όχι κυτταρικό σχεδιασμό. Στις χωματερές δεν επιτρέπεται η μερική διαχείριση αερίου και δεν τηρείται η βασική τήρηση αρχείων.

Οι χώροι υγειονομικής ταφής με βιοαντιδραστήρα βασίζονται σε πρόσφατη τεχνολογική έρευνα, όπου χρησιμοποιούν ανώτερες μικροβιολογικές διαδικασίες για την επιτάχυνση της αποσύνθεσης των αποβλήτων. Είναι απαραίτητη η συνεχής προσθήκη υγρού για τη διατήρηση της βέλτιστης υγρασίας για μικροβιακή πέψη. Όταν η ποσότητα της διήθησης δεν είναι επαρκής, χρησιμοποιούνται υγρά απορρίμματα όπως η ιλύς καθαρισμού λυμάτων.

2.3.3. Βιολογική επεξεργασία αποβλήτων

Η κομποστοποίηση είναι μια ακόμη πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος διάθεσης ή επεξεργασίας αποβλήτων η οποία είναι η ελεγχόμενη αερόβια αποσύνθεση οργανικών αποβλήτων με τη δράση μικρών ασπόνδυλων και μικροοργανισμών. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές κομποστοποίησης περιλαμβάνουν τη στατική κομποστοποίηση, την κομποστοποίηση, τη λιπασματοποίηση και την κομποστοποίηση εντός των κάδων.

Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιεί επίσης βιολογικές διεργασίες για την αποσύνθεση των οργανικών υλικών. Η διαφορά με την κομποστοποίηση είναι ότι στην περίπτωση της αναερόβιας χώνευσης λαμβάνει χώρα απουσία οξυγόνου και βακτηρίων, ενώ η κομποστοποίηση πρέπει να έχει αέρα για να καταστεί δυνατή η ανάπτυξη μικροβίων. [36]

2.3.4. Διαχείριση πλαστικών αποβλήτων

Τα πλαστικά, όσον αφορά τη διαχείριση αποβλήτων, διαχωρίζονται σε συμβατικά και νέας τεχνολογίας. Τα απορρίμματα συμβατικών πλαστικών αντιμετωπίζονται με την ανακύκλωση, την αποτέφρωση και εναπόθεση σε χωματερές.

Τα νέας τεχνολογίας πυρολύονται σε πλάσμα. Τα εύφλεκτα αέρια αναφλέγονται με σπινθήρες υψηλής. Ο υδρογονάνθρακας, το ανθρακικό νάτριο και το υδροξείδιο του άνθρακα καίγονται σε ασφαλές θάλαμο ώστε να εξαλειφθεί η πιθανότητα σχηματισμού μορίων τοξικών διοξινών και φουρανίων.

Επίστρωση σε οδικούς δρόμους. Είναι συχνό φαινόμενο της δημιουργίας λακκουβών σε συμβατούς δρόμους λόγω της διείσδυσης του νερού. Τελευταίες μελέτες έδειξαν ότι η στεγανότητα των πλαστικών μπορεί να βοηθήσει στην εξάλειψη αυτού του φαινομένου. Όταν το πολυμερές αναμιγνύεται με καυτή άσφαλτο, λιώνει και σχηματίζει μια ελαιώδη επικάλυψη πάνω στο αδρανές υλικό. Το μίγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του δρόμου σαν κανονική πίσσα και αυτό αντιστέκεται στη διείσδυση του νερού. Τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως πλαστικές τσάντες μεταφοράς, φλιτζάνια μίας χρήσης και φιάλες PET που συλλέγονται από χωματερές ως σημαντικό συστατικό του οικοδομικού υλικού.

Η συν-επεξεργασία είναι μια πιο φιλική προς το περιβάλλον και βιώσιμη μέθοδος διάθεσης αποβλήτων σε σύγκριση με την υγειονομική ταφή και την καύση λόγω των μειωμένων εκπομπών και μη καταλοίπων μετά την επεξεργασία. Η μέθοδος αυτή αφορά τη χρήση αποβλήτων σε βιομηχανικές διεργασίες για εναλλακτικά καύσιμα ή πρώτες ύλες (AFR) για την ανάκτηση ενέργειας και υλικού από αυτά. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στους κλιβάνους τσιμέντου, οι διάφοροι τύποι αποβλήτων μπορούν να απορριφθούν αποτελεσματικά χωρίς επιβλαβείς εκπομπές. Σύμφωνα με τη Βασική Σύμβαση, η ποικιλία αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των επικίνδυνων αποβλήτων, διατίθεται με περιβαλλοντικά ασφαλές και υγιή τρόπο μέσω της τεχνολογίας της συν-επεξεργασίας σε τσιμεντοκλίβανο. Η διάθεση διαφόρων κατηγοριών πλαστικών αποβλήτων μέσω της συν-επεξεργασίας εφαρμόζεται σε πολλές χώρες ως τακτική μέθοδος για την περιβαλλοντικά ορθή διάθεσή τους.

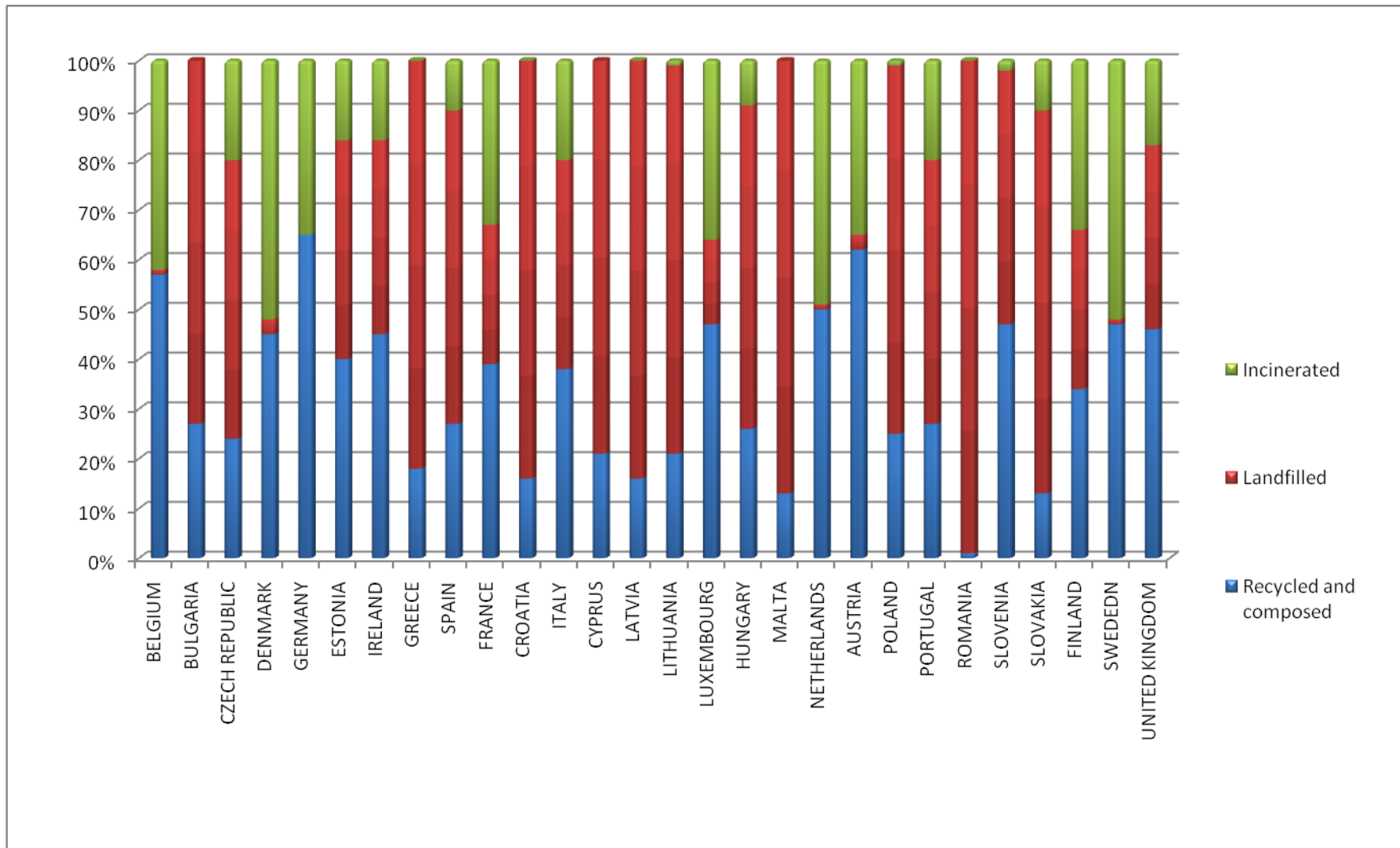
Τελευταία γίνονται έρευνες για την χημική ανακύκλωση αποβλήτων πλαστικών σε καύσιμα και μονομερή, καθώς η θερμαντική τους αξία είναι συγκρίσιμη με εκείνη των καυσίμων, περίπου 40 MJ / kg. Ήδη στην Γερμανία, την Ιαπωνία, τις ΗΠΑ και την Ινδία υπάρχουν πιλοτικές εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται διάφορους τύπους πλαστικών αποβλήτων. [37,38]

ΣΤΟΝ ΣΦΑΛΜΑ! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε. 2.3.4-i αναφέρεται η παραγωγή αποβλήτων στις ευρωπαϊκές χώρες ανά κάτοικο για το έτος 2012. Η κάθε μία από αυτές τις χώρες διαχειρίζεται διαφορετικά τα απορρίμματα της. Για παράδειγμα η Κύπρος με τη μεγαλύτερη παραγωγή αποβλήτων ανά κάτοικο (663kg/κάτοικο), το 79% το εναποθέτει σε χωματερές, το 21% το ανακυκλώνει ή το κομποστοποιεί και δεν αποτεφρώνει. Ενώ, η Εσθονία με τη μικρότερη παραγωγή ανά κάτοικο (279kg/κάτοικο) το 44% των αποβλήτων εναποθέτει σε χωματερές, το 40% ανακυκλώνει ή κομποστοποιεί και 16% αποτεφρώνει. [37,38,39]

Πίνακας 1.11.2-ι: Παραγωγή και διαχείριση αποβλήτων (2012)

Πηγή: Eurostat 2012

	Municipal waste generated	Municipal waste treated	Municipal waste treated %			<i>Residual waste</i>
	kg / person	kg / person	Recycled & composed	Landfilled	Incinerated	kg / person
BELGIUM	456	458	57	1	42	196.08
BULGARIA	460	433	27	73	0	335.80
CZECH REPUBLIC	308	308	24	56	20	234.08
DENMARK	668	668	45	3	52	367.40
GERMANY	611	610	65	0	35	213.85
ESTONIA	279	220	40	44	16	167.40
IRELAND	570	570	45	39	16	313.50
GREECE	503	493	18	82	0	412.46
SPAIN	464	464	27	63	10	338.72
FRANCE	534	534	39	28	33	325.74
CROATIA	391	384	16	84	0	328.44
ITALY	529	523	38	42	20	327.98
CYPRUS	663	663	21	79	0	523.77
LATVIA	301	301	16	84	0	252.84
LITHUANIA	469	458	21	78	1	370.51
LUXEMBOURG	662	662	47	17	36	350.86
HUNGARY	402	402	26	65	9	297.48
MALTA	589	559	13	87	0	512.43
NETHERLANDS	551	551	50	1	49	275.50
AUSTRIA	552	528	62	3	35	209.76
POLAND	314	249	25	74	1	235.50
PORTUGAL	453	453	27	53	20	330.69
ROMANIA	389	313	1	99	0	385.11
SLOVENIA	362	301	47	51	2	191.86
SLOVAKIA	324	313	13	77	10	281.88
FINLAND	506	506	34	32	34	333.96
SWEDEN	462	462	47	1	52	244.86
UN. KINGDOM	472	465	46	37	17	254.88
Average	473.00	458.96	33.46	48.32	18.21	307.62



Διάγραμμα 1.11.2-1: Διαχείριση αποβλήτων (2012)

3. Σκοπός της εργασίας

Τα τελευταία χρόνια βιώνουμε έντονα τις επιπτώσεις της περιβαλλοντολογικής ρύπανσης που έχει δημιουργήσει ο άνθρωπος. Δυστυχώς, ο όγκος των απορριμμάτων έχει ξεπεράσει κάθε δυσσίωση πρόβλεψη. Οπότε είναι επιτακτική ανάγκη, εκτός της μείωσης της δημιουργίας νέων αποβλήτων, αλλά και την αξιοποίηση των ήδη απορριφθέντων.

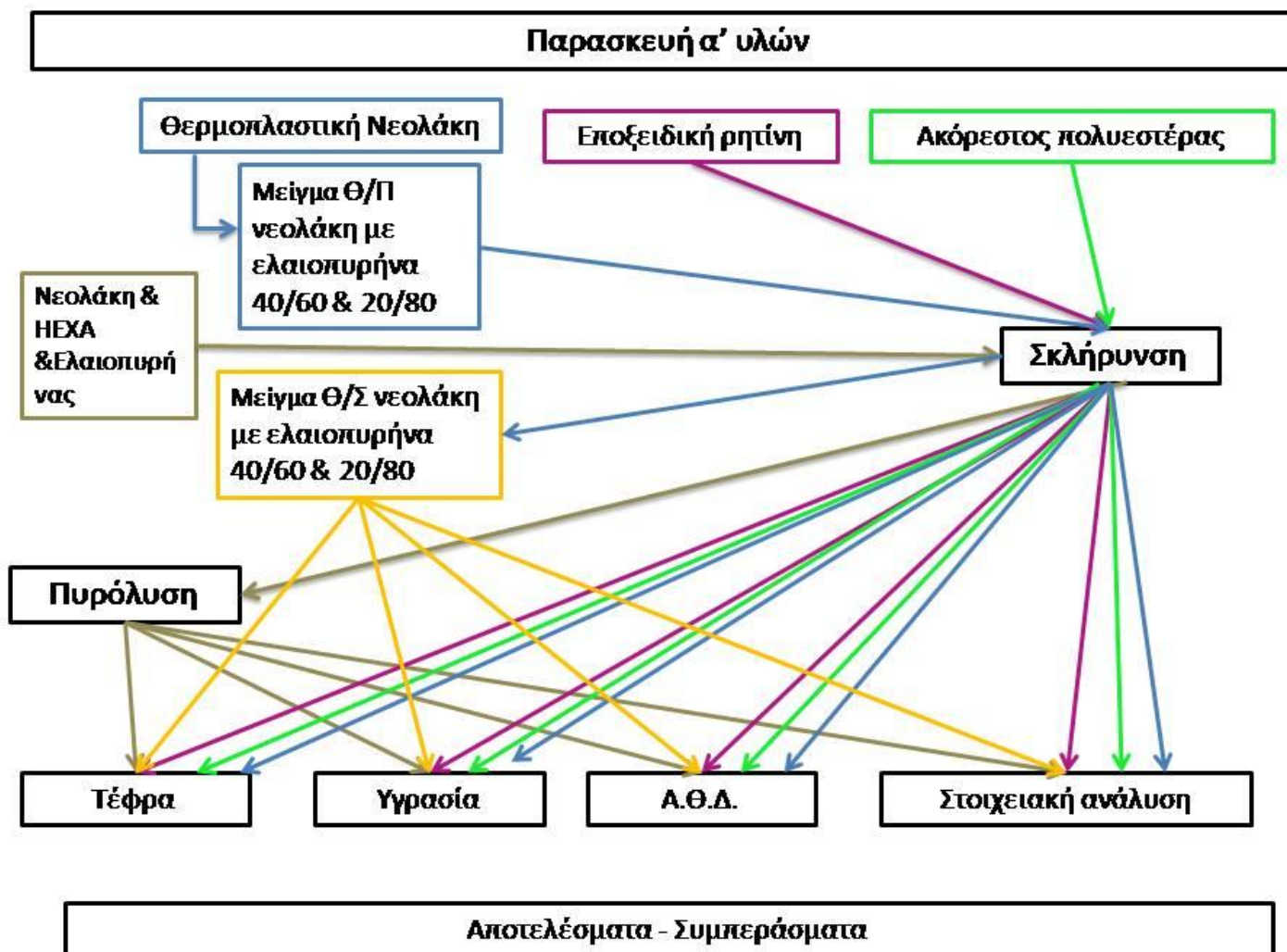
Ταυτόχρονα, οι ορυκτοί πόροι τείνουν να εξαντληθούν και μαζί τους θα εξαλειφθεί κάθε ανάγκη και άνεση που έχει συνηθίσει ο άνθρωπος έως τώρα. Αν σε λίγα χρόνια οι φυσικοί πόροι είναι μηδαμινοί, τότε κάθε είδους ενέργεια θα είναι πλεονέκτημα των λίγων. Η θέρμανση, ο φωτισμός, η μετακίνηση θα είναι κοστοβόρα για τη μέση επιχείρηση, αλλά και τον μέσο πολίτη σε διεθνή κλίμακα.

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι να εξαχθούν κάποιες βασικές πληροφορίες σχετικά με την ενεργειακή απόδοση πολυμερών, αλλά και την επίδραση που ενδέχεται να έχει ο διαφορετικός τρόπος ανάμιξης πολυμερών με βιοκαύσιμο. Συγκεκριμένα, αναλύθηκε με ελαιοπυρήνα. Ειδικότερα, λήφθηκαν έτοιμα δείγματα ελαιοπυρήνα και εποξειδικής ρητίνης, τα οποία θερμοσκληρύνθηκαν στο εργαστήριο πολυμερών με δύο τύπων επιταχυντή (αργό και γρήγορο). Παρασκευάστηκαν δείγματα νεολάκης θερμοπλαστικής και θερμοσκληρυνμένης και

Μέρος της θερμοπλαστικής και θερμοσκληρυνμένης νεολάκης, αναδεύθηκε με σκληρυντή και ελαιοπυρήνα σε διαφορετικές αναλογίες προτού πυρολυθούν και υποβληθούν σε αναλύσεις. Αυτό έγινε για τη μελέτη της επίδρασης της πυρόλυσης στο μείγμα καθώς αναμένετο να βελτιώσει το θερμικό περιεχόμενο του βιοκαύσιμου ως καύσιμο.

Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση υγρασίας και τέφρας, ώστε να διαπιστωθεί η αναγκαία προεργασία και η μετέπειτα δράση που πρέπει να λάβουν χώρα σε τυχόν μεγαλύτερη κλίμακα.

Τέλος, τα υλικά αναλύθηκαν σε στοιχειακή ανάλυση για τον εντοπισμό στοιχείων όπως είναι το άζωτο, το οξυγόνο και το θείο. Καθώς έγινε και ανάλυση θερμογόνου δύναμης ώστε να αξιολογηθεί το ενεργειακό τους περιεχόμενο. Έγινε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της θερμογόνου με των θεωρητικών αναμενόμενων βάση της στοιχειακής, για να διαπιστωθεί η συμπεριφορά των εν λόγω υλικών και κατά πόσο συγκλίνουν τα αποτελέσματα αυτά.



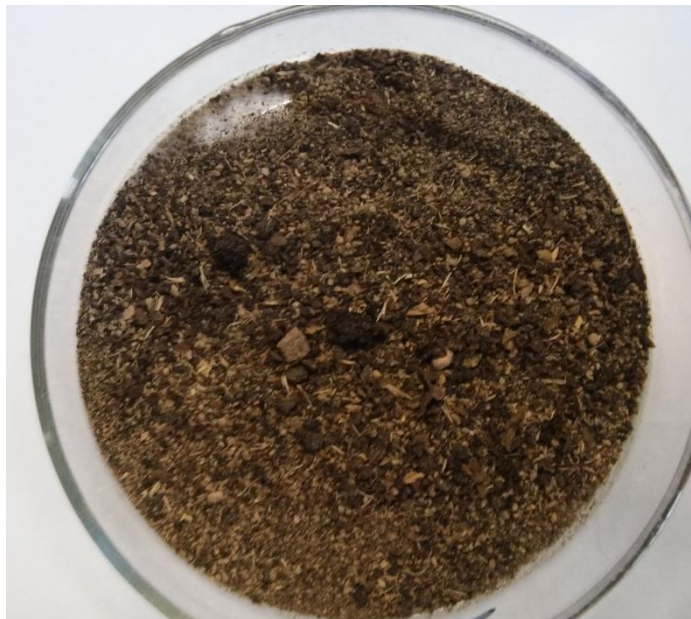
Εικόνα 1.11.2-1: Σκοπός της εργασίας

Πειραματικό μέρος

4. Πρώτες ύλες και παρασκευές τους

4.1. *Ελαιοπυρήνας*

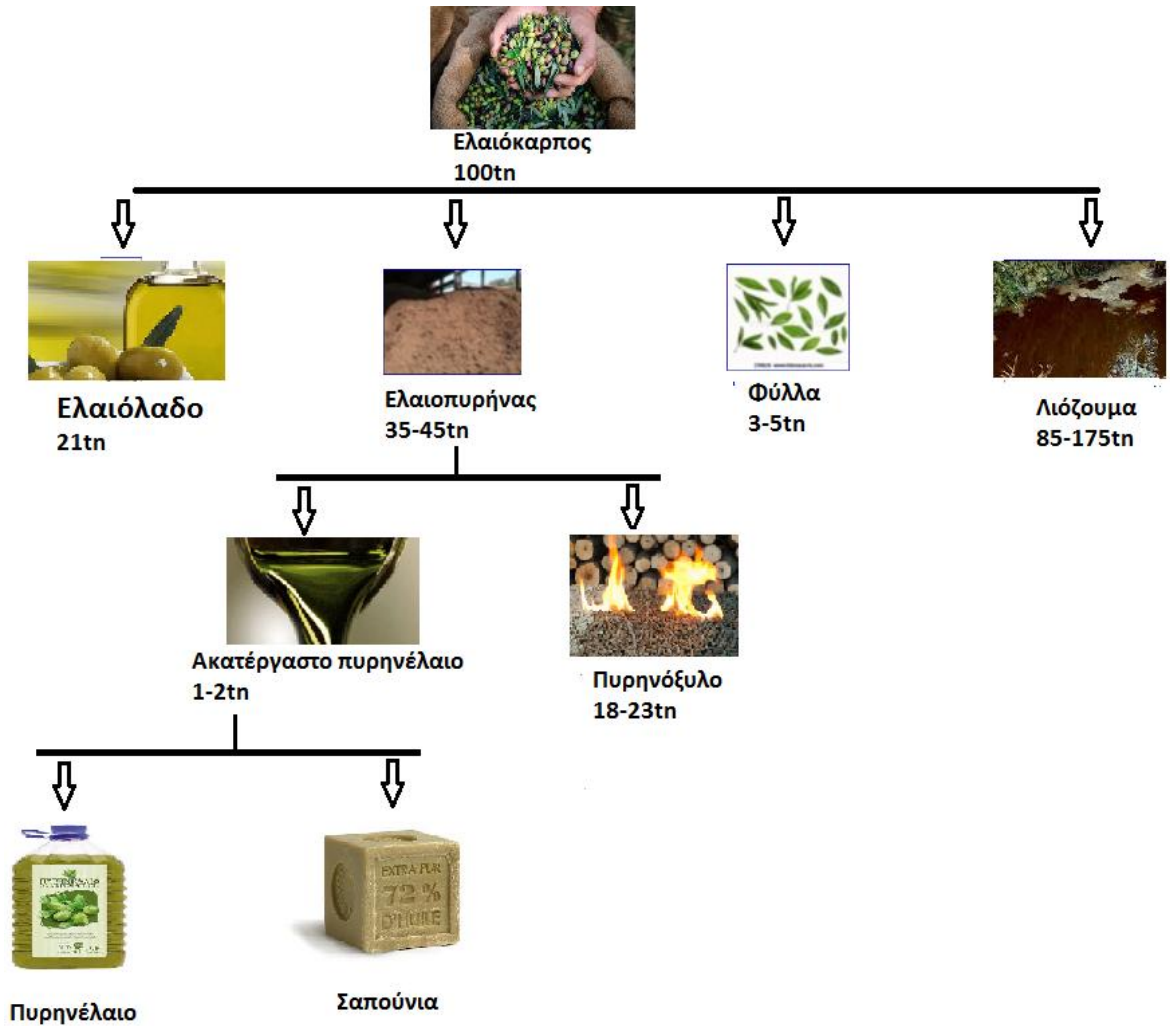
Ο ελαιοπυρήνας είναι το υπόλειμμα της ελιάς από την διεργασία παραγωγής λαδιού, δηλαδή είναι το κουκούτσι και μέρος από την φλούδα μιας ελιάς. Η ελιά είναι ένα είδος το οποίο απαντάται κατά 98% στις μεσογειακές χώρες κυρίως στον Μεσογειακό χώρο, όπου ένα μεγάλο μέρος της ετήσιας σοδειάς οδηγείται σε ελαιοτριβεία για την παραγωγή ελαιόλαδου. Είναι γεγονός ότι υπάρχει δυσκολία στην επεξεργασία τέτοιου είδους αποβλήτων, εξαιτίας του υψηλού οργανικού περιεχόμενου που εκπέμπει δυσωδίες και επιβαρύνει δυσανάλογα το οργανικό φορτίο στο σημείο εναπόθεσής του.



Εικόνα 1.11.2-1: Ελαιοπυρήνας

Οι ελιές επεξεργάζονται σε δύο τύπους ελαιοτριβείων, τα οποία παράγουν διαφορετικό είδος παραπροϊόντων. Ο πρώτος τύπος είναι τριών φάσεων, όπου προκύπτουν απόβλητα υγρά, ο κασιγάρος και στερεά, ο τριφασικός ελαιοπυρήνας. Στα ελαιοτριβεία δύο φάσεων δεν υπάρχουν σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων που να περιέχουν φυτικά υγρά, καθώς αυτά είναι αναμειγμένα με τον υγρό ή το διφασικό ελαιοπυρήνα. Λοιπά στερεά ή υγρά απόβλητα που υπάρχουν και στους δύο τύπους ελαιοτριβείων είναι τα φύλλα από την αποφύλλωση του καρπού, το

νερό πλύσης του καρπού και το νερό που χρησιμοποιείται στους διαχωριστήρες για την τελική διαύγανση του ελαιολάδου. [41,42]



Εικόνα 1.11.2-2:Παραπροϊόντα από την επεξεργασία του ελαιόκαρπου

Μέχρι σήμερα εκμεταλλευόμαστε τον ελαιοπυρήνα μέσω της απευθείας καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε αεριοστρόβιλους, για την παραγωγή θερμότητας για θέρμανση χώρων, αλλά και ως α' ύλη σε ζωοτροφές. Ήδη στην αγορά κυκλοφορούν εδώ και πολλά χρόνια ειδικοί λέβητες για οικιακή χρήση, οι οποίοι ως καύσιμο αξιοποιούν τον ελαιοπυρήνα, ο οποίος είναι φθηνότερος από συμβατικά καύσιμα όπως το πετρέλαιο θέρμανσης και το φυσικό αέριο. Στην Ελλάδα έχουν επίσης αναφερθεί περιπτώσεις όπου ελαιοπυρήνας χρησιμοποιήθηκε για ηλεκτροπαραγωγή στους σταθμούς της ΔΕΗ στην Μεγαλόπολη, ως εναλλακτικό ή και πρόσθετο του λιγνίτη. Τα

αποτελέσματα αυτής της εφαρμογής κρίθηκαν άριστα, χωρίς οι μονάδες να παρουσιάσουν κάποιο τεχνικό πρόβλημα.

Η επεξεργασία του ελαιοπυρήνα γίνεται σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, τα πυρηνελαιουργεία. Μέσα στον ελαιοπυρήνα υπάρχει ακόμη λάδι (χονδρικά ~ 4%) και υγρασία (~50%). Στο πυρηνελαιουργείο, πρώτο βήμα είναι η ξήρανση του πυρήνα ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας. Η παραγωγική διαδικασία σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει το διαχωρισμό υγρών και στερεών με θερμική επεξεργασία, καθώς και την εκχύλιση του πυρηνέλαιου με τη χρήση εξανίου, ώστε να απομονωθεί το λάδι που υπάρχει ακόμη εντός του ελαιοπυρήνα. Σε πολλές εγκαταστάσεις πριν την ξήρανση του ελαιοπυρήνα, γίνεται διαχωρισμός του στην ψίχα (πούλπα) και στο ξυλάκι με χρήση ρεύματος αέρα που διαχωρίζει τα υλικά λόγω του διαφορετικού βάρους τους. Αυτό γίνεται γιατί το ξυλάκι έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε έλαια. Η ξήρανση του ελαιοπυρήνα γίνεται περίπου στους 430°C σε περιστρεφόμενους, εσωτερικά θερμαινόμενους μεταλλικούς κυλίνδρους.

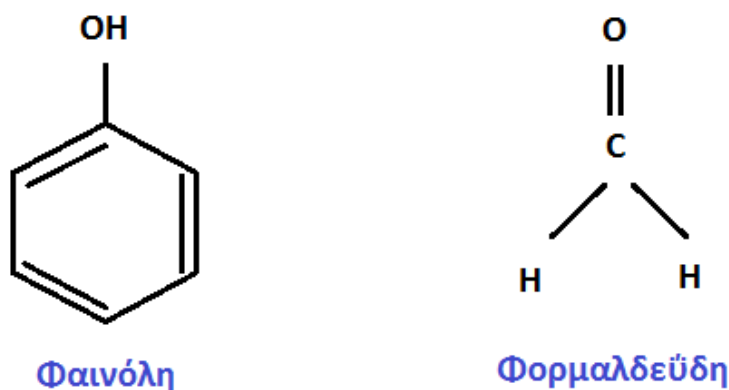
Μετά την ξήρανση και εκχύλιση του ελαιοπυρήνα και την απομάκρυνση του πυρηνέλαιου, παραλαμβάνουμε το ξηρό, εκχυλισμένο ελαιοπυρήνα-πυρηνόξυλο. Το πυρηνόξυλο αποτελείται από τον πυρήνα της ελιάς που είναι ξυλώδης και κατακερματισμένος, το σαρκώδες μέρος-ψίχα της ελιάς σε μορφή σκόνης και τη φλούδα του καρπού, ομοίως σε μορφή σκόνης.

Ο ξηραμένος ελαιοπυρήνας οδηγείται στα εκχυλιστήρια όπου γίνεται η λήψη του πυρηνέλαιου, με τη βοήθεια του εξανίου. Οπότε από την εκχύλιση λαμβάνονται το πυρηνόξυλο και βενζινόλαδο, το οποίο είναι μείγμα πυρηνέλαιου- εξανίου. Το μείγμα αυτό ξανά διαχωρίζεται εύκολα στα δύο βασικά του συστατικά με χρήση απόσταξης, ενώ ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας πρέπει να υποβληθεί σε περαιτέρω απόσταξη.

Το δείγμα που αναλύθηκε για την εν λόγω εργασία αυτή, λήφθηκε από το Εργαστήριο Πολυμερών.

4.2. Νεολάκη

Πολλοί άνθρωποι χρονολογούν την αρχή της σύγχρονης βιομηχανίας πλαστικών στο 1907, όταν ο Leo Hendrik Baekeland, Αμερικανός χημικός που γεννήθηκε στο Βέλγιο, υπέβαλε αίτηση για δίπλωμα ευρεσιτεχνίας σε θερμοσκληρυντικό φαινόλης-φορμαλδεΐδης, το οποίο τελικά έγινε γνωστό με το εμπορικό όνομα βακελίτης. Από εκείνο το έτος, οι φαινολικές ρητίνες αποτελούν τα πρώτα εμπορικά και πλήρως συνθετικά πολυμερή.



Εικόνα 1.11.2-1: Δομή φαινόλης και φορμαλδεΐδης

Είναι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που παράγονται με σταδιακό πολυμερισμό ανάμεσα σε φαινόλη C_6H_5OH και σε φορμαλδεΐδη CH_2O . Η φορμαλδεΐδη σχηματίζει $-CH_2-$ γέφυρες μεταξύ δύο μορίων φαινόλης, παράγοντας αλυσίδες. Γραμμικές αλυσίδες λαμβάνονται όταν ο λόγος αντίδρασης είναι 1: 1. Ωστόσο, η φαινόλη μπορεί επίσης να αντιδράσει με ένα τρίτο μόριο φορμαλδεΐδης. Όποτε συμβαίνει αυτό, σχηματίζεται ένας κλάδος στην αλυσίδα. Εάν υπάρχει μια εκκένωση φορμαλδεΐδης, τα κλαδιά αυξάνονται σε αριθμό και αντιδρούν διασταυρωμένα, έως ότου προκύψει ένα ενιαίο διασυνδεδεμένο δίκτυο.

Οι φαινολικές ρητίνες χωρίζονται σε δύο διαφορετικούς τύπους, σε νεολάκη και ρεζόλη. Και οι δύο έχουν υψηλή σταθερότητα θερμοκρασίας έως $300^\circ - 350^\circ C$, υψηλή υγρασία και χημική σταθερότητα. Οι φαινολικές ρητίνες είναι συχνά σκούρου χρώματος από κίτρινο έως σκούρο κόκκινο, λόγω της παρουσίας ομάδων φαινόλης. Με δευτερεύουσες αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν μερικές φορές να συνδέονται άμεσα, χωρίς γέφυρες $-CH_2-$, σχηματίζοντας συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους, οι οποίοι είναι μαύροι στο χρώμα και είναι υπεύθυνοι για σκουρόχρωμα πολλών προϊόντων, όπως σάπια φρούτα ή λευκά υφάσματα κιτρινωμένα με το χρόνο. Διακρίνονται για το αρχικό τους μικρό μοριακό βάρος, είναι εύτηκτα και ευδιάλυτα, τα οποία όμως κατόπιν πολυμερισμού μπορούν να γίνουν θερμοανθεκτικά με υψηλό μοριακό βάρος. Αυτά τα χαρακτηριστικά συντελούν στη χρήση τους σε μια πληθώρα βιομηχανικών προϊόντων, κυρίως στην παραγωγή κυκλωμάτων. Επίσης χρησιμοποιούνται ιδιαιτέρως για την παραγωγή χυτευμένων προϊόντων, όπως των μπαλών μπιλιάρδο, σε βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου, σε επιστρώσεις και σε χύτευση. Αλλά είναι κατάλληλα και ως θερμομονωτικά υλικά, κόλλες και ως μήτρες σε σύνθετα υλικά.

4.2.1. Παραγωγή νεολάκης

Η παραγωγή των ρητινών νεολάκης πραγματοποιείται σε δύο στάδια χρησιμοποιώντας γενικά περίσσεια φαινόλης, ώστε η αντίδραση να μην οδηγείται εξ αρχής σε διασταυρωμένα μακρομόρια έχοντας ως συνέπεια να μην υπάρχουν πλέον δραστικές μεθυλομάδες και να πρέπει να αναμιχθεί με αλδεΐδη για να προχωρήσει περαιτέρω η αντίδραση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται η εξαμεθυλενοτετραμίνη ή HEXA ή HMTA ώστε να παραχθεί σκόνη νεολάκης μετά από ξήρανση. Το τελικό προϊόν είναι θερμοπλαστικό και επομένως τήκεται και είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, όπως σε αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, καθώς και σε αραιά καυστικά διαλύματα. Όμως είναι σταθερή κατά την αποθήκευση για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

Το πρώτο στάδιο παραγωγής είναι η παραγωγή ρητινών συμπύκνωσης ρεζόλης. Οι ρητίνες ρεζόλης θεωρούνται θερμοσκληρυνόμενα υλικά και αποτελούν προϊόντα της αντίδρασης φαινόλης φορμαλδεΐδης στην οποία η αναλογία των μολε μεταξύ φορμαλδεΐδης και φαινόλης είναι μεγαλύτερη της μονάδας (1). Στην περίπτωση των αλκαλικών αντιδράσεων, η αναλογία φαινόλης / φορμαλδεΐδης είθισται να κυμαίνεται από 1,2 έως 1,5. Η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία αλκαλικού μέσου. Πρόκειται για μία περίπτωση σταδιακού πολυμερισμού στον οποίο χρησιμοποιείται αλκαλικός καταλύτης. Το μέγεθος του μορίου στην αλκαλική αντίδραση ελέγχεται από τη στοιχειομετρία του μίγματος της αντίδρασης. Οι ρητίνες α βαθμίδας είναι διαλυτές σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων. Ανάλογα με την έκταση της αντίδρασης το προϊόν που παράγεται κατατάσσεται σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες: Ρητίνες α βαθμίδας συμπύκνωσης (Resoles), στις ρητίνες β βαθμίδας συμπύκνωσης (Resitol) και στις ρητίνες γ βαθμίδας συμπύκνωσης.

Οι ρητίνες β βαθμίδας αποτελούνται από μόρια πολυμερούς τα οποία είναι γραμμικά με μικρή παρουσία διασταυρώσεων συνδέσμων. Θεωρούνται σκληρές, εύθραυστες, θερμοπλαστικές και είναι αδιάλυτες σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων, αλλά διαλυτές σε οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες.

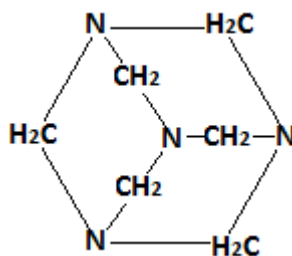
Οι συνδέσεις των ρητινών γ βαθμίδας γίνονται κυρίως με μεθυλενομάδες, οι οποίες βρίσκονται σε θέσεις όρθο και πάρα ως προς τις φαινολικές υδροξυομάδες με τον ίδιο τρόπο όπως και στις ρητίνες νεολάκης. Οι ρητίνες θεωρούνται δύστηκτες, θερμοσκληρυνόμενες, αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, και τα μόρια τους έχουν την μορφή πυκνού πλέγματος. [5,6,8,9,10,11,43,44]

4.2.2. Σκλήρυνση νεολάκης

Κατά την περαιτέρω επεξεργασία της νεολάκης με ή χωρίς πρόσθετα λαμβάνει χώρα η λεγόμενη σκλήρυνση. Κατ'αυτήν τα μόρια της ρητίνης με παρά πέρα συμπύκνωση σχηματίζουν διασταυρώσεις και έτσι το τελικό προϊόν είναι θερμοσκληρυνόμενο. Η σκλήρυνση της γίνεται με προσθήκη σκληρυντή.

Ως σκληρυντές χρησιμοποιούνται αρωματικές, αλειφατικές, κυκλοαλειφατικές αμίνες ή ανυδρίτες οξέων. Οι πιο σημαντικές αλειφατικές αμίνες είναι η αιθυλενοδιαμίνη (EDA), η διαιθυλενο-τριαμίνη (DETA), η τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA), η εξαμεθυλοτετραμίνη (HEXA). Η χρήση των αλειφατικών αμινών οδηγεί σε ισχυρά συνδεδεμένα δίκτυα με καλές φυσικές ιδιότητες, καλή χημική σταθερότητα και αντοχή σε διαλύματα, αλλά παρουσιάζει χαμηλή ευκαμψία και σκληρότητα. Η HEXA σκληραίνει την

ρητίνη, δημιουργεί διασταυρώσεις με συνέπεια τη μετατροπή της ρητίνης σε αδιάλυτο στερεό, ενώ αντιδρά απευθείας με τη ρητίνη χωρίς να παράγει ελεύθερη φορμαλδεΐδη.



Εικόνα 4.2.2-1: HEXA

Κατά τη διάρκεια των χημικών αντιδράσεων είναι καίριας σημασίας η θερμική επεξεργασία των ρητινών. Το εύρος της θερμοκρασίας, ο ρυθμός ανόδου και μείωσης της θερμοκρασίας καθορίζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος, τις μηχανικές του ιδιότητες και τη σταθεροποίηση των ιδιοτήτων αυτών. Η θερμική επεξεργασία που θα επιλεγεί θα πρέπει να επιτρέπει τον πολυμερισμό ολόκληρης της ρητίνης και να απομακρύνει τα αέρια που εκλύονται κατά την διάρκεια της διεργασίας. Ένα μεγάλο πρόβλημα της θερμικής κατεργασίας είναι η εμφάνιση πόρων στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού εξαιτίας των εγκλωβισμένων φυσαλίδων αέρα κατά την παρασκευή του.

Η σχηματιζόμενη ρητίνη νεολάκης πριν την σκλήρυνση είναι άμορφη και θερμοπλαστική, όπου οι μοριακές αλυσίδες διασυνδέονται με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, που λύονται με την αύξηση της θερμοκρασίας με αντιστρεπτή όμως διαδικασία, καθιστώντας το υλικό μαλακότερο σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι στερεή σε θερμοκρασία δωματίου και ρευστοποιείται σε θερμοκρασία 150-220°C. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες σε σύγκριση με τις θερμοπλαστικές ρητίνες έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία και παρουσιάζουν υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Παρουσιάζουν τρισδιάστατη δομή πλέγματος από πρωτογενείς ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των μοριακών αλυσίδων και μειονεκτούν λόγω του μεγάλου συντελεστή θερμικής διαστολής.

4.2.3. Εργαστηριακή παραγωγή νεολάκης

Για την παραγωγή ρητίνης νεολάκης χρησιμοποιείται η διαδικασία του σταδιακού πολυμερισμού φαινόλης – φορμαλδεΐδης παρουσία όξινου καταλύτη. Το τελικό προϊόν είναι θερμοπλαστικό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. [43,44]

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Φαινόλη C₆H₆O 324 g καθαρότητας 99,5% (M.B.: 94,11)

- Φορμαλδεΐδη 434 g περιεκτικότητας 37% κ.ό
- Οξαλικό οξύ 6,6 g

Τρίβουμε τη φαινόλη, τη φορμαλδεΐδη καθώς και το οξαλικό οξύ ώστε να πετύχουμε όμοια κοκκομετρία, οπότε και καλή αναμιξιμότητα. Τοποθετούνται και τα τρία υλικά σε αντιδραστήρα 2 λίτρων εφοδιασμένου με σύστημα αναδέυσεως και ψύξεως των ατμών νερού που προέρχονται από την συμπύκνωση της φαινόλης–φορμαλδεΐδης. Θέτουμε σε λειτουργία το σύστημα αναδέυσεως και ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία στους 105°C. Μετά το πέρας τριών (3) ωρών τοποθετούμε το διάλυμα σε φόρμα αλουμινίου και το αφήνουμε σε θερμοκρασία δωματίου προς στερεοποίηση. Για τη σκλήρυνση της νεολάκης, μεταφέρουμε ποσότητα του δείγματος σε άλλη φόρμα αλουμινίου και την τοποθετούμε στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 130 °C για περίπου 6 ώρες.

Χρησιμοποιήθηκαν οχτώ (8) δείγματα από νεολάκη σε διάφορες καταστάσεις. Συγκεκριμένα

Το πρώτο δείγμα που λήφθηκε είναι νεολάκη θερμοπλαστική.

Το δεύτερο δείγμα είναι θερμοσκληρυμένη νεολάκη.

Το τρίτο δείγμα είναι θερμοπλαστική νεολάκη, η οποία αναμείχθηκε περαιτέρω με ελαιοπυρήνα σε αναλογία 40/60.

Ομοίως και το τέταρτο δείγμα, αλλά σε αναλογία 20/80 νεολάκη με ελαιοπυρήνα αντίστοιχα.

Το πέμπτο και το έκτο δείγμα είναι αντίστοιχα του τρίτου και τέταρτου, με τη διαφορά ότι η νεολάκη είναι θερμοσκληρυμένη

Το έβδομο και το όγδοο δείγμα είναι νεολάκη η οποία θερμοσκληρύνθηκε και πυρολύθηκε εξαρχής με τον ελαιοπυρήνα σε αναλογία 60/40 και 80/20 αντίστοιχα.

Ο λόγος που λήφθηκαν τόσα δείγματα σε διαφορετικές καταστάσεις, είναι για να διαπιστωθεί η αλλαγή της συμπεριφοράς της νεολάκης όταν αλλάζει κάποια παράμετρος.

Για την παραγωγή και σκλήρυνση του εβδόμου δείγματος, το οποίο έχει αναλογία 60/40 χρησιμοποιήθηκαν:

- Νεολάκη 7 gr
- HEXA 1 gr
- Ελαιοπυρήνας 8 gr

Για την παραγωγή και σκλήρυνση του εβδόμου δείγματος, το οποίο έχει αναλογία 80/20 χρησιμοποιήθηκαν:

- Νεολάκη 3,5 gr
- HEXA 0,5 gr
- Ελαιοπυρήνας 16 gr

Η σκλήρυνση έγινε όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με τη διαφορά ότι τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικές υποδοχές για τη μορφοποίηση τους σε μορφή pellets και παρέμειναν στο πυριαντήριο για 1 hr στους 60°C.

4.2.4. Πυρόλυση

Κατόπιν της θερμοσκλήρυνσης των υλικών, τα δείγματα αφαιρούνται από την ειδική φόρμα και τοποθετούνται στην ειδική υποδοχή.



Εικόνα 4.2.4-1: Pellets τοποθετημένα στην ειδική υποδοχή (αριστερά είναι τα αναλογίας 80/20 και δεξιά τα αναλογίας 60/40)

Η πυρόλυση λαμβάνει χώρα στην πιλοτική διάταξη ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης ανθρακούχων προσροφητικών υλικών του Εργαστηρίου Πολυμερών.



Εικόνα 4.2.4-2: Πιλοτική διάταξη ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης ανθρακούχων προσροφητικών υλικών

Δίνεται η δυνατότητα ρύθμισης των θερμοκρασιακών ζωνών βάση των πέντε (5) θερμοστοιχείων που είναι συνδεδεμένα πάνω από το φούρνο.



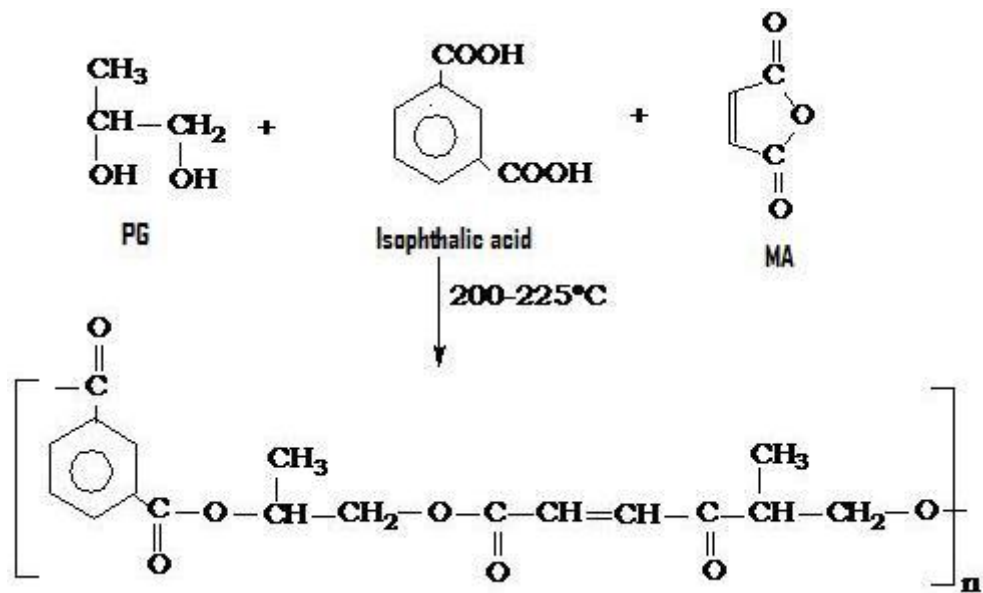
Εικόνα 4.2.4-3: Φούρνος πυρόλυσης με συνδεδεμένα θερμοστοιχεία

Αρχικά οι θερμοκρασίες όλων των ζωνών τέθηκαν στους 40°C και ανά 20' αυξάναμε τη θερμοκρασία κατά 40°C. Μετά την πάροδο 3,5 ωρών, οι μεσαίες ζώνες ρυθμίστηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία από τις ακριανές, συγκεκριμένα οι ακριανές έφτασαν μέχρι τους 500°C, ενώ οι μεσαίες μέχρι τους 720 °C. Οπότε, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ήπια πυρόλυση.

4.3. Ακόρεστος πολυεστέρας

Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες στον κόσμο. Περισσότεροι από 2 εκατομμύρια τόνοι ακόρεστων ρητινών πολυεστέρα χρησιμοποιούνται παγκοσμίως αφότου βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως μήτρα σε σύνθετα υλικά στη βιομηχανία των μέσων μεταφοράς, στην ηλεκτρονική βιομηχανία, στην κατασκευή κτιρίων, δεξαμενών, αλλά και ως επικαλυπτικά.

Πλεονεκτήματα των ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών αποτελεί το εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας τους και μπορούν να σχεδιαστούν για χρήση σε χαμηλές έως μέτριες θερμοκρασιακές εφαρμογές. Επίσης, σε αντίθεση με ανταγωνιστικά μέταλλα, πλεονεκτεί λόγω του χαμηλότερου βάρους, άρα και σε κόστος. Οι αυξανόμενες τιμές χάλυβα και αλουμινίου πιέζουν περισσότερους κατασκευαστές να χρησιμοποιήσουν ακόρεστα πολυεστερικά ρητίνης. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα είναι το αυξημένο δυναμικό παραγωγικότητας. Ενώ τα μέταλλα περιλαμβάνουν τη χρήση συγκεκριμένων μεταλλουργικών μηχανημάτων, δαπανηρών εργαλείων και απαιτήσεων επεξεργασίας, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες είναι φθηνότερες και παρέχουν τη δυνατότητα χρήσης εργαλείων χαμηλού κόστους. Όπως επίσης θεωρούνται πιο οικολογικά, διότι οι ακόρεστοι πολυεστέρες, αν και προηγουμένως συντέθηκαν από ορυκτά καύσιμα, πλέον μπορούν να κατασκευαστούν από βιολογικούς πόρους, όπως άμυλα, φυτικά έλαια και άλλα φυσικά δομικά στοιχεία. Η προσθήκη ομορφιάς στη δομή επιτυγχάνεται εύκολα με ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, χωρίς να διακυβεύονται δομικές ιδιότητες και να προσφέρουν μη πορώδεις επιφάνειες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιηθούν σε χώρους υγιεινής όπως οι κουζίνες, τα νοσοκομεία και τα βιολογικά εργαστήρια. Μπορούν επίσης να παραχθούν και με υψηλή στιλπνότητα, χρησιμοποιώντας χρωστικές τεχνολογίες επικάλυψης gel-coat. Στην περίπτωση σκαφών από γυάλινες ίνες, επιτυγχάνεται ομαλή και ελκυστική επιφάνεια υψηλής γυαλάδας που δεν χρειάζεται περαιτέρω βάψιμο. [5,6,8,9,10,11,43,44]



Εικόνα 4.2.4-1: Ακόρεστος πολυεστέρας

4.3.1. Παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες, σε αντίθεση με τους κορεσμένους (π.χ. PET), περιέχουν διπλούς δεσμούς C=C στο μακρομόριο τους, λόγω της σκόπιμης χρήσης ακόρεστου δικαρβοξυλικού οξέος (π.χ. φουμαρικού ή μαλεϊκού οξέος) κατά την παραγωγή τους. Παράγονται μέσω σταδιακού πολυμερισμού με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μιας διόλης με δικαρβοξυλικά οξέα / ανυδρίτες οξέων (π.χ. αδιπικό οξύ, φθαλικός ανυδρίτης) με ταυτόχρονη αφαίρεση του παραγόμενου νερού. Δικαρβοξυλικό οξύ + Διόλη → Εστέρα + Νερό

Η αντίδραση πολυσυμπυκνώσεως ενός δικαρβοξυλικού οξέος με μια διόλη, απουσία καταλύτη, ακολουθεί την πορεία αντιδράσεως III τάξεως. Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης μιας διόλης και ενός διοξέος μπορεί να πραγματοποιηθεί παρατηρώντας την μεταβολή της συγκέντρωσης των -COOH με τιτλοδότηση ή την ποσότητα του νερού που σχηματίζεται κατά την πολυεστεροποίηση.

4.3.2. Σκλήρυνση πολυεστέρα

Προκειμένου να υπάρξει πολυμερισμός, ισχύει ότι υπάρχει απαίτηση ο βαθμός δραστηριότητας να είναι μεγαλύτερος του δύο (2), όπως έχει προαναφερθεί. Η σκλήρυνση γίνεται με αλυσωτό πολυμερισμό στους διπλούς δεσμούς του μακρομορίου από τον ακόρεστο οξύ ή ανυδρίτη, όπου αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος ή στους δεσμούς κάποιου μονομερούς όπου έχει διαλυθεί ο ακόρεστος πολυεστέρας. Η θερμοκρασία κατά την οποία γίνεται η σκλήρυνση εξαρτάται από την εφαρμογή και την επιφάνεια. Σε περίπτωση που η σκλήρυνση γίνει εντός πρέσας, η θερμοκρασία κυμαίνεται στους 100°C με συνήθη διεγέρτη το βενζοϋλοϋπεροξείδιο. Σε περίπτωση που το προϊόν θα χρησιμοποιηθεί ως επικαλυπτικό σε μεγάλη επιφάνεια, η σκλήρυνση θα γίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με διεγέρτη κάποιο υπεροξείδιο, όπως το υπεροξείδιο της μεθυλοαιθυλοκετόνης, το υπεροξείδιο της κυκλοπεντανόνης πλέον ένωση κοβαλτίου, το βενζοϋλοϋπεροξείδιο πλέον καταλύτη.

Κατά τη σκλήρυνση εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικές καταστάσεις, του ζελαρίσματος και της υαλοποίησης. Το ζελάρισμα είναι το κρίσιμο σημείο όπου αρχίζει ο σχηματισμός των διακλαδωμένων μορίων με τεράστιο μοριακό βάρος. Παρατηρείται απότομη αύξηση του ιξώδους, γεγονός το οποίο δυσκολεύει την κατεργασία της ρητίνης. Η υαλοποίηση είναι ο σχηματισμός ενός υαλώδους στερεού λόγω της περεταίρω πορείας σχηματισμού πλέγματος, η οποία επιφέρει την επιβράδυνση της σκλήρυνσης.

Πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι όταν οι διπλοί δεσμοί αντιδράσουν περίπου 35%-40%, η μάζα ζελάρει, όταν η αντίδραση κυμαίνεται στο 40%-60% τότε ο όγκος συστέλλεται και η πρώτη σκλήρυνση λαμβάνει χώρα στο 80%. Άριστο σημείο θεωρείται όταν το 92%-95% των διπλών δεσμών έχουν αντιδράσει. Πάνω από αυτό το ποσοστό δε υπάρχει περαιτέρω σκλήρυνση, εξαιτίας του οξυγόνου που αντιδράει με τους διπλούς δεσμούς και σχηματίζονται υπεροξείδια.

Σε περιπτώσεις όπου μετά τη σκλήρυνση, υπάρχουν ελεύθερες ρίζες ή που θα δημιουργηθούν μέσω φωτός, τότε μπορεί να ακολουθήσει μετασκλήρυνση για κάποιες ώρες σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (60°C-80°C) ή για μερικές μέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι ελεύθερες ρίζες είναι γενικά ασταθείς και ενώνονται ή με μόρια επιδεχόμενα πολυμερισμό ή με το οξυγόνο του αέρα, δηλαδή υπάρχουν αντιδράσεις δημιουργίας ελευθέρων ριζών και αντιδράσεις καταστροφής τους.

4.3.3. Εργαστηριακή παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα

Αντιδραστήρια

- Προπυλενογλυκόλη
- Μαλεϊκό οξύ (cis-butenedioic acid)
- Φθαλικός ανυδρίτης
- Σεβακικό οξύ
- Τολουόλιο

Προετοιμασία για σκλήρυνση:

- Υδροκινόνη
- Dibutylphthalate (πλαστικοποιητής)
- Στυρένιο

Για σκλήρυνση:

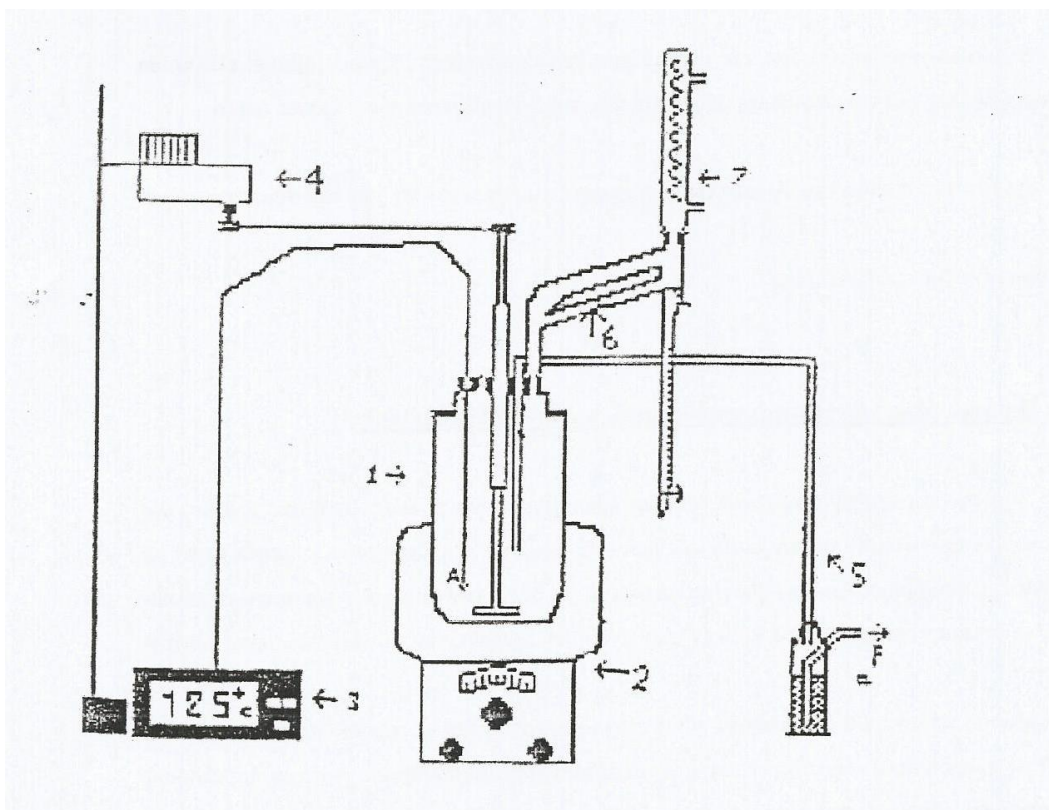
- Διάλυμα μεθυλαιθυλοκετόνης
- Ναφθενικό κοβάλτιο

Διάταξη

- Γυάλινος αντιδραστήρας όγκου 2 λίτρων με κάλυμμα που φέρει 4 οπές ,μέσω της μίας οπής εισέρχεται ο αναδευτήρας με πλαστικά πτερύγια για την ανάδευση -ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος
- Ηλεκτρικός μανδύας θέρμανσης του αντιδραστήρα
- Ηλεκτρικό θερμόμετρο για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας με ενσωματωμένο ρυθμιστή θέρμανσης- θερμοστοιχείο- στο εσωτερικό του αντιδραστήρα
- Σύστημα μηχανικής ανάδευσης του αντιδραστήρα
- Σύστημα διοχέτευσης αδρανούς αερίου στον αντιδραστήρα που περιλαμβάνει πλυντρίδα πυρογαλλόλης για τη δέσμευση του οξυγόνου που τυχόν περιέχεται στο αδρανές αέριο
- Διαχωριστική παγίδα του συμπυκνωμένου νερού που προέρχεται από το συμπυκνωτήρα
- Συμπυκνωτήρας (ψυκτήρας)

Απαραίτητα όργανα

- Αντιδραστήρας
- Μανδύας θέρμανσης
- Αναδευτήρας
- Κινητήρας
- Φιάλη αζώτου με πλυντρίδα πυρογαλλόλης
- Διαχωριστική ογκομετρική στήλη (παγίδα)
- Θερμοστοιχείο
- Προχοΐδα
- Ψυκτήρας x2
- Ρυθμιστής θέρμανσης
- Ογκομετρικός κύλινδρος (10ml)
- Κωνικές φιάλες
- Φόρμες αλουμινίου



Εικόνα 4.3.3-1:Διάταξη για την παραγωγή ακόρεστο πολυεστέρα

4.3.4. Παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα

ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΣΥΜΠΥΚΝΩΣΕΩΣ

Η διόλη και τα διοξέα έχουν τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα από την προηγούμενη μέρα του πειράματος. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν:

- Διόλη: Προπυλενογλυκόλη $C_3H_6(OH)_2$ - 689.7g (110%)

Η προπυλενογλυκόλη είναι το μονομερές που εισάγουμε στο ρόλο της διόλης

- Διοξέα: Μαλεϊκός Ανυδρίτης 418.0g

Ο μαλεϊκός ανυδρίτης έχει το πλεονέκτημα ότι είναι πιο δραστικός από το μαλεϊκό οξύ και σε αντίθεση με το οξύ, δε χρειάζεται να αφαιρεθεί νερό.

- Φθαλικός ανυδρίτης(PtAn) $C_6H_4(COOH)_2$ - 296.0g.

Ο φθαλικός ανυδρίτης προστέθηκε για βελτίωση της ακαμψίας του πολυεστέρα.

- Σεβακικό Οξύ $HOOC(CH_2)_8COOH$ - 404.0g

Το σεβακικό οξύ προστέθηκε για βελτίωση ευκαμψίας του πολυεστέρα.

- Υδροκινόνη $C_6H_5(OH)_2$ - 0.052g

Η υδροκινόνη είναι μία δισθενής φαινόλη, την οποία εισάγουμε με το ρόλο του καταλύτη, χωρίς όμως να συμμετέχει στην κινητική της αντίδρασης.

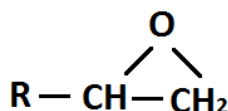
Η διαχωριστική ογκομετρική στήλη πληρούται με αρωματικό διαλύτη Τολουολίου (Tol. 37 ml - με αυτό τον τρόπο κάνουμε το νερό που θα παράγεται αζεοτροπικό, δηλαδή σε χαμηλότερη θερμοκρασία θα διαχωρίζεται λόγω διαφορετικής πυκνότητας και θα μπορούμε να το αφαιρούμε). Γίνονται οι απαραίτητες συνδέσεις της διατάξεως και διοχετεύεται με άζωτο. Το άζωτο προέρχεται από φιάλη που διέρχεται μέσα από πληντρίδα που περιέχει πυρογαλόλη. Επειδή το άζωτο δεν είναι καθαρό και περιέχει διάφορες προσμείξεις σε μικρή περιεκτικότητα (συμπεριλαμβανομένου και του οξυγόνου), η πυρογαλόλη δεν τις αφήνει να περάσουν στον αντιδραστήρα. Η αρχική θερμοκρασία είναι $\theta_0=21^\circ\text{C}$ και ακολούθως τίθεται σε λειτουργία το σύστημα αναδέυσεως και θερμαίνεται το περιεχόμενο του αντιδραστήρα και γύρω στους 120°C ξεκινάει η αντίδραση, ενώ στους 127°C . Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους $131^\circ\text{C} \pm 2$ γίνεται η πρώτη σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων. Για αυτό το σκοπό ογκομετρείται και απομακρύνεται το νερό που έχει ήδη παραχθεί. Όταν η θερμοκρασία φτάνει τους 133°C σταματάει και η πρώτη σειρά ισοθερμικών μετρήσεων.

4.3.5. Σκλήρυνση ακόρεστου πολυεστέρα

Μετά το τέλος της πολυσυμπυκνώσεως γίνεται απόψυξη στους 140°C , προστίθεται υδροκινόνη και Dibutylphthalate (πλαστικοποιητής) και ακολούθως το στυρένιο υπό ανάδευση, προκειμένου να δημιουργήσει τις διασταυρώσεις των δεσμών μεταξύ των μακρομορίων. Κατόπιν γίνεται απόψυξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και μεταφέρεται το προϊόν σε φιάλη προς φύλαξη. Μέσα σε φόρμα αλουμινίου ζυγίζονται 50g ακόρεστου πολυεστέρα. Προστίθεται μία κατάλληλη ποσότητα του διεγέρτη (μεθυλαιθυλοκετόνη), που μετατρέπεται σε οξείδιο όταν βάλουμε τον επιταχυντή (ναυθενικό κοβάλτιο). Αυτό συμβαίνει επειδή το τελευταίο από σθένος 4 πέφτει σε σθένος 2 και δίνει τα ηλεκτρόνια του στον διεγέρτη για να διασπαστεί. Έπειτα πραγματοποιείται καλή ανάμειξη και εξελίσσεται το φαινόμενο της σκλήρυνσης.

4.4. Εποξειδική ρητίνη

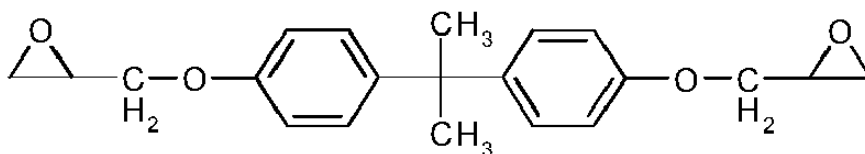
Η εποξειδική ρητίνη ορίζεται ως ένα μόριο που περιέχει περισσότερες από μία ομάδες εποξειδίου (ή οξιράνης ή αιθοξυλίνης). [5,6,8,9,10,11,43,44]



Εικόνα 4.3.5-1: Ομάδα εποξειδίου

Το ιξώδες, το ισοδύναμο βάρος εποξειδίου και το μοριακό βάρος είναι τα βασικά χαρακτηριστικά των εποξειδικών ρητινών. Είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και έχουν, χαμηλή συρρίκνωση, καλή πρόσφυση σε πολλά μέταλλα. Λόγω της υψηλής τους αντοχής ανά βάρος, χρησιμοποιούνται για τις λεπίδες τουρμπίνας των πτερυγίων των ανεμογεννητριών. Οι εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, η αντίσταση στην υγρασία, η θερμική και μηχανική καταπληξία και η ικανότητα αυτόσβεσης, κάνουν τις εποξειδικές κατάλληλες για τα ηλεκτρονικά είδη (κινητήρες, μετασχηματιστές). Τα εποξικά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την κατασκευή καλουπιών και χυτών. Επίσης, λόγω της αντίστασης σε διάβρωση χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά σε σωλήνες, σε οικιακές συσκευές, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στη ναυσιπλοΐα. Ακόμη, σε αγωγούς και εξαρτήματα από χάλυβα που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά πετρελαίου, φυσικού αερίου ή πόσης. Τα εποξικά, λόγω της αντοχής και του χαμηλού βάρους, χρησιμοποιούνται συχνά στην κατασκευή και την επισκευή των σκαφών. Στα αεροσκάφη, τα εποξικά χρησιμοποιούνται ως συνδετικό υλικό για ενισχύσεις όπως γυαλί, άνθρακα, ή Kevlar, τα οποία σύνθετα υλικά είναι ισχυρά, αλλά πολύ ελαφριά. Οι εποξειδικές κόλλες χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με ιδιαίτερες απαιτήσεις, όπως για την κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων, σκαφών, σνόουμπορντ και άλλα. Τέλος, αυτά τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία παχών, γυαλιστερών τελειωμάτων σε έργα τέχνης, την γλυπτική και τη ζωγραφική.

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες εποξειδικών ρητινών, οι γλυκιδυλ-εποξικές (glycidyl epoxy) και οι μη γλυκιδυλ-εποξικές (non-glycidyl epoxy) ρητίνες. Οι γλυκιδυλ-εποξικές παρασκευάζονται μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης κατάλληλης διυδροξυ ενώσεως, διβασικού οξέος ή διαμίνης και επιχλωρυδρίνης και ταξινομούνται περαιτέρω ως γλυκιδυλ-αιθέρας, γλυκιδυλ-εστέρας και γλυκιδυλ-αμίνη. Οι μη γλυκιδυλ-εποξικές σχηματίζονται με υπεροξείδωση ολεφινικού διπλού δεσμού και διαχωρίζονται σε αλειφατικές και κυκλοαλειφατικές εποξειδικές ρητίνες.



Εικόνα 4.3.5-2: Δομή διγλυκιδυλ-αιθέρα δισφαινόλης-A (DGEBA)

4.4.1. Σκλήρυνση εποξειδικών ρητινών

Η διαδικασία σκλήρυνσης είναι μια χημική αντίδραση στην οποία οι ομάδες εποξειδίου στην εποξική ρητίνη αντιδρούν με ένα σκληρυντή για να σχηματίσουν ένα πολύ διασταυρωμένο, τρισδιάστατο δίκτυο και μετατρέπονται σε υλικό σκληρό, ελαστικό και άκαμπτο υλικό. Οι εποξειδικές ρητίνες σκληρύνουν γρήγορα και εύκολα σχεδόν σε οποιαδήποτε θερμοκρασία από 5-150οC ανάλογα με την επιλογή του παράγοντα σκλήρυνσης.

Οι συνήθεις χρησιμοποιούμενοι παράγοντες σκλήρυνσης για εποξικά περιλαμβάνουν αμίνες, πολυαμίδια, φαινολικές ρητίνες, ανυδρίτες, ισοκυανικούς εστέρες και πολυμεταπτάνια. Ανάλογα με τη διαδικασία και τις ιδιότητες που απαιτούνται, διατίθεται μεγάλη ποικιλία σκληρυντικού για εποξειδικές ρητίνες. Γενικότερα, η επιλογή της ρητίνης και των σκληρυντικών εξαρτάται από την εφαρμογή, την επιλεγμένη διαδικασία και τις επιθυμητές ιδιότητες.

Οι αμίνες είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι σκληρυντές για την εποξική ρητίνη. Οι πρωτογενείς και δευτεροταγείς αμίνες αντιδρούν ιδιαίτερα με εποξείδια ενώ οι τριτοταγείς αμίνες γενικά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κοινώς γνωστοί ως επιταχυντές. Η χρήση υπερβολικής ποσότητας καταλύτη επιταχύνει τη σκλήρυνση, σε βάρος του χρόνου ζωής και θερμικής σταθερότητας.

Όταν οι εποξειδικές ρητίνες σκληραίνονται με φαινολικό σκληρυντή, δίνουν εξαιρετική πρόσφυση, αντοχή και χημική αντοχή. Τα φαινολικά εποξειδικά συστήματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με νονόλας χρησιμοποιούνται κυρίως για την εγκαψούλωση λόγω της χαμηλής απορρόφησης νερού, της εξαιρετικής θερμικής και ηλεκτρικής αντίστασης. Ένας επιταχυντής είναι απαραίτητος για την πλήρη θεραπεία.

Για την σκλήρυνση της εποξειδικής ρητίνης χρησιμοποιήθηκαν

Για το πρώτο δείγμα:

- EPOXY 10gr
- Σκληρυντής HARTER SF (fast) 5gr

Για το δεύτερο δείγμα:

- EPOXY 10gr
- Σκληρυντής HARTER L (slow) 5gr



Εικόνα 4.4.1-1: Σκληρυντές HARTER (αριστερά είναι ο γρήγορος –fast- και δεξιά ο αργός –slow)

5. Αναλύσεις στερεών καυσίμων

Οι αναλύσεις των στερεών καυσίμων διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες, την προσεγγιστική ή αρχική και την τελική.

Η αρχική ανάλυση δίνει μία πρώτη εικόνα σχετικά με την ποιότητα του στερεού καυσίμου και δίνει πληροφορίες για τη πιθανή δυνατότητα εμπορικής αξιοποίησης του. Διεξάγεται υπό συνθήκες που προσομοιάζουν με εκείνες της καύσης των καυσίμων σε εστίες, πιο συγκεκριμένα, το δείγμα υποβάλλεται σε διαδοχικές θερμάνσεις και παρατηρούμε την απώλεια βάρους και το απομένον υπόλειμμα. Κατά τη μέθοδο ASTM D-3172 λαμβάνουμε πληροφορίες για την υγρασία [**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**], την τέφρα [**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**], τα πτητικά και τον μόνιμο άνθρακα με τη σχέση:

$$100 = \text{Υγρασία} + \text{Πτητικά} + \text{Τέφρα} + \text{Μόνιμος άνθρακας}$$

Το συνηθέστερο σύστημα κατάταξης των ανθράκων γίνεται βάση της συμπεριφοράς τους κατά την καύση τους στην κάμινο, όπου τα μεν πτητικά αποτελούν το τμήμα που καίγεται ως αέριο, ο δε μόνιμος άνθρακας το τμήμα που καίγεται ως στερεό στο δάπεδο της καμίνου.

Εν αντιθέσει, η τελική ανάλυση αποτελεί τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Συγκεκριμένη ποσότητα του δείγματος καίγεται και αναλύονται τα προϊόντα της καύσης. Κατά τη μέθοδο ASTM D-3176 [48], μετρώνται η περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο, οξυγόνο και τέφρα. Ο προσδιορισμός του αζώτου γίνεται με τη μέθοδο Kjeldhal. Ο προσδιορισμός του θείου γίνεται με τιτλοδότηση των εκπλυμάτων του όλμου στον οποίο γίνεται ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης. Το οξυγόνο υπολογίζεται βάση της σχέσης:

$$\text{Οξυγόνο} = 100 - \text{Άνθρακας} - \text{Υδρογόνο} - \text{Άζωτο} - \text{Θείο} - \text{Τέφρα} [40]$$

5.1. Φούρνος πτητικών

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση, πτητική οργανική ένωση είναι οποιαδήποτε οργανική ένωση που έχει αρχικό σημείο βρασμού μικρότερο ή ίσο με 250 °C (482 °F), μετρημένο σε σταθερή ατμοσφαιρική πίεση 101.3 kPa και μπορεί να βλάψει τις οπτικές ή ακουστικές αισθήσεις.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις άνθρακα είναι τα παράγωγα αέρια κατόπιν πυρόλυσης. Τα πτητικά και η υγρασία είναι παρανομαστές που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των δειγμάτων σε αναλύσεις, όπως στην περίπτωση της θερμογόνου δύναμης. Οπότε, η απομάκρυνση τους είναι καίριας σημασίας πριν τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης των υλικών.

5.1.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Σύμφωνα με τη μέθοδο προετοιμασίας ανθρακούχων δειγμάτων που είναι να υποβληθούν σε αναλύσεις ASTM D 2013 [45] ή D 346 , το δείγμα πρέπει να κονιοποιηθεί σε μέγεθος 250μm. Δείγματα που εμφανίζουν εύκολα σπινθήρα έχουν διαφορετικό τρόπο διαχείρισης για την αποφυγή έκρηξης.

5.1.2. Αρχή μεθόδου

Σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 3173 [46], τα δείγματα που δεν παρουσιάζουν εύκολα σπινθήρα, λαμβάνουμε δείγμα 1gr σε προζυγισμένη κάψα πλατίνας και την κλείνουμε τοιουτοτρόπως ώστε να μην αναφλεγεί από την κάτω πλευρά το ανθρακικό ίζημα από ασφαλτούχα, υποασφαλτούχα και λιγνιτούχα κάρβουνα. Το τοποθετούμε στα νικελούχα ή πλατινένια σύρματα και το εισάγουμε στο προθερμασμένο θάλαμο υπό θερμοκρασία 950°C ±20 °C και ελέγχουμε ότι το καπάκι της κάψας δε μετακινήθηκε κατά τη μεταφορά του. Μόλις εισαχθεί το δείγμα, θάλαμος ρυθμίζουμε το φούρνο ακριβώς στους 950°C, όπου η απότομη αποβολή του πτητικού περιεχομένου θα υποχωρήσει έπειτα από 3min ή όταν σβήσει η φωτεινή φλόγα και θερμαίνουμε το δείγμα για 7min ακριβώς. Μετά την πάροδο των 7min, το αφαιρούμε, το αφήνουμε να ψυχθεί εντός ξηραντήρα και το ζυγίζουμε. Η περιεκτικότητα % της απώλειας βάρους μείον την % υγρασία, ισοδυναμεί με το πτητικό περιεχόμενο.

Σε περιπτώσεις έντονου κοκ χαμηλής και μεσαίας πτητικότητας ασφαλτούχα κάρβουνα, ενδέχεται κατά την θέρμανση του δείγματος, να λάβει χώρα έκρηξη στο κουμπί του κοκ (popping). Αυτό συμβαίνει λόγω της απελευθέρωσης του πτητικού περιεχομένου μέσα το κουμπί. Αν συμβεί τέτοιο γεγονός, τότε απορρίπτεται η διαδικασία και πρέπει να γίνει επανάληψη εξ αρχής.

Σε περιπτώσεις που κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, το δείγμα σχηματίζει ελαφρά ή καθόλου κρούστα, τότε πρέπει να παρακολουθείται στενά για την αποφυγή σπινθήρα. Οι σωληνοειδείς φούρνοι τύπου Fieldner, διαθέτουν θερμοζεύγη, άρα δίνουν τη δυνατότητα να τοποθετούμε το δείγμα σε σημεία με χαμηλότερη θερμοκρασία και να μη θερμανθούν απότομα, αλλά σταδιακά.

Όλα τα δείγματα που εμφανίζουν σπινθήρα, πρέπει να προθερμαίνονται, προτού εισαχθούν στο φούρνο, σταδιακά μέχρι να φτάσουν τη θερμοκρασία των 600°C ±50 °C εντός 6min. Έπειτα

τοποθετούμε το δείγμα στο φούρνο για ακριβώς 6min στους 600°C ±50 °C. Απομακρύνουμε την κάψα από το φούρνο και το αφήνουμε να ψυχθεί πάνω σε μεταλλική βάση για 15min. Εάν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, εμφανιστεί σπινθήρας, απορρίπτουμε τη μέτρηση και πρέπει να επαναλάβουμε την ανάλυση. Η % απώλεια στο βάρος μείον την % υγρασία, σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 3173 [46], είναι το πτητικό περιεχόμενο.

$$\text{Υπολογισμός της \% απώλειας βάρους } C: C = \left(\frac{A - B}{A}\right) * 100$$

Όπου A: βάρος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε

B: βάρος του δείγματος μετά τη θέρμανση

$$\text{Υπολογισμός της \% του πτητικού περιεχομένου: } E = C - D$$

Όπου: C: %απώλεια βάρους

D: % υγρασία

5.1.3. Αποτελέσματα

Τα πολυμερικά υλικά δεν απορροφούν υγρασία, οπότε δεν υποβλήθηκαν στην ανάλυση αυτή. Ο ελαιοπυρήνας ως φυσική ύλη απορροφά υγρασία και τα παραπάνω αποτελέσματα το φανερώνουν. Το δείγμα Νο2- ΝΕΟΛΑΚΗ & ΗΕΧΑ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (20/80) έχει την περισσότερη υγρασία, αποτέλεσμα ανάλογο της περιεκτικότητας σε βιοκαύσιμο. Όμως, το ίδιο δείγμα που έχει αλεστεί έχει κατά 50% λιγότερη υγρασία. Αυτό οφείλεται στη μικρή κοκκομετρία (300μm) όπου οι πόροι είναι πολύ μικροί για την απορρόφηση της.

Πίνακας 5.1.3-ι: Αποτελέσματα υγρασίας

A/A	ΥΛΙΚΟ	ΥΓΡΑΣΙΑ (%)
1	ΝΕΟΛΑΚΗ & ΗΕΧΑ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (40/60)	14.40
2	ΝΕΟΛΑΚΗ & ΗΕΧΑ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (20/80)	15.06
3	ΝΕΟΛΑΚΗ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (40/60)	14.30
4	ΝΕΟΛΑΚΗ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (20/80) αλεσμένο	7.50

5.2. Φούρνος τέφρας

Η τέφρα άνθρακα, που αναφέρεται επίσης ως υπολείμματα καύσης άνθρακα ή CCRs, παράγεται κυρίως από την καύση άνθρακα. Αποτελεί ανεπιθύμητη συστατικό σε στερεό καύσιμο, καθώς μειώνει την ενεργειακή του απόδοση, εξαιτίας της δημιουργίας αποθέσεων στις εστίες καύσεις, στις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας των θερμικών εγκαταστάσεων αλλά και διαβρώσεων στις επιφάνειες των εγκαταστάσεων.

Όσον αφορά τα στερεά καύσιμα διακρίνονται σε μόνιμη και ελεύθερη τέφρα. Η μόνιμη τέφρα δημιουργείται από τις ανόργανες ουσίες της φυτικής ύλης, από όπου πηγάζει ο άνθρακας. Οπότε είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες μέσα στο υλικό, γεγονός που κάνει αδύνατη την απομάκρυνση της. Η ελεύθερη τέφρα προέρχεται από την παρεμβολή ανόργανων στρωμάτων εντός των ανθρακοφόρων στρωμάτων. Παρότι υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό, μπορεί να απομακρυνθεί με μεθόδους εμπλουτισμού.

5.2.1. Αρχή μεθόδου

Η τέφρα προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 3174 [47], η οποία ορίζει ότι μία ποσότητα υλικού καίγεται εντός πορσελάνινου χωνευτηρίου σε θερμοκρασία 900 °C μέχρις ότου να καεί όλη η καύσιμη ύλη, δηλαδή μέχρι την τέλεια καύση. Το υπόλειμμα της καύσης αυτής αποτελεί την τέφρα.

Ζυγίζουμε περίπου 1g κονιορτοποιημένου δείγματος στην ειδική, πορσελάνινη κάψα και ξεκινάμε τη θέρμανση του δείγματος στο φούρνο με ρυθμό 8,30C/min έως η θερμοκρασία να φτάσει τους 500oC. Έπειτα αυξάνουμε τη θερμοκρασία σταδιακά μέχρι να φτάσει τους 950 °C. Αρχικά, μετά το πέρας της μίας ώρας ρυθμίζουμε τον ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας στους 4 °C /min μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 750 °C, έπειτα ρυθμίζουμε τον ρυθμό στους 3oC/min εως φτάσει η θερμοκρασία στους 950 °C και τότε εισάγουμε το δείγμα στο φούρνο για 1hr.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΕΦΡΑΣ

$$\text{Ash, mass (\%)} = (w/W) \cdot 100$$

Όπου w: mass of ash (g)

W: mass of sample (g)

5.2.2. Αποτελέσματα

Από τα παρακάτω αποτελέσματα διαπιστώνουμε ότι τα συγκεκριμένα πολυμερή δεν αφήνουν τέφρα κατόπιν της καύσης τους, ενώ ο ελαιοπυρήνας αφήνει περίπου 2,87%. Για τον ελαιοπυρήνα εξηγείται βάση του ποσοστού άνθρακα, όπως αναφέρεται και στα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης παρακάτω. Ενώ, τα πολυμερή δεν περιέχουν μέταλλα, οπότε είναι εύλογο το μηδενικό αποτέλεσμα σε τέφρα.

Πίνακας 5.2.2-ι: Αποτελέσματα τέφρας

Α/Α	ΥΛΙΚΟ	Τέφρα (%)
1	ΑΚΟΡΕΣΤΟΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ	0
2	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (FAST)	0
3	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (SLOW)	0
4	ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ	2.87
5	ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοπλαστική)	0
6	ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοσκληρυνόμενη)	0

5.3. Θερμογόνος δύναμη

Θερμογόνος Δύναμη ή θερμαντική ικανότητα (Calorific Value – CV) είναι μία πολύ βασική ιδιότητα των καυσίμων, η οποία είναι το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση της μονάδας βάρους μίας ουσίας υπό ειδικές συνθήκες. Εκφράζεται σε Btu/lb ή cal/g.

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Gross Calorific Value - GCV, or Higher Heating Value - HHV) Q_g (MJ/kg), είναι το ποσό της θερμότητας το οποίο εκλύεται κατά την καύση της μονάδας βάρους ενός στερεού ή υγρού καυσίμου, υπό σταθερό όγκο, εντός όλμου θερμιδόμετρου, παρουσία οξυγόνου υπό αρχική πίεση 20-40 atm. Η καύσιμη ύλη (καύσιμο) μπορεί να είναι στερεή είτε υγρή.

Κατωτέρα θερμογόνος δύναμη (Net Calorific Value - NCV, or Lower Heating Value - LHV) Q_n (MJ/kg), είναι το ποσό της θερμότητας το οποίο εκλύεται κατά την καύση της μονάδας βάρους του καυσίμου, υπό σταθερό όγκο, με προϊόντα καύσης σε αέρια κατάσταση συμπεριλαμβανομένου και του νερού. Η καύσιμη ύλη (καύσιμο) μπορεί να είναι στερεή είτε υγρή.

Η ανάλυση της θερμογόνου δύναμης πραγματοποιήθηκε βάση της μεθόδου ASTM D 2015-00 [49].

Επαναληψιμότητα της μεθόδου: 0.3 %

Αναπαραγωγισιμότητα της μεθόδου: 0.5%

5.3.1. Αρχή μεθόδου

Όλμος καύσης: Το χωνευτήρι και η εσωτερική επιφάνεια του όλμου πρέπει να είναι από υλικό που δεν επηρεάζεται από τη διαδικασία της καύσης και ο σχεδιασμός του είναι κατάλληλος ώστε όλα τα υγρά προϊόντα καύσης ανακτώνται με το καθάρισμα του εσωτερικού τμήματος. Είναι στεγανός ως προς τη διαρροή αερίων κατά τη διάρκεια των αναλύσεων και αντέχει υδροστατική πίεση της τάξης 20Μρα.



Εικόνα 5.3.1-1: Όλμος Καύσης 1108 της Parr.

Δοχείο θερμιδόμετρου: Είναι μεταλλικό δοχείο με εσωτερική επικάλυψη, στο οποίο τοποθετείται ο όλμος καύσης.

Κάδος θερμιδόμετρου: Είναι ο κάδος όπου τοποθετείται το δοχείο θερμιδόμετρου με τον όλμο. Αποτελείται από διπλά τοιχώματα, με μεταξύ τους απόσταση 10mm, για την προστασία από τα ρεύματα αέρα και από τη διάδοση της θερμότητας.

Αναδευτήρας: Η συνεχής και σταθερή ανάδευση είναι αναγκαία

Κάψα δείγματος: Είναι μεταλλική κάψα κατασκευασμένη από πλατίνα ή χαλαζία ή από κάποιο κράμα βασικού μετάλλου. Εντός της κάψας τοποθετείται το υπό εξέταση δείγμα.



Εικόνα 5.3.1-2: Κάψα δείγματος

Σύρμα ανάφλεξης: Σύρμα μήκους 100mm και διαμέτρου 0.16mm από σίδηρο ή από κράμα νικελίου-χρωμίου. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύρμα από πλατίνα ή παλλάδιο διαμέτρου 0,10mm, το οποίο παρέχει σταθερή ποσότητα ενέργειας.

Συσσωρευτής ανάφλεξης: 6-16V εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος στο σύρμα ανάφλεξης.



Εικόνα 5.3.1-3: Συσσωρευτής ανάφλεξης

Θερμόμετρο: Υπάρχουν τρεις (3) τύποι θερμομέτρων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας.

- i. Υγρά θερμομέτρα τα οποία προσαρμόζονται στις απαιτήσεις της ASTM για τους 56C, 56F, 116C ή 117C.
- ii. Θερμόμετρα Beckman καλύπτοντας κλίμακα των 6°C με βαθμονόμηση ανά 0,01 του βαθμού εκατοντάβαθμου.
- iii. Άλλα θερμομέτρα με ακρίβεια της τάξης 0,001°C

Στις συγκεκριμένες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε θερμομέτρο RTD-HD2107.2 DELTOHM με ακρίβεια 0,01.

Αντιδραστήρια

- Νερό: Απιονισμένο νερό
- Οξυγόνο: Το οξυγόνο το οποίο χρησιμοποιείται δεν πρέπει να έχει καύσιμες ύλες. Χρησιμοποιείται μόνο οξυγόνο παρασκευασμένο από υγρό αέρα, καθαρότητας άνω 99,5%.

5.3.2. Αρχή λειτουργίας οργάνου

Είναι πάρα πολύ σημαντικό το δείγμα να είναι ομοιόμορφο. Στην περίπτωση που το δείγμα είναι στερεάς μορφής, πρέπει να είναι πάρα πολύ καλά αλεσμένο, περίπου σε μέγεθος 250μm και να είναι επί ξηρού ώστε τυχόν υγρασία να μην επηρεάσει τα αποτελέσματα. Αν υπάρχει κίνδυνος εκτίναξης του δείγματος από το χωνευτήρι, τότε είναι προτιμότερο να γίνεται δισκίο.

Διαδικασία μέτρησης Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης

Αρχικά ζυγίζουμε την κάψα με ακρίβεια 0,0001g και προσθέτουμε περίπου 0,4-0,5 g από το δείγμα. Κρατάμε και τις δύο μετρήσεις. Εν συνεχεία, τοποθετούμε την κάψα στον ειδικά διαμορφωμένο υποδοχέα της οβίδας, ο οποίος με τη σειρά του τοποθετείται στην κατάλληλη υποδοχή του όλμου. Μετράμε 100mm μήκος σύρματος ανάφλεξης και αφού διαμορφώσουμε σπείρα, ενώνουμε τα άκρα του σύρματος στους ακροδέκτες του θερμιδόμετρου. Η σπείρα θα πρέπει να εφάπτεται στο δείγμα. Σε περίπτωση που το δείγμα γίνεται δισκίο, το σύρμα ενσωματώνεται σε αυτό και συνδέεται με τους ακροδέκτες.



Εικόνα 5.3.2-1: Δείγμα τοποθετημένο στο εσωτερικό του όλμου

Συναρμολογούμε ολόκληρο τον όλμο και κλείνουμε την έξοδο αέρα. Εισάγουμε το οξυγόνο μέσω της κατάλληλης υποδοχής της οβίδας με αργό ρυθμό για να αποφευχθεί η εκτίναξη του δείγματος, μέχρι η πίεση να φτάσει τις 30atm. Δεν αφαιρείται ο αρχικός αέρας και με τον τρόπο αυτό, ο όλμος περιέχει αρκετό οξυγόνο για την πλήρη καύση του δείγματος, αλλά επίσης η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει αρκετό άζωτο για την πλήρη οξείδωση του θείου που περιέχεται. Προσθέτουμε λίγη ποσότητα απιονισμένου νερού στο πυθμένα του δοχείου του θερμοδόμετρου προκειμένου να σταθεροποιηθεί ο όλμος.



Εικόνα 5.3.2-2: Όλμος τοποθετημένος σε κάδο

Τοποθετείται όλο το δοχείο με τον όλμο, μέσα στον κάδο, επιβεβαιώνουμε την παροχή του ρεύματος και συνδέουμε τους ακροδέκτες του συσσωρευτή και προσεχτικά συμπληρώνουμε με νερό ώστε να καλυφθεί και η επιφάνεια του όλμου, συνολικά 2L.

Τοποθετούμε προσεκτικά το κάλυμμα, ώστε ο αναδευτήρας να μην εφάπτεται πουθενά για να μην παρεμποδίζεται η κίνηση του. Τοποθετούμε τον ιμάντα μεταξύ στον αναδευτήρα και τον κινητήριο τροχό, ώστε να μεταδίδεται η κίνηση στον πρώτο. Τέλος, εισάγουμε το θερμόμετρο στο δοχείο μέσω της κατάλληλης υποδοχής, πάλι χωρίς να εφάπτεται για τη λήψη σωστών ενδείξεων.



Εικόνα 5.3.2-3: Τελική διάταξη θερμογόνου δύναμης

Τίθεται σε κίνηση ο αναδευτήρας και όταν η θερμοκρασία παραμείνει σταθερή, καταγράφουμε την ένδειξη ως T_i . Έπειτα, προκαλούμε ανάφλεξη μέσω του συσσωρευτή και παρατηρείται αύξηση στις ενδείξεις του θερμόμετρου. Όταν η θερμοκρασία ξανασταθεροποιηθεί, η νέα ένδειξη είναι η T_f .

Με το πέρας της ανάλυσης, διακόπτουμε όλες τις παροχές ρεύματος, αφαιρούμε τον ιμάντα, το θερμόμετρο, το κάλυμμα και τέλος, το δοχείο και τον όλμο. Περιστρέφουμε με αργές κινήσεις την βαλβίδα εκτόνωσης, απελευθερώνοντας σταδιακά τα αέρια προϊόντα της καύσης. Με το άνοιγμα του όλμου, ελέγχουμε αν στην κάψα έχει παραμείνει άκαυστη ύλη ή απόθεμα αιθάλης. Σε αυτήν την περίπτωση, οι παρατηρήσεις απορρίπτονται. Αν η καύση είναι πλήρης, τότε ξεπλύνουμε την εσωτερική επιφάνεια του όλμου με αποσταγμένο νερό και συγκεντρώνουμε τις εκπλύσεις σε ποτήρι ζέσης με χωρητικότητα < των 350 ml.

Υπολογισμοί

Διορθώσεις

Η σταθερά του οργάνου προσδιορίζεται μέσω της καύσης προτύπων δειγμάτων και είναι ίση με:

$$Q = K * \Delta T$$

Q: Θερμοκρασία καύσης (cal/g)

K: Σταθερά θερμιδόμετρου (cal/g* °C)

ΔT : Μεταβολή θερμοκρασίας (°C)

Η σταθερά C_p που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της Α.Θ.Δ. στο όργανο του εργαστηρίου είναι 1347.

Τύπος υπολογισμού Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης: $\frac{1347 * \Delta T}{\text{μάζα}_{\text{δείγματος}}} \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$

m: μάζα του δείγματος (g)

1347: Σταθερά Cp

ΔT: Διαφορά θερμοκρασίας (°F)

Η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη υπολογίζεται βάση του τύπου:

NCV = GCV – 572 (H * 9) (cal/g) με GSV (cal/g)

ή NCV = GCV – 1030 (H * 9) (BTU/lb) με GSV (BTU/lb)

H: Ολικό υδρογόνο

5.3.3. Αποτελέσματα

Από τα παρακάτω δείγματα διαπιστώνουμε ότι τη μεγαλύτερη Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη έχουν τα πολυμερή, με κυρίαρχη εκείνη της εποξειδικής ρητίνης (slow) με 8555,20 kcal/kg. Τη μικρότερη Α.Θ.Δ. έχει ο ελαιοπυρήνας 5345,06 kcal/kg, αυτό αιτιολογείται από το ποσοστό της τέφρας (2,87%). Όσο περισσότερη τέφρα αφήνει ένα υλικό, τόσο μικρότερη είναι η ΑΘΔ.

Πίνακας 5.3.3-ι Αποτελέσματα θερμογόνου

A/A	ΥΛΙΚΟ	ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ (gr)	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (gr)	T αρχική (F)	T τελική (F)	Α.Θ.Δ. (kcal/kg)
1	ΑΚΟΡΕΣΤΟΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ	11.0753	0.4754	83.52	85.87	6841.40
2	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (FAST)	8.8577	0.4688	84.68	87.33	7823.38
3	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (SLOW)	8.8567	0.4562	83.24	86.06	8555.20
4	ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ	8.8562	0.4868	80.58	82.46	5345.06
5	ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοπλαστική)	11.0747	0.4500	85.80	88.25	7535.11
6	ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοσκληρυνόμενη)	11.0748	0.4569	82.45	84.99	7693.94
7	ΝΕΟΛΑΚΗ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (40/60)	8.8596	0.4461	82.09	84.24	6670.25
8	ΝΕΟΛΑΚΗ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ (20/80)	8.8564	0.4501	84.71	86.67	6026.75
9	ΝΕΟΛΑΚΗ & ΗΕΧΑ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ ΘΣ (20/80)	8.8579	0.4874	69.50	71.40	5395.16
10	ΝΕΟΛΑΚΗ & ΗΕΧΑ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ ΘΣ (40/60)	11.0818	0.4578	67.60	69.43	5532.37
11	ΝΕΟΛΑΚΗ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ ΠΥΡ (80/20)	8.8540	0.4899	70.92	72.86	5480.63
12	ΝΕΟΛΑΚΗ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ ΠΥΡ.(40/60)	8.8728	0.4623	73.04	74.85	5418.65

5.4. Στοιχειακή ανάλυση

Κατά τη στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται τα ποσοστά κατά βάρος του υδρογόνου, του θείου, του αζώτου και του άνθρακα που περιέχονται σε δείγματα όπως αργό πετρέλαιο, μαζούτ, πρόσθετα και κατάλοιπα. Γενικά η μέθοδος δεν συνίσταται για ανάλυση πτητικών υλικών όπως είναι η βενζίνη, τα οξυγονωμένα μίγματα βενζίνης ή τα καύσιμα αεροπορίας.

Καίγεται μία μικρή ποσότητα δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία (1000°C) με τη βοήθεια οξειδωτικού καταλύτη. Τα προϊόντα της καύσης οδηγούνται σε αναγωγικό καταλύτη, όπου τα σχηματισθέντα οξείδια του αζώτου (NOX) μετατρέπονται σε άζωτο (N₂) και το τριοξείδιο του θείου (SO₃)

Οι τιμές καθορίζονται αποκλειστικά σε SI μονάδες.

5.4.1. Αρχή μεθόδου

Σύμφωνα με μέθοδο ASTM D 5291 [50], ο άνθρακας και το υδρογόνο καθορίζονται ταυτόχρονα από μια ενιαία οργανική διαδικασία, η οποία προβλέπει τη μετατροπή του περιεχομένου των υλικών σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς, καθώς και στοιχειακό άζωτο αντίστοιχα. Και επακόλουθα τον ποσοτικό προσδιορισμό αυτών των αερίων σε κατάλληλη ροή του φυσικού αερίου.

Η μετατροπή του περιεχομένου των υλικών στα αντίστοιχα αέρια λαμβάνουν χώρα κυρίως κατά την καύση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία μέσα σε μια ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου. Κατά τη διαδικασία αυτή παράγονται αέρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα από την οξείδωση των οργανικών και του στοιχειακού άνθρακα, τα αλογονίδια υδρογόνου από οργανικές αλογονούχες ενώσεις (και βιολογικό υδρογόνο, όπως απαιτείται). Οι υδρατμοί από την οξείδωση οργανικού υδρογόνου και απελευθέρωσης υγρασίας, το άζωτο και οξείδια αζώτου κατά την οξείδωση του οργανικού αζώτου και οξείδια θείου από την οξείδωση του οργανικού θείου. Σε ορισμένα συστήματα θειώδεις και θειικά οξέα μπορούν επίσης να ληφθούν από συνδυασμό των οξειδίων του θείου και των υδρατμών.

Για την απομόνωση των επιθυμητών αερίων προϊόντων και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους, τα οργανικά δείγματα συσκευάζονται σε ελαφριά μεταλλικά δοχεία και ρίχνονται σε προκαθορισμένους χρόνους σε έναν κάθετο αντιδραστήρα ανοξειδωτού χάλυβα, θερμοκρασίας 1050°C, μέσα στον οποίο διατηρείται μια σταθερή ροή ηλίου. Όταν εισάγονται τα δείγματα, το ρεύμα ηλίου εμπλουτίζεται με καθαρό οξυγόνο. Η καύση πραγματοποιείται από την οξείδωση του δοχείου. Επιτυγχάνεται έπειτα ποσοτική καύση με το πέρασμα των αερίων σε τριοξείδιο του χρωμίου και οξείδιο του χαλκού. Το μίγμα των αερίων καύσης μεταφέρεται σε χαλκό σε 640 °C για να εξαλειφθεί η περίσσεια οξυγόνου. Στη συνέχεια εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη, η οποία βρίσκεται σε θερμοκρασία 120 °C. Τα επιμέρους στοιχεία απομονώνονται μέσω έκλουσης σε άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό μέσω Poropak στήλης και μετριοούνται μέσω ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού υπολογίζονται τα ποσοστά των περιεχόμενων στοιχείων. Η συσκευή βαθμονομείται με οργανικά πρότυπα.

5.4.2. Αρχή λειτουργίας του οργάνου

Η σειρά EA3000 βασίζεται στην αρχή Dumas¹ της δυναμικής ανάφλεξης, ακολουθούμενη από αέριο χρωματογράφο διαχωρισμού των προκυπτόντων αερίων (N₂, CO₂, H₂O, SO₂) και TCD ανιχνευτή. Ο Dumas εισήγαγε μία ειδική μέθοδο καύσης, κατά την οποία το οργανικό άζωτο προσδιορίζεται με τη μορφή αερίου αζώτου.

Το όργανο, μέσω του λογισμικού, παρέχει ακριβή αποτελέσματα, συνεχή παρακολούθηση των αποδόσεων, καθώς και τα αποτελέσματα νέα και αρχειοθετημένα.



Εικόνα 5.4.2-1: Euro Elemental Analyzer (Στοιχειακός Αναλυτής)

¹ Jean Baptiste Dumas (1800-1884), γάλλος, φαρμακοποιός, καθηγητής χημείας στο Παρίσι, υπουργός γεωργίας και εμπορίου (1849-1851). Καθόρισε το ατομικό βάρος του άνθρακα και ανέπτυξε τη θεωρία των ομολόγων της σειράς των λιπαρών οξέων. Με τον Pelletier μελέτησε τη δομή πολλών αλκαλοειδών μέσω στοιχειακών αναλύσεων. Υπήρξε δάσκαλος του Pasteur.

EuroEA3000-DUAL

Διαθέτει ολοκληρωμένη και εύκολη πρόσβαση σε όλα τα εσωτερικά μέρη του. Οι επάνω, πίσω και πλαϊνές όψεις είναι αφαιρούμενες και ολόκληρο το μπροστινό μέρος του οργάνου αποτελείται από μια χυτή πόρτα, δίνοντας πρόσβαση στα εσωτερικά εξαρτήματά του.

Ο αυτόματος αναλυτής βρίσκεται στο επάνω μέρος του οργάνου και είναι σχεδιασμένος για εύκολη τοποθέτηση των δειγμάτων.

EuroEA3000 sub-units

Το πληκτρολόγιο βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του οργάνου. Όταν η συσκευή ανοίγει, αμέσως το πληκτρολόγιο ενεργοποιείται.

Ο φούρνος του χρωματογράφου είναι προσβάσιμος από την μπροστινή πόρτα. Αποτελείται από έναν καλά μονωμένο θάλαμο που στεγάζει την χρωματογραφική στήλη, τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) μαζί με μια θερμάστρα και έναν αισθητήρα θερμοκρασίας για την ρύθμιση της θερμοκρασίας.

Η κάμινος στεγάζεται σε καλά αεριζόμενο χώρο στη δεξιά πλευρά του φούρνου GC. Αυτός ο χώρος δεν πρέπει να προσπελαστεί απομακρύνοντας τον πίνακα απομόνωσης στο μπροστινό μέρος: ο πίνακας προστατεύεται από ένα σύστημα αλληλασφάλισης, το οποίο προκαλεί ηλεκτρική σύνδεση με τις καμίνους και σβήνει όταν ο πίνακας αφαιρεθεί.

Ο αυτόματος δειγματολήπτης VectorSAS περιλαμβάνει δίσκο 40 θέσεων και έναν δεύτερο δίσκο 40 θέσεων επίσης. Επιτρέπει αποτελεσματική φόρτωση 78 δειγμάτων.

Η συγκεκριμένη συσκευή επιτρέπει την απομάκρυνση τέφρας χωρίς την αφαίρεση του αντιδραστήρα από τον μπροστινό φούρνο. Σε δείγματα όπως τα στερεά, πλούσια σε ανόργανα συστατικά, τα μέταλλα μετατρέπονται σε οξειδία μετάλλων.

Ο φούρνος GC αποτελείται από καλά μονωμένο περίβλημα το οποίο περιέχει μια ζώνη θέρμανσης γύρω από το θάλαμο που περιέχει την χρωματογραφική στήλη. Η θερμοκρασία μέσα στον φούρνο ελέγχεται από ένα θερμοστοιχείο και δύναται η ρύθμιση του.

Η χρωματογραφική στήλη είναι μια PTFE στήλη με εξωτερική διάμετρο 8mm PTFE, ενώ το μήκος και τα υλικά συσκευασίας της εξαρτώνται από την συγκεκριμένη εφαρμογή.

Ο TCD είναι υψηλής ευαισθησίας με σύμφωνες αντιστάσεις. Τα αέρια του δείγματος ρέουν μέσα στο κελί μεταφερόμενα από το φέρον αέριο ήλιο. Το δεύτερο κελί λειτουργεί ως κελί αναφοράς, μια σταθερή ροή καθαρού ηλίου ρέει σε αυτό το κελί, αυτό το ήλιο κατόπιν ρέει μέσα στον αυτόματο δειγματολήπτη με σκοπό να καθαρίσει το δείγμα, γνωστό και ως ήλιο «εκκαθάρισης». Η ροή του ηλίου χωρίζεται σε δυο σκέλη, το πρώτο είναι το φέρον αέριο το οποίο ρέει συνεχόμενα στο κύκλωμα των μετρήσεων, ενώ το δεύτερο επιτρέπει στο ήλιο να ρέει στην ομάδα αναφοράς του TCD πρώτα και μετά να καθαρίζει τον αυτόματο δειγματολήπτη. Το φέρον αέριο ρέει μέσα στο αντιδραστήρα καύσης όπου η δυναμική καύση πραγματοποιείται με έγχυση οξυγόνου παρουσία καταλύτη : τα αέρια που σχηματίζονται είναι $NxOy$, CO_2 , H_2O και περίσσεια οξυγόνου. Το αέριο έπειτα ρέει μέσω της «γέφυρας»

που συνδέει τον μπροστινό με τον πίσω αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται αναγωγή εξαλείφοντας την περίσσεια οξυγόνου και μετατρέποντας το $NxOy$ σε N_2 . Τα αέρια που εξέρχονται από τον πίσω αντιδραστήρα (N_2 , CO_2 , H_2O), εισέρχονται στην χρωματογραφική στήλη για τον διαχωρισμό κορυφών και την TCD ανίχνευση.

Αναλώσιμα υλικά και εξοπλισμός που απαιτούνται για τη διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων :

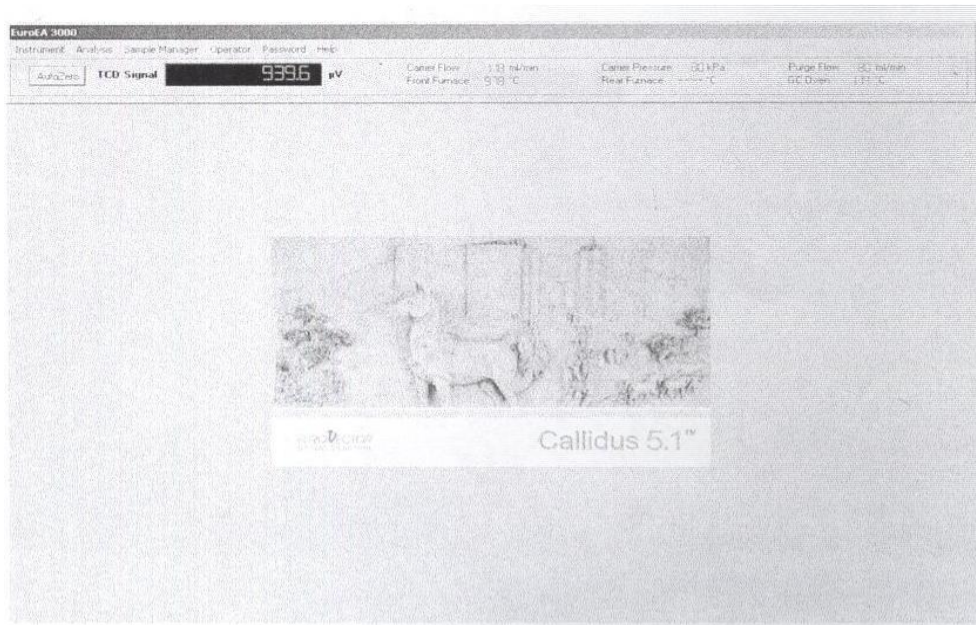
- Στοιχειακός Αναλυτής Euro Elemental Analyzer 3000 (Eurovector Instruments)
- Αλουμινένιες κάψουλες
- Λαβίδες
- Μεταλλικό πλακίδιο
- Μικρή σπάτουλα με βελόνα στο άλλο άκρο
- Χρωματογραφικές στήλες κατάλληλες για αναλύσεις CHNS (packed reactor single for CHNS διαμέτρου 18/6mm) γεμάτες με ρινίσματα χαλκού, ιξείδιο κοβαλτίου και οξείδιο χρωμίου
- Αναλυτικός ζυγός Sartorius micro ακριβείας 0,00001g
- Ξηραντήρας με silica gel

Αντιδραστήρια :

- Πρότυπο βαθμονόμησης *-Lubricant Reference Material*
- Φέροντα αέρια και αέρια καύσης :
 - οξυγόνο υψηλής καθαρότητας (99,998%)
 - ήλιον υψηλής καθαρότητας (99,9995%)
- Επιπρόσθετα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τις αναλύσεις :
 - πρότυπο δείγμα για τον έλεγχο της συσκευής (QC)
 - στερεό προσροφητικό υλικό σε μορφή σκόνης (Chromosorb W-AW)

Διαδικασία

Ανοίγουμε τη συσκευή και τον υπολογιστή, ώστε να ξεκινήσει το λογισμικό Callidus. Μέσα από το πρόγραμμα ρυθμίζουμε τις παραμέτρους του οργάνου σύμφωνα με το αναλυτικό πρωτόκολλο. Αμέσως μετά την επιλογή των ρυθμίσεων παρατηρούμε ότι η μπροστινή κάμινος, η πίσω και ο φούρνος GC αρχίζουν να θερμαίνονται.



Εικόνα 5.4.2-2: Λογισμικό Callidus – Στοιχειακή ανάλυση

Το λογισμικό αυτό αποτελεί ένα απαραίτητο εργαλείο για τη ρύθμιση των παραμέτρων, εισαγωγή και τροποποίηση του πίνακα των προτύπων και τη λήψη των αποτελεσμάτων. Ο πίνακας των προτύπων είναι μία βιβλιοθήκη από συνήθη στάνταρντ που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς. Τα στάνταρντ μπορούν να προστεθούν, να τροποποιηθούν και να διαγραφούν από τον πίνακα σύμφωνα πάντα με τις απαιτήσεις.

Προετοιμασία δειγμάτων

Για την προετοιμασία του δείγματος χρησιμοποιούνται καθαρές λαβίδες. Ζυγίζουμε το δείγμα σε ζυγό με ακρίβεια 0,0001mg και με τη βοήθεια των λαβίδων, τοποθετούμε δείγμα περίπου από 0,7 έως 1,4mg στην κάψουλα. Σφραγίζουμε την κάψουλα με προσοχή ώστε να μη σχιστεί, να χωράει στην υποδοχή του αυτόματου δειγματολήπτη και χωρίς οξείες γωνίες για την αποφυγή εγκλεισμού του στα τοιχώματα του αυτόματου δειγματολήπτη.

Πριν την πραγματοποίηση οποιασδήποτε μέτρησης, είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα δείγματα που εμπεριέχουν τα επιθυμητά στοιχεία σε ανάλογα ποσοστά. Ένας τρόπος βαθμονόμησης είναι με τη χρήση τριών τυφλών ή bypass και τριών προτύπων αναφοράς με παρόμοια βάρη. Το τυφλό δείγμα είναι ένα κενό τυλιγμένο καψίδιο, ενώ το bypass περιέχει μια μικρή ποσότητα δείγματος που δεν χρειάζεται να ζυγιστεί.

Ο δεύτερος τρόπος είναι με τη χρήση έξι στάνταρντ, δηλαδή δυο κάψουλες από το ίδιο στάνταρντ αλλά με διαφορετικό βάρος. Άλλωστε για την αποτελεσματική απομάκρυνση ακαθαρσιών,

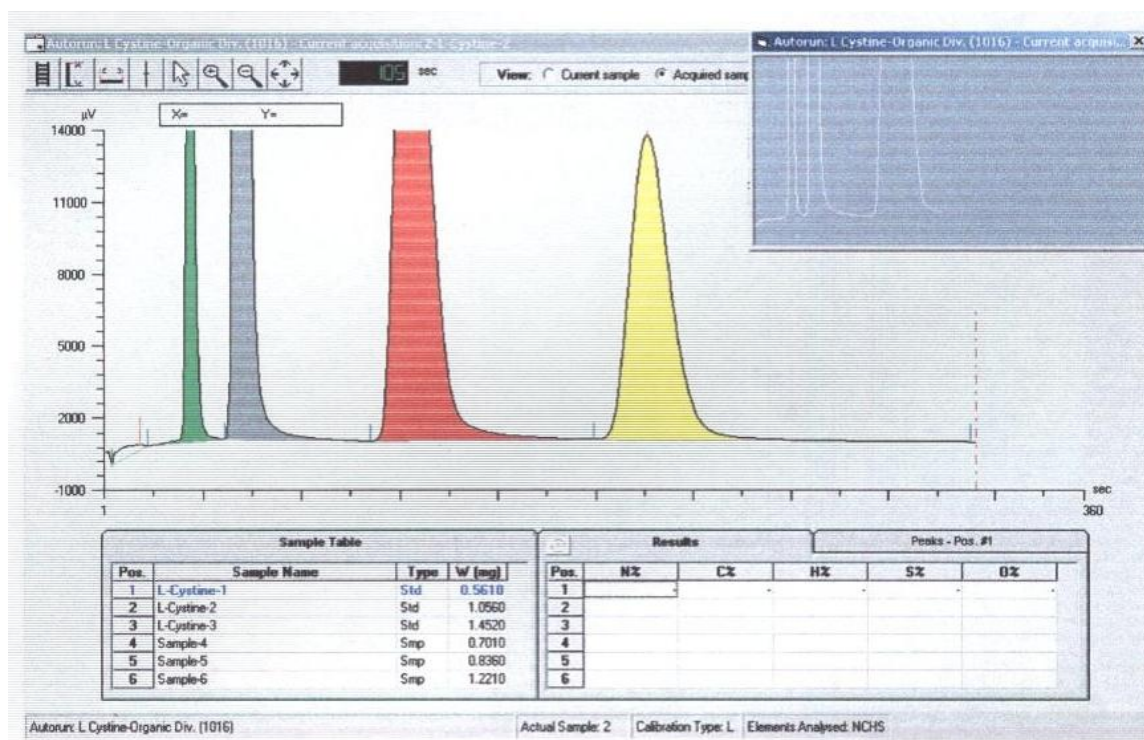
αρχικά εισάγεται ένα τυφλό δείγμα και ο ελάχιστος αριθμός των στάνταρντ που θα πρέπει να εισαχθεί είναι 3, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια αξιόπιστη καμπύλη βαθμονόμησης.

Η ευαισθησία απόκρισης του οργάνου ελέγχεται μέσω υπολογισμού της κλίσης της ευθείας καμπύλης και της τεταγμένης επί την αρχή της ευθείας καμπύλης και θα πρέπει η τιμή για κάθε στοιχείο να κείται μεταξύ των ορίων $\pm 2S$ (έντυπο E504A-3). Στην περίπτωση που η τιμή είναι εκτός ορίων, τότε η καμπύλη βαθμονόμησης που λαμβάνεται απορρίπτεται, διερευνώνται οι λόγοι που οδήγησαν σε αυτό το αποτέλεσμα και εκτελείται από την αρχή η διαδικασία βαθμονόμησης.

Αφ' ότου έχει ρυθμιστεί το όργανο και οι παράμετροι της διαδικασίας δεδομένων, τότε συμπληρώνουμε τον πίνακα δειγμάτων με σειρά βαθμονόμησης και άγνωστα δείγματα, μαζί με το βάρος τους σε mg .

Μετά το πέρας των αναλύσεων, δίνεται η δυνατότητα να δηλωθούν τα στοιχεία που ανιχνεύονται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης καθώς και οι παράμετροι που είναι απαραίτητες να αναθέσουν αυτά τα στοιχεία στις ανιχνεύσιμες κορυφές.

Στην Εικόνα 5.4.2.iii απεικονίζονται στον άξονα x ο χρόνος, όπου 0 είναι η στιγμή κατά την οποία το δείγμα πέφτει στον αντιδραστήρα καύσης. Η καρτέλα αποτελεσμάτων (Results) δείχνει τα ποσοστιαία αποτελέσματα των στοιχείων, η καρτέλα των κορυφών (Peaks) δείχνει τις πληροφορίες που σχετίζονται με τις γνωστές και τις άγνωστες κορυφές που ανιχνεύονται στο τελευταίο προς ανάλυση δείγμα και η καρτέλα βαθμονόμησης (Calibration) δείχνει όλα τα δεδομένα που σχετίζονται με την βαθμονόμηση.



Εικόνα 5.4.2-3: Αποτελέσματα αναλύσεων και κορυφές

Με τη λήψη των αποτελεσμάτων, περιλαμβάνονται οι λεπτομέρειες του autorun, οι παράμετροι του οργάνου που χρησιμοποιούνται στην μέτρηση, οι παράμετροι ολοκλήρωσης, τα ίχνη χρωματογραφήματος με αναγνωρισμένες κορυφές. Οι λεπτομέρειες κορυφής για κάθε γνωστό ανιχνευμένο στοιχείο, τα ποσοστιαία αποτελέσματα στοιχείων για κάθε ουσία καθώς και οι συντελεστές βαθμονόμησης και συσχέτισης που χρησιμοποιούνται για την απόκτηση των αποτελεσμάτων.

5.4.3. Αποτελέσματα

Η εποξειδική ρητίνη (slow) έχει τη δεύτερη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (71,45%), παρανομαστής που δικαιολογεί τη μεγαλύτερη τιμή σε θερμογόνο δύναμη που αναφέρθηκε πρωτύτερα. Διαπιστώνουμε όμως ότι η θερμοπλαστική νεολάκη έχει μεγαλύτερο ποσοστό σε άνθρακα (78,05%), όμως έχει επίσης αρκετό ποσοστό σε οξυγόνο (15,02%) και λιγότερο υδρογόνο. Το οξυγόνο μειώνει τη θερμογόνο δύναμη ενός υλικού.

Σε σύγκριση της εποξειδικής ρητίνης με τον ακόρεστο πολυεστέρα, που επίσης έχει μεγάλο ποσοστό άνθρακα (68,16%), παρόλα αυτά η θερμογόνος δύναμη είναι 6841,40 kcal/kg (βλ. Αποτελέσματα θερμογόνου), γιατί η ακορεστότητα του υλικού μειώνει τη θερμογόνο ικανότητα.

5.4.3-i: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

ΥΛΙΚΟ	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ			
	N (%)	C (%)	H (%)	O* (%)
ΑΚΟΡΕΣΤΟΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ	0	68.16	6.6	25.24
ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (FAST)	13.83	65.42	8.6	12.15
ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (SLOW)	6.36	71.45	8.86	13.33
ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ	3.5	51.48	6.8	38.22
ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοπλαστική)	0	78.05	5.99	15.96
ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοσκληρυνμενη)	12.21	73.75	6.55	7.49

$$*O (\%) = 100 - (N+C+H+S+O)$$

Το θείο στα δείγματα ήταν πολύ κοντά στο μηδέν (0), οπότε αμελητέο.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του υδρογόνου από τη στοιχειακή ανάλυση, υπολογίσαμε την Κατώτερα Θερμογόνου Δύναμη σε kcal/kg βάση του τύπου

$$\text{Κ.Θ.Δ.} = \text{Α.Θ.Δ.} - (572 * 9 * \text{H}) \text{ kcal/kg}$$

Έχοντας τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης, είναι εύκολο να υπολογίσουμε τη θεωρητική θερμογόνου δύναμη και να αντιπαραθέσουμε τα αποτελέσματα για τη διαπίστωση της πιστότητας των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η θεωρητική Ανώτερη Θερμογόνου Δύναμη προκύπτει από τον τύπο:

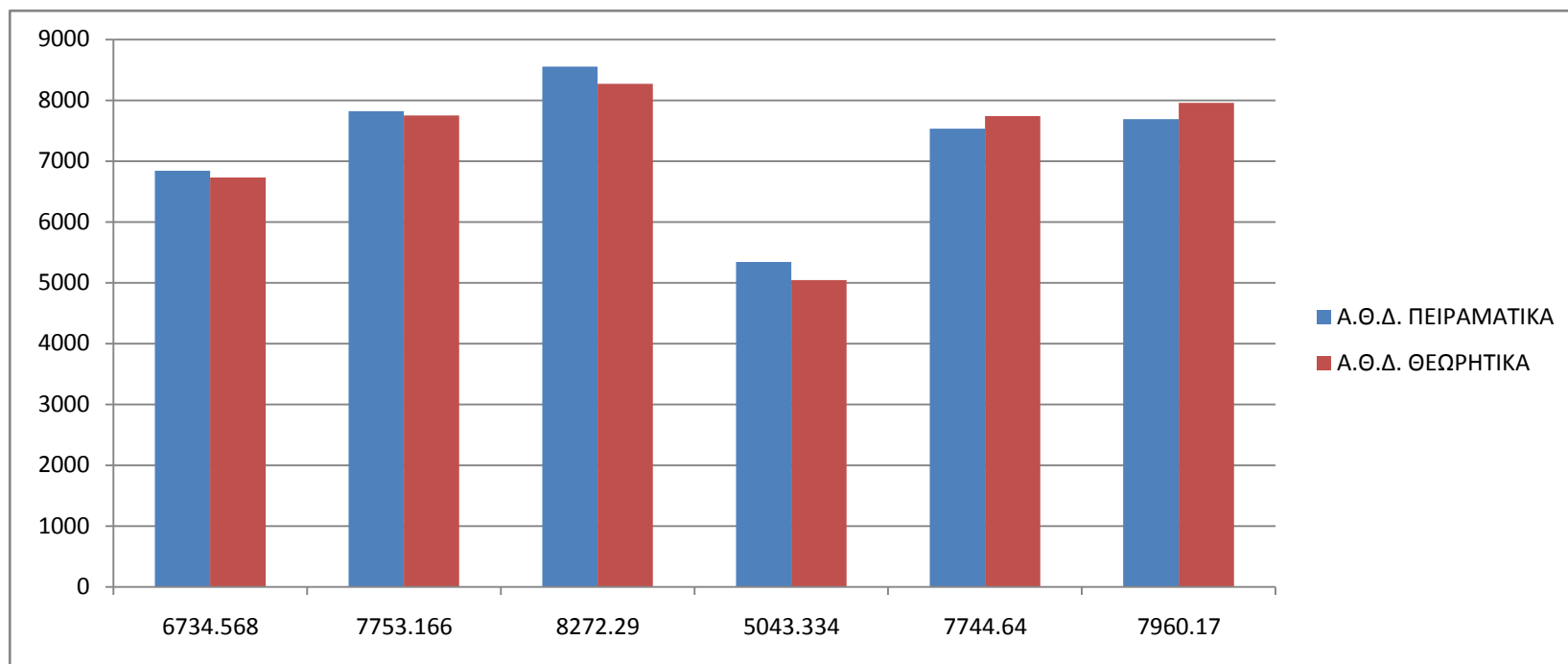
$$\text{Α.Θ.Δ.}(θεωρ) = (80,8 * C) + (344 * (H - \frac{O}{8})) + (25 * S) \text{ kcal/kg}$$

5.4.3-ii: Σύγκριση Πειραματικής-Θεωρητικής Α.Θ.Δ.

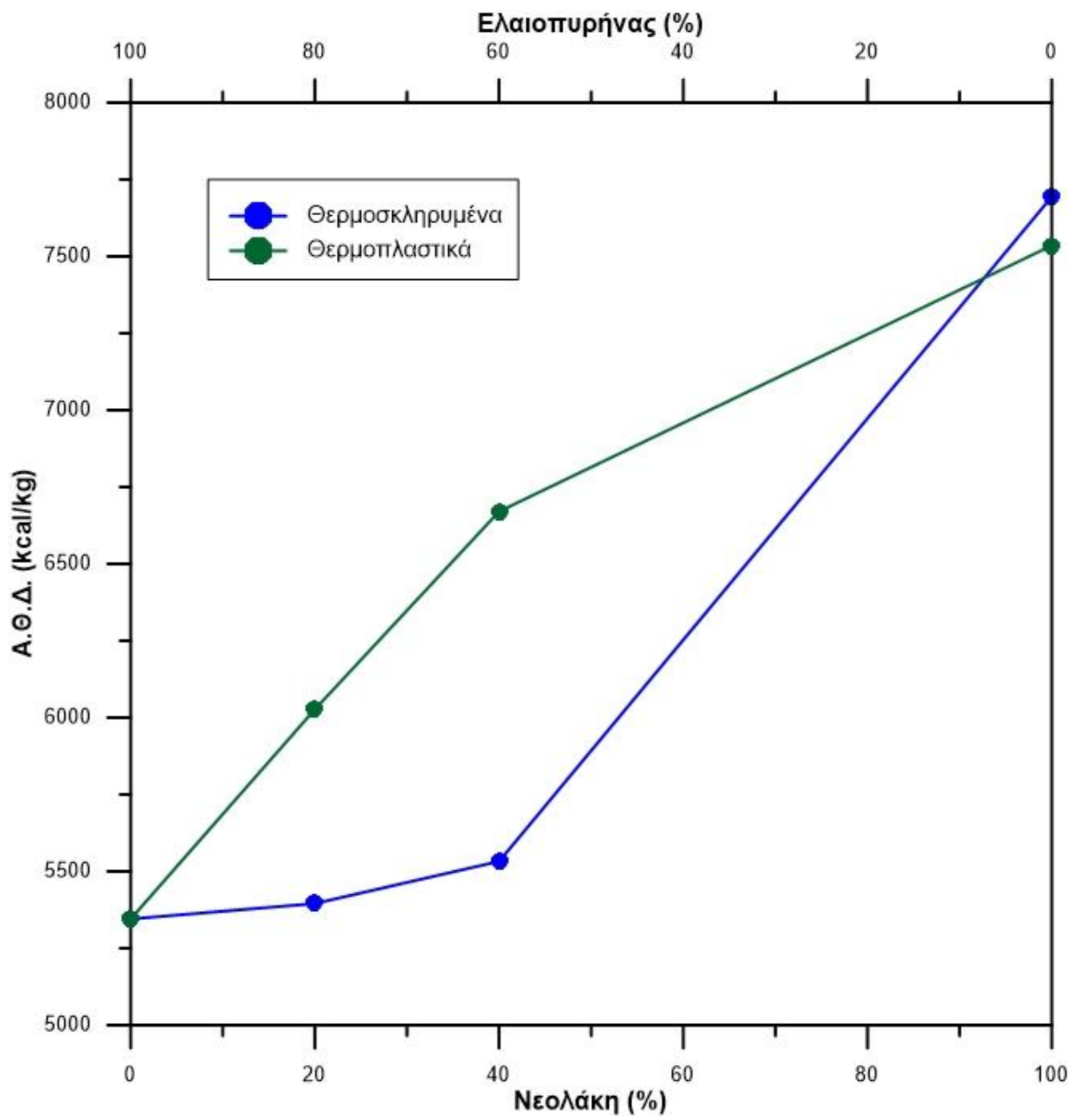
ΥΛΙΚΟ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ		ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ		ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ Α.Θ.Δ.
	Α.Θ.Δ. (kcal/kg)	Κ.Θ.Δ.** (kcal/kg)	Α.Θ.Δ. (kcal/kg)	Κ.Θ.Δ.** (kCal/kg)	
ΑΚΟΡΕΣΤΟΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ	6841.4	6501.63	6692.408	6352.64	2.18%
ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (FAST)	7823.38	7380.65	7721.886	7279.158	1.30%
ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (SLOW)	8555.19	8099.08	8247.81	7791.6972	3.59%
ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ	5345	4994.94	4855.324	4505.26	9.16%
ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοπλαστική)	7535.11	7226.74	7680.72	7372.3548	-1.93%
ΝΕΟΛΑΚΗ (θερμοσκληρυνόμενη)	7693.94	7356.75	7890.13	7552.936	-2.55%

**ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ = Α.Θ.Δ. - (572 * 9 * Η)

Οι αποκλίσεις που προέκυψαν μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών είναι μερικώς αποδεκτές βάσει της μεθόδου ASTM D240, καθώς η αναπαραγωγικότητα είναι 0,40MJ/kg (~95,6 kcal/kg).



Διάγραμμα 5.4.3-1: Σύγκριση πειραματικής και θεωρητικής Α.Θ.Δ.



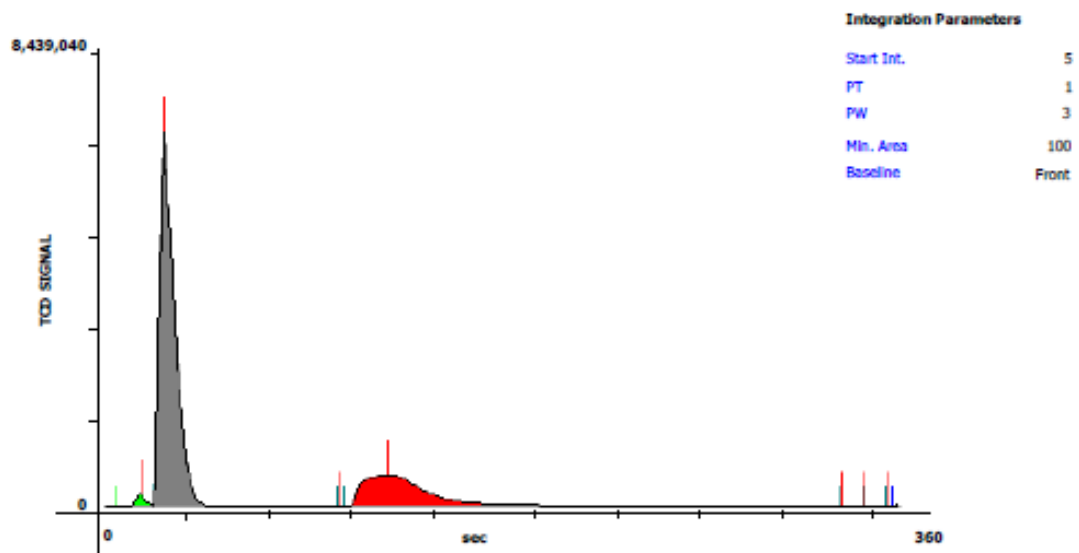
Διάγραμμα 5.4.3-2:Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των μειγμάτων Νεολάκης-Ελαιοπυρήνα

Sample name : EPOX. SLOW D.L.
 Sample position # : 13
 Type : Smp
 Sample weight : 1.273 (mg)
 Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
34	80	15	35	5	350	1060	Off	60

Chromatogram



Results

R

Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitrogen	16	5	22	123,312	1.390	6.365
Carbon	26	22	102	6,283,365	70.809	71.454
Hydrogen	124	105	322	2,460,175	27.724	8.863
Sulphur	323	322	332	6,859	0.077	0.357
Oxygen	-	-	-	-	-	-
			<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>		<i>Correlation</i>
Nitrogen			-0.004	6.917329 E-07		0.835536
Carbon			0.004	1.441394 E-07		0.999767
Hydrogen			-0.002	4.659163 E-08		0.999627
Sulphur			0.004	8.921273 E-08		0.968042
Oxygen			-	-		-

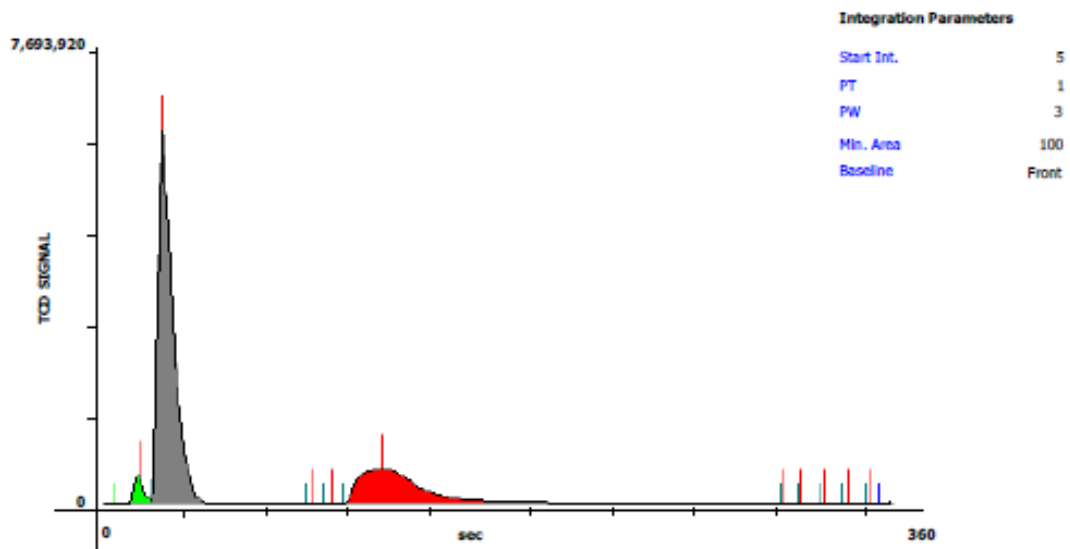
Εικόνα 5.4.3-1: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για εποξειδική ρητινή (slow)

Sample name : EPOX.FAST D.L
Sample position # : 10
Type : Smp
Sample weight : 1.276 (mg)
Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
34	80	15	35	5	350	1060	Off	60

Chromatogram



Results

R

Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitrogen	16	5	22	261,363	3.096	13.834
Carbon	26	22	90	5,764,121	68.282	65.421
Hydrogen	123	106	299	2,395,166	28.373	8.605
Sulphur	318	316	326	21,052	0.249	0.455
Oxygen	-	-	-	-	-	-
			<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>		<i>Correlation</i>
Nitrogen			-0.004	6.917329 E-07		0.835536
Carbon			0.004	1.441394 E-07		0.999767
Hydrogen			-0.002	4.659163 E-08		0.999627
Sulphur			0.004	8.921273 E-08		0.968042
Oxygen			-	-		-

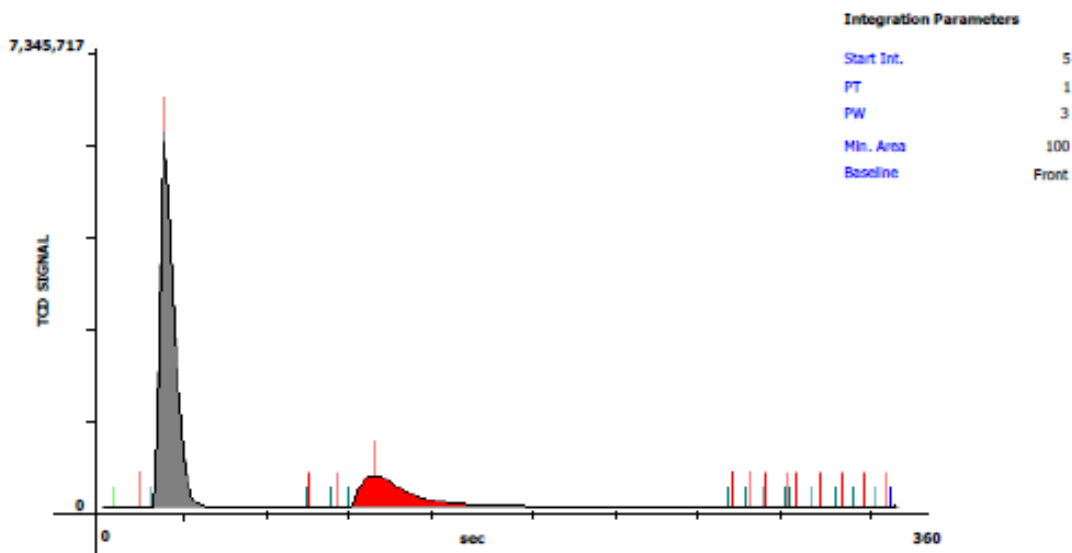
Εικόνα 5.4.3-2:Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για εποξειδική ρητίνη (fast)

Sample name : AKOR.D.L.
 Sample position # : 12
 Type : Smp
 Sample weight : 1.103 (mg)
 Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
34	80	15	35	5	350	1060	Off	60

Chromatogram



Results

R

Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitrogen	17	5	22	5,169	0.076	-0.063
Carbon	27	22	90	5,188,204	75.982	68.156
Hydrogen	119	108	274	1,602,379	23.467	6.606
Sulphur	324	321	329	32,467	0.475	0.619
Oxygen	-	-	-	-	-	-
			Intercept	Slope		Correlation
Nitrogen			-0.004	6.917329 E-07		0.835536
Carbon			0.004	1.441394 E-07		0.999767
Hydrogen			-0.002	4.659163 E-08		0.999627
Sulphur			0.004	8.921273 E-08		0.968042
Oxygen			-	-		-

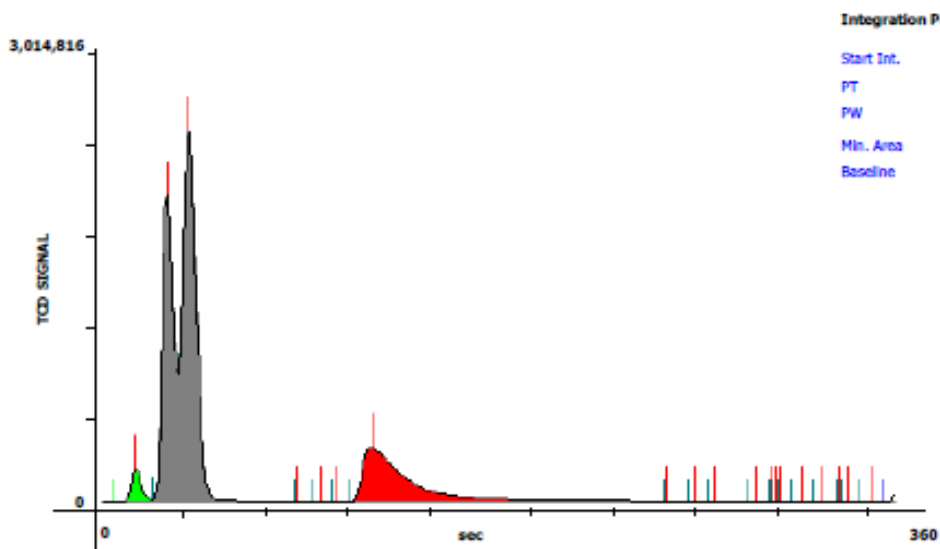
Εικόνα 5.4.3-3: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για ακόρεστο πολυεστέρα

Sample name : NEOLHEXA D.L.
 Sample position # : 11
 Type : Smp
 Sample weight : 0.698 (mg)
 Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
34	80	15	35	5	350	1060	Off	60

Chromatogram



Integration Parameters

Start Int.	5
PT	1
PW	3
Min. Area	100
Baseline	Front

Results

R

Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitrogen	15	5	23	129,382	2.736	12.210
Carbon	38	34	85	3,543,959	74.939	73.748
Hydrogen	119	109	247	1,019,405	21.556	6.548
Sulphur	324	323	325	36,385	0.769	1.028
Oxygen	-	-	-	-	-	-
			<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>		<i>Correlation</i>
Nitrogen			-0.004	6.917329 E-07		0.835536
Carbon			0.004	1.441394 E-07		0.999767
Hydrogen			-0.002	4.659163 E-08		0.999627
Sulphur			0.004	8.921273 E-08		0.968042
Oxygen			-	-		-

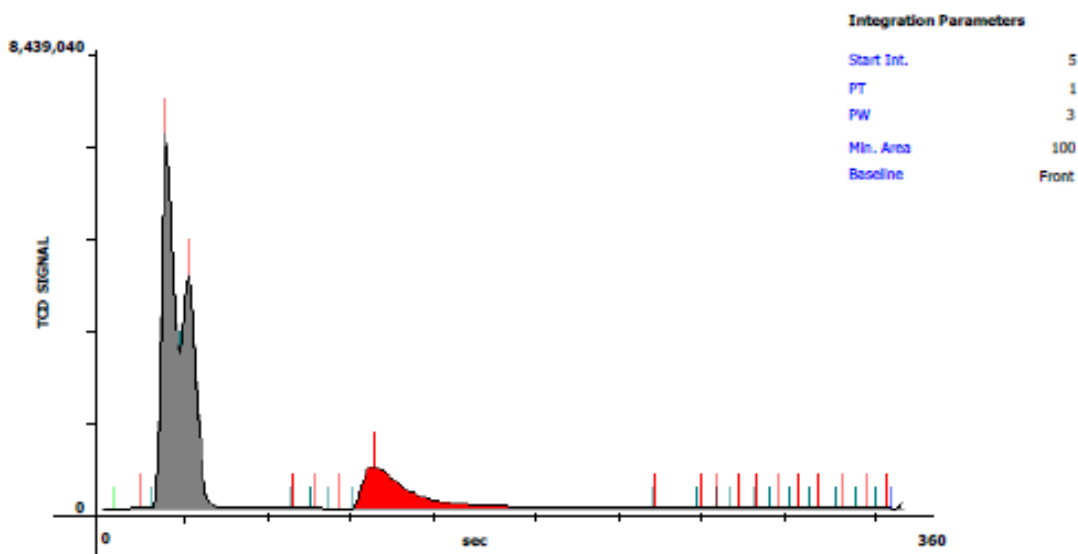
Εικόνα 5.4.3-4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για νεολάκη (θερμοσκληρυμένη)

Sample name : NEOL. D.L.
Sample position # : 9
Type : Smp
Sample weight : 0.883 (mg)
Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
34	80	15	35	5	350	1060	Off	60

Chromatogram



Results

R

Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitrogen	16	5	21	4,009	0.067	-0.170
Carbon	38	34	82	4,754,059	79.469	78.050
Hydrogen	118	109	239	1,174,903	19.640	5.996
Sulphur	322	319	328	49,320	0.824	0.943
Oxygen	-	-	-	-	-	-
			<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>		<i>Correlation</i>
Nitrogen			-0.004	6.917329 E-07		0.835536
Carbon			0.004	1.441394 E-07		0.999767
Hydrogen			-0.002	4.659163 E-08		0.999627
Sulphur			0.004	8.921273 E-08		0.968042
Oxygen			-	-		-

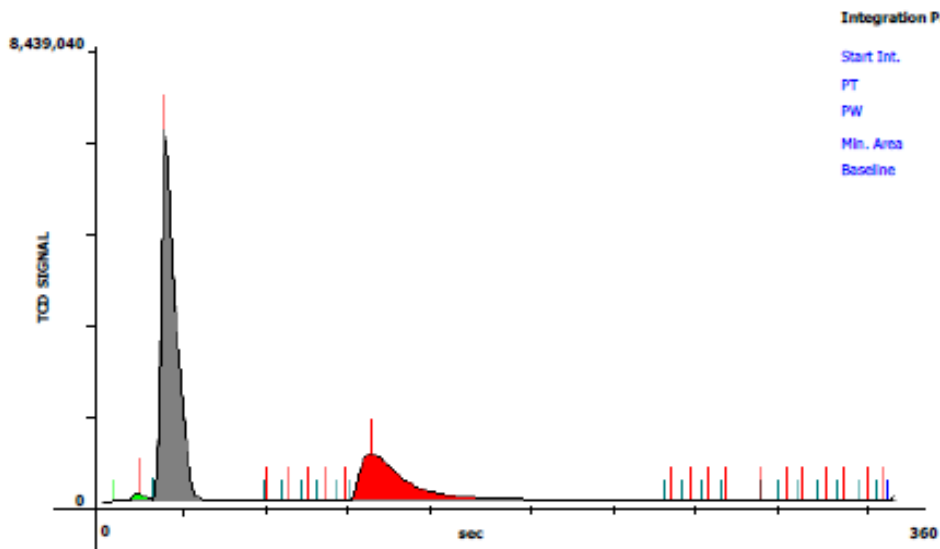
Εικόνα 5.4.3-5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για νεολάκη (θερμοπλαστική)

Sample name : ELAIOP.D.L.
 Sample position # : 8
 Type : Smp
 Sample weight : 0.843 (mg)
 Calibration type : Linear

Instrumental Parameters

Carrier (kPa)	Purge (ml/min)	Oxygen (ml)	Delta P O2 (kPa)	Sampling Delay (s)	Run Time (s)	Front (°C)	Rear (°C)	Oven (°C)
34	80	15	35	5	350	1060	Off	60

Chromatogram



Integration Parameters

Start Int.	5
PT	1
PW	3
Min. Area	100
Baseline	Front

Results

R

Element	RT (s)	Start (s)	End (s)	Area	Area %	Element %
Nitrogen	16	5	23	48,887	1.124	3.505
Carbon	28	23	72	2,983,631	68.617	51.482
Hydrogen	118	109	247	1,269,596	29.198	6.804
Sulphur	318	314	323	46,111	1.060	0.954
Oxygen	-	-	-	-	-	-
			<i>Intercept</i>	<i>Slope</i>		<i>Correlation</i>
Nitrogen			-0.004	6.917329 E-07		0.835536
Carbon			0.004	1.441394 E-07		0.999767
Hydrogen			-0.002	4.659163 E-08		0.999627
Sulphur			0.004	8.921273 E-08		0.968042
Oxygen			-	-		-

Εικόνα 5.4.3-6: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για ελαιοπυρήνα

6. Γενικά συμπεράσματα

Η χρήση των πολυμερών ως καύσιμη ύλη, αυτόνομη ή σε μείγμα με βιοκαύσιμο αποδείχθηκε εφαρμόσιμη. Οι επιδόσεις των υλικών σε αναλύσεις κρίνονται ικανοποιητικές, ιδιαίτερα της εποξειδικής ρητίνης.

Από τα πειράματα, αποδείχθηκε ότι η εισαγωγή των πολυμερών σε ελαιοπυρήνα, αυξάνει τη θερμογόνο ικανότητα της καύσιμης ύλης. Ακόμη και τα δείγματα που αναμείχθηκαν πριν τη σκλήρυνση και πυρόλυση είχαν καλύτερη συμπεριφορά. Ο ελαιοπυρήνας προσλαμβάνει πολύ εύκολα και γρήγορα υγρασία. Όμως με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, η προσροφημένη υγρασία μειώνεται κατά 50%.

Με βάση το σκοπό για τον οποίο πραγματοποιήθηκε η εργασία αυτή, η εποξειδική ρητίνη (slow) είναι πιο κατάλληλη προς αξιοποίηση, η οποία έχει ανωτέρα θερμογόνο δύναμη 8555,20 kcal/kg. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (71,45%) και υδρογόνο (8,86%) συντελούν στην καλή απόδοση του, όμως όσο υψηλότερο το ποσοστό της περιεκτικότητας σε άνθρακα, τόσο αυξάνονται οι εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα.

Η εποξειδική ρητίνη (fast) έχει από τη δεύτερη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (65,42%). Όμως, η επίδραση της υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο (8,6%) και χαμηλής σε οξυγόνο (11,69%), δικαιολογείται η πολύ καλή Α.Θ.Δ..

Η θερμοσκληρυνόμενη νεολάκη έχει καλά αποτελέσματα στη θερμογόνο δύναμη (7693,94 kcal/kg), τα οποία αιτιολογούνται από το ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό οξυγόνου (6,46%). Ο λόγος που έχει καλύτερη τιμή από τη θερμοπλαστική οφείλεται στη σκλήρυνση που έχει υποστεί.

Στην περίπτωση της θερμοπλαστικής νεολάκης, η οποία έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε άνθρακα (78,05%) από τα υπόλοιπα υλικά, θα αναμένετο και τη μεγαλύτερη Α.Θ.Δ.. Όμως, το αυξημένο ποσοστό του οξυγόνου (15,02%) και μικρό ποσοστό υδρογόνου (5,99%), μειώνουν την απόδοση του υλικού αυτού.

Σε σύγκριση της εποξειδικής ρητίνης με τον ακόρεστο πολυεστέρα, που επίσης έχει μεγάλο ποσοστό άνθρακα (68,16%), παρόλα αυτά η θερμογόνο δύναμη είναι 6841,40 kcal/kg (βλ. Αποτελέσματα θερμογόνου), γιατί η ακορεστότητα του υλικού μειώνει τη θερμογόνο ικανότητα του.

Ο ελαιοπυρήνας έχει τη μικρότερη Α.Θ.Δ. (5345,06 kcal/kg) παρότι αναλύθηκε επί ξηρού, άρα η υγρασία δε συντέλεσε παρανομαστή μείωσης της ικανότητας του. Η παρουσία της τέφρας (2,87%) και του οξυγόνου (34,4%) μειώνουν την ικανότητα του. Όσο περισσότερη τέφρα αφήνει ένα υλικό, τόσο μικρότερη είναι η Α.Θ.Δ..

Λαμβάνοντας υπόψη και τα οχτώ (8) τα δείγματα της νεολάκης, διαπιστώνουμε τα δείγματα χωρίς ελαιοπυρήνα είναι περισσότερο αποδοτικά και είναι λογικό γιατί ο ελαιοπυρήνας έχει χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη, οπότε μειώνει τη συνολική απόδοση του μείγματος. Τα δείγματα τα οποία θερμοσκληρύνθηκαν και πυρολύθηκαν εξ αρχής με τον ελαιοπυρήνα μέσα στο υλικό, έχουν χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση.

Συγκρίνοντας αυτά τα τέσσερα δείγματα, την καλύτερη απόδοση την έχει το θερμοσκληρυμένο δείγμα με αναλογία 40/60 (5532,37 kcal/kg) και έπονται τα πυρολυμένα δείγματα, πρώτα της αναλογίας 20/80 και μετά το 40/60. Στο σημείο αυτό διαπιστώνουμε την επίδραση της πυρόλυσης στον ελαιοπυρήνα, όπου για μοναδική φορά έχει καλύτερη απόδοση από το αντίστοιχο δείγμα 40/60. Όπως είναι αναμενόμενο, το θερμοσκληρυμένο δείγμα αναλογίας 20/80 είναι χαμηλότερης αποδοτικότητας και διαπιστώνουμε ότι η πυρόλυση έχει ιδιαίτερη επίδραση. Το θερμοσκληρυμένο δείγμα 20/80 έχει 5395,15 kcal/kg, ενώ το αντίστοιχο πυρολυμένο έχει 5480,63 kcal/kg.

Συμπερασματικά, η ενεργειακή αξιοποίηση των υλικών είναι συναρτημένη όλων των στοιχείων τους. Από όλα τα υλικά, επιβεβαιώνεται η επιρροή που έχει η υγρασία, ο άνθρακας, το οξυγόνο, το υδρογόνο και η τέφρα στη μείωση της ενεργειακής απόδοσης ενός υλικού. Το πλεονέκτημα των πολυμερών έναντι άλλων υλικών είναι ότι λόγω της απουσίας μετάλλων, δεν παρουσιάζεται τέφρα κατόπιν της καύσης τους. Αυτό το γεγονός είναι καίριο για τη μείωση του χρόνου καθαρισμού των λεβήτων.

7. Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ενεργειακή αξιοποίηση εργαστηριακών πολυμερικών υλικών με την προοπτική τη χρήση τους ως καύσιμη ύλη. Αυτή η εργασία θα μπορούσε να αποτελέσει βάση για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη σε βιομηχανικό επίπεδο.

Η δυνατότητα αξιοποίησης των πολυμερών απορριμμάτων, τα οποία είναι απορριπτέα σε χωματερές, μηδενίζει το κόστος απόκτησης της α' ύλης. Όμως αντισταθμίζεται από το κόστος της συλλογής και προεργασίας των πολυμερών πριν τη χρήση τους. Προεργασία μπορεί να θεωρηθεί ο καθαρισμός τους, αφότου τα απορρίμματα απορρίπτονται άνευ καθαρισμού, άρα το κόστος αυτό θα το επωμιστεί ο ενδιαφερόμενος.

Προτείνεται σε μία επόμενη έρευνα η μελέτη των αερίων που διαχέονται στο περιβάλλον από την καύση τους. Τα περισσότερα αέρια είναι τοξικά σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, οπότε η διερεύνηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι σημαντική, καθώς και οι τρόποι αποφυγής ή αντιμετώπισης.

Επιπλέον, προτείνεται η μελέτη δειγμάτων από πλαστικά μαζικής παραγωγής, όπως είναι τα οικιακής χρήσης, τα οποία απορρίπτονται σε μεγαλύτερο βαθμό έναντι άλλων πλαστικών ειδών. Η διεθνής κοινότητα έχει στρέψει τα μάτια της στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, οπότε θα αποτελέσει ένα από τους μελλοντικούς ερευνητικούς στόχους.

8. Βιβλιογραφία

1. National Research Council (U.S.). Advisory Committee on Technology Innovation - National Academies- Technology & Engineering, "Lost Crops of the Incas: Little-known Plants of the Andes with Promise for Worldwide Cultivation", Jan 1, 1989
2. American Chemical Society, "Chemistry in Context", n.C. Brown, publishers, 1994
3. National Geographic, «Great Pacific Garbage Patch», Sept. 19, 2014
4. PAC, "Glossary of basic terms in polymer science" (IUPAC Recommendations 1996)), page 2289, 1996, 68, 2287
5. Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, «Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, Φεβρουάριος 2015
6. Jenkins A.D., "Polymer science", vol. 1, North – Holland publishing Company, Amsterdam London, 1972
7. Williams D.J., "Polymer Science and Engineering", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971
8. Giant Molecules. Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving - Raymond B., Seymour & Charles, E. Carraher, - John Wiley & Sons, Inc., 1990, pp. 43-44.
9. Allen P.E.M., Patrick C.R., "Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions", Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, New York-London, 1974
10. Golding, Brage, "Polymers and Resins: Their Chemistry and Chemical Engineering", D. Van Norstand Company inc., Prinston-New Jersey, 1959
11. Henderson J.N., "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Interscience Publishers, New York –London – Sydney, 1965
12. Fettes E.M., "Chemical Reactions of Polymers", Interscience Publishers, John Wiley and sons, New York – London, 1968
13. U. Eisele, "Introduction to Polymer Physics", Springer Verlag, Berlin- Heidelberg- New York, 1990
14. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1978
15. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford- New York, 1976
16. EPA 842/09 Waste definition

17. Will Steffen, Jacques Grinevald, Paul Crutzen, John McNeill, “The Anthropocene: conceptual and historical perspectives”, Journal: The Royal Society Publishing, Published 31 January 2011. DOI: 10.1098/rsta.2010.0327
18. PlasticsEurope, *The Compelling Facts About Plastics: An Analysis of Plastic Production, Demand and Recovery for 2006 in Europe* (PlasticsEurope, 2006)
19. Statista, “Global plastic production 1950-2016”, January 2018
20. Roland Geyer, Jenna R. Jambeck and Kara Lavender Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made”, *Science Advances*, 19 Jul 2017: Vol. 3, no. 7, e1700782, DOI: 10.1126/sciadv.1700782
21. Plastics Europe, *“Plastics—The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data”*, PlasticsEurope, 2016
22. Rick Kubina, “Decay rates and celebration”, Precision Teaching Book, July 23, 2012
23. M. N. Mitra, “9 Million Tons of Plastic Waste Will End Up in Our Oceans in 2015, Says New Study”, *Earth Island Journal*, February 12, 2015
24. J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, “Plastic waste inputs from land into the ocean”, *Science* **347**, 768–771, 2015
25. D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz, Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B* **364**, 1985–1998 (2009).
26. World Integrated Trade Solution (WITS) - Greece 2016 Import Partner Share - refreshed : Feb-3-2018
27. Revenue of plastic product manufacture - other (NACE Rev. 2 C2229) in Greece from 2008 to 2020 (in million U.S. dollars) – Statista.org
28. Joseph L. Nicholson and George R. Leighton, “Plastics Come of Age,” *Harper’s Magazine*, August 1942, p. 306.
29. International Environmental Technology Centre, “Integrated Solid Waste Management (ISWM)”, United Nations Environment Programme Division of Technology, Industry and Economics International Environmental Technology Centre, 2013
30. Metal – Chelate Polymers: Structural / Property Relationships as a function of the metal ion – R.D. Archer, C.J. Hardiman, K.S. Kim, E.R. Granbois, M. Goldstein – Springer International Publishing AG- 978-14615-9415-4 - pp355-366
31. D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz, Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B* **364**, 1985–1998 (2009)
32. Guidelines for Co-processing of Plastic Waste in Cement Kilns - CENTRAL POLLUTION CONTROL BOARD- Ministry of Environment, Forest and Climate Change, Government of India - May, 2017
33. Τεχνικές Διαχείρισης Αστικών Αποβλήτων, Ελληνική Εταιρεία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων

34. Rinkesh, "What is Waste Management?", Conserve Energy Future (<https://www.conserve-energy-future.com/waste-management-and-waste-disposal-methods.php>)
35. Δ. Σουφερλής, "Η Περίπτωση των Ανεξέλεγκτων Χωματερών στην Ελλάδα: Μια περιβαλλοντική και νομοθετική θεώρηση", Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών – e-learning - Περιβαλλοντικό Δίκαιο και Νομοθεσία, Χαλκίδα, Απρίλιος 2010
36. S.Verma, "ANAEROBIC DIGESTION OF BIODEGRADABLE ORGANICS IN MUNICIPAL SOLID WASTES", Department of Earth & Environmental Engineering (Henry Krumb School of Mines) Fu Foundation School of Engineering & Applied Science Columbia University, May 2002
37. Waste Treatment and Disposal Methods - Rick LeBlanc - December 29, 2017 – The balance magazine
38. International Conference on Solid Waste Management, 5IconSWM 2015 - Waste Management in Germany – Development to a Sustainable Circular Economy? -M. Nellesa,b,* , J. Grünesa, G. Morschecka*-Science Direct 35 (2016) 6 – 14
39. Municipal waste statistics - January 2018 – Eurostat Statistics
40. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών Εργαστηριακές ασκήσεις – Σ.Στούρνας, Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος – Αθήνα, Μάρτιος 2002 - Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
41. Olive Cake, Biomass Center
42. Echeverria, M.C. & Pellegrino, Elisa & Nuti, Marco, "Solid Waste Management in Rural Areas The Solid Wastes of Coffee Production and of Olive Oil Extraction: Management Perspectives in Rural Areas" 165-189. 10.5772/intechopen.69427, 2017
43. Εργαστηριακός οδηγός, Επιστήμη και Τεχνική Υλικών, 7^ο Εξ. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ 2015
44. Ι.Σιμιτζής, Εργαστηριακές ασκήσεις (Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά), ΕΜΠ, Μάρτιος 2015
45. ASTM D2013, Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis
46. ASTM D3173-11, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.
47. ASTM D3174-11, Standard Test Method for Ash in the Analysis of Coal and Coke from Coal
48. ASTM D3176 – 15, Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke
49. ASTM 2015-00, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter
50. ASTM D5291-16, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants
51. ASTM D 240-02: Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by BombCalorimeter

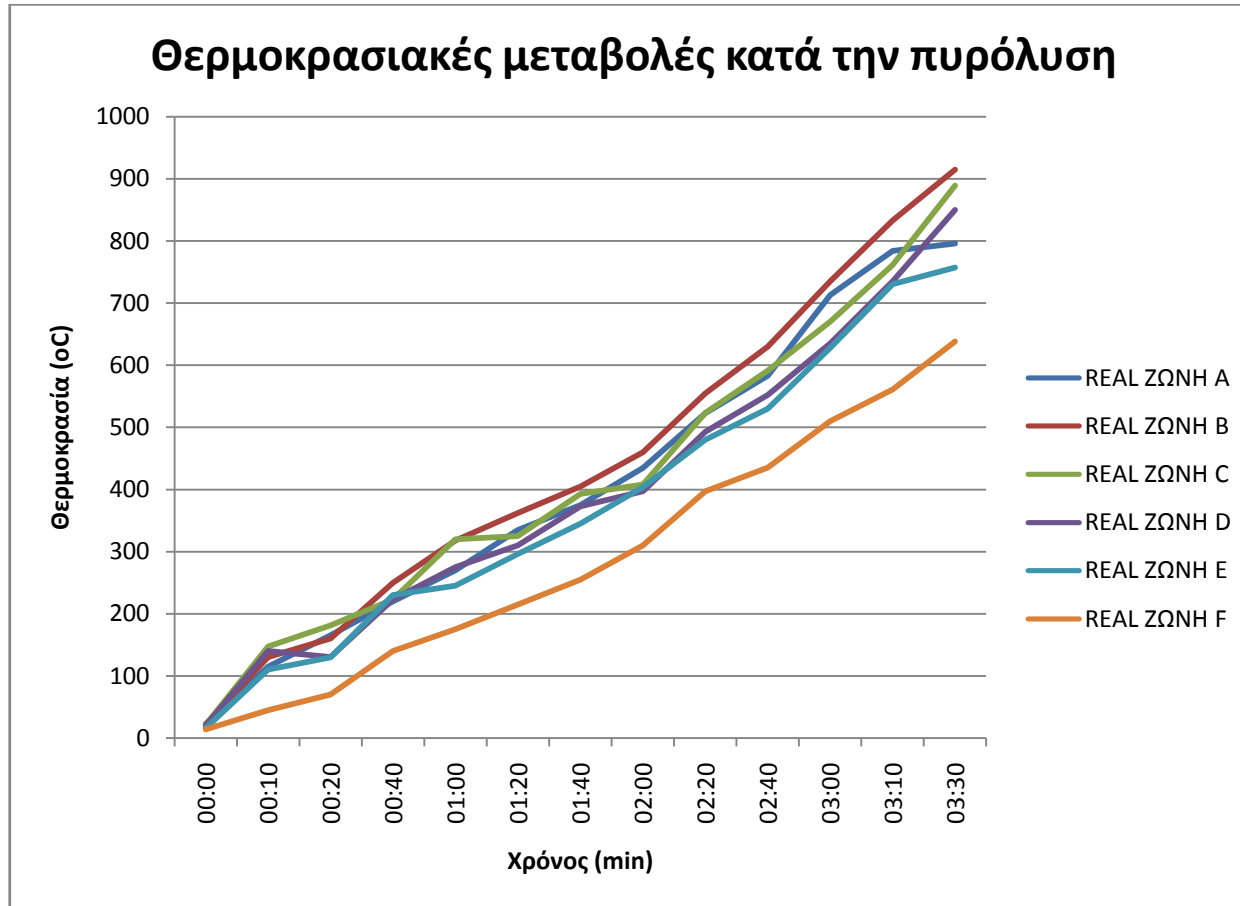
9. Παραρτήματα

Fuel	Higher Calorific Value		Lower Calorific Value
	(Gross Calorific Value - GCV)		(Net Calorific Value - NCV)
	<i>kJ/kg</i>	<i>Btu/lb</i>	<i>kJ/kg</i>
Acetone	29000		
Alcohol 96%	30000		
Anthracite	32500 - 34000	14000 - 14500	
Bituminous coal	17000 - 23250	7300 - 10000	
Butane	49510	20900	45750
Carbon	34080		
Charcoal	29600	12800	
Coal (Lignite - Anthrasite)	15000 - 27000	8000 - 14000	
Coke	28000 - 31000	12000 - 13500	
Diesel fuel	44800	19300	43400
Ethane	51900		47800
Ethanol	29700	12800	
Ether	43000		
Gasoline	47300	20400	44400
Glycerin	19000		
Hydrogen	141790	61000	121000
Kerosene	46200		43000
Lignite	16300	7000	
Methane	55530		50000
Methanol	23000		
Oil, heavy fuel	43000		
Oil, light distillate	48000		
Oil, light fuel	44000		
Oils vegetable	39000 - 48000		
Paraffin	46000		41500
Peat	13800 - 20500	5500 - 8800	
Pentane			45350
Petrol	48000		
Petroleum	43000		
Propane	50350		46350
Semi anthracite	26700 - 32500	11500 - 14000	
Sulfur	9200		
Tar	36000		
Turpentine	44000		
Wood (dry)	14400 - 17400	6200 - 7500	
	<i>kJ/m³</i>	<i>Btu/ft³</i>	
Acetylene	56000		
Butane C ₄ H ₁₀	133000	3200	
Hydrogen	13000		
Natural gas	43000	950 - 1150	

Methane CH ₄	39820		
Propane C ₃ H ₈	101000	2550	
Town gas	18000		

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

	A			B			C			D			E			F		
	SET	ΕΝΔΕΙΞΗ	REAL	SET	ΕΝΔΕΙΞΗ	REAL	SET	ΕΝΔΕΙΞΗ	REAL	SET	ΕΝΔΕΙΞΗ	REAL	SET	ΕΝΔΕΙΞΗ	REAL	SET	ΕΝΔΕΙΞΗ	REAL
00:00	40	19	22	40	21	22	-	-	21	40	27	20	40	24	16	40	20	14
00:10	80	63	115	80	65	130	-	-	147	80	104	140	80	93	110	80	51	45
00:20	120	102	165	120	102	160	-	-	181	120	118	130	120	102	130	120	86	70
00:40	160	136	220	160	142	250	-	-	223	160	139	223	160	165	230	160	122	140
01:00	200	164	270	200	178	318	-	-	320	200	204	275	200	172	245	200	161	175
01:20	240	205	335	240	213	362	-	-	325	240	230	310	240	236	296	240	201	215
01:40	280	242	375	280	246	405	-	-	393	280	285	373	280	269	345	280	240	255
02:00	340	280	435	340	285	460	-	-	408	340	298	397	340	307	404	340	280	310
02:20	380	340	523	400	340	555	-	-	523	400	370	493	400	355	480	380	340	397
02:40	460	381	583	480	400	630	-	-	591	480	426	552	480	401	530	460	380	435
03:00	500	460	713	560	480	735	-	-	670	560	497	635	560	480	628	500	460	510
03:10	500	500	784	640	560	833	-	-	761	640	571	735	640	559	730	500	500	561
03:30	500	499	796	720	640	915	-	-	889	720	655	850	720	640	757	500	500	638



Διάγραμμα από δεδομένα πυρόλυσης

Έτος	Υλικό (Εφευρέτης, εταιρεία)	Τυπικές εφαρμογές
<1800	Βαμβάκι, λινάρι, γυαλί, δέρμα, χαρτί, καουτσούκ κ.α.	
1823	Κόμμι καουτσούκ (Macintosh)	Αδιαβροχοποίηση βαμβακιού
1838	Παρατήρηση σχηματισμού στερεάς ουσίας από βινυλχλωρίδιο(Henri Victor Regnault)	
1839	Βουλκανισμός καουτσούκ (Charles Goodyear)	Ελαστικά
1846	Νιτρική κυτταρίνη (Schönbein βασιζόμενος στη μελέτη του Henri Braconnot))	Επικαλύψεις
1846	Κολλώδιο (Ménard)	
1851	Εβονίτης (βουλκανισμός σκληρού καουτσούκ, Nelson Goodyear)	Ηλεκτρική μόνωση
1860	Χύτευση γομαλάκας και ζελατίνης από γουταπέρκα (CN; Hayat)	Ηλεκτρική μόνωση
1868	Ζελατίνη (πλαστικοποιημένη νιτρική κυτταρίνη, Hyatt)	Combs, mirror, frames
1870	Συνθετική κυτταρίνη (J.Wesley, I.S. Hayat)	
1889	Αναγεννημένες κυτταρινικές ίνες (Chardonnet)	Υφάσματα
1889	Φωτογραφικές μεμβράνες νιτρικού κυτταρίνης (Reichenbach)	Φιλμ φωτογραφιών
1890	Ίνες Cuprammonium (Despeisses)	Υφάσματα
1892	Ίνες αναγεννημένης κυτταρίνης (βισκόζης) (Cross, Bevan, and Beadle)	Υφάσματα
1907	Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης (Bakelite; Bakeland)	Electrical
1907	Διαλύματα οξικής κυτταρίνης (dope; Doerfinger)	
1908	Οξική κυτταρίνη (CA)	Φωτογραφικές ταινίες και κάλτσες
1912	Φύλλο αναγεννημένης κυτταρίνης (σελοφάν)	Φύλλα, περιτυλίγματα
1913	Οξικός πολυβινυλεστέρας	Βαφές, κόλλες
1919	Πρώτη σκόνη χύτευσης οξικής κυτταρίνης (Eichengrun)	Αεροσκάφη
1920	Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης	Κόλλες, μοριοσανίδες, MDF
1923	Νιτρική κυτταρίνη για λάκα αυτοκινήτου	Επικαλύψεις αυτοκινήτων
1924	Ίνες της οξικής κυτταρίνης	Επικαλύψεις, γυαλιά οράσεως
1924	Ρητίνες φορμαλδεΐδης θειουρίας ουρίας (Rossiter)	Πρώτη λευκή διαφανής θερμοσκληρυνόμενη σκόνη χύτευσης
1925	Βακελίτης (Baekeland)	Ηλεκτρική μόνωση, αυτοκινητοβιομηχανία
1926	Αλκυδικός πολυεστέρας (Kienle)	Ηλεκτρική μόνωση
1926	Πολυ (χλωριούχο βινύλιο) (PVC) (Waldo Semon)	Καλύμματα τοίχου, κουρτίνες μπάνιου, τακούνια παπουτσιών, μπάλες του γκολφ
1927	Πολυ (βινυλική βουτυράλη) (Matheson και Skirrow)	Θωρακισμένο γυαλί ασφαλείας για παρμπρίζ αυτοκινήτων
1927	Φύλλα οξικής κυτταρίνης	Ταινία συσκευασίας
1928	Nylon 6.6 (Carothers; DuPont)	Κάλτσες, αλεξίπτωτα, κουνουπιέρες

1929	Συνθετικό ελαστομερές πολυσουλφιδικό (Thiokol; Patrick)	Ελαστικό ανθεκτικό σε διαλύτες
1929	Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης	Ηλεκτρικοί διακόπτες και εξαρτήματα
1930	Scotch tape, η πρώτη διαφανής κολλητική ταινία (3M)	
1931	Πολυ (μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA)	Πινακίδες σήμανσης
1931	Ελαστομερές πολυχλωροπρενίου (Νεοπρένιο, DuPont)	Προστατευτικά καλωδίων
1933	Plexiglas (Röhm)	Παράθυρα
1933	Πολυθυλένιο (LDPE; Fawcett and Gibson)	Επικάλυψη καλωδίου, συσκευασία, συμπιεστές φιάλες
1933	Χλωριούχο πολυβινυλιδένιο (Saran, Wiley, Dow)	Συσκευασία, Screens, Παιχνίδια
1935	Αιθυλοκυτταρίνη	Χύτευση
1936	Οξικός πολυβινυλεστέρας (PVAc)	Κόλλες
1936	Πολυβινυλοβουτυράλη (PVB)	Τζάμι ασφαλείας
1936	Πρώτη εμπορική παραγωγή PMMA	Θόλοι αεροσκαφών
1937	Συμπολυμερή ελαστομερή: στυρένιο-βουταδιένιο (Buna-S) και στυρένιο-ακρυλονιτρίλιο (Buna-N) (NBR)	Ελαστικά
1938	Πολυστυρένιο (PS) (Hermann Staudinger, Dow Chemical Co)	Κουζινικά, παιχνίδια, αφρός
1938	Ρητίνες φθοράνθρακα (Teflon; Plunkett)	Κουζινικό σκεύος
1939	Πολυκαπρολακτάμη - Nylon 6 (Schlack)	Ίνες
1939	Καουτσούκ νιτριλίου	Γάντια από μη-λάτεξ, ζώνες ασφαλείας αυτοκινήτων, εύκαμπτοι σωλήνες
1939	Συμπολυμερή χλωριούχου βινυλίου και χλωριούχου βινυλιδενίου (Plionic)	Φιλμ, Επικαλύψεις
1939	Ρητίνη μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (MF)	Επιτραπέζια σκεύη
1939	Χλωριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDC, Saran)	Φιλμ, Επικαλύψεις
1940	Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) (DuPont)	Συστήματα φιλτραρίσματος καυσαερίων, τέντες-πανιά, οπλισμένο σκυρόδεμα
1940	Ελαστομερή ισοβουτυλενίου-ισοπρενίου (ελαστικό βουτυλίου · Sparks και Thomas)	Κόλλες, Επικαλύψεις, caulking
1941	Πολυ (τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET) (Whinfield και Dickson)	Δοχεία, φιλμ, ίνες
1942	Πολύ (μεθυλο κυανοακρυλονιτρίλιο) (Coover at Eastman Kodak)	Ισχυρή κόλλα
1942	Ακρυλικές ίνες (Orlon; Acrilan)	Υφάσματα
1942	Ακόρεστος πολυεστέρας (Ellis και Rust)	Σκάφη
1943	Σιλικόνη (Rochow)	Φλάντζες
1943	Πολυουρεθάνες (Baeyer)	Αφρός
1944	Στυρόλιο-ακρυλονιτρίλιο-μηλεϊνικό ανυδρίτη(Cadon)	Πλαστικά μηχανής

1946	Πολυσουλφιδικό ελαστικό (Thiokol)	Ηλεκτρονικά , ηλεκτρικά, υπολογιστές, μεταλλουργικές συσκευές, αυτοκινητοβιομηχανία
1947	Εποξειδικές ρητίνες (Schlack)	Επικαλύψεις
1948	Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου, βουταδιενίου και στυρολίου (ABS)	Luggage, electrical devices
1949	Κυανοακρυλικό (Goodrich)	Κόλλες
1950	Πολυεστερικές ίνες (PET) (Whinfield και Dickson)	Clothing, containers for liquids and foods
1950	Ίνες πολυακρυλονιτριλίου	Ρουχισμός
1953	Πολυστυρένιο υψηλής αντοχής (HIPS)	Επικάλυψη
1955	Πολυαιθυλένιο (HDPE, Hogan, Banks και Ziegler)	Δοχεία, Φιλμ
1955	Nylon 11	Σωληνώσεις πεπιεσμένου αέρος, εύκαμπτοι σωλήνες πετρελαίου και φυσικού αερίου, παπούτσια, ηλεκτρονικά εξαρτήματα συσκευών και καθετήρες
1956	Πολυ (οξικό αιθυλένιο-συν-βινύλιο) (PEVA) (DuPont)	Σόλες παπουτσιών, κόλλες θερμής τήξης, παιχνίδια, σωλήνες, καλώδια, επικαλύψεις, ιατρικά γάντια, μάσκες
1956	Οξείδιο πολυπροπυλενίου (Hay, Noryl)	Χύτευση
1956	Πολυοξυμεθυλένιο (ακετάλες)	Χύτευση
1957	Υψηλής πυκνότητας (γραμμικό) πολυαιθυλένιο (HDPE)	Σωλήνες, δοχεία, πανιά
1957	Πολυανθρακικό (Schnell, Fox)	CD
1957	Οξείδιο πολυπροπυλενίου (Schnell and Fox)	Χύτευση, ύφανση χαλιών
1957	Πολυπροπυλένιο (Hogan, Banks, Natta)	Δοχεία, σχοινιά
1958	Ίνες άνθρακα	Ενίσχυση υλικών
1959	cis-πολυβουταδιένιο και cis-πολυισοπρενίου	Rubber
1960	Πολυ (υδροξυαιθυλομεθακρυλικός εστέρας) (PHEMA)	Φακοί επαφής
1960	Ελαστομερή συμπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου (EPDM)	Φύλλα, φλάντζες
1962	Ρητίνες πολυϊμιδίου	Υψηλής θερμοκρασίας φιλμ and επικαλύψεις
1964	Πολυ (ρ-φαινυλενο τερεφθαλαμίδιο) (Kevlar)	Ασπίδες προστασίας
1965	Πολυβουτένιο	Φιλμ, σωλήνες
1965	Πολυσουλφόνες	Θερμοπλαστικά υψηλής θερμοκρασίας
1965	Poly-4-methyl-1-pentene (TPX)	Χύτευση
1965	Συμπολυμερή κατά μπλοκ στυρολίου-βουταδιενίου (Kraton)	Σόλες παπουτσιών
1965	Nylon 12	Υλικά συσκευασίας (τρόφιμα, τσάντες) φαρμακευτικό, ιατρικός τομέας

1966	Πολυ (ακρυλικό οξύ) (Gene Harper of Dow Chemical and Carlyle Harmon της Johnson & Johnson)	Πάνες βρεφών
1970	Τερεφθαλικό πολυβουτυλένιο (PBT)	Μηχανικό πλαστικό
1970	Συμπολυμερή αιθυλενίου-τετραφθοροαιθυλενίου	Μόνωση καλωδίων
1971	Πολυφαινυλενοσουλφίδιο (Ryton, Hill and Edmonds)	Engineering plastic
1971	Υδρογέλες, υδροξυακρυλικά	Φακοί επαφής
1972	Συμπολυμερή φραγμού ακρυλονιτριλίου (BAREX)	Συσκευασία
1974	Αρωματικά νάυλον (Aramids, Wqolek and Morgan)	Καλώδιο ελαστικών
1980	Πολυαρυλαιθέρα κετόνη (PEEK)	Αυτοκινητοβιομηχανία
1982	Πολυαιθερμίδια (General Electric)	Αυτοκινητοβιομηχανία
1983	Πολυβενζιμιδαζόλια (PBI)	Ενδύματα αστροναυτών
1984	Thermotropic liquid crystal polyesters (LCPs)	Ηλεκτρικά και μηχανικά μέρη
1990	Πολυαιθυλένιο με υψηλό μοριακό βάρος	Ύφασμα υψηλής προστασίας, ιατρικές εφαρμογές, καλώδια, πόρτες, παράθυρα
1990	Nylon 4,6	Συσκευασία τροφίμων, ίνες



Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis¹

This standard is issued under the fixed designation D2013/D2013M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.

1. Scope

1.1 This practice² covers the reduction and division of gross or divided samples, and the preparation of composite samples, up to and including the individual portions for laboratory analysis.

1.2 Reduction and division procedures are prescribed for coals of the following groups:

1.2.1 *Group A* includes coals that have been cleaned in all sizes.

1.2.2 *Group B* includes all other coals. Unknown coals are to be considered under *Group B*.

1.2.3 *Group A* allows smaller weight laboratory samples to be retained than *Group B*. These lower weights may be used for particular coals if they have been shown, by using the procedures of Annex A1.2, to give a sample preparation and analysis variance which is no more than 20 % of the total analysis variance.

1.3 The values stated in either SI units or inch-pound units are to be regarded separately as standard. The values stated in each system may not be exact equivalents; therefore, each system shall be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in non-conformance with the standard.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.23 on Sampling.

Current edition approved April 1, 2012. Published June 2012. Originally approved in 1962. Last previous edition approved in 2011 as D2013/D2013M – 11. DOI: 10.1520/D2013_D2013M-12.

² For more detailed explanation of this practice see Keller, G. E., "Determination of Quantities Needed in Coal Sample Preparation and Analysis," *Transactions*, Vol 232, 1965, pp. 218-226.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards*:³

D121 Terminology of Coal and Coke

D2234/D2234M Practice for Collection of a Gross Sample of Coal

D3174 Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal

D3302 Test Method for Total Moisture in Coal

D4749 Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size

E11 Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves

E177 Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods

E456 Terminology Relating to Quality and Statistics

3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard*—No terms are used which are specific to this practice. Many terms used in this practice may be found in Terminologies D121 and E456 and in Practice E177.

4. Summary of Practice

4.1 Three processes of sample division and reduction are covered as follows:

4.1.1 *Procedure A*—Manual riffles are used for division of the sample and mechanical crushing equipment for the reduction of the sample.

4.1.2 *Procedure B*—Mechanical sample dividers are used for the division of the sample and mechanical crushing equipment for the reduction of the sample.

4.1.3 *Combined Procedure A and B*—The two procedures may be combined at any stage.

³ For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.



Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter¹

This standard is issued under the fixed designation D 2015; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the gross calorific value of coal and coke by the adiabatic bomb calorimeter.

1.2 The values stated in SI units and British thermal units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 This standard does not purport to address the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific hazard statements see Section 8.

1.4 All accountability and quality control aspects of Guide D 4621 apply to this standard.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 121 Terminology of Coal and Coke²

D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis²

D 1193 Specification for Reagent Water³

D 2013 Method of Preparing Coal Samples for Analysis²

D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke²

D 3177 Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke²

D 3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases²

D 4239 Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods²

D 4621 Guide for Accountability and Quality Control in the Coal Analysis Laboratory²

E 1 Specification for ASTM Thermometers⁴

E 144 Practice for Safe Use of Oxygen Combustion Bombs⁵

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-5 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved July 10, 1996. Published September 1996. Originally published as D 2015 – 62 T. Last previous edition D 2015 – 95.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.05.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.03.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *calorific value, n*—the heat produced by combustion of a unit quantity of a substance under specified conditions.

3.1.1.1 *Discussion*—It is expressed in this test method in British thermal units per pound (Btu/lb). Calorific value may also be expressed in calories per gram (cal/g) or in the International System of Units (SI), joules per gram (J/g), when required. The unit equivalents are given in Table 1.

3.1.2 *gross calorific value (gross heat of combustion at constant volume) Q_v (gross)*—see Terminology D 121.

3.1.3 *net calorific value (net heat of combustion at constant pressure) Q_p (net)*—see Terminology D 121.

3.1.4 *calorimeter*—as used in this test method, consists of the bomb and its contents, the calorimeter vessel (bucket) with stirrer, the water in which the bomb is immersed, and the portions of the thermometer and the ignition leads within the calorimeter vessel.

3.2 Descriptions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *corrected temperature rise*—the temperature change of the calorimeter caused by the process that occurs inside the bomb, that is, the observed temperature change corrected for various effects as noted in 10.4.1.

NOTE 1—Temperature is measured in either degrees Celsius or degrees Fahrenheit. Thermometer corrections should be applied. Temperatures may be recorded in ohms or other arbitrary units instead of degrees. Consistent units must be used in standardization and the actual calorific value determination. If arbitrary units other than degrees Celsius or Fahrenheit are used, the temperature interval over which all tests are made, must not vary so much that an error greater than 0.001°C would be caused.

3.2.2 *energy equivalent, heat capacity, or water equivalent*—the energy required to raise the temperature of the calorimeter one arbitrary unit. This is the quantity that, when multiplied by the corrected temperature rise, then adjusted for extraneous heat effects, and divided by the mass of the sample, gives the gross calorific value.

NOTE 2—Energy units for quantities listed throughout this test method are such that the number of energy units per gram of sample corresponds exactly to the number of British thermal units per pound of sample. For brevity these are referred to as British thermal units. The actual energies are smaller than those stated by the ratio of the number of pounds per gram (1/453.59). The energy equivalent of the calorimeter has the units (British thermal units per pound) times (grams per degree). Conversion to other units is discussed in Appendix X1.2. Time is expressed in minutes. Mass is expressed in grams.

4. Summary of Test Method

4.1 Calorific value is determined in this test method by



Designation: D3173/D3173M – 17

Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke¹

This standard is issued under the fixed designation D3173/D3173M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope*

1.1 This test method covers the determination of moisture in the analysis sample of coal or coke. It is used for calculating other analytical results to a dry basis. When used in conjunction with the air drying loss as determined in accordance with Method D2013 or Practice D346, each analytical result can be calculated to an as-received basis:

1.2 The values stated in either SI units or inch-pound units are to be regarded separately as standard. The values stated in each system may not be exact equivalents; therefore, each system shall be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in non-conformance with the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D121 Terminology of Coal and Coke

D346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis

D2013 Practice for Preparing Coal Samples for Analysis

D3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases

D3302 Test Method for Total Moisture in Coal

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For additional definitions of terms used in this test method, refer to Terminology D121.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved Feb. 1, 2017. Published February 2017. Originally approved in 1973. Last previous edition approved 2011 as D3173 – 11. DOI: 10.1520/D3173_D3173M-17.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved); Wed Jun 7 17:05:45 EDT 2017 1
Downloaded/printed by

Universidad Del Valle (Universidad Del Valle) pursuant to License Agreement. No further reproductions authorized.

4. Summary of Test Method

4.1 Moisture is determined by establishing the loss in weight of the sample when heated under rigidly controlled conditions of temperature, time and atmosphere, sample weight, and equipment specifications.

5. Significance and Use

5.1 Moisture as determined by this test method is used for calculating other analytical results to a moisture free basis using procedures in Practice D3180. Moisture percent determined by this test method may be used in conjunction with the air-dry moisture loss determined in Method D2013 and Test Method D3302 to determine total moisture in coal. Total moisture is used for calculating other analytical results to "as received" basis using Practice D3180. Moisture, ash, volatile matter, and fixed carbon percents constitute the proximate analysis of coal and coke.

6. Analysis Sample

6.1 The analysis sample is that sample which has been pulverized to pass 250- μ m (No. 60) sieve as prepared in accordance with Practice D346 or Method D2013.

7. Apparatus

7.1 *Drying Oven*, for coal samples:

7.1.1 For determining the moisture of coal, the oven shall be so constructed as to have a uniform temperature in all parts, have a minimum of air space, and be capable of temperature regulation between the limits of 104 and 110°C. It may be of the form shown in Fig. 1. Provision shall be made for renewing the preheated air in the oven at the rate of two to four times a minute, with the air dried as defined in 8.1.

7.1.2 In the oven shown in Fig. 1, the door should contain a hole of approximately 3.2 mm [$\frac{1}{8}$ in.] in diameter near the bottom to permit a free flow of air through the oven space.

7.2 *Drying Oven*, for coke samples. For determining the moisture of coke, an ordinary drying oven with openings for natural air circulation and capable of temperature regulation between limits of 104 and 110°C may be used.

7.3 *Capsules*, with covers. A convenient form, which allows the ash determination to be made on the same sample, is a porcelain capsule, 22 mm [$\frac{7}{8}$ in.] in depth and 44 mm [$1\frac{3}{4}$ in.] in diameter, or a fused silica capsule of similar shape. These



Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal¹

This standard is issued under the fixed designation D 3174; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the inorganic residue as ash in the analysis sample of coal or coke as prepared in accordance with Method D 2013 or Practice D 346. The results obtained can be applied as the ash in the proximate analysis, Practice D 3172, and in the ultimate analysis, Practice D 3176. For the determination of the constituents in ash, reference is made to Test Methods D 2795 and D 3682. See Terminology D 121 for definition of ash.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 121 Terminology of Coal and Coke²
- D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis²
- D 388 Classification of Coals by Rank²
- D 1756 Test Method for Determination as Carbon Dioxide of Carbonate Carbon in Coal²
- D 1757 Test Method for Sulfate Sulfur in Ash from Coal and Coke²
- D 2013 Method of Preparing Coal Samples for Analysis²
- D 2795 Test Methods for Analysis of Coal and Coke Ash²
- D 3172 Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke²
- D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke²
- D 3176 Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke²
- D 3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases²
- D 3682 Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by the Atomic Absorption Method²

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-5 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved April 10, 2000. Published July 2000. Originally published as D 3174 – 73. Last previous edition D 3174 – 97¹.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.

3. Summary of Test Method

3.1 Ash is determined by weighing the residue remaining after burning the coal or coke under rigidly controlled conditions of sample weight, temperature, time, atmosphere, and equipment specifications.

4. Significance and Use

4.1 Ash, as determined by this test method, is the residue remaining after burning the coal and coke. Ash obtained differs in composition from the inorganic constituents present in the original coal. Incineration causes an expulsion of all water, the loss of carbon dioxide from carbonates, the conversion of iron pyrites into ferric oxide, and other chemical reactions. Ash, as determined by this test method, will differ in amount from ash produced in furnace operations and other firing systems because incineration conditions influence the chemistry and amount of the ash. References for correcting ash results determined by this test method to a mineral-matter-free basis are listed in Classification D 388, Section 8.

5. Apparatus

5.1 *Electric Muffle Furnace for Coal or Coke*—For determination of ash of coal, the furnace shall have an adequate air circulation and be capable of having its temperature regulated at 700 to 750°C. The furnace shall be equipped with a temperature indicator and means of controlling the temperature within prescribed limits. Means shall be provided for maintaining air flow at a rate of two to four changes per minute (see Fig. 1 and Fig. 2). Combustion gases shall be vented from laboratory. Inlet and outlet ports shall be located and arranged to distribute the air uniformly throughout the furnace area without the possibility of sweeping solid particles from the capsules. The temperature over the entire working area of the furnace floor shall be maintained within the specified temperature limits.

5.2 *Porcelain Capsules*, about 22 mm (¾ in.) in depth, and 44 mm (1¾ in.) in diameter, or similar shallow dishes or platinum crucibles.

5.3 *Balance*, sensitive to 0.1 mg.

5.4 *Crucible Cover*, aluminum, porcelain, or similar covers.

6. Temperature Calibration

6.1 Place a preignited capsule with 1 g of sand at the center of the working area of the furnace, and by the use of a



Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke¹

This standard is issued under the fixed designation D 3176; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice covers the term ultimate analysis as it is applied to the analysis of coal and coke. The information derived is intended for the general utilization by applicable industries, to provide the basis for evaluation, beneficiation, or for other purposes.

1.2 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis²
- D 2013 Method of Preparing Coal Samples for Analysis²
- D 2234 Practice for Collection of a Gross Sample of Coal²
- D 2361 Test Method for Chlorine in Coal²
- D 2795 Test Methods for Analysis of Coal and Coke Ash²
- D 3172 Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke²
- D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke²
- D 3174 Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal²
- D 3177 Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke²
- D 3178 Test Methods for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke²
- D 3179 Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke²
- D 4239 Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods²
- D 5142 Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures²

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved Sept. 29, 1989. Published February 1990. Originally published as D 3176-74. Last previous edition D 3176-84.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.

D 5373 Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke²

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *ultimate analysis*—in the case of coal and coke, the determination of carbon and hydrogen in the material, as found in the gaseous products of its complete combustion, the determination of sulfur, nitrogen, and ash in the material as a whole, and the calculation of oxygen by difference.

NOTE 1—The determination of phosphorus or chlorine is not by definition a part of the ultimate analysis of coal or coke. See Test Method D 2361 for the determination of chlorine and Test Methods D 2795 for the determination of phosphorus.

NOTE 2—Moisture is not by definition a part of the ultimate analysis of coal or coke but must be determined in order that analytical data may be converted to bases other than that of the analysis sample.

NOTE 3—Inasmuch as some coals contain mineral carbonates, and practically all contain clay or shale containing combined water, a part of the carbon, hydrogen, and oxygen found in the products of combustion may arise from these mineral components.

4. Significance and Use

4.1 Summarizing the ash content and the content of the organic constituents in a specific format under the heading, *Ultimate Analysis*, provides a convenient and uniform system for comparing coals or cokes. This tabulation used with that of *Proximate Analysis* (Practice D 3172) permits cursory valuation of coals for use as fuel or in other carbonaceous processes and of cokes for metallurgical purpose.

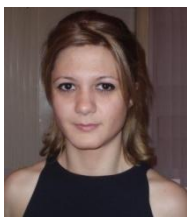
5. General Requirements

5.1 Coal sample collection shall be in accordance with Practice D 2234, and sample preparation shall be in accordance with Method D 2013. Coke sampling and preparation shall be in accordance with Practice D 346.

6. Specific Requirements

6.1 *Carbon and Hydrogen*—The carbon and hydrogen determination shall be made in accord with Test Methods D 3178 or D 5373.

6.2 *Sulfur*—The sulfur determination shall be made in accordance with Test Methods D 3177 or D 4239.



24/11/1982
Άγαμη
lavoutadespoina@outlook.com

Π.Φάληρο
175 63
Αθήνα

Λαβούτα Δέσποινα

Ομαδικό και ηγετικό πνεύμα, πειθαρχία, οργανωτικές ικανότητες, προσανατολισμός.

1. Επαγγελματική εμπειρία

- 05/2017 – σήμερα Συγγραφή ευρωπαϊκών προγραμμάτων (ΕΣΠΑ, LIFE, MED, URBAN, HORIZON)
- 19/02/ 2012- σήμερα **Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο – ISO Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών**
Καθήκοντα βοηθού ποιοτικού ελέγχου:
- Προγραμματισμός συντήρησης οργάνων
- Επεξεργασία αποτελεσμάτων
- Συλλογή, διαχείριση και αποθήκευση δειγμάτων σύμφωνα με EN ISO 9001:2008
- Διαχείριση αποβλήτων και ανάλυση δεδομένων εισερχόμενων δειγμάτων
καυσίμων
- Οργάνωση προγράμματος αναλυτών
- Επίβλεψη και διαχείριση αναλώσιμων
Πρόγραμμα πενταμελούς ομάδας: Σύνοψη προδιαγραφών καυσίμων
Συμμετοχή στα προγράμματα:
1. Εφαρμογή Συστήματος Ποιοτικού Ελέγχου σε Πρατήρια Υγρών Καυσίμων της Εταιρίας ΕΛΙΝΟΙΛ Α.Ε. **622745**(02/03/2012-06/05/2015)
2. Ποσοτικός Προσδιορισμός των Υγρών Καυσίμων που Διατίθενται στους Καταναλωτές στα Πρατήρια της Εταιρίας REVOIL **622752**(19/02-27/03/2013)
3. Σύστημα Συνδυασμένων Ελέγχων Ποιότητας στο Δίκτυο Πρατηρίων Υγρών Καυσίμων της Ελληνικά Καύσιμα ΑΕΕ **622992**(12/09/2012-22/11/2012)
4. Ολοκληρωμένο Σύστημα Διασφάλισης Υγρών Καυσίμων της ΕΚΟ ΑΕΒΕ 2014-2017 **622844**(05/03/2013-02/05/2014)
- 02/05/2011- 15/12/2011 **Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο – ISO Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών**
Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «Ανάπτυξη και εφαρμογή συστήματος ποιοτικού ελέγχου σε πρατήρια υγρών καυσίμων»
- Συλλογή δειγμάτων υγρών καυσίμων
- Ασφαλής μεταφορά δειγμάτων στο εργαστήριο Τε.Κ.Λ.
Συμμετοχή στα προγράμματα:
1. Εφαρμογή Συστήματος Ποιοτικού Ελέγχου σε Πρατήρια Υγρών Καυσίμων της Εταιρίας ΕΛΙΝΟΙΛ Α.Ε. **622745**(02/05/2011-15/11/2011)
2. Ποιοτικός Έλεγχος του Δικτύου Διανομής Καυσίμων της Εταιρίας REVOIL **622542** (1-16/09/2011)
3. Ποσοτικός Έλεγχος Υγρών Καυσίμων της ΕΛΙΝΟΙΛ ΑΕ **622721**(06-15/12/2011)
- 12/11/2009-18/11/2011 **Nikolidakis Group S.A.**
Καθήκοντα υπεύθυνου προγραμματισμού παραγωγής:
- Καθημερινός προγραμματισμός παραγωγής
- Ποιοτικός έλεγχος προϊόντος
- Επίβλεψη αποθεμάτων
- Προγραμματισμός συντήρησης μηχανημάτων
- 30/05/2010-18/11/2011 **Nikolidakis Group S.A.**
Πρακτική άσκηση για την απόκτηση πτυχίου Μηχανολόγου Μηχανικού Τ.Ε.
- Προγραμματισμός και χειρισμός κοπτικής μηχανής CNC
- Βοηθός προγραμματισμού παραγωγής

17/01/2003-12/02/2003	Εκπαιδευτικό Κέντρο Εθνικής Τράπεζας Ελλάδος Πρακτική άσκηση για το σεμινάριο «Ανάπτυξη Εφαρμογών στο Διαδίκτυο - Σχεδιασμός Ιστοσελίδων» - Χρήση ειδικών εφαρμογών στη χρήση office automation - Υποστήριξη στο τμήμα δικτύου
2000-2001	La stampa S.A. Υποστήριξη χονδρικού εμπορίου

2. Εκπαίδευση

2016- σήμερα	Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο- Μεταπτυχιακές σπουδές «Τεχνολογία και Επιστήμη των Υλικών» - Τμήμα Χημικών Μηχανικών
2014- σήμερα	Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο - Τμήμα Διοίκησης Επιχειρήσεων και Οργανισμών Ποσοτικοί μέθοδοι
2005 – 2010	Ανώτερο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πατρών – Τμήμα Μηχανολογίας Πτυχιακή εργασία: Dissertation: «Ο ρόλος των αναρτήσεων επιβατικών οχημάτων. Δομικά και δυναμικά χαρακτηριστικά» (10/10)
2001 – 2004	Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο - Τμήμα Φυσικών Επιστημών Γενικά Μαθηματικά I Εισαγωγή στις Φυσικές Επιστήμες
1997 – 2000	Απόφοιτη Πρότυπης Ευαγγελικής Σχολής Σμύρνης

3. Σεμινάρια

20/05/2015- σήμερα	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών Πρόγραμμα Συμπληρωματικής εξ αποστάσεως Εκπαίδευσης με τίτλο «Web Design: Από τον Σχεδιασμό μέχρι την Επεξεργασία της Επισκεψιμότητας».
16/11/2006 - 01/03/2007	Ινστιτούτο Εκπαίδευσης Ενηλίκων της Γ.Γ.Ε.Ε. (Υ.Ε.Π.Θ.) Πιστοποιημένο σεμινάριο με θέμα: «Πληροφορική III: Εισαγωγή σε Υπολογιστικά Φύλλα – Παρουσιάσεις - Βάσεις Δεδομένων»
12/02/2003 - 22/10/2002	Ινστιτούτο Εκπαίδευσης Ενηλίκων της Γ.Γ.Ε.Ε. (Υ.Ε.Π.Θ.) Σεμινάριο: «Ανάπτυξη Εφαρμογών στο Διαδίκτυο - Σχεδιασμός Ιστοσελίδων»
09/10/2000 - 08/12/2000	Interactive Learning «Χρήση Ηλεκτρονικού Υπολογιστή»

4. Επιπλέον ικανότητες και πληροφορίες

- Ομιλούσες γλώσσες: Ελληνικά (μητρική), Αγγλικά (Proficiency), Ισπανικά (Επίπεδο B1), Γερμανικά (Επίπεδο A1), Κινέζικα(Επίπεδο A1)
- Software: Basic, Fortran, Mantis, Cut Rite, ERP Altec Atlantis, 2D AutoCAD, Windows 98-2000-XP- 2007-2008
- Microsoft Office
- Διαδίκτυο
- Άδεια οδήγησης αυτοκινήτου Β