



ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Τμήμα: Χημικών Μηχανικών

Όνομα φοιτητή: Λύτρας Γεώργιος

A.M: ΜΠΕ/0827

Επιβλέπων καθηγητής: Παπασυρίδης Κωνσταντίνος

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	8
1.1 Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών.....	13
1.1.1. Σύνθετα υλικά με μεταλλική μήτρα	14
1.1.2. Σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα	15
1.1.3. Σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα	15
1.1.4. Κοκκώδη σύνθετα υλικά	18
1.1.5. Ινώδη σύνθετα υλικά	18
1.1.6. Σύνθετα υλικά με έγκλεισμα σε μορφή επίπεδων φύλλων ή λεπτών στρωμάτων	19
1.2. Πλεονεκτήματα Σύνθετων Υλικών	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ	26
2.1 Ο Κύκλος των Υλικών	26
2.2. Η Ανακύκλωση στα Σύνθετα Υλικά: Ποσοτικά Δεδομένα	28
2.3 Πρωτογενής Ανακύκλωση	31
2.4 Δευτερογενής Ανακύκλωση	36
2.4.1. Δευτερογενής Ανακύκλωση ανά Τύπο	37
2.4.2. Χρήση Διαλυτών	46
2.5 Τριτογενής Ανακύκλωση-Χημική Ανακύκλωση	52
2.5.1. Πυρόλυση	52
2.5.2. Υδρογόνωση.....	58
2.5.3. Υδρόλυση.....	60
2.5.4. Γλυκόλυση-Αλκοόλυση/Μεθανόλυση.....	61
2.6 Τεταρτογενής Ανακύκλωση	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	67
3.1 Τεχνολογίες Ανακύκλωσης Θερμοσκληρούμενων Υλικών	68
3.1.1. Μηχανική Ανακύκλωση	68

3.1.2. Θερμική Ανακύκλωση	72
3.2 Μελέτες Περίπτωσης	82
3.2.1. Χημική Ανακύκλωση Σύνθετων Υλικών από Ανθρακονήματα Ενισχυμένων με Εποξικές Ρητίνες.....	82
3.2.2. Χαρακτηρισμός ανακυκλωμένων ινών άνθρακα	87
3.2.3. Ανακυκλωσιμότητα Κυκλικού (Cyclic) Θερμοπλαστικού Υλικού.....	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: <i>Ιστορική Ανάπτυξη των Πολυμερικών Σύνθετων Υλικών</i>	10
Πίνακας 2: <i>Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερικών, Κεραμικών και Μεταλλικών Μητρών</i>	17
Πίνακας 3: <i>Μηχανικές Ιδιότητες για Διάφορους Τύπους Ινών</i>	19
Πίνακας 4: <i>Συγκριτικός Πίνακας Ειδικών Ιδιοτήτων Σύνθετων και Παραδοσιακών Υλικών</i>	21
Πίνακας 5: <i>Απαιτούμενα Ποσά Ενέργειας για την Παραγωγή Υλικών</i>	23
Πίνακας 6: <i>Πυκνότητες Κοκκοποιημένων Υλικών</i>	40
Πίνακας 7: <i>Διαχωρισμός Μίγματος Έξι Θερμοπλαστικών με την Τεχνική Διάλυσης/Απότομης Εξάτμισης</i>	50
Πίνακας 8: <i>Κοστολογική Ανάλυση Μονάδας Ανακύκλωσης Πλαστικών με τη Μέθοδο Εκλεκτικής Διάλυσης/Απότομης Εξάτμισης</i>	52
Πίνακας 9: <i>Πυρόλυση Διαφόρων Απορριμμάτων σε Ρευστοποιημένη Κλίνη</i>	57
Πίνακας 10: <i>Σύνθεση Αερίων Πυρόλυσης Μίγματος Πλαστικών Τυχαίας Σύνθεσης</i>	57
Πίνακας 11: <i>Ενεργειακές Απαιτήσεις και Αποδόσεις κατά την Καύση Διαφόρων Υλικών</i> .	63
Πίνακας 12: <i>Ταξινόμηση Ανακυκλωμένων της ERCOM</i>	70
Πίνακας 13: <i>Ταξινόμηση Ανακυκλωμένων της Phoenix Fiberglass</i>	70
Πίνακας 14: <i>Σύνθεση του SMC που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμαστική πυρόλυση</i>	77
Πίνακας 15: <i>Προϊόντα πυρόλυσης SMC % κατά βάρος</i>	77
Πίνακας 16: <i>Προϊόντα πυρόλυσης διαφόρων σύνθετων (% κατά βάρος)</i>	78
Πίνακας 17: <i>Προϊόντα πυρόλυσης πολυστερικών σύνθετων υλικών</i>	79
Πίνακας 18: <i>Υγρά προϊόντα πυρόλυσης συνθέτου εποξικής ρητίνης-ινών άνθρακα</i>	80
Πίνακας 19: <i>Αέρια προϊόντα πυρόλυσης συνθέτου εποξικής ρητίνης-ινών άνθρακα</i>	81
Πίνακας 20: <i>Ατομική συγκέντρωση στοιχείων δειγμάτων σύμφωνα με την φασματοσκοπική ανάλυση</i>	85
Πίνακας 21: <i>Μηχανικές ιδιότητες ινών όπως παρελήφθησαν και ανακυκλωμένων ινών (τα δεδομένα σε παρένθεση αφορούν τις ιδιότητες όπως αναφέρονται από τον κατασκευαστή)</i>	95

Πίνακας 22: Χημική σύνθεσης επιφάνειας ινών σύμφωνα με την φασματοσκοπική ανάλυση	97
Πίνακας 23: Ποσοστά ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια των ινών άνθρακα	97
Πίνακας 24: Διατμητική αντοχή μετρημένη με τη δοκιμή μικρο-σταγονιδίων για τους τρεις τύπους ινών άνθρακα πριν και μετά την ανακύκλωση	99
Πίνακας 25: Φυσικές Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420	103
Πίνακας 26: Εφελκυστικές Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420	104
Πίνακας 27: Καμπυκές Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420	106
Πίνακας 28: Αντοχή σε Θλίψη Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420	106
Πίνακας 29: Ιδιότητες Valox 420 μετά την Έκθεση	106
Πίνακας 30: Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού Μετά την Έκθεση	107

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: <i>Η Ιστορία των Υλικών</i>	10
Σχήμα 2: <i>Υλικά Κατασκευής Boeing 787</i>	11
Σχήμα 3: <i>Κατασκευή Αεροπλάνου από Συνθετικά Υλικά</i>	12
Σχήμα 4: <i>Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών</i>	14
Σχήμα 5: <i>Γενική Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών</i>	14
Σχήμα 6: <i>Καταναλώσεις Ενισχυμένων Πολυμερών στις ΗΠΑ (1990-1992)</i>	17
Σχήμα 7: <i>Διευθέτηση ινών (α) σε μια διεύθυνση, (β) σε πλέγμα και (γ) τυχαία</i>	19
Σχήμα 8: <i>Σχηματική Αναπαράσταση του Συνολικού Κύκλου των Υλικών</i>	27
Σχήμα 9: <i>Κατά Βάρος Σύσταση Οικιακών Απορριμμάτων</i>	29
Σχήμα 10: <i>Διάταξη Ανακύκλωσης Φιλμ της Εταιρείας Rekuma</i>	35
Σχήμα 11: <i>Μονάδα Διαχωρισμού Οικιακών Απορριμμάτων</i>	37
Σχήμα 12: <i>Σχηματική Παρουσίαση μίας Διάταξης Κατεργασίας Πλαστικών με Υδροκυκλώνες</i>	38
Σχήμα 13: <i>Διάταξη Διαχωρισμού Μίγματος Φιαλών PET και PVC</i>	40
Σχήμα 14: <i>Σχηματική Παρουσίαση Ηλεκτροστατικού Διαχωρισμού Δυαδικού Μίγματος Πλαστικών Σωματιδίων</i>	41
Σχήμα 15: <i>Θέσεις Ηλεκτρικής Φόρτισης Διαφόρων Πλαστικών</i>	42
Σχήμα 16: <i>Προοπτική Παρουσίαση ενός Συστήματος Διαχωρισμού Δυναμικότητας 2300 Kg/hr</i>	43
Σχήμα 17: <i>Χαρακτηριστικά NIR Φάσματα Φιαλών από PET, PVC και PE (αριστερά) και Διάταξη Διαχωρισμού Πλαστικών με Ακτινοβολία Εγγύς IR</i>	44
Σχήμα 18: <i>Διάταξη Διαχωρισμού Μιγμάτων Πλαστικών του Πανεπιστημίου του Pittsburg</i>	46
Σχήμα 19: <i>Διάγραμμα Ροής Ανάκτησης Πολυμερούς με Τεχνική Προσθήκης Μη-Διαλύτη</i>	48
Σχήμα 20: <i>Διάγραμμα Ροής Ανάκτησης Πολυμερούς με Τεχνική Εξάτμισης του Διαλύτη</i>	49
Σχήμα 21: <i>Διάγραμμα Ροής της Μεθόδου Εκλεκτικής Διαλυτοποίησης</i>	51

Σχήμα 22: Διαγραμματική Παρουσίαση των Πειραματικών Συσκευών της Μεθόδου Εκλεκτικής Διαλυτοποίησης.....	51
Σχήμα 23: Πυρολιτική Διάταξη του Πανεπιστημίου του Αμβούργου	55
Σχήμα 24: Διάγραμμα Ροής Πυρόλυσης με Τεχνική Περιστροφικού Κυλίνδρου	56
Σχήμα 25: Διάγραμμα Ροής Μονάδας Υδρογόνωσης Πλαστικών Απορριμμάτων.....	59
Σχήμα 26: Πειραματική Επεξεργασία Διαδικασίας Εύκαμπτων Πολυουρεθανών	60
Σχήμα 27: Καυστήρας με το Σύστημα Dusseldorf (αριστερά) και Διεργασία Καύσης Χαμηλής Θερμοκρασίας (δεξιά).....	64
Σχήμα 28: Καύση Πλαστικών με Καθαρό Οξυγόνο	64
Σχήμα 29: Θερμική Ανακύκλωση Απορριμμάτων με Διαχωρισμό των Διοξινών	65
Σχήμα 30: Τεχνικές Ανακύκλωσης Θερμοσκληρούμενων Σύνθετων Υλικών.....	69
Σχήμα 31: Θερμιδική αξία (calorific calue) θερμοσκληρούμενων υλικών σε συσχέτιση με την περιεκτικότητα σε άκαυστα υλικά (incombustible materials.....	73
Σχήμα 32: Θερμική Διεργασία Ρευστοποιημένης Κλίνης.....	75
Σχήμα 33: Διαδικασία Πυρόλυσης	76
Σχήμα 34: Φασματοσκοπική Ανάλυση Συνόλου Δειγμάτων	84
Σχήμα 35: Απεικονίσεις σάρωσης (A: αρχικές ίνες άνθρακα, B,C,D: ανακτημένες ίνες άνθρακα για ποσοστό 91.2%, 96.5% και 100.2%, αντίστοιχα).....	85
Σχήμα 36: Συνάρτηση εφελκυστικής αντοχής ινών (tensile strength) – ποσοστού αποσύνθεσης (decomposition rate)	86
Σχήμα 37: Φάσμα των T600S ινών άνθρακα (V οι αρχικές ίνες και R οι ανακυκλωμένες)	95
Σχήμα 38: Φάσμα των T700S ινών άνθρακα (V οι αρχικές ίνες και R οι ανακυκλωμένες)	96
Σχήμα 39: Φάσμα των STS5631 ινών άνθρακα (V οι αρχικές ίνες και R οι ανακυκλωμένες).....	96
Σχήμα 40: Συνάρτηση δύναμης-μετατόπισης δοκιμών μικροσταγονιδίων	98
Σχήμα 41: Επίδραση της Διαδικασίας στο Μοριακό Βάρος	102

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Απεικονίσεις Σάρωσης Πριν και Μετά τη Διεργασία	84
Εικόνα 2: Σχηματικό Διάγραμμα Ροής της Διαδικασίας Ανακύκλωσης Ινών Άνθρακα	91
Εικόνα 3: Προεμποτίσματα και ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα πριν την πλύση με υπερήχους. Η ίνα άνθρακα στα δεξιά έχει μήκος περίπου 200mm	93
Εικόνα 4: Απεικονήσεις SEM αρχικών (V) και ανακυκλωμένων (R) ινών άνθρακα <i>images of the various as-received and recycled carbon fibres</i>	94
Εικόνα 5: Απεικόνιση δοκιμής μικροσταγονιδίων σε ίνες άνθρακα πριν και μετά.....	98
Εικόνα 6: Διατομή Valox 420 (a) και Ανακυκλωμένου Υλικού (b)	104
Εικόνα 7: Διατομή Υλικού Αναφοράς	105
Εικόνα 8: Απεικόνιση σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κατά τον εφελκυσμό της επιφάνειας του Valox 420 (a) και του ανακυκλωμένου κυκλικού σύνθετου υλικού (b) ..	105
Εικόνα 9: Απεικόνιση σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κατά τον εφελκυσμό της επιφάνειας του Valox 420 (a) και του ανακυκλωμένου κυκλικού σύνθετου υλικού (b) μετά την έκθεση	107

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Πολλές από τις τεχνολογίες του σήμερα, απαιτούν υλικά με ασυνήθιστους συνδυασμούς ιδιοτήτων οι οποίοι δεν μπορούν να ικανοποιηθούν από συμβατικά κράματα μετάλλων, τα κεραμικά και τα πολυμερή υλικά. Οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις για ανθεκτικότερες και ελαφρύτερες κατασκευές οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων υλικών. Η αύξηση της αντοχής και η ταυτόχρονη μείωση του βάρους έχουν σαν τελικό αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας.

Έτσι, το χαρακτηριστικό μέγεθος των νέων υλικών είναι οι υψηλές, σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά, τιμές του λόγου αντοχής/βάρους. Τα νέα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε ένα πλήθος κατασκευαστικών κλάδων, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροδιαστημική καθώς επίσης και οι βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων καθημερινής χρήσης. Στην κατηγορία των νέων υλικών συγκαταλέγονται και τα σύνθετα υλικά (composite materials) που ήδη παρουσιάζουν ευρύτατη εφαρμογή σε πολλούς κατασκευαστικούς τομείς. Αν και η ιδέα κατασκευής και της χρήσης σύνθετων υλικών ανάγεται στην αρχαιότητα¹, η ανάπτυξη νέων τεχνικών, η χρήση νέων πρώτων υλών καθώς και η ποικιλία των συνδυασμών των υλικών αυτών οδήγησε στην ανάπτυξη βελτιωμένων υλικών, ενώ η έρευνα προς τη κατεύθυνση αυτή συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό. Η βασική ιδέα της ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού είναι *η φυσική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών και η δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν*. Με την κατάλληλη επιλογή των αρχικών υλικών καθώς και της τεχνικής ανάμιξης τους μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα σύνθετο υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως λόγω του μεγάλου αριθμού των συνδυασμών των υλικών και των μεθόδων κατασκευής τα σύνθετα υλικά

¹ Υλικά όπως ο πηλός, η άσφαλτος και οι συνθετικές ρητίνες, είναι από τα πρώτα σύνθετα υλικά που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος. Ενδείξεις χρησιμοποίησης τέτοιων υλικών καθώς και κάποιας τεχνικής κατασκευής υπάρχουν σε κεραμικά του 5000 π.χ.

Τα πρώτα ενισχυμένα πολυμερικά υλικά φαίνεται να έχουν χρησιμοποιηθεί από τους Βαβυλώνιους κατά την περίοδο 4000-2000 π.χ.. Γύρω στο 3000 π.χ. στοιχεία από διάφορες άλλες πηγές μας πληροφορούν ότι στην Αίγυπτο και την Μεσοποταμία είχαν κατασκευαστεί σχεδίες από καλάμια παπύρου που προηγούμενα είχαν εμποτιστεί με πίσσα. Αυτές οι σχεδίες θα μπορούσε να ειπωθεί ότι είναι ο πρόδρομος των σύγχρονων πλαστικών σκαφών που είναι ενισχυμένα με ίνες γυαλιού.

διακρίνονται σε πολλούς τύπους. Ένας από τους πλέον διαδεδομένους τύπους είναι και τα ινώδη σύνθετα υλικά (Fiber Reinforced Composites) όπου μια συνεχής φάση, που ονομάζεται μήτρα (matrix)², ενισχύεται με ίνες (fibers). Στην περίπτωση όπου ομάδες ινών είναι προσανατολισμένες προς ορισμένες κατευθύνσεις τότε το υλικό που προκύπτει είναι ανισότροπο (anisotropic material), πράγμα που σημαίνει ότι οι ιδιότητες του μεταβάλλονται με την διεύθυνση. Σαν υλικά μήτρας συνήθως χρησιμοποιούνται μέταλλα, κεραμικά ή διάφορα πολυμερή. Οι πλέον διαδεδομένες μήτρες είναι οι πολυμερικές, ενώ οι τύποι ινών που συνήθως χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά είναι οι ίνες άνθρακα (carbon fibers) και τέλος οι πολυμερικές ίνες (polymeric fibers) (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).

Η εμφάνιση των πολυμερικών υλικών είχε σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση των μετάλλων σε πολλές κατασκευές και αυτό οφείλεται στη συμπεριφορά τους, την επάρκεια τους και το χαμηλό κόστος τους. Στις αρχές τις δεκαετίας του 20^{ου} αιώνα, η Χημεία έπαιξε καθοριστικό έναν από τους σημαντικότερους ρόλους στην ανάπτυξη των πολυμερικών υλικών, δημιουργώντας μια νέα επιστήμη, την επιστήμη των πολυμερών, που στη συνέχεια αναπτύχθηκε τόσο από τους ακαδημαϊκούς, όσο και από τους βιομηχανικούς ερευνητές. Τα συνθετικά πολυμερή ερευνήθηκαν στην Ευρώπη στις αρχές του 20^{ου} αιώνα.

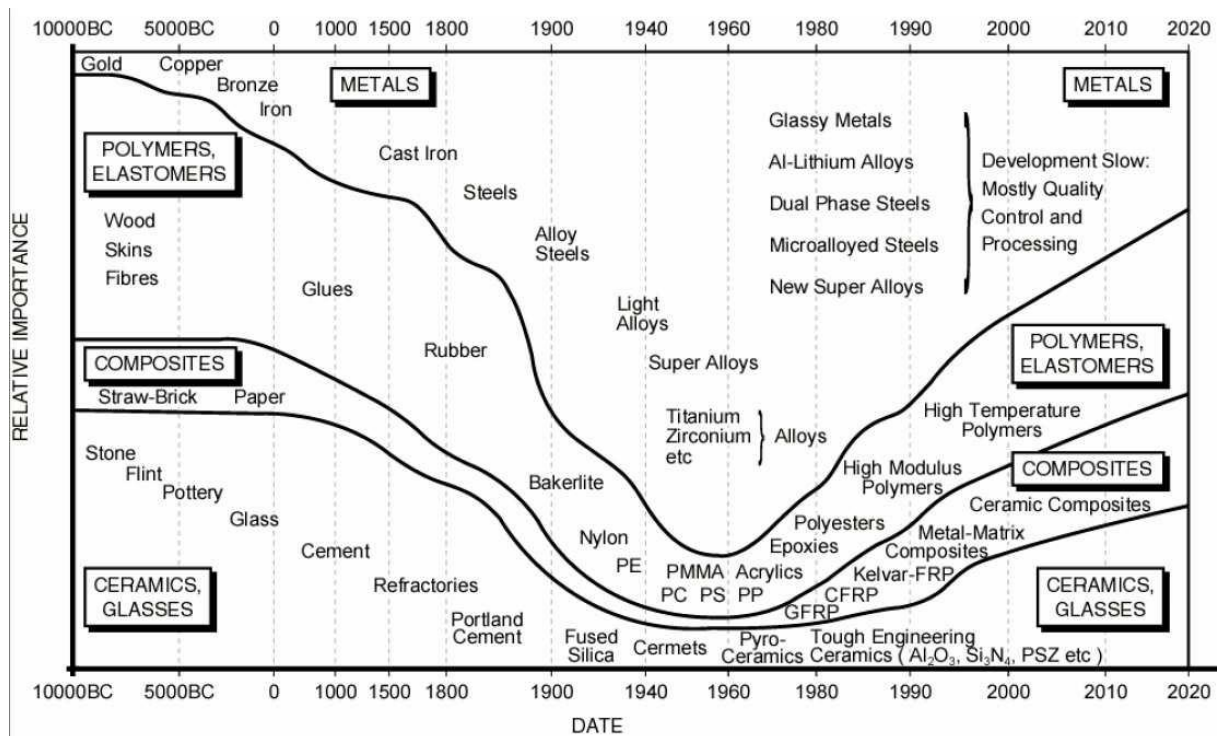
Το 1930, η βασική έρευνα του Wallace Carothers και των συνεργατών του οδήγησε στην ανάπτυξη ενός συνθετικού ελαστικού και των ινών Nylon. Από τότε η ανάπτυξη των συνθετικών πολυμερών ήταν ταχύτερη και η αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών από τα συνθετικά πολυμερή ήταν άμεση. Για παράδειγμα, το συνθετικό ελαστικό αντικατέστησε το φυσικό, οι συνθετικές ίνες αντικατέστησαν τις φυσικές ίνες, τα πλαστικά δοχεία αντικατέστησαν τα μεταλλικά κλπ. Το πρώτο κύμα αντικατάστασης των μετάλλων με βιομηχανικά πλαστικά άρχισε με την εμπορευματοποίηση του nylon το 1950. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μια σειρά άλλων πολυμερικών υλικών που η χρονολογική τους εμφάνιση παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίν.1). Επιπλέον, στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται σε σκαριφηματική μορφή η ιστορική εξέλιξη των υλικών.

²Η μήτρα, είναι το υλικό με το μεγαλύτερο κατ' όγκο ποσοστό στο σύνθετο σύστημα. Για τη μήτρα επιλέγονται συνήθως υλικά με χαμηλό κόστος. Ο ρόλος της είναι να μεταφέρει τις μηχανικές τάσεις μέσα στο σύνθετο υλικό, να τις κατανέμει ομοιόμορφα ανάμεσα στα εγκλείσματα αλλά και να τα προστατεύει από τις επιβλαβείς για αυτά, περιβαλλοντικές συνθήκες.

Πίνακας 1: Ιστορική Ανάπτυξη των Πολυμερικών Σύνθετων Υλικών

Χρονολογία	Υλικό
5000 π.χ.	Μίγμα Παπύρου-Πίσσας
1500 π.χ.	Επίστρωση Ξύλου (καπλαμάς)
1909 μ.χ.	Φαινολικά Σύνθετα
1928 μ.χ.	Σύνθετα Ουρίας-Φορμαλδεΐδης
1938 μ.χ.	Σύνθετα Μελαμίνης-Φορμαλδεΐδης
1942 μ.χ.	Πολυεστέρας-Ίνες Υάλου
1946 μ.χ.	Σύνθετα Εποξειδικής Ρητίνης
1946 μ.χ.	Σύνθετα Νylon-Ίνες υάλου
1951 μ.χ.	Σύνθετα Πολυστυρενίου-Υάλου
1956 μ.χ.	Σύνθετα Φαινόλης-Αμιάντου
1964 μ.χ.	Πλαστικά Ενισχυμένα με Ίνες Άνθρακα
1965 μ.χ.	Πλαστικά Ενισχυμένα με Ίνες Βορίου
1969 μ.χ.	Υβριδικά Σύνθετα Άνθρακα-Υάλου
1972 μ.χ.	Πλαστικά Ενισχυμένα με Ίνες Aramid
1975 μ.χ.	Υβριδικά Σύνθετα aramid-Γραφίτη

(Πηγή: Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007)



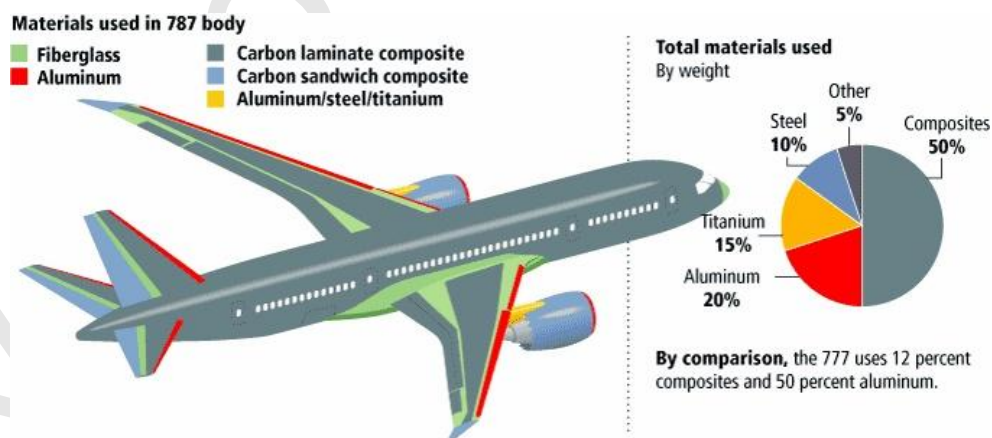
Σχήμα 1: Η Ιστορία των Υλικών

(Πηγή: Μαρίνου Κ., 2009)

Συγκρίνοντας το κόστος ανά μονάδα βάρους των πλαστικών ρητινών με τα αντίστοιχα του χάλυβα γίνεται σαφές ότι το κόστος των πλαστικών ρητινών είναι μεγαλύτερο από εκείνο του χάλυβα. Παρόλα αυτά, το συνολικό κόστος παραγωγής ενός πλαστικού προϊόντος είναι πολύ κατώτερο από εκείνο του

αντίστοιχου μεταλλικού. Η αντικατάσταση των μεταλλικών κατασκευαστικών στοιχείων από αντίστοιχα πλαστικά σήμερα είναι της τάξης του 12, 5% (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007) ενώ έφτασε κατά το τέλος του 20^{ου} αιώνα στο ύψος του 50% κατά όγκο.

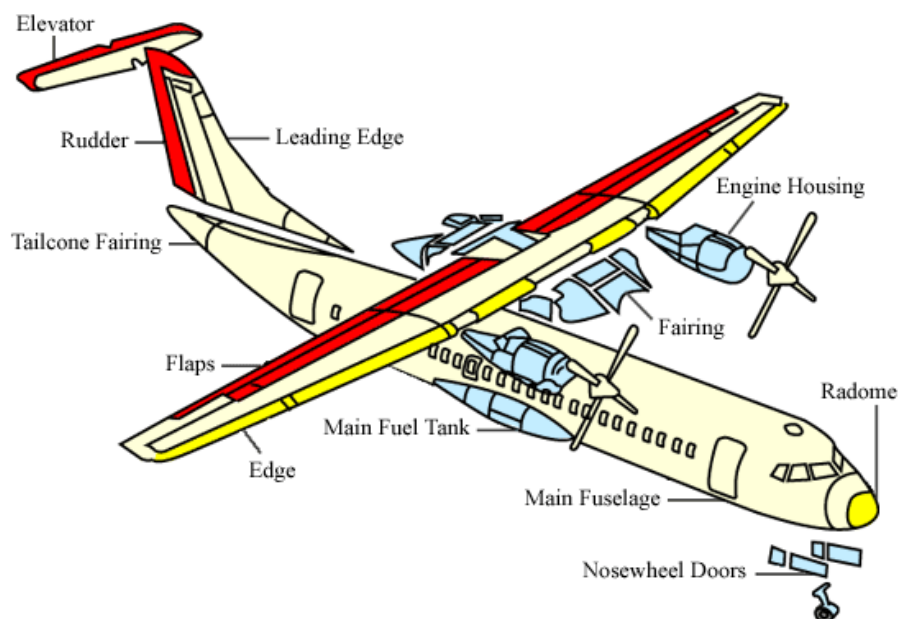
Το δεύτερο κύμα αντικατάστασης των μετάλλων άρχισε με την ανάπτυξη υπερανθεκτικών και ελαφρών συνεχών ινών, όπως οι ίνες άνθρακα, γραφίτη, aramid και οι ίνες καρβιδίων του πυριτίου. Ήδη, τα ινώδη σύνθετα υλικά που είναι ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και aramid έχουν αρχίσει να αντικαθιστούν δυο βασικά μέταλλα όπως το αλουμίνιο και ο χάλυβας σε βασικές κατασκευαστικές εφαρμογές. Ο κύριος αντικαταστάτης του αλουμινίου από προηγμένα σύνθετα υλικά στις αεροπορικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές, είναι κυρίως η μείωση του βάρους κατασκευής. Η αεροπορική και αεροδιαστημική βιομηχανία σήμερα αποτελεί την μεγαλύτερη αγορά προηγμένων σύνθετων υλικών και ήδη, σύμφωνα με στοιχεία του 1984, απορροφά το 75% της συνολικής κατανάλωσης σε προηγμένα σύνθετα υλικά σε ολόκληρο τον κόσμο. Παρόλα αυτά τα σύνθετα υλικά έχουν αντικαταστήσει μόνο ένα μικρό ποσοστό από το βάρος του αλουμινίου στην κατασκευή εμπορικών αεροσκαφών. Για παράδειγμα, στο Boeing 757 τα προηγμένα σύνθετα υλικά αντιπροσωπεύουν μόλις ένα ποσοστό μικρότερο του 3% του συνολικού βάρους του μεταλλικού μέρους του αεροσκάφους. Στο μέλλον τα υλικά αυτά αναμένεται να καλύπτουν ένα ποσοστό 50-60% του συνολικού βάρους του αεροσκάφους. Αυτό θα συμβεί καταρχήν στα πολεμικά αεροσκάφη και στη συνέχεια θα επεκταθεί και στα επιβατικά (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).



Σχήμα 2: Υλικά Κατασκευής Boeing 787

(Πηγή: www.ifi.uio.no)

Με εξαίρεση τις αεροδιαστημικές/αεροπορικές βιομηχανίες και τις βιομηχανίες παραγωγής ειδών αθλητισμού, άλλες μεγάλες αγορές όπως οι αυτοκινητοβιομηχανίες και άλλες βιομηχανίες έχουν μειώσει την ανάπτυξη και χρήση προηγμένων σύνθετων υλικών και αυτό οφείλεται σε ένα πλήθος λόγων, οι κυριότεροι των οποίων είναι το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και η έλλειψη κατάλληλης τεχνολογίας για μαζική παραγωγή. Όμως η βιομηχανία των σύνθετων υλικών είναι μια σχετικά νέα βιομηχανία συγκρινόμενη με την παραδοσιακή βιομηχανία μετάλλων. Έτσι καθημερινά αναπτύσσονται νέες τεχνολογίες που συνδυαζόμενες με τον κατάλληλο σχεδιασμό των προηγμένων σύνθετων υλικών θα βελτιώσουν την παραγωγικότητα και την οικονομία, με τελικό αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους των προϊόντων. Κατά τη τελευταία δεκαετία, η κατανάλωση των βασικών μετάλλων, όπως ο χάλυβας και το αλουμίνιο, παραμένει σταθερή ενώ αντίθετα, η κατανάλωση σε προηγμένα σύνθετα υλικά αυξάνει με έναν ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 30% περίπου (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).



- Carbon/Nomex* Sandwich
- Carbon Monolithic Structure
- Kevlar*/Nomex Sandwich
- Reinforced Glass Fibre

Metal aeroplanes can suffer from corrosion and metal fatigue. Their flying speeds and range can be increased by using composite materials where this makes sense. This aircraft has used composite materials where different properties are required. These might include strength, rigidity, and lightness. They can work reliably for at least 25 years.

*Nomex: Brand name (aromatic polyamide fibre)

*Kevlar: Brand name (polyarylamide fibre)

Σχήμα 3: Κατασκευή Αεροπλάνου από Συνθετικά Υλικά

(Πηγή: <http://www.the-rc.com>)

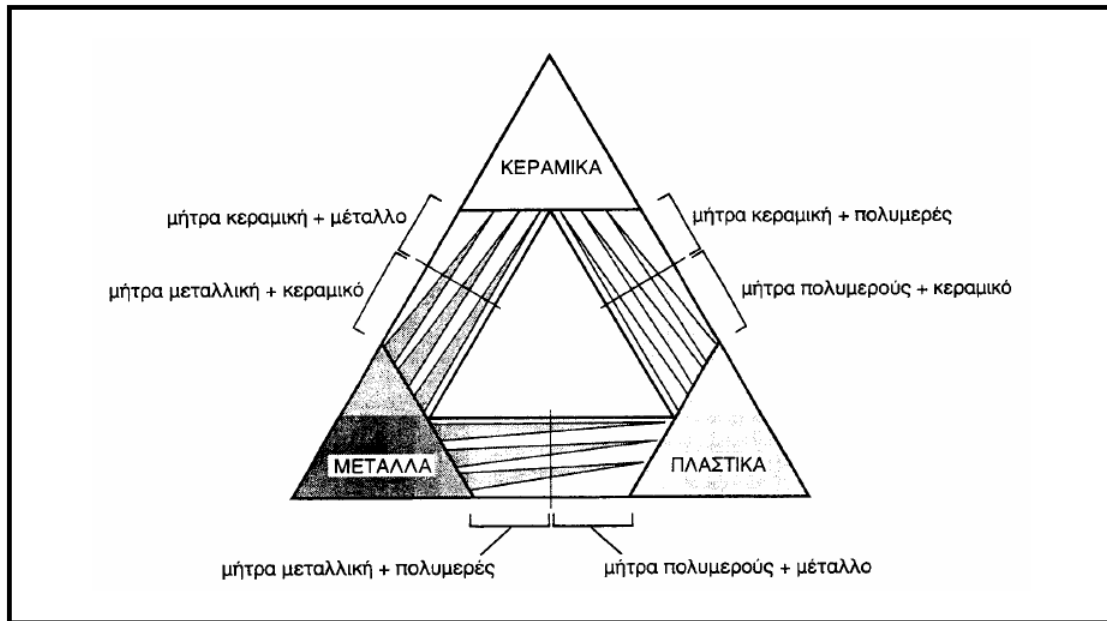
Οι μεγάλες δυνατότητες αντικατάστασης των μετάλλων και η ταχύτατη ανάπτυξη των προηγμένων σύνθετων υλικών οδήγησαν στο μετασχηματισμό και εκσυγχρονισμό των βιομηχανιών που ήδη υπήρχαν. Για παράδειγμα, μεγάλες χημικές βιομηχανίες μετατράπηκαν σε αυτοδύναμες βιομηχανίες κάθετης παραγωγής προηγμένων σύνθετων υλικών, αρχίζοντας από την παραγωγή των ινών και φθάνοντας στην παραγωγή ολοκληρωμένων κατασκευαστικών στοιχείων (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).

Από τα παραπάνω γίνεται πλέον αντιληπτό ότι διανύεται η εποχή των σύνθετων υλικών. Η επιτυχία στην επανάσταση των κατασκευών όπου τα προηγμένα σύνθετα υλικά παίζουν σημαντικό ρόλο οφείλεται, κατά πρώτον, στη βελτίωση των υλικών και την μεγαλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων τους καθώς και των συνδυασμών τους. Δεύτερον, η επανάσταση εξαρτάται από τον τρόπο σχεδιασμού και κατασκευής. Δηλαδή από τη σύλληψη της ιδέας μέχρι την υλοποίηση της (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).

1.1 Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών

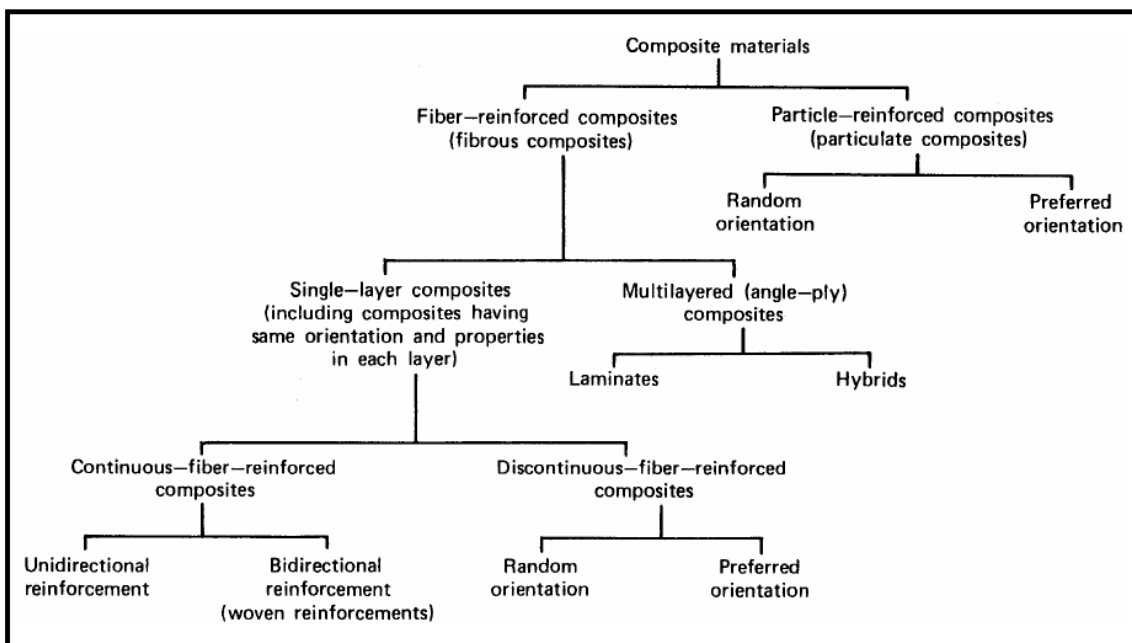
Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών μπορεί να γίνει με δυο τρόπους. Είτε ως προς τις ιδιότητες της μήτρας είτε ως προς τις ιδιότητες του εγκλείσματος. Έτσι με βάση τη μήτρα, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε (Σουλιντζής Α., 2008):

- σύνθετα με μεταλλική μήτρα,
- σύνθετα με κεραμική μήτρα,
- σύνθετα με πολυμερική μήτρα,
- ενώ με βάση το έγκλεισμα διακρίνονται σε:
- σύνθετα με έγκλεισμα υπό μορφή κόκκων,
- σύνθετα με έγκλεισμα υπό μορφή ινών,
- σύνθετα με έγκλεισμα υπό μορφή επίπεδων φύλλων ή λεπτών στρωμάτων,
- σύνθετα με έγκλεισμα υπό μορφή ρινισμάτων.



Σχήμα 4: Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών

(Πηγή: <http://courseware.mech.ntua.gr>)



Σχήμα 5: Γενική Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών

(Πηγή: <http://courseware.mech.ntua.gr>)

1.1.1. Σύνθετα υλικά με μεταλλική μήτρα

Κύριο γνώρισμα των υλικών αυτών είναι ότι παρουσιάζουν μεγάλη εφελκυστική αντοχή και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη και σε μεγάλες θερμοκρασίες. Επιπλέον παρουσιάζουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα,

μηδενική απορρόφηση υγρασίας, αντοχή σε κρούσεις και ανθεκτικότητα στη θερμοκρασία. Τα βασικότερα μειονεκτήματα τους είναι το βάρος τους, το υψηλό κόστος τους και η πολυπλοκότητα τους κατασκευής τους.

Τα βασικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών μητρών είναι το αργίλιο, το τιτάνιο, το μαγνήσιο κ.α. Η φάση ενίσχυσης τους συνήθως αποτελείται από ίνες άνθρακα, βορίου και αργιλίου. Ανθρακονήματα σε μήτρα από μαγνήσιο παρουσιάζουν υψηλή αντοχή και ελαστικότητα, ενώ σύνθετα βορίου και αργιλίου παρουσιάζουν αρκετά καλή τιμή κρουστικής αντοχής. (Σουλιντζής Α., 2008)

1.1.2. Σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα

Ως κεραμικά υλικά αναφέρονται ανόργανα στερεά που είναι χημικές ενώσεις μετάλλων και αμετάλλων στοιχείων. Τα πλέον διαδεδομένα κεραμικά είναι οξειδία, νιτρίδια και καρβίδια. Συγκεκριμένα ο όρος κεραμικό υποδηλώνει υλικό που έχει υποστεί κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, διαδικασία που σηματοδοτεί και τη μέθοδο παρασκευής του. Έτσι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και δεν επηρεάζονται σημαντικά από οποιοδήποτε περιβάλλον δηλαδή δεν διαβρώνονται. Το μέτρο ελαστικότητας τους μπορεί να φτάσει τα 60Gpa και ο συντελεστής θερμικής διαστολής να κυμαίνεται από $0,5 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ έως $8,5 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$. Τα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν συνήθως χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά. Ο μονωτικός χαρακτήρας τους οφείλεται στην απουσία ηλεκτρονίων αγωγιμότητας.

Οι κεραμικές μήτρες εξασφαλίζουν στο σύνθετο, ακαμψία και σταθερότητα στην ενισχυτική φάση ενώ παράλληλα το προστατεύουν από κάθε μηχανική ή οξειδωτική φθορά. Επιπλέον εξασφαλίζουν την αναγκαία θερμομηχανική ισορροπία στην ενισχυτική φάση, ώστε να επιτυγχάνεται ο έλεγχος των διεπιφανειακών ιδιοτήτων και η ενίσχυση της μηχανικής συμπεριφοράς σε κατάσταση φόρτισης. (Σουλιντζής Α., 2008)

1.1.3. Σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μήτρες με τις περισσότερες εφαρμογές και τη μεγαλύτερη εμπορική διαθεσιμότητα. Συνήθη πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι τα θερμοσκληρυνόμενα και τα θερμοπλαστικά. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, ο πολυμερισμός των οποίων επιτυγχάνεται σε

θερμοκρασίες δωματίου, παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες στις υψηλές θερμοκρασίες. Το βασικό χαρακτηριστικό τους είναι ότι δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης. Οι πολυεστέρες ήταν ο πρώτος τύπος θερμοσκληρυνόμενου που χρησιμοποιήθηκε και παραμένουν ακόμα και σήμερα ιδιαίτερα δημοφιλείς λόγω του μικρού τους κόστους. Ένας ακόμα τύπος θερμοσκληρυνόμενου είναι οι εποξειδικές ρητίνες. Ο όρος εποξειδική ρητίνη αναφέρεται σε μία κατηγορία πολυμερών που παρασκευάζονται από ένα εποξειδικό μονομερές με μία διεργασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο της διεργασίας δύο μονομερή, ένα εποξειδικό και ένα μη εποξειδικό, αντιδρούν σχηματίζοντας ένα χαμηλού μοριακού βάρους προπολυμερές, που έχει τη μορφή παχύρευστου υγρού. Στο δεύτερο στάδιο (πολυμερισμός) το προπολυμερές αντιδρά με το τρίτο συστατικό (σκληρυντής) και αποκτά δομή πλέγματος.

Τα θερμοπλαστικά υλικά ανήκουν στην τάξη των πολυμερών συμπύκνωσης που λαμβάνονται γενικά από την αντίδραση δύο μορίων με δύο χαρακτηριστικές ομάδες από μονομερή με ένα διπλό δεσμό. Αν το υλικό θερμανθεί πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και μετά ψυχθεί, τότε επανακτά τη μηχανική αντοχή του. Τα θερμοπλαστικά υλικά σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα παρουσιάζουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και εμφανίζουν ισχυρή αντίσταση σε διαβρωτικό περιβάλλον αλλά δεν είναι το ίδιο ανθεκτικά στη θέρμανση. (Σουλιντζής Α., 2008)

Η βασική διαφορά μεταξύ των θερμοπλαστικών και των θερμοσκληρυνόμενων συνθέτων υλικών σε σχέση με τις διεργασίες παραγωγής κατασκευαστικών στοιχείων από τα υλικά αυτά, είναι ότι στα μεν πρώτα οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα είναι μόνο φυσικοί και η διεργασία μπορεί να ολοκληρωθεί σε λίγα λεπτά, ενώ στα δεύτερα εμπλέκονται και χημικές αντιδράσεις που συχνά απαιτούν πολύ χρόνο. Παρόλα αυτά, σε κατασκευές που χρησιμοποιούνται προηγμένα θερμοπλαστικά υψηλών επιδόσεων, το κόστος παραγωγής κατασκευαστικών στοιχείων είναι υψηλότερο συγκρινόμενο με το αντίστοιχο κόστος παραγωγής των ίδιων στοιχείων, αν χρησιμοποιηθούν θερμοσκληρυνόμενα υλικά. Αυτό οφείλεται σε παράγοντες, όπως το κόστος των υλικών και κυρίως οι υψηλές θερμοκρασίες τήξης και μορφοποίησης των προηγμένων θερμοπλαστικών υλικών. (Κατσιρόπουλος Χρ., 2008)

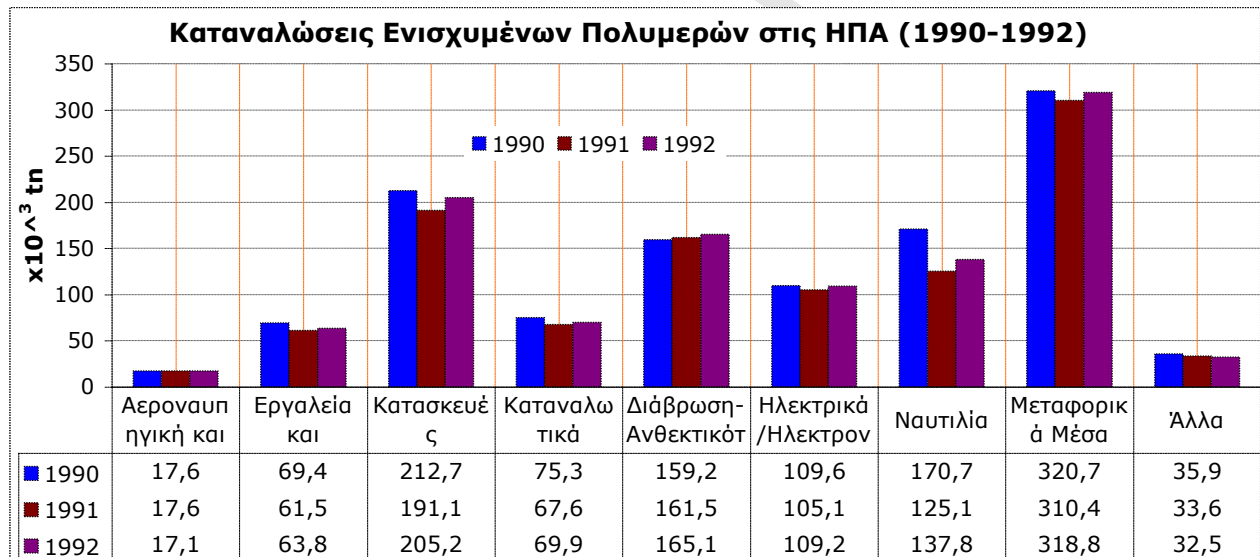
Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες διάφορων μητρών και στο Σχήμα 6 περιγράφεται η κατανάλωση ενισχυμένων πολυμερών

(θερμοσκληρυνόμενων και θερμοπλαστικών) στις ΗΠΑ (σε 10^3 tn) από το 1990 μέχρι το 1992

Πίνακας 2: Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερικών, Κεραμικών και Μεταλλικών Μητρώων

Είδος Μητράς	Πυκνότητα (Kg/m ³)	Μέτρο Ελαστικότητας Young (GPa)	Εφελκυστική Αντοχή (GPa)
Πολυεστέρες	1,2-1,5	2-4	0,04-0,1
Εποξειδικές Ρητίνες	1,1-1,4	3-6	0,035-0,1
Naylon 6.6	1,14	1,4-1,8	0,06-0,07
Πολυπροπυλένιο	0,9	1,0-1,4	0,02-0,04
Αλουμίνα (Al ₂ O ₃)	3,9	320-380	0,28-0,55
Αργίλιο (Al)	2,7	69	0,09
Χαλκός (Cu)	8,9	110	0,2
PSZ (partially stabilized Zn)	6,0	200	0,07

(Πηγή: Hull D.,1981; Callister W. D., 2004)



Σχήμα 6: Καταναλώσεις Ενισχυμένων Πολυμερών στις ΗΠΑ (1990-1992)

(Πηγή: Πρωτογενή Δεδομένα: Σιμιτζής Γ., 1994, Επεξεργασία: Ιδία)

Τα συνθετικά υλικά θερμοπλαστικής βάσης παρουσιάζουν ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με τα κλασικά σύνθετα θερμοσκληρυνόμενης βάσης και αυτά είναι:

1. Ο χρόνος κατασκευής είναι περιορισμένο
2. Η αποθήκευση των ενδιάμεσων υλικών για τη σύνθεση της πολυμερικής μήτρας παρουσιάζει χαμηλότερο κόστος
3. Η μορφοποίηση και η επεξεργασία είναι ευκολότερες
4. Η ανακύκλωσή τους είναι τεχνολογικά εφικτή

5. Η ευπάθεια των σύνθετων υλικών θερμοσκληρυνόμενης βάσης στην κρούση, περιορίζεται σε σημαντικό βαθμό.

1.1.4. Κοκκώδη σύνθετα υλικά

Τα υλικά αυτά αποτελούνται από κόκκους ενός ή περισσότερων υλικών σε διάφορες μήτρες. Ιδιαίτερη σημασία για τα κοκκώδη προσθετικά έχει η κατανομή του μεγέθους των κόκκων. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τις ιδιότητες του σύνθετου γι' αυτό και η γνώση της κατανομής και της διασποράς του είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ειδική κατηγορία αποτελούν οι σκόνες και η διαφορά τους είναι ότι εμφανίζουν σχετική ομοιομορφία στο μέγεθος και το σχήμα και κυμαίνονται σε μικρότερα μεγέθη. Τα σύνθετα κόκκων ή σκονών εμφανίζουν συνήθως ισότροπες ιδιότητες λόγω της τυχαίας διασποράς των εγκλεισμάτων στο μητρικό υλικό. Πλεονεκτήματα, όπως η αυξημένη αντοχή, η δυνατότητα χρήσης σε υψηλές θερμοκρασίες και οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες καθιστούν τα υλικά αυτά κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών. (Σουλιντζής Α., 2008)

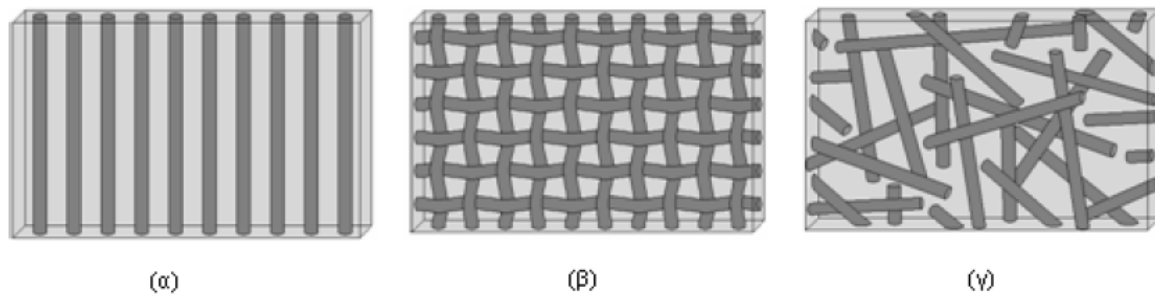
1.1.5. Ινώδη σύνθετα υλικά

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα υλικά που αποτελούνται από έγκλεισμα υπό μορφή ινών μέσα σε μια μήτρα. Οι ίνες αποτελούν το συνηθέστερο πληρωτικό μέσο των πολυμερικών μητρών και μπορούν να είναι από γυαλί, κεραμικές, μεταλλικές ή οργανικές. Οι οργανικές ίνες διακρίνονται σε φυσικές (π.χ. κυτταρινικές) και συνθετικές (π.χ. αραμαδικές, άνθρακα κ.α.). Τα βασικότερα πλεονεκτήματα τους, που τα καθιστούν ιδιαίτερα δημοφιλή, είναι το μικρό βάρος και η υψηλή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις. Επιπλέον πλεονεκτήματα είναι:

- η ελαστικότητα και οι σταθερές διαστάσεις,
- η ανθεκτικότητα σε χημικές προσβολές,
- οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες.

Οι λόγοι στους οποίους οι ίνες οφείλουν τις σπουδαίες μηχανικές τους ιδιότητες μπορούν να αναζητηθούν στη διαδικασία παρασκευής τους αλλά και στη γεωμετρία τους. Μέσα στην ίνα οι κρύσταλλοι του υλικού είναι ευθυγραμμισμένοι κατά το διαμήκη άξονα της ίνας, ενώ οι εσωτερικές δομικές ατέλειες μπορούν να περιοριστούν στο ελάχιστο με κατάλληλες μεθόδους παρασκευής όπως με προσανατολισμό κατά τη διάρκεια γραφίτοποίησης ή με προσανατολισμό με φυγοκέντριση. Ο προσανατολισμός των ινών μπορεί να είναι σε μια διεύθυνση, σε

πλέγμα ή τυχαία (Σχ. 7). Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες διαφόρων τύπων ινών.



Σχήμα 7 Διευθέτηση ινών (α) σε μια διεύθυνση, (β) σε πλέγμα και (γ) τυχαία.

(Πηγή: Σουλιντζής Α., 2008)

Πίνακας 3: Μηχανικές Ιδιότητες για Διάφορους Τύπους Ινών

Ίνες	Πυκνότητα (Kg/m ³)	Μέτρο Ελαστικότητας Young (GPa)	Εφελκυστική Αντοχή (GPa)
Kevlar 49	1,48	70	3,0
HM Carbon (I)	1,95	400	2,4
E-glass	2,56	76	1,4-2,5
Nimonic 90	8,18	204	1,2

(Πηγή: Hull D.,1981)

1.1.6. Σύνθετα υλικά με έγκλεισμα σε μορφή επίπεδων φύλλων ή λεπτών στρωμάτων

Στα υλικά αυτού του τύπου, η μήτρα και το έγκλεισμα έχουν τη μορφή φύλλων. Ο συνδυασμός αυτός προσδίδει στο σύνθετο διάφορα πλεονεκτήματα όπως αντοχή, ακαμψία, ελαφρότερη κατασκευή, θερμική και ακουστική μόνωση κ.α. Τα κυριότερα είδη της κατηγορίας είναι:

- Διμεταλλικά ελάσματα: Δύο μεταλλικά φύλλα, με σημαντικά διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής, συνδέονται και δημιουργείται έτσι ένα σύνθετο υλικό το οποίο βρίσκει εφαρμογή σε εξαρτήματα μετρήσεως θερμοκρασίας, σε θερμοστάτες κ.α.
- Υλικά με επίστρωση πλαστικού: Φύλλα γυαλιού και αμιάντου μπορούν να διαβραχούν με πλαστικά (π.χ. σιλικόνες) και να παραχθεί έτσι ένα υλικό με σημαντικές πυρίμαχες ιδιότητες. Επίσης ύαλος ή νάυλον μπορούν να διαβραχούν με διάφορες ρητίνες και να προκύψουν υλικά ανθεκτικά σε

κρούσεις τα οποία λόγω του μικρού τους βάρους βρίσκουν εφαρμογή σε θωρακίσεις.

- Ύαλος ασφαλείας: Η ύαλος ασφαλείας αποτελείται από ένα στρώμα ενός πλαστικού που ονομάζεται "polyvinyl butyral", συμπιεσμένο ανάμεσα σε δύο στρώματα συνήθους υάλου. Ο ρόλος της υάλου είναι να προστατεύει το πλαστικό, το οποίο είναι εύκαμπτο και ευαίσθητο στη χάραξη, και να του δίνει ακαμψία. Η παρουσία του πλαστικού μειώνει την ψαθυρότητα της υάλου και δίνει ανθεκτικότητα σε όλη την κατασκευή. (Σουλιντζής Α., 2008)

Τα τελευταία χρόνια τα θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά και ειδικότερα τα ημι-κρυσταλλικά, άρχισαν να βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε κατασκευές υψηλής τεχνολογίας λόγω ορισμένων σημαντικών τεχνολογικών πλεονεκτημάτων τους. Το σημαντικότερο από αυτά είναι η ικανότητα τους να επανατήκονται, η οποία συνεπάγεται καλή κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα. Στα πλεονεκτήματα των υλικών αυτών ανήκουν επίσης οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, το μικρό ειδικό βάρος και η αντίσταση στο διαβρωτικό περιβάλλον κλπ. Από την παραπάνω κατηγορία υλικών τα λεγόμενα προηγμένα θερμοπλαστικά υλικά υψηλής απόδοσης (High performance thermoplastics) όπως π.χ. η Πολύ - αίθερ - αίθερ - κετόνη (PEEK), το Πόλυ - αίθερ - ιμίδιο (PEI), το Σουλφίδιο του πόλυ - φαιυλενίου (PPS), η Πολύ - αίθερ - κέτον - κετόνη (PEKK) παρουσιάζουν το μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον για χρήση σε αεροπορικές κατασκευές. (Κατσιρόπουλος Χρ. 2008)

1.2. Πλεονεκτήματα Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά έχουν ένα μεγάλο πλεονέκτημα ότι διαθέτουν συνήθως τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν και επιπλέον ιδιότητες που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν διέθετε (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007). Έτσι οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών που τα καθιστούν ανώτερα από τα κοινά υλικά είναι:

- 1.** Αντοχή,
- 2.** Ακαμψία,
- 3.** Αντίσταση στη διάβρωση,
- 4.** Αντίσταση σε φθορά λόγω χρήσης,
- 5.** Κόστος,

6. Βάρος,
7. Συμπεριφορά σε κόπωση,
8. Θερμική μόνωση,
9. Θερμική αγωγιμότητα,
10. Ακουστική μόνωση,

Φυσικά ένα σύνθετο υλικό δε μπορεί να διαθέτει ταυτόχρονα όλες τις παραπάνω ιδιότητες, αφού στην πράξη δεν υπάρχει ποτέ τέτοια απαίτηση και μάλιστα μερικές από τις ιδιότητες αυτές είναι ασυμβίβαστες μεταξύ τους (π.χ. θερμική μόνωση και θερμική αγωγιμότητα). Κάθε σύνθετο υλικό κατασκευάζεται έτσι ώστε να διαθέτει μερικές από αυτές τις ιδιότητες. Για παράδειγμα τα ινώδη σύνθετα υλικά είναι σημαντικά για την ακαμψία, την αντοχή, το βάρος και το κόστος τους.

Ένα από τα βασικά κριτήρια αξιολόγησης των υλικών είναι οι «ειδικές ιδιότητες» (specific properties)³ τους.

Η ειδική δυσκαμψία και η ειδική αντοχή μαζί με το κόστος αποτελούν σημαντικά κριτήρια για την αποτελεσματικότητα των ινωδών σύνθετων υλικών. Στον Πίνακα 4 φαίνονται οι ειδικές τιμές ειδικών ιδιοτήτων σύνθετων και παραδοσιακών υλικών

Πίνακας 4: Συγκριτικός Πίνακας Ειδικών Ιδιοτήτων Σύνθετων και Παραδοσιακών Υλικών

Υλικό	P (Mg/m ⁻³)	E (GPa)	Ts (MPa)	ε _u (%)	α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	E/d	Ts/d
Κράμα Υψηλής Αντοχής Al-Zn-Mg	2,80	72	503	11	24	25,7	180
Κράμα Χάλυβα	7,85	207	2000	12-28	11	26,4	270
Κράμα Ni	8,18	204	1200	26	16	24,9	1100
Nylon 6,6	1,14	2	70	60	90	1,8	61
Nylon/ GRP (25%)	1,47	14	207	2,2	25	9,5	141
CFE-UD (60%)	Long 1,62 Trans.	220	1400	0,8	-0,2	135	865
		1,62	7	38	0,6	30,0	-
GFP-UD (50%)	Long 1,93 Tran.	38	750	1,8	11,0	19,7	390
		1,93	10	22	0,2	-	-
GFP-20% Random Planar	1,55	8,5	110	2	25,0	5,5	71

όπου: ρ=πυκνότητα, E= μέτρο του Young, Ts=Αντοχή σε εφελκυσμό, ε_u=παραμόρφωση σε θραύση, α= συντελεστής θερμικής διαστολής, E/d=ειδικό μέτρο ελαστικότητας,

³ Ειδική Ιδιότητα ονομάζεται ο λόγος της τιμής της ιδιότητας προς τη πυκνότητα του υλικού. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει η ειδική ιδιότητα τόσο ελαφρύτερο είναι το υλικό ενώ συγχρόνως διαθέτει υψηλότερη τιμή της συγκεκριμένης ιδιότητας.

Ts/d=ειδική αντοχή σε εφελκυσμό, CFE-UD=carbon-fiber epoxy unidirectional, GFP-UD=Glass-fiber polyester-unidirectional

(Πηγή: Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007)

Ο λόγος κόστους/πυκνότητας ενός υλικού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως π.χ. την εμπειρία στη μέθοδο κατασκευής του υλικού, την διαδικασία κατασκευής του κλπ. Εκτός τούτου, η τιμή του λόγου αυτού δεν μπορεί από μόνη της να αποτελέσει κριτήριο για την αποτελεσματικότητα ενός υλικού από άποψη κόστους, επειδή πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται κατά τη χρήση του υλικού. Απόβλητα, είναι το μέρος του υλικού που περισσεύει μετά από την κατεργασία για την διαμόρφωση του τελικού προϊόντος. Για τα περισσότερα κοινά υλικά το ποσοστό των αποβλήτων αποτελεί ένα μεγάλο μέρος του βάρους του τελικού προϊόντος και παρόλο που μπορεί να ανακυκλωθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί, η ωφελιμότητα αυτής της ανακύκλωσης αντισταθμίζεται πολλές φορές από το κόστος επεξεργασίας των αποβλήτων κατά την ανακύκλωση.

Τα ινώδη σύνθετα υλικά παρόλο που τα απόβλητά τους δεν μπορούν να ανακυκλωθούν γενικά, παρουσιάζουν πολύ μειωμένο ποσοστό αποβλήτων επειδή μπορούν να διαμορφωθούν όσο το δυνατόν πλησιέστερα προς την τελική τους μορφή. Ένα απλό παράδειγμα πάνω στο θέμα των αποβλήτων είναι και το παρακάτω. Οι δοκοί και γενικότερα πολλά στοιχεία των πλαισίων των αεροσκαφών διαμορφώνονται με μεγάλες οπές για να παρουσιάζουν μικρότερο βάρος. Όταν λοιπόν το πλαίσιο κατασκευάζεται από συμβατικά υλικά, όπως π.χ. κράματα αλουμινίου, οι οπές αυτές έχουν σαν συνέπεια τη δημιουργία αποβλήτων που μπορεί να φτάσει μέχρι το 60% του βάρους. Αντίθετα αν το ίδιο το πλαίσιο κατασκευασθεί από ινώδη σύνθετα υλικά, το ποσοστό των αποβλήτων μπορεί να μειωθεί και να φτάσει μέχρι το 10% κ.ο.κ. (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).

Με βάση το κριτήριο του κόστους μπορεί να ειπωθεί πως τα ινώδη σύνθετα υλικά έχουν αποδειχθεί σε πολλές περιπτώσεις αποτελεσματικότερα των παραδοσιακών. Στον παρακάτω Πίνακα (Πίν.5) φαίνονται τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται για την παραγωγή διαφόρων υλικών.

Πίνακας 5: Απαιτούμενα Ποσά Ενέργειας για την Παραγωγή Υλικών

Υλικό	Απαιτούμενη Ενέργεια MJ/Kg	KJ/cm ³
Κοινό Γυαλί	18	41
PE χαμηλής πυκνότητας	69	64
PE υψηλής πυκνότητας	70	67
PP	73	68
PVC	53	69
PS	80	84
PU	130	100
PP-GF 30%	90	100
PE-GF 30%	90	150
Phenoplast	150	200
Χάλυβας	45	350
Αλουμίνιο	>200	>540
Ορείχαλκος	95	600

(Πηγή: Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007)

Αναλυτικότερα τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών ως κατασκευαστικών στοιχείων είναι τα παρακάτω (Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., 2007).

1. Άριστες Μηχανικές Ιδιότητες

Το πρώτο μεγάλο πλεονέκτημα των σύνθετων υλικών είναι οι άριστες μηχανικές τους ιδιότητες. Αρκετοί τύποι ινών έχοντας την προαπαιτούμενη αντοχή και δυσκαμψία εντάσσονται στην κατηγορία των προηγμένων ινών και έχουν αποτελέσει υλικά κατασκευής σε αεροδιαστημικές εφαρμογές. Οι ίνες βορίου και γραφίτη με τη μορφή λεπτών νημάτων (filaments) έχουν λάβει από τους ερευνητές τη μεγαλύτερη προσοχή εξαιτίας της μεγάλης αντοχής και δυσκαμψίας τους. Το βόριο υπερίσχυσε στις εφαρμογές του γραφίτη εξαιτίας μερικών μειονεκτημάτων που παρουσίασε ο γραφίτης όπως μικρή διαστρωματική διατμητική αντοχή (interlaminar shear strength) και χαμηλή αντοχή σε θλίψη (compressive strength). Οι δυο παραπάνω ιδιότητες οφείλονται στην χαμηλή αντοχή του υλικού σε διεύθυνση κάθετη των ινών καθώς και στη δυσκολία επίτευξης ενός ισχυρού δεσμού (bonding) στη διεπιφάνεια (interface) μεταξύ μήτρας και ίνας.

2. Ανάλυση Φορτίου μετά την Αστοχία

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των σύνθετων υλικών είναι τα μεγάλα φορτία που εξακολουθούν να αναλαμβάνουν μετά από κάποια πιθανή αστοχία τους. Το παραπάνω χαρακτηριστικό παρατηρήθηκε αρκετές φορές σε στατικές δοκιμές συνθέτων υλικών. Για παράδειγμα παρατηρήθηκε ότι τα ινώδη σύνθετα που είναι

ενισχυμένα με ίνες γυαλιού (GFRP) μετά τη διαρροή τους εξακολουθούν να αναλαμβάνουν φορτία που φθάνουν το 85% της τάσης αστοχίας τους. Σε άλλες περιπτώσεις, το παραπάνω ποσοστό μπορεί να φθάσει στο 110 ή και 150% του ορίου διαρροής.

3. Μικρή Ευαισθησία σε Εγκοπές-Μεγάλη Διάρκεια Ζωής

Τα ινώδη σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μικρή ευαισθησία στην ύπαρξη εγκοπών ενώ η διάδοση των ρωγμών είναι περιορισμένη. Το γεγονός αυτό βελτιώνει την αντοχή του υλικού σε κόπωση. Αυτό επιβεβαιώθηκε και σε δοκιμές κόπωσης που έγιναν σε πραγματικές κατασκευές από σύνθετα υλικά όπου παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της διάρκειας ζωής σε σχέση με αυτή των αντίστοιχων μεταλλικών κατασκευών.

4. Μείωση του Αριθμού των Τμημάτων της Κατασκευής

Ένα άλλο πλεονέκτημα των ινωδών συνθέτων υλικών είναι ο ελάχιστος αριθμός των τμημάτων που απαιτούνται για μια κατασκευή από σύνθετα υλικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάδειξη παράλληλων πλεονεκτημάτων, όπως το χαμηλότερο κόστος επισκευής, παραγωγής και κατεργασίας, ενώ η κατασκευή παρέχει μεγαλύτερη αξιοπιστία η οποία και αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα στην αεροδιαστημική.

5. Βέλτιστες Αεροδυναμικές Επιφάνειες

Με την χρήση σύνθετων υλικών τύπου sandwich μπορούν εύκολα να κατασκευασθούν βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες που χαρακτηρίζονται από την διατήρηση του σχήματός τους ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλών φορτίων.

6. Αντίσταση στη Διάβρωση

Η απόλυτη αντίσταση στη διάβρωση είναι ένα ασυνήθιστο χαρακτηριστικό των μεταλλικών κατασκευών. Αντίθετα, στα ενισχυμένα πλαστικά δεν παρατηρούνται φαινόμενα ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Μόνο η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μια υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους που όμως μπορεί να ελεγχθεί με την κατάλληλη προστασία του υλικού.

7. Απόσβεση σε Ταλαντώσεις

Τα σύνθετα υλικά και ειδικά οι τύποι sandwich παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας (damping) με αποτέλεσμα να αποσβαίνουν τις μηχανικές

ταλαντώσεις ενώ παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν ηχομονωτικά υλικά.

8. Αντοχή σε Κρούσεις Υψηλής Ενέργειας

Η υψηλή αντοχή των ινωδών συνθέτων υλικών σε κρουστικά φορτία υψηλής ενέργειας έχει σαν αποτέλεσμα την περιορισμένη καταστροφή της κατασκευής και την διατήρηση του περιγράμματος στις περιοχές γύρω από την καταστροφή. Η διάτρηση που προκύπτει από την βαλλιστική κρούση περιορίζεται σε μια περιοχή του υλικού που είναι μεγαλύτερη από αυτή του βλήματος. Η συγκέντρωση των τάσεων γύρω από την περιοχή της καταστροφής στα μέταλλα είναι εξαιρετικά υψηλή ενώ αντίθετα στα ινώδη υλικά σχετικά μικρή και στην περιοχή της διάτρησης δεν εμφανίζονται φαινόμενα διάδοσης ρωγμών.

9. Χαμηλό Κόστος Κατασκευής

Από τις διάφορες εφαρμογές των ινωδών συνθέτων υλικών και ιδιαίτερα τις αεροναυπηγικές, έχει υπολογισθεί μια σημαντική μείωση του κόστους των κατασκευών. Μεγαλύτερη μείωση κόστους παρατηρείται σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή δυσκαμψία.

10. Μείωση Βάρους Κατασκευής

Από τις πρώτες εφαρμογές των συνθέτων υλικών, προέκυψαν σημαντικές μειώσεις του βάρους των κατασκευών. Οι μειώσεις αυτές μπορούν να φθάσουν μέχρι το 50% ενώ στις περισσότερες εφαρμογές κυμαίνονται μεταξύ 20-80%. Η μεγαλύτερη μείωση βάρους παρατηρείται στα πιο απλά κατασκευαστικά στοιχεία, όπως είναι οι άξονες, οι άτρακτοι, τα πλαίσια κ.α. Με την πρόοδο της έρευνας γύρω από την εξοικονόμηση βάρους αποδείχθηκε ότι σημαντική μείωση βάρους μπορούμε να πετύχουμε στις πτέρυγες αεροσκαφών. Λόγω της υψηλής τιμής των ειδικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών, μπορούν να κατασκευασθούν πτέρυγες με πολύ μικρότερο πάχος από εκείνο των παραδοσιακών από αλουμίνιο χωρίς επιπρόσθετα σχεδιαστικά σφάλματα. Από τα παραπάνω πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν είναι προφανές ότι τα σύνθετα υλικά πράγματι αποτελούν μια επανάσταση και οι προοπτικές που διαγράφονται για την εφαρμογή και παραπέρα ανάπτυξή τους στο άμεσο και απώτερο μέλλον είναι λαμπρές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ

Οι μοντέρνες τεχνολογίες του σήμερα και οι διαδικασίες παραγωγής των προϊόντων έχουν αντίκτυπο στις κοινωνίες με διαφορετικούς τρόπους μερικοί εκ των οποίων είναι θετικοί, ενώ άλλοι αρνητικοί. Επιπλέον, αυτοί οι αντίκτυποι είναι οικονομικοί και περιβαλλοντικοί. Επίσης είναι διεθνείς όσον αφορά (1) τους πόρους που απαιτούνται συνήθως για μια τεχνολογία, οι οποίοι προέρχονται από πολλές διαφορετικές χώρες, (2) η τεχνολογική ευημερία η οποία προέρχεται από τεχνολογικές εξελίξεις και η οποία είναι παγκόσμια στην έκβασή της και (3) οι περιβαλλοντικοί αντίκτυποι οι οποίοι μπορούν να υπερβούν τα όρια μιας μοναδικής χώρας.

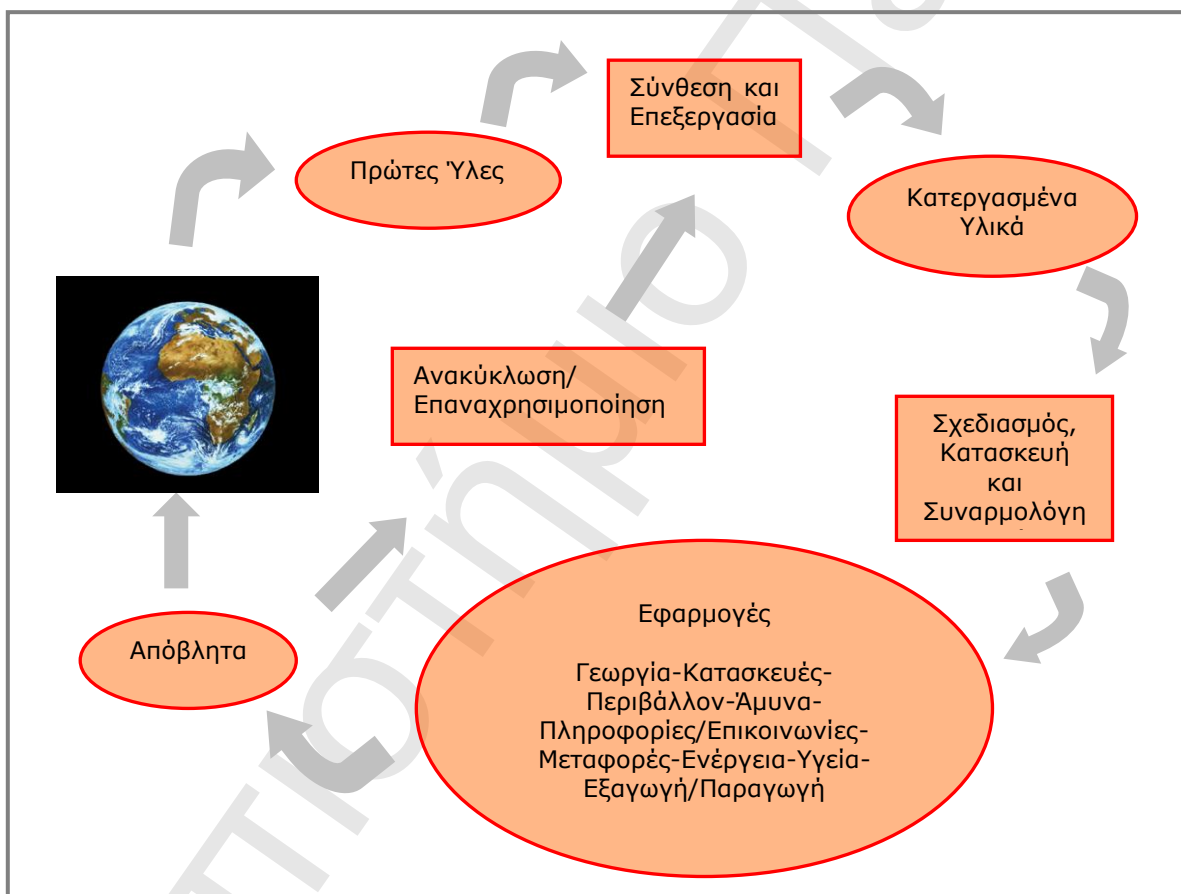
2.1 Ο Κύκλος των Υλικών

(Πηγή: William D., Callister JR., 2004)

Τα υλικά παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτό το σχήμα τεχνολογίας-οικονομίας-περιβάλλοντος. Ένα υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε κάποιο προϊόν και μετά απορρίπτεται περνάει από διάφορα στάδια ή φάσεις. Αυτά τα στάδια αναπαριστώνται στο Σχήμα 8 το οποίο πολλές φορές αναφέρεται ως ο «συνολικός κύκλος υλικών» ή απλώς «κύκλος υλικών» και αντιπροσωπεύει τον κύκλο ζωής «από την κούνια στον τάφο του υλικού». Ξεκινώντας από το αριστερό άκρο του παραπάνω σχήματος, οι πρώτες ύλες εξάγονται από τα φυσικά γήινα στρώματα που βρίσκονται με εξόρυξη, διάτρηση, τρύγηση κλπ. Αυτές οι πρώτες ύλες κατόπιν καθαρίζονται, εξευγενίζονται και μετατρέπονται σε ακατέργαστες μορφές υλικών όπως είναι τα μέταλλα, τα τσιμέντα, το πετρέλαιο, το καουτσούκ, οι ίνες κλπ. Επιπλέον σύνθεση και μορφοποίηση επιφέρει προϊόντα τα οποία μπορούν να ονομαστούν «τεχνολογικά υλικά». Τέτοια παραδείγματα είναι τα κράματα μετάλλων, οι κεραμικές σκόρες, οι ύαλοι, τα πλαστικά, τα συνθετικά υλικά, οι ημιαγωγοί, τα ελαστομερή κλπ. Στο επόμενο στάδιο αυτά τα τεχνολογικά υλικά υφίστανται περαιτέρω μορφοποίηση και κατεργασία και μετά συναρμολογούνται σε προϊόντα, εξαρτήματα και συσκευές οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως από τον καταναλωτή-αυτό αποτελεί το στάδιο «σχεδιασμός προϊόντων, παραγωγή, συναρμολόγηση» του Σχήματος 8. Ο καταναλωτής αγοράζει από τα προϊόντα και τα χρησιμοποιεί (το στάδιο «χρήσης») μέχρι αυτά να φθαρούν ή να γίνουν άχρηστα και μετά απορρίπτονται. Σε αυτή τη φάση τα συστατικά μέρη του προϊόντος μπορούν είτε να ανακυκλωθούν/επαναχρησιμοποιηθούν ή να

απορριφθούν σαν απορρίμματα, συνήθως είτε με τη διαδικασία της καύσης ή με την απόρριψη σαν στερεά απορρίμματα σε χωματερές-έτσι αυτά επιστρέφουν στη γη και περατώνουν τον κύκλο των υλικών.

Έχει υπολογισθεί ότι παγκοσμίως 15 περίπου δισεκατομμύρια τόνοι πρώτων υλών εξάγονται από τη γη κάθε χρόνο. Μερικά από αυτά είναι ανανεώσιμα και άλλα δεν είναι. Με το χρόνο γίνεται φανερό ότι η γη είναι σχεδόν κλειστό σύστημα αναφορικά με τα συστατικά της υλικά και οι πόροι της είναι πεπερασμένοι. Έτσι ο παραπάνω κύκλος είναι πραγματικά ένα σύστημα το οποίο εμπεριέχει αλληλεπιδράσεις και ανταλλαγές μεταξύ των υλικών ενέργειας και του περιβάλλοντος.



Σχήμα 8: Σχηματική Αναπαράσταση του Συνολικού Κύκλου των Υλικών

(Πηγή: William D., Callister JR., 2004, Επεξεργασία: Ιδία)

Σημαντικοί σταθμοί στον κύκλο των υλικών όπου η επιστήμη και τεχνολογία των υλικών παίζει καθοριστικό ρόλο είναι η ανακύκλωση και η απομάκρυνση των απορριμμάτων. Τα ζητήματα της ανακυκλωσιμότητας και απομάκρυνσης των απορριμμάτων είναι πολύ σημαντικά όταν καινούργια υλικά σχεδιάζονται και κατασκευάζονται. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της επιλογής

υλικών, η τελική διάταξη των χρησιμοποιούμενων υλικών είναι ένα σημαντικό κριτήριο.

Από περιβαλλοντική πλευρά, τα ιδανικά υλικά πρέπει να είναι είτε εντελώς ανακυκλώσιμα είτε εντελώς βιοαποδομήσιμα. Ανακυκλωσιμότητα σημαίνει ότι το υλικό, αφού έχει περάσει τον κύκλο ζωής του σε ένα εξάρτημα, θα πρέπει να ξαναεπαναμορφοποιηθεί, να μπορεί να επανεισαχτεί στον κύκλο των υλικών και να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε ένα άλλο εξάρτημα-μια διαδικασία η οποία θα μπορεί να επαναληφθεί για ένα απεριόριστο αριθμό φορών.

2.2. Η Ανακύκλωση στα Σύνθετα Υλικά: Ποσοτικά Δεδομένα

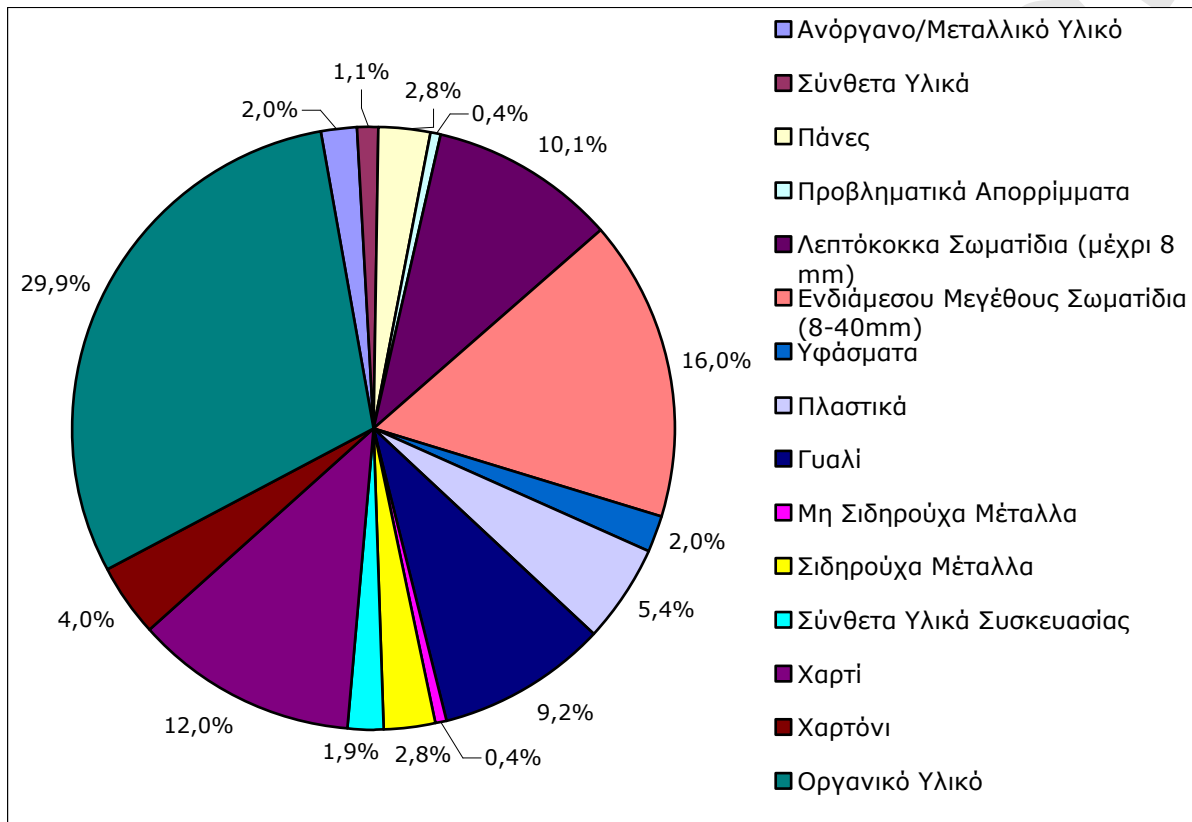
(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα σύνθετα πολυμερικά υλικά γνώρισαν αλματώδη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια, έτσι ώστε να κατέχουν σήμερα μια σημαντική θέση στη σύγχρονη ζωή. Αντικατέστησαν παραδοσιακά υλικά (π.χ. μέταλλα) με αποτέλεσμα η χρήση τους να επεκτείνεται σε ολοένα και περισσότερες εφαρμογές. Έτσι η έρευνα σχετικά με τα σύνθετα υλικά προχωρά με γρήγορους ρυθμούς όχι μόνο για να βελτιώσει τα ήδη υπάρχοντα υλικά, αλλά και να αναπτύξει νέα με εξαιρετικές ιδιότητες.

Με βάση τα παραπάνω, η βιομηχανία σύνθετων υλικών δαπανά τεράστια ποσά για την ανάπτυξη νέων τεχνικών παραγωγής συνθέτων, καθώς και την ανάπτυξη των «συνθέτων υλικών του μέλλοντος». Για παράδειγμα το σύνθετο υλικό BMI/BIS (αλυλοφαινοξυφθαλμίδιο) το οποίο προορίζεται για χρήση στους κινητήρες των αεροπλάνων και το οποίο παραμένει αναλλοίωτο σε θερμοκρασίες πάνω από 250 °C για μακρές περιόδους. Επίσης αξίζει να αναφερθεί η πρόοδος που έχει γίνει στις μηχανές παραγωγής συνθέτων υλικών, όπως η πλήρως αυτοματοποιημένη επτα-αξονική διάταξη παραγωγής ινωδών σύνθετων υλικών μεγάλης επιφάνειας (Cincinnati Milaron) και η διάταξη «ψυχρής επεξεργασίας» σύνθετων με χρήση ακτινών υψηλής ενέργειας (Γαλλική αεροπορική βιομηχανία) (Rogers J.K., 1992)

Τα γενικά προβλήματα παραγωγής, χρήσης και διαχείρισης των πλαστικών, αφορούν βεβαίως και τα σύνθετα υλικά. Η ευρεία κατανάλωση τους έφερε και για αυτά στο προσκήνιο το πρόβλημα της διάθεσής τους μετά το τέλος της ωφέλιμης ζωής τους. Στο πρόβλημα αυτό η μόνη οικονομικά και περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση είναι και πάλι η ανακύκλωση.

Σε μια πρώτη προσέγγιση, τα σύνθετα υλικά σύμφωνα με μια πηγή (Rebeiz K.Z. et al., 1993) αποτελούν το 3% του συνόλου των οικιακών απορριμμάτων (1,1% σύνθετα υλικά, 1,9% σύνθετα υλικά συσκευασίας), όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Κατά Βάρους Σύσταση Οικιακών Απορριμμάτων

(Πηγή: Πρωτογενή Δεδομένα: Rogers J.K., 1992, Επεξεργασία: Ιδία)

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μια ιδιομορφία αφού περιέχουν δυο συστατικά (ενισχυτικό μέσο και μήτρα), τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν. Η ανακύκλωση των σύνθετων υλικών, εφόσον δίνει τη δυνατότητα για διαχωρισμό και ανάκτηση τόσο της μήτρας όσο και του ενισχυτικού μέσου, αποτελεί αδιαμφισβήτητο οικονομικό κίνητρο, όχι μόνο λόγω της ανάκτησης της πολυμερικής μήτρας αλλά και λόγω του ενισχυτικού μέσου, που συνήθως παρουσιάζει αρκετά υψηλό κόστος.

Γενικά υπάρχουν τρεις επιλογές για την ανακύκλωση των σύνθετων υλικών:

- 1. Ανάκτηση Ενέργειας** κατά την οποία το περιεχόμενο του σύνθετου, ανακτάται μέσω της καύσης. Η μέθοδος βέβαια έχει επικριθεί αρκετά, λόγω των επιβλαβών τοξικών αερίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

- 2. Χημική Ανακύκλωση,** η οποία συμπεριλαμβάνει γλυκόλυση, αλκοόλυση, υδρόλυση, αλλά κυρίως πυρόλυση. Κατά τη χημική ανακύκλωση: i) Η πολυμερική μήτρα μετατρέπεται σε μονομερή χημικά προϊόντα, που σε έναν επόμενο κύκλο μπορούν να αποτελέσουν την πρώτη ύλη για τη σύνθεση νέου πολυμερούς ii) Οι ενισχυτικές ίνες μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν
- 3. Ανακύκλωση ή Επαναχρησιμοποίηση Υλικών,** κατά την οποία το απορρίμμα του σύνθετου υλικού επανεισάγεται σε νέο συνθετικό υλικό. Η επιλογή αυτή έχει βρει εκτεταμένη εφαρμογή τα τελευταία χρόνια σε σύνθετα υλικά, τόσο θερμοσκληρυνόμενης (που αποτελούν και τον μεγαλύτερο όγκο), όσο και θερμοπλαστικής βάσης.

Αναλύοντας σε επόμενες παραγράφους την ανακύκλωση των σύνθετων υλικών (θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων) κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στις τεχνικές-τεχνολογίες ανακύκλωσης που εφαρμόζονται για την ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων.

Υπάρχουν εκατοντάδες διαφορετικοί τύποι πλαστικών απορριμμάτων αλλά για απλοποίηση μπορούν να χωριστούν στις επόμενες κατηγορίες

Κατηγορία 1:

Ανεξάρτητα είδη πλαστικών υλικών υπό τη μορφή scrap τα οποία μπορούν να επανεισαχθούν στην παραγωγική διαδικασία από την οποία παρήχθησαν.

Κατηγορία 2:

Ανεξάρτητα είδη πλαστικών τα οποία έχουν μολυνθεί (contamination), οπότε δεν είναι δυνατή η εισαγωγή τους στην παραγωγική διαδικασία από την οποία παρήχθησαν και χρειάζεται να περάσουν από επιπρόσθετες κατεργασίες, η έκταση των οποίων εξαρτάται από τις τελικές εφαρμογές τους.

Κατηγορία 3:

Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων με γνωστή σύσταση, ουσιαστικά ελεύθερα από μη-πλαστικές προσμίξεις

Κατηγορία 4:

Τυχαία συλλεχθέντα ή οικιακά απορρίμματα, τα οποία εμπεριέχουν μη-πλαστικά υλικά.

Από την άλλη μεριά πέντε είναι κυρίως οι μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων:

1. Απόρριψη σε χωματερές ή στην θάλασσα, με ή χωρίς προηγούμενη επεξεργασία
2. Πρωτογενής Ανακύκλωση
3. Δευτερογενής Ανακύκλωση
4. Τριτογενής Ανακύκλωση
5. Τεταρτογενής Ανακύκλωση

Η πρωτογενής ανακύκλωση (ή μηχανική ανακύκλωση), αναφέρεται στη μετατροπή των απορριμμάτων πλαστικού, με τη χρήση μιας ή περισσότερων μεθόδων επεξεργασίας σε προϊόντα που έχουν χαρακτηριστικά ισοδύναμα με αυτά των αρχικών υλικών.

Η δευτερογενής ανακύκλωση (ή επίσης μηχανική ανακύκλωση) αναφέρεται στη μετατροπή απορριμμάτων πλαστικού σε προϊόντα που έχουν υποβαθμισμένες απαιτήσεις ποιότητας σε σχέση με το αρχικό υλικό.

Η τριτογενής ανακύκλωση (ή χημική ανακύκλωση) αναφέρεται στη μετατροπή των πλαστικών απορριμμάτων σε μη-πλαστικά παράγωγα, όπως λάδια, λίπη, κηρούς, μονομερή, ολιγομερή, συνθετικά αέρια και ενέργεια.

Η τεταρτογενής ανακύκλωση (ή θερμική ανακύκλωση) αναφέρεται στις τεχνολογίες ανάκτησης ενέργειας από απορρίμματα, συνήθως μέσω της καύσης τους.

Ο βαθμός μόλυνσης των απορριμμάτων, όπως και η ποιότητα του ανακυκλωμένου προϊόντος, καθορίζουν και την καταλληλότερη μέθοδο διαχείρισής τους.

2.3 Πρωτογενής Ανακύκλωση

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Η πρωτογενής ανακύκλωση καθαρού πλαστικού scrap, είναι η ευκολότερη δυνατή και εφαρμόζεται εκτεταμένα. Έχει αναγνωρισθεί ως η μοναδική εφικτή λύση για ανακύκλωση «κλειστού κυκλώματος»: Το ανακυκλωμένο scrap είτε αναμειγνύεται με παρθένο υλικό ή χρησιμοποιείται ως υλικό δεύτερης κατηγορίας.

Όπου είναι δυνατόν, η ανακύκλωση γίνεται επί τόπου για να ελαχιστοποιηθούν κόστη χειρισμού και μεταφοράς.

Τυπικά παραδείγματα όπου πλαστικά απορρίμματα μπορούν να απομονωθούν πολύ εύκολα και να συλλεχτούν στην «πηγή» αποτελούν οι πλαστικές φιάλες κάποιου όγκο, π.χ. φιάλες ανθρακούχων αναψυκτικών από πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο (PET) ή φιάλες μεταλλικού νερού από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), μπαταρίες και προφυλακτήρες αυτοκινήτων από πολυπροπυλένιο (PP), προϊόντα συσκευασίας τύπου “fast-food” από πολυστυρένιο (PS), φύλλα θερμοκηπίου και πολυαιθυλένιο (PE) ή φιάλες ορού επίσης από πολυαιθυλένιο.

Πριν γίνει οποιαδήποτε προσπάθεια κατεργασίας του scrap, είναι απαραίτητη μια μείωση όγκου, ώστε η φαινόμενη πυκνότητα του, υπό την μορφή ινών ή φίλμ, να είναι 15-20 φορές μικρότερης εκείνης των πολυμερικών κόκκων. Από την άλλη μεριά οι συνθήκες και η διάρκεια αποθήκευσης, μπορούν να παίξουν πολύ σημαντικό ρόλο στη χημική δομή του scrap του πολυμερούς.

Πρέπει να ικανοποιούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις για τη διασφάλιση της ποιότητας των πολυμερών που θα επαναχρησιμοποιηθούν:

- Εάν είναι εφικτό, χρήση θερμοπλαστικού scrap, το οποίο έχει προδιαχωριστεί κατά τύπο και το οποίο δεν περιέχει άλλες προσμίξεις,
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, τόσο του «τριμμένου» scrap πολυμερούς, όσο και της πρώτης ύλης στην περίπτωση υγροσκοπικών ή ευαίσθητων σε υδρόλυση πολυμερών,
- Αποκλεισμός θερμικής αποικοδόμησης του υλικού, λόγο λανθασμένου πρότερου κύκλου μορφοποίησης,
- Διατήρηση της ποιότητας, με στατιστική επεξεργασία και έλεγχο των συνθηκών επαναμορφοποίησης.

Τα τελευταία 20 χρόνια έχουν εμφανιστεί μια πληθώρα τεχνολογιών και αντίστοιχου εξοπλισμού, με σκοπό την ανακύκλωση καθαρού πλαστικού απορρίμματος, που δημιουργείται πρωτογενώς στο εργοστάσιο.

Η εταιρεία Erema, στο σύστημά της παράγει φυσικό φίλμ με μια διάταξη που έχει δημιουργήσει η εταιρεία Reinfenhauser. Μια συσκευή μείωσης του όγκου, χρησιμοποιεί μαχαίρια και ελαφριά θέρμανση (100 °C) για να μειώσει τον φαινόμενο όγκο του απορρίμματος, χωρίς να επιδρά ουσιαστικά στην θερμική

ιστορία. Το υλικό μπαίνει σε ημι-τηγμένη κατάσταση στον εκβολέα, επιτυγχάνοντας έτσι εξοικονόμηση 30% ενέργειας και απομάκρυνση 4% υγρασίας περισσότερης, σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους.

Το σύστημα της Sikoplast, χρησιμοποιεί δυο εκβολείς στη σειρά, για την κατεργασία δύσκολων για ανακύκλωση υλικών, όπως είναι τυπωμένα φιλμ ή ανακατεμένες πλαστικές σακούλες. Χρησιμοποιούνται δυο εκβολείς. Ο πρώτος δημιουργεί θερμότητα για να καούν οι διάφορες προσμίξεις. Μετά το φιλτράρισμα, η μήτρα εξόδου επιτυγχάνει διαχωρισμό του τήγματος σε τμήματα, με σκοπό την αποτελεσματικότερη απαερίωσή του. Ο δεύτερος εκβολέας, απλά πραγματοποιεί την τελική μορφοποίηση του υλικού. Η εταιρεία Kuhne φτιάχνει όλο τον απαραίτητα εξοπλισμό για αυτή τη διάταξη, η οποία βρίσκεται σε εφαρμογή στην Ευρώπη για την ανάπτυξη βιομηχανικών φιλμ.

Σε ανάλογη αρχή βασίζεται η μηχανή της ιαπωνικής εταιρείας Repro (Brain, 1981), η οποία αποτελείται από δυο εκβολείς κατάλληλους για την κατεργασία πολυολεφινών και αφρώδους πολυστυρενίου. Ο πρώτος εκβολέας έχει ένα ειδικό χωνί τροφοδοσίας που υποχρεώνει το αφρώδες υλικό να εισέλθει μέσα στον κοχλία, ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα. Το υλικό από τον πρώτο εκβολέα, αφού περάσει μέσα από μια απερωτική ζώνη, εισέρχεται στον δεύτερο εκβολέα, που λειτουργεί με μεταβαλλόμενη ταχύτητα και από τον οποίο εξέρχεται μορφοποιημένο υλικό.

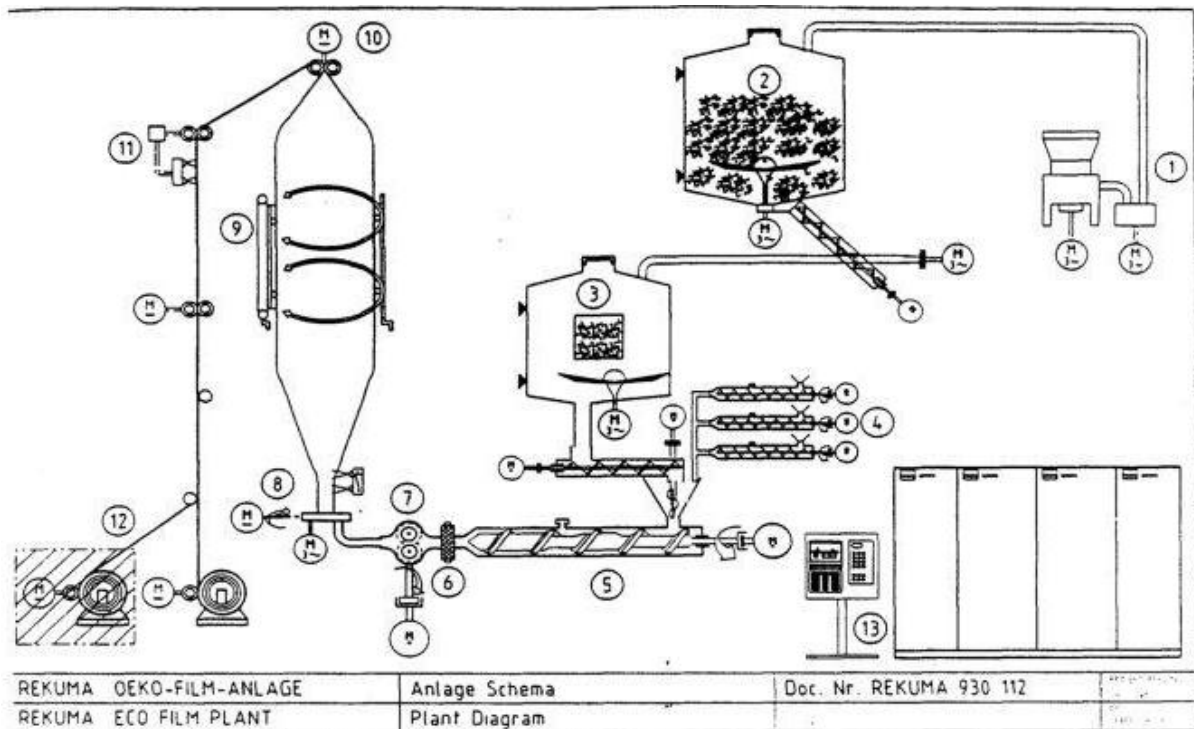
Στην εταιρεία Gelaplast Ahaus γίνεται βασικά επεξεργασία φιλμ από PVC. Το απόρριμμα, αφού περάσει από ορισμένα στάδια διαχωρισμού και υποβιβασμού μεγέθους σε ειδικούς μύλους, διέρχεται από συσκευές που το διαχωρίζουν κατά χρώμα και ακόλουθα από διατάξεις διαχωρισμού μετάλλων και μαγνητικούς διαχωριστές. Αφού κοκκοποιηθεί μέχρι μέσου μεγέθους 2mm, το υλικό μεταφέρεται σε ένα σιλό, η τροφοδοσία του οποίου γίνεται ηλεκτρονικά,. Η τελική μορφοποίηση γίνεται σε έναν πλανητικό εκβολέα, εφοδιασμένο με απερωτική ζώνη. Τέλος, κατά την μορφοποίηση, αναμιγνύονται τα διάφορα πρόσθετα που μπορούν να φτάσουν μέχρι τα 16 σε αριθμό.

Η εταιρεία Meckeshein Γερμανίας και η εταιρεία Erema, που αναφέρθηκε προηγουμένως, εισήγαγαν ορισμένες βελτιωτικές τροποποιήσεις στα συστήματα πλύσης και ξήρανσης απορριμμάτων από πλαστικά φιλμ. Σύμφωνα με τις δυο αυτές εταιρείες, όταν επεξεργάζεται κανείς γεωργικά φιλμ (κυρίως από θερμοκήπια), οι πέτρες, τα μέταλλα και άλλες προσμίξεις φράζουν πολύ γρήγορα

τη διάταξη υποβιβασμού μεγέθους. Με τη βοήθεια λοιπόν εκτεταμένης έκπλυσης πριν την είσοδο στον κοκκοποιητή, εξασφαλίζεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό η απομάκρυνση των ξένων σωμάτων, η οποία αριστοποιείται με κλειστά κυκλώματα επανακυκλοφορίας νερού μέσα στο λουριδοποιητή και κοκκοποιητή. Σε ανάλογες διατάξεις, όπου γίνεται κυρίως επεξεργασία πολυολεφινικών फिल्म, τα διάφορα στάδια είναι λίγο πολύ τα ίδια και μπορούν να διαχωριστούν σε προκαταρκτικά, όπως είναι ο υποβιβασμός μεγέθους, η έκπλυση, η μείωση του φαινομένου όγκου, η μορφοποίηση και η κοκκοποίηση και σε στάδια επεξεργασίας, όπως είναι η ανάμιξη, ο απαερισμός και το φιλτράρισμα τήγματος.

Πιο συγκεκριμένα στο επόμενο Σχήμα (Σχ.10), παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη εγκατάσταση πρωτογενούς ανακύκλωσης फिल्म πολυαιθυλενίου, της εταιρείας Rekuma, στην οποία η πρώτη ύλη είναι αστικό ή βιομηχανικό scrap υψηλής καθαρότητας.

Βασικό πρόβλημα της πρωτογενούς ανακύκλωσης, είναι ότι κατά την επεξεργασία ή κατά την προηγούμενη χρήση, το πλαστικό μπορεί να υποστεί χημικές αντιδράσεις που επιδρούν στις φυσικές του ιδιότητες. Οι χημικές αυτές αλλαγές ξεκινούν κατά την αρχική μορφοποίηση του πολυμερούς μέσα στον εκβολέα ή την μηχανή εγχυσης, παρότι έχουν ληφθεί μέτρα για την προστασία του πολυμερούς μέσα στον εκβολέα με την προσθήκη διαφόρων σταθεροποιητών. Η καταπόνηση που ασκεί ο κοχλίας εκβολής είναι σε αυτή τη φάση υπεύθυνη για την εισαγωγή «χημικών ακαθαρσιών/ατελειών» μέσα στη μάζα του πολυμερούς, που επηρεάζουν την μετέπειτα συμπεριφορά του και αντοχή του ως υλικού. Οι χημικές αυτές ατέλειες είναι κυρίως υπεύθυνες για τις επιπλέον χημικές και μηχανικές αλλαγές του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης. Κυρίως, πραγματοποιείται ψαλίδισμα των πολυμερικών αλυσίδων μέσα στο ιξώδες περιβάλλον του τήγματος του πολυμερούς. Αυτό οδηγεί στην παραγωγή ιδιαίτερα ενεργών ελεύθερων ριζών μεγάλου μήκους στα άκρα των αλυσίδων, που κάτω από τη παρουσία οξυγόνου που είναι διαλυμένο μέσα στο πολυμερές προκαλεί τη δημιουργία υδροϋπεροξειδίων και υπεροξειδικών ελεύθερων ριζών (χημικές μεταβολές που συναντώνται πολύ συχνά στην περίπτωση των πολυολεφινών).



Σχήμα 10: Διάταξη Ανακύκλωσης Φιλμ της Εταιρείας Rekuma

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

όπου 1=Κοπτικός μύλος, 2=Σιλό αποθήκευσης 3= Σιλό λειτουργίας με δοσομετρικό κοχλία, 4=Δοσομετρικός σταθμός, 5=Εκβολέας, 6=Διάταξη συνεχούς αλλαγής φίλτρων, 7=Σύστημα άντλησης τήγματος, 8=περιστροφική κεφαλή για τη δημιουργία του μπαλονιού, 9=Διάταξη καλιμπραρίσματος, 10=Μονάδα συλλογής, 11=Έλεγχος της άκρης του φιλμ, 12=Τυλιχτικό, 13=Ολοκληρωμένο σύστημα ελέγχου.

Ένα παράδειγμα για όλα τα παραπάνω αποτελεί η θερμική αποικοδόμηση του PVC, που οδηγεί στην απώλεια υδροχλωρίου και στο χρωματισμό του πολυμερούς. Ένα άλλο, είναι η αντίδραση των πολυολεφινών με οξυγόνο κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες (thermal oxidation) και κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία (photo-oxidation). Αυτή η οξειδωτική αποικοδόμηση, οδηγεί σε υποβάθμιση του μοριακού βάρους, της αντοχής σε εφελκυσμό και σε δημιουργία παράγωγων ομάδων καρβονυλίου και υδροξυλίου, η παρουσία των οποίων στο ανακυκλωμένο προϊόν αυτό-επιταχύνει την οξείδωση. Εξάλλου, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ανάλογα προβλήματα παρουσιάζει και το PET, όπου εξαιτίας της αντίδρασης της παρασκευής του (αμφίδρομη αντίδραση συμπύκνωσης) στις θερμοκρασίες επεξεργασίας του άνω των 250 °C, το παραμικρό ίχνος υγρασίας προκαλεί άμεση υποβάθμιση του μοριακού βάρους. Άρα πολύ προσεκτική ξήρανση απαιτείται πριν από οποιαδήποτε διεργασία

ανακύκλωσης. Το πρόβλημα δυστυχώς είναι ότι το ανακυκλώσιμο PET, λόγω της απότομης ψύξης από το τήγμα, παραμένει ουσιαστικά άμορφο, γεγονός που δυσχεραίνει φοβερά την ξήρανσή του. Αυτό γιατί το άμορφο PET σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120 °C, αρχίζει και μαλακώνει, οπότε για να απομακρυνθεί η υγρασία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες χρειάζονται τουλάχιστον 24-28 ώρες.

Για να αποφευχθούν αυτά τα φαινόμενα στα περισσότερα πολυμερή κρίνεται απαραίτητη η σταθεροποίηση κατά την επεξεργασία, που επιτυγχάνεται με την προσθήκη σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0,05-0,1%) αντιοξειδωτικών, θερμικών και UV σταθεροποιητών με σκοπό την προστασία του πολυμερούς από θερμική και φωτο-οξειδωτική αποικοδόμηση. Οι ουσίες αυτές είναι συνήθως φαινολικές ενώσεις ή ενώσεις του φωσφόρου και του μολύβδου ή σάπωνες βαρέων μετάλλων.

Οι ποσότητες που χρειάζονται να προστεθούν, αυξάνουν ποσοτικά, όταν περνάμε από την περίπτωση σταθεροποίησης της πρώτης ύλης του πολυμερούς στην περίπτωση της ανασταθεροποίησης του πλαστικού απορρίμματος. Για παράδειγμα μια τυπική συγκέντρωση αντιοξειδωτικού για πρώτη ύλη πολυολεφίνης, είναι 220 ppm και φθάνει συχνά στα 1000-5000 ppm, στην περίπτωση πολυμερούς προς ανακύκλωση.

2.4 Δευτερογενής Ανακύκλωση

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Υπάρχουν δυο βασικές προσεγγίσεις της δευτερογενούς ανακύκλωσης, η επιλογή των οποίων εξαρτάται κυρίως από τις αγορές απορρόφησης των ανακυκλωμένων υλικών, αλλά και από τη φύση για τη σύσταση του ρεύματος απορριμμάτων προς ανακύκλωση.

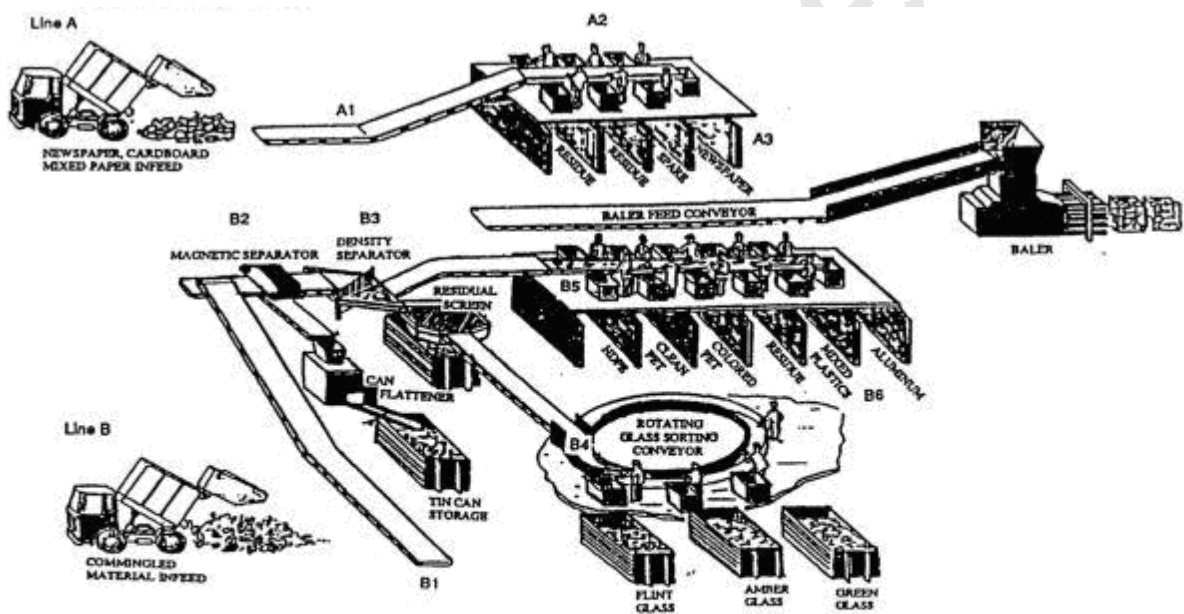
Η μια προσέγγιση είναι να διαχωριστούν τα πλαστικά από τις διάφορες προσμίξεις και ακόλουθα να καταταχθούν σε γενικούς τύπους, οπότε σε ένα ακόλουθο στάδιο να ανακυκλωθούν σε προϊόντα ανταγωνιστικά εκείνων των παρθένων ή πρωτογενώς ανακυκλωθέντων υλικών. Η άλλη προσέγγιση, είναι να διαχωριστούν τα πλαστικά από τις προσμίξεις και να ανακυκλωθούν ως μίγμα.

Οι διεργασίες που υπεισέρχονται στην κατεργασία απορριμμάτων που περιέχουν πλαστικά, μπορεί να συμπεριλαμβάνουν: α)υποβιβασμό μεγέθους χρησιμοποιώντας κοκκοποιητές (granulators), λουριδοποιητές (shredders) και

θρυμματιστές (crumblers), β) διαχωρισμό των πλαστικών από το ρεύμα των απορριμμάτων και το ένα από το άλλο, γ) επιπλέον καθαρισμό, δ) ξήρανση και τέλος ε)κατεργασία-μορφοποίηση.

Ανάλογα βέβαια με τη σύσταση των απορριμμάτων και τον επιθυμητό βαθμό καθαρότητας των διαχωρισμένων πολυμερών, τα παραπάνω στάδια μπορεί να γίνουν περισσότερα και πολυπλοκότερα σε συνάρτηση με την κάθε φορά εφαρμοζόμενη μέθοδο διαχωρισμού .

Στο επόμενο Σχήμα (ΣΧ.11) απεικονίζεται μια τυπική μονάδα διαχωρισμού οικιακών απορριμμάτων δυναμικότητας 100 tn απορριμμάτων ημερησίως



[Γραμμή Α = Διάταξη διαχωρισμού για χαρτί από απορρίμματα εφημερίδων, χάρτινων κ.ά - Γραμμή Β = Διάταξη διαχωρισμού μίγματος υλικών σε μεταλλικά κουτάκια (αλουμινίου), γυαλί διαφόρων χρωμάτων και πλαστικών διαφόρων ποιοτήτων]

Σχήμα 11: Μονάδα Διαχωρισμού Οικιακών Απορριμμάτων

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

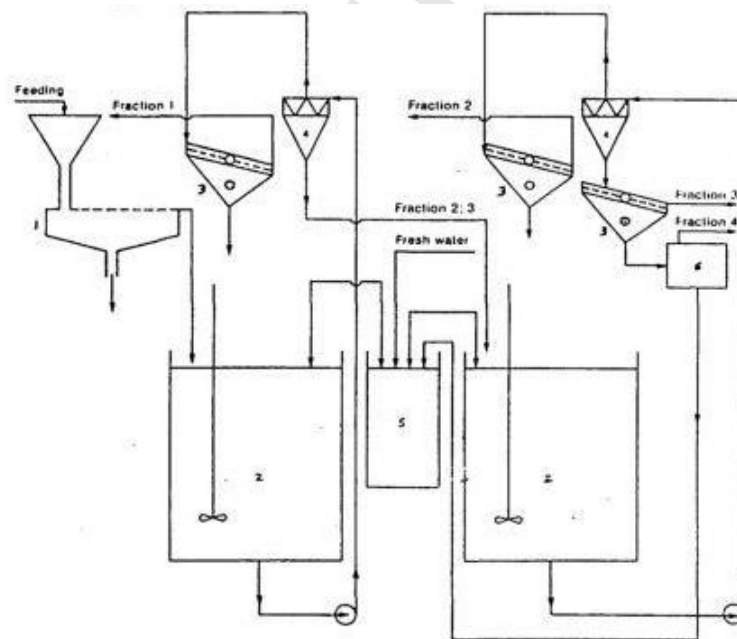
2.4.1. Δευτερογενής Ανακύκλωση ανά Τύπο

Οι περισσότερο διαδεδομένες μέθοδοι διαχωρισμού πλαστικών σε κατηγορίες σχετίζονται με το σχήμα, τη πυκνότητα, το χρώμα, τις επιφανειακές/ηλεκτρικές/μαγνητικές/μηχανικές ιδιότητες και την εκλεκτική διάλυση. Αυτές συμπεριλαμβάνουν: **α)** διαχωρισμό με άερα, **β)** υδροκυκλώνες, **γ)** επίπλευση-καταβύθιση, **δ)** επίπλευση χρησιμοποιώντας κάποιο αφριστικό, **ε)**

διαχωρισμό με ηλεκτρικό πεδίο, **στ**) διαχωρισμό βάσει του χρώματος ή ειδικών κωδικών, **ζ**) διαχωρισμό χρησιμοποιώντας διάφορες αναλυτικές μεθόδους, **η**) χρήση βαλλιστικών τεστ, **θ**) διαχωρισμό με το χέρι και **ι**) διαχωρισμό με διαλύτες ή άλλα ρευστά. Πιο αναλυτικά (Πουλάκης, 1998):

α) Κατ' αρχάς ο διαχωρισμός με αέρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωριστούν πλαστικά βάσει των φαινομένων πυκνοτήτων τους π.χ. φιλ και διογκωμένα πολυμερή, μπορούν να διαχωριστούν από βαρύτερες μορφές πλαστικών και χαρτί ή άλλων υλικών, όπως μετάλλων ελαφρών και βαρέων.

β) Το φυγοκεντρικό πεδίο που δημιουργείται σε έναν υδροκυκλώνα έχει χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό πλαστικών μεταξύ τους. Για το διαχωρισμό ενός μίγματος που αποτελείται από n -συστατικά, απαιτούνται $n-1$ στάδια διαχωρισμού (μονάδες κυκλώνων), ενώ ιδιαίτερα συχνά, χρησιμοποιούνται υγρά-διαλύτες με πυκνότητα διαφορετική από του νερού για το διαχωρισμό πολύπλοκων μιγμάτων. Μονάδες συνεχούς λειτουργίας απαιτούν μια δοσομετρική διάταξη και κόσκινα για την αφύγρανση των διαχωριζόμενων πλαστικών, όπως παρουσιάζεται και στο επόμενο Σχήμα (Σχ.12).



[1=Διάταξη τροφοδοσίας, 2=Δοχείο αποθήκευσης, 3=Κόσκινα απομάκρυνσης υγρασίας, 4=Υδροκυκλώνας, 5=Δοχείο νερού, 6=Συλλογή άμμου].

Σχήμα 12: Σχηματική Παρουσίαση μιας Διάταξης Κατεργασίας Πλαστικών με Υδροκυκλώνες

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Πιο συγκεκριμένα, με τη χρήση υδροκυκλώνων επιτυγχάνεται διαχωρισμός πολυβινυλικής αλκοόλης από πολυστυρένιο (PS), πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο (PET) ή πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυολεφινών από οικιακά απορρίμματα, PET από πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλενίου (PP) από χαρτί, υψηλά μολυσμένων φίλμ θερμοκηπίων από PVC και προφυλακτῆρων PP από μέταλλα, άμμο και γυαλί.

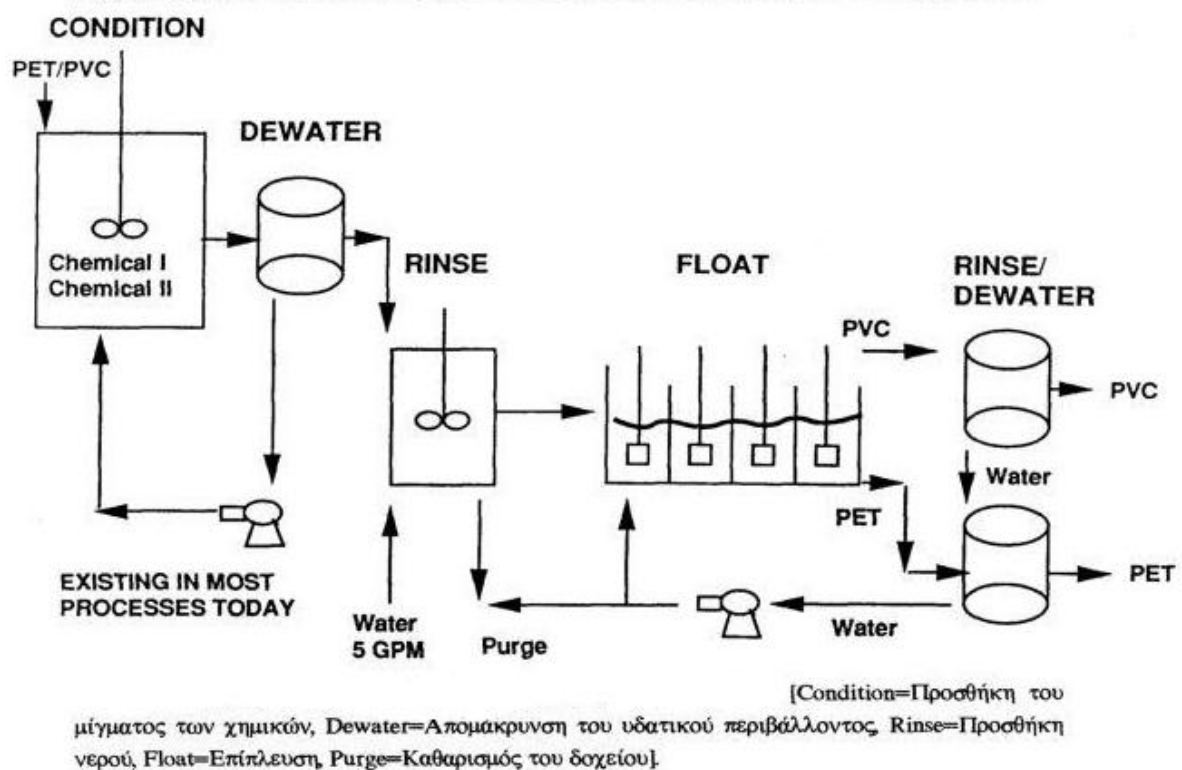
γ) Οι πυκνότητες των διαφόρων πλαστικών, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα (Πιν. 6) είναι τέτοιες, ώστε να μπορούν τα διάφορα πλαστικά να διαχωριστούν σε τύπους μέσω διαδοχικών διεργασιών επίπλευσης-καταβύθισης. Νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό PP, LDPE και HDPE και PS και PVC. Ένα υγρό που έχει πυκνότητα περίπου 930kg/m^3 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό PP και πολυολεφινών χαμηλής (LDPE) από υψηλής πυκνότητας (HDPE), ενώ το PP και το LDPE μπορούν ακόλουθα να διαχωριστούν, χρησιμοποιώντας ένα υγρό με πυκνότητα περίπου 910 kg/m^3 . Το PS και PVC μπορούν να διαχωριστούν, χρησιμοποιώντας ένα υγρό με πυκνότητα περίπου 1150 kg/m^3 .

Με ανάλογη διαδικασία, χρησιμοποιώντας το νερό ως υγρό μέσο, μπουκάλια PVC διαχωρίζονται από άλλα πλαστικά με πυκνότητα μικρότερη της μονάδας και προσμίξεις, όπως χαρτί και ξύλο. Ομοίως μπορεί να διαχωριστεί PE, όπως και οι άλλες πολυολεφίνες από βαρύτερα πλαστικά και μεταλλικές ή μη προσμίξεις (Πουλάκης, 1998).

Από την άλλη πλευρά είναι δυνατή η χρησιμοποίηση υγρών μέσων και τεχνολογίας από τις βιομηχανίες άνθρακα και μεταλλευμάτων για το διαχωρισμό των διαφόρων πλαστικών μεταξύ τους. Παρόλα αυτά μίξη πλαστικών ή πλήρωσή τους με άλλα υλικά, μπορεί να μεταβάλλει την αρχική τους πυκνότητα προκαλώντας προβλήματα στη διαδικασία διαχωρισμού επίπλευσης-καταβύθισης. Ετικέτες παραμένουσες κόλλες ή σύνθετα υλικά με μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν επίσης προβλήματα κάνοντας απαραίτητες κάποιες διεργασίες καθαρισμού, προτού το μίγμα πλαστικών εισέλθει στο σύστημα διαχωρισμού. Τα προβλήματα αυτά, μπορούν να λυθούν με τη χρησιμοποίηση διαφόρων διαλυτών, όπως π.χ. το 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο τόσο για την απομάκρυνση του χαρτιού της κόλλας κλπ, όσο και για το διαχωρισμό του πλαστικού (στη συγκεκριμένη περίπτωση PET) από αλουμίνιο ή γυαλί.

δ) Μια άλλη τεχνική που αναπτύχθηκε από την εταιρεία Mitsui Mining and Smelting Company και βασίζεται στις ιδιότητες διαβροχής των διαφόρων

πλαστικών. Σε αυτή τη διαδικασία, ο υδροφιλικός-υδροφοβικός χαρακτήρας της επιφάνειας του πολυμερούς, ρυθμίζεται χρησιμοποιώντας μια επιφανειακά ενεργή ουσία. Οι μικρές φυσαλίδες αέρα που εισάγονται στο κελί διαχωρισμού προσκολλώνται στην επιφάνεια του υδροφοβικού πλαστικού, προκαλώντας το να πάει στην επιφάνεια όπου και συλλέγεται. Τα υδροφιλικά πολυμερή καταβυθίζονται ανάλογα και απομακρύνονται. Η μέθοδος αυτή, μπορεί να διαχωρίσει πλαστικά με την ίδια πυκνότητα ή ακόμη και πλαστικά από μη πλαστικά υλικά. Έχει εφαρμοσθεί σε μεγάλη γκάμα μιγμάτων πλαστικών με τη μορφή κυρίως δυαδικών μιγμάτων. π.χ. ο διαχωρισμός μίγματος φιαλών PET από PVC, μπορεί να περιγραφεί σχηματικά από το επόμενο Σχήμα (Σχ.13)



Σχήμα 13: Διάταξη Διαχωρισμού Μίγματος Φιαλών PET και PVC

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

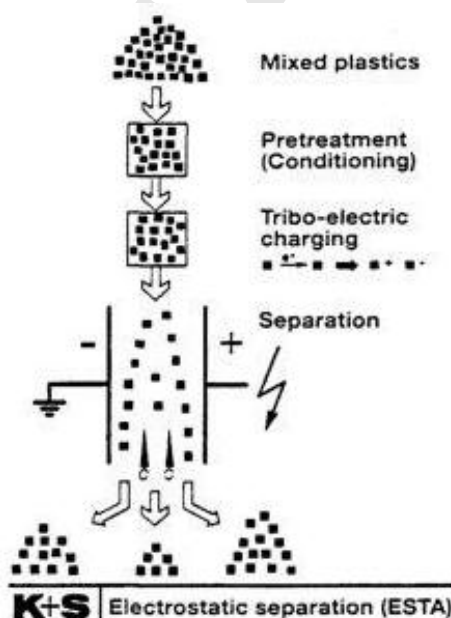
Πίνακας 6: Πυκνότητες Κοκκοποιημένων Υλικών

ΥΛΙΚΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (kg/m ³)	ΥΛΙΚΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (kg/m ³)
HDPE (κατανάλωση)		PS (κατανάλωση)	
Φιάλες	950-955	Αφρώδες	1050
Σκούρα Χρώματα	955-965	Διαφανές	1100
Ανοιχτά Χρώματα	>970	Σκούρα Χρώματα	1160-1220
HDPE (για ηλ. Καλώδια)	950-960	Ανοιχτά Χρώματα	>1220

LDPE (κατανάλωση)	930-935	PVC (κατανάλωση)	
LDPE (για ηλ. Καλώδια)		Φιάλες	1320-1330
Μαύρο χρώμα	940-950	Σωλήνες	1500-1550
Άλλα χρώματα	930-940	PVC (για ηλ. Καλώδια)	
PP(καταν-άσπρο χρώμα)	<920	Άχρωμο	1370-1380
PET (κατανάλωση)		Ανοιχτά Χρώματα	1370-1480
Διάφανο	1330-1360	Μέτρια Σκούρα Χρώματα	1370-1510
Πράσινο	1340-1365	Σκούρα Χρώματα	1510-1580

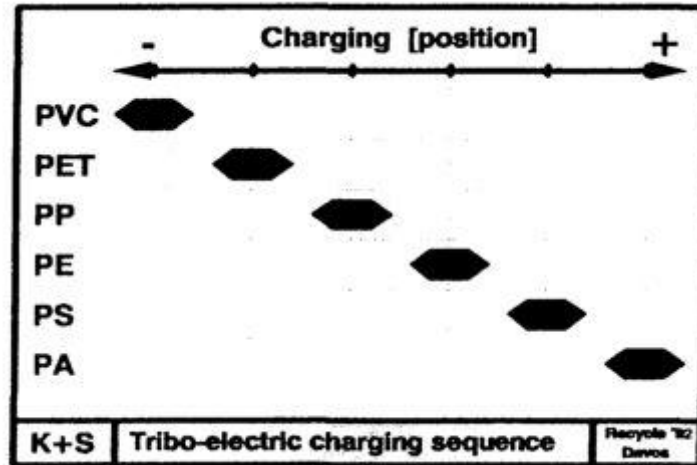
(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

ε) Μια νέα ξηρή μέθοδος χρησιμοποιεί υψηλής τάσης τυμπανοειδής διαχωριστήρες για το διαχωρισμό μιγμάτων πλαστικών, εκμεταλλευόμενη τις διαφορετικές ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Αρχικά γίνεται μια προκατεργασία του μίγματος των πλαστικών με ειδικά τασιενεργά σε πολύ μικρές αναλογίες (τάξης ppm) και ακόλουθα τα πλαστικά τίθενται σε μια εκτεταμένη επεξεργασία τριβής, όπου φορτίζονται αντίθετα το ένα με το άλλο. Κατά τη διάρκεια της τριβής κάθε επαφή με το τύμπανο προκαλεί τη μεταφορά κάποιων ηλεκτρονίων. Αυτό οδηγεί σε θετική ή αντίστοιχα αρνητική φόρτιση του δυαδικού συνήθως μίγματος των πλαστικών σωματιδίων, όπως παρουσιάζεται παραστατικά στα επόμενα σχήματα (Σχ.14-15).



Σχήμα 14: Σχηματική Παρουσίαση Ηλεκτροστατικού Διαχωρισμού Δυαδικού Μίγματος Πλαστικών Σωματιδίων

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

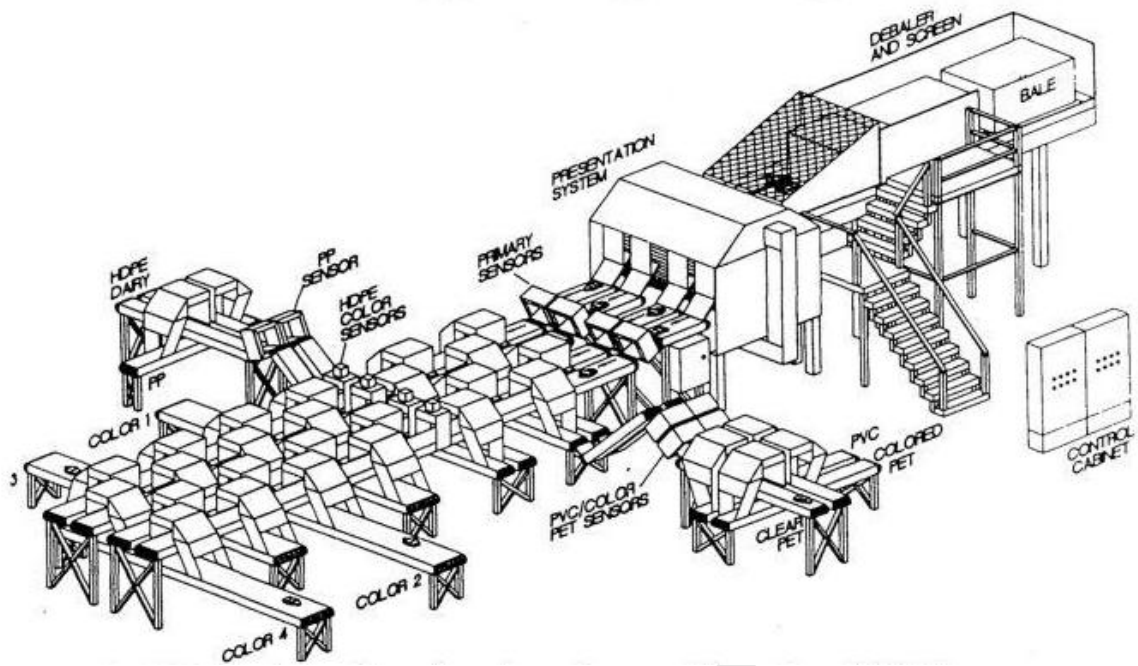


Σχήμα 15: Θέσεις Ηλεκτρικής Φόρτισης Διαφόρων Πλαστικών

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

στ) Φωτοηλεκτρικοί σένσορες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό των πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας (κυρίως μπουκάλια), με βάση το χρώμα σε τρεις βασικές κατηγορίες: Κατηγορία 1=αδιαφανείς φιάλες γάλακτος από HDPE και PP, Κατηγορία 2= Διάφανες και πράσινες φιάλες από PET, PVC, PS για νερό και άλλα ποτά, Κατηγορία 3=φιάλες με ανάμικτα χρώματα από HDPE, PP, PVC που περιείχαν απορρυπαντικά, λάδια και άλλα. Ακολουθούν δευτερεύοντες οπτικοί σε συνδυασμό με X-Ray σένσορες που επιτυγχάνουν το διαχωρισμό σε δέκα ακόμη ρεύματα με βάση το χρώμα, όπως παρουσιάζεται στο επόμενο Σχήμα (Σχ.16).

Επίσης θα πρέπει να επισημανθεί η τάση σε παγκόσμιο επίπεδο της σήμανσης των συσκευασιών, έτσι ώστε να διευκολυνθεί η αναγνώριση και η ανάκτησή τους.

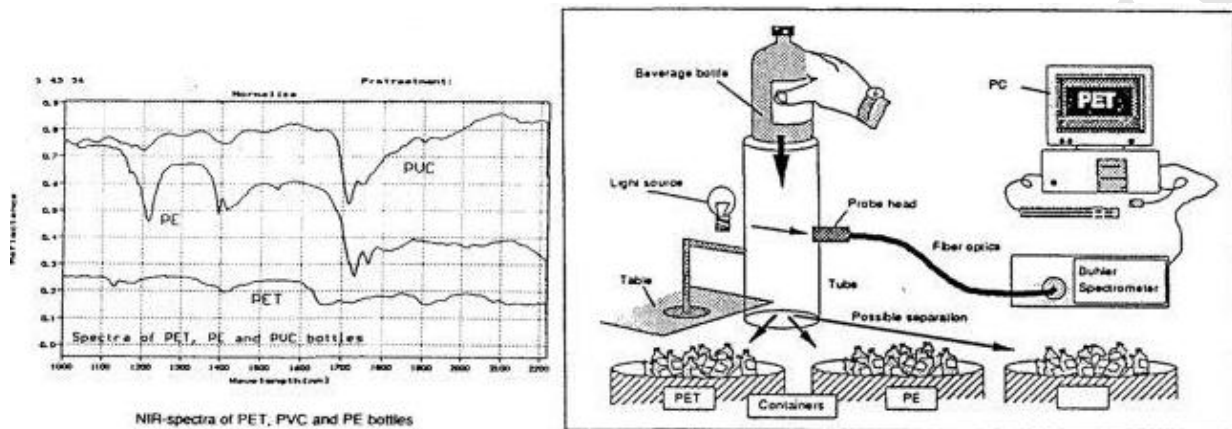


Σχήμα 16: Προοπτική Παρουσίαση ενός Συστήματος Διαχωρισμού Δυναμικότητας 2300 Kg/hr

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

ζ) Χρησιμοποίηση κάποιας συγκεκριμένης ακτινοβολίας για το διαχωρισμό των πλαστικών μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, εάν εκτεθεί ένα δείγμα πλαστικού σε ακτινοβολία που αντιστοιχεί στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή (near infrared range of light-NIR) και μετρηθεί το ανακλώμενο φως, το φάσμα που θα προκύψει, περιέχει πληροφορίες για τις μοριακές δονήσεις που θα προκληθούν από την ενέργεια του φωτός. Στην περίπτωση των πλαστικών για παράδειγμα, οι δεσμοί CH (1200, 1400, 1700 και 2200-2500 nm), OH (1300-1500, 1900-2100 nm), NH (1500, 2050 nm), όπως επίσης και CO, συνθέτουν τις βασικές φασματικές πληροφορίες. Πλαστικά αντικείμενα, π.χ. φιάλες για πόσιμα υγρά, μπορούν να μεταφερθούν μέσα σε κάθετους σωλήνες (σαν μια προσομοίωση άλλων μέσων μεταφοράς, όπως οι μεταφορικές ταινίες) και αναγνωρίζονται καθώς πέφτουν. Από συγκεκριμένες δοκιμές μάλιστα (Πουλάκης, 1998), διαπιστώθηκε ότι αποτελεσματική αναγνώριση πραγματοποιείται μέσα σε 0,2 δευτερόλεπτα (παρότι απαιτήθηκαν πολλαπλές μετρήσεις για την αποφυγή σφαλμάτων), λόγω των ετικετών και ακαθαρσιών. Το πρόβλημα της διαφάνειας για ικανοποιητικές μετρήσεις μπορεί να ξεπεραστεί με μετρήσεις ανάκλασης. Στο επόμενο Σχήμα (Σχ.17), παρουσιάζονται τα φάσματα τριών διαφορετικών πολυμερών (PVC, PET, PE), ενώ και απεικονίζεται μια συσκευή NIR spectrometer συνδεδεμένη με PC, η

οποία επιτρέπει το διαχωρισμό πλαστικών, στη συγκεκριμένη περίπτωση φιαλών (από PA, PP, PS, PET, PVC, PC, PE) με χρήση ακτινοβολίας.



Σχήμα 17: Χαρακτηριστικά NIR Φάσματα Φιαλών από PET, PVC και PE (αριστερά) και Διάταξη Διαχωρισμού Πλαστικών με Ακτινοβολία Εγγύς IR

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Σε ανάλογη στηρίζεται και η αναγνώριση διαφόρων θερμοπλαστικών (PS, ABS, PP, PS, HIPS, PVC) με IR μετασχηματισμού Fourier.

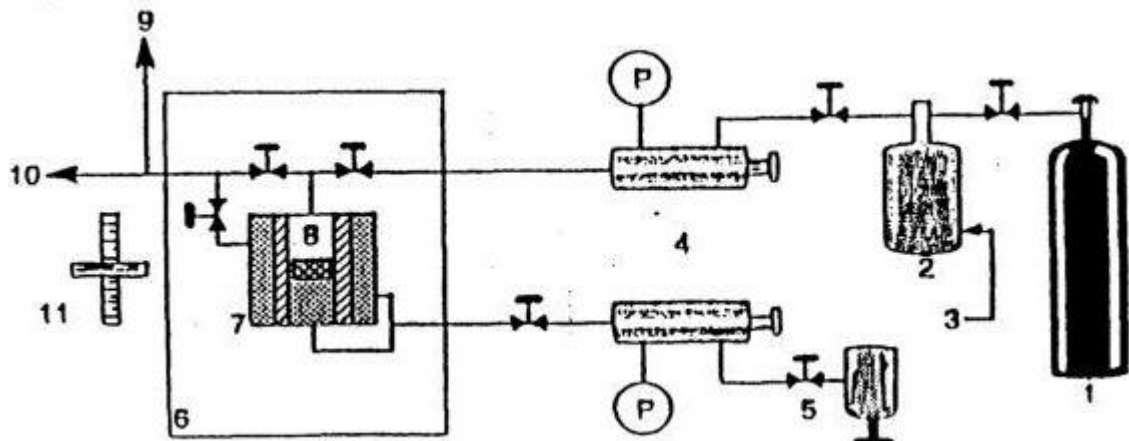
Από την άλλη μεριά σε αυτή την θεματική κατηγορία διαχωρισμού πλαστικών, ανήκει και η χρήση ακτινών X (XRF/X-Ray Fluorescence) για την αναγνώριση ατόμων χλωρίου (κυρίως PVC) π.χ. σε φιάλες συσκευασίας. Οι πολυολεφίνες που παρουσιάζουν μικρότερα μοριακά βάρη, εκπέμπουν με πολύ μικρότερη ένταση, διακρίνονται δύσκολα στη συσκευή XRF και άρα μπορούν να αναγνωριστούν και διαχωριστούν (Πουλάκης, 1998). Κυρίως η εταιρεία Bayer, έχει προτείνει την ανάμιξη προσθέτων φθορίου σε διάφορες θερμοπλαστικές μήτρες-ένα διαφορετικό πρόσθετο για κάθε πολυμερές. Αυτά τα πρόσθετα, έχοντας υψηλή ευαισθησία αναγνώρισης, μπορούν να προστεθούν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και μάλιστα 5 g πρόσθετου ανά τόνο πλαστικού κρίνονται αρκετά για αναγνώριση από μια αναλυτική συσκευή (δίοδο).

η) Εφαρμογή βαλλιστικών τεστ για το διαχωρισμό των πλαστικών απορριμμάτων, ανάλογα με τη μορφή (ινίδια, φυλλίδια, βαρύτερα κομμάτια).

θ) Ακόμα γίνεται χρήση της διαφοράς των σημείων τήξης για διαχωρισμό πλαστικών με ρύθμιση της θερμοκρασίας. Παράδειγμα ο διαχωρισμός PVC (σ.τ. 170 °C) και PET (σ.τ. 250 °C) επάνω σε θερμαινόμενη ταινία.

ι) Μια ενδιαφέρουσα παραλλαγή των διεργασιών επίπλευσης-καταβύθισης ή της χρήσης των υδροκυκλώνων, είναι η προσθήκη ενός σταδίου στο οποίο υφίστανται υποβιβασμό μεγέθους φιάλες από PET κρυογενικά (cryogenic grinding). Ακριβώς επειδή οποιεσδήποτε ακαθαρσίες συγκόλλησης παγώνουν στις κρυογενικές θερμοκρασίες κατά την ψύξη με υγρό άζωτο, ενώ για το PET δε συμβαίνει κάτι τέτοιο, αυτές οι προσμίξεις μετατρέπονται σε πολύ λεπτή σκόνη. Η σκόνη αυτή μπορεί ακολούθως να διαχωριστεί από το πιο χοντρό PET με απλή κοσκίνιση. Αυτή η διεργασία μπορεί να παράγει πολύ καθαρό PET απαλλαγμένο από προσμίξεις και εφαρμόζεται εμπορικά από την εταιρεία Western Environmental Plastics (Πουλάκης, 1998). Αυτή η τεχνική βρίσκει επίσης εκτεταμένη εφαρμογή στην ανακύκλωση απορριμμάτων από ελαστικά αυτοκινήτων (κυρίως). Η κρυογενική μέθοδος διαχωρίζει το ανακυκλώσιμο υλικό παγώνοντας και πάλι τα ελαστικά και σπάζοντάς τα σε πολύ μικρότερα κομμάτια. Το σίδηρο, το ελαστικό και οι ίνες που ανακτώνται μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές (επιφάνειες αθλητικών εγκαταστάσεων, ηχομονωτικά τμήματα κλπ).

κ) Μια διαφορετική φυσικοχημική προσέγγιση του διαχωρισμού μιγμάτων πλαστικών έχει αναπτυχθεί στο Πανεπιστήμιο του Pittsburg από τον Beckman και τους συνεργάτες του. Η μέθοδος στηρίζεται στις πυκνότητες των υλικών που πρόκειται να διαχωριστούν, αλλά συγχρόνως και στην πυκνότητα του διαχωριστικού μέσου που μπορεί να λάβει ένα ευρύ φάσμα τιμών και ακρίβεια που κυμαίνεται σε $\pm 0,01 \text{ gr/cm}^3$. Η νέα τεχνική εκμεταλλεύεται τις μοναδικές ιδιότητες ενός ρευστού κοντά στο κρίσιμο σημείο, ώστε να είναι δυνατοί πολύ ακριβείς διαχωρισμοί σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες και πιέσεις. Στην μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν CO_2 και μίγματα CO_2 με SF_6 . Εφαρμόζοντας μικρές μεταβολές στην πίεση, καθαρό CO_2 μπορεί αποτελεσματικά να διαχωρίσει HDPE, LDPE και PP. Επίσης διαχωρισμός πράσινου PET, διάφανου PET και PVC έχει επίσης επιτευχθεί, ενώ είναι δυνατός ο διαχωρισμός ανοιχτόχρωμου και σκουρόχρωμου HDPE. Ακόμη και PET από το λαιμό και το σώμα μιας φιάλης που παρουσιάζει διαφορετικές πυκνότητες μπορεί να διαχωριστεί, χρησιμοποιώντας μίγμα CO_2/SF_6 . Μια διάταξη ημιδιαλείποντος έργου παρουσιάζεται στο επόμενο Σχήμα (Σχ.18).



[1=Κύλινδρος CO₂, 2=Συμπεστής, 3=Ατμοσφαιρικός αέρας, 4=Αντλία διπλής θετικής μετατόπισης, 5=Δοχείο λαδιού, 6=Ισοθερμικός φούρνος, 7=Κελλί Robinson PVT, 8=Όγκος δείγματος, 9=Καλύπτρα, 10=Κενά, 11=Καθετόμετρο].

Σχήμα 18: Διάταξη Διαχωρισμού Μιγμάτων Πλαστικών του Πανεπιστημίου του Pittsburg

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

λ) Σε αυτό το σημείο δε μπορεί παρά να αναφερθεί η απλούστερη των μεθόδων διαχωρισμού, η χειρωνακτική δηλαδή, είτε για το διαχωρισμό των πλαστικών από άλλα υλικά όπως γυαλί, μέταλλα, ακαθαρσίες, είτε των πλαστικών μεταξύ τους ειδικά όταν πρόκειται για εύκολα διακριτές πλαστικές συσκευασίες (π.χ. φιάλες αεριούχων ποτών από PET, νερού από PVC κ.λ.π.)

2.4.2. Χρήση Διαλυτών

Η χρησιμοποίηση διαλυτών για το διαχωρισμό πλαστικών, είναι μια σχετικά νέα πολλά υποσχόμενη τεχνική. Εφαρμόζοντας μια τέτοια τεχνική, είναι δυνατή η αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας των πλαστικών απορριμμάτων και η μετατροπή τους σε μορφή κατάλληλη για επιπλέον επεξεργασία. Αδιάλυτες προσμίξεις απομακρύνονται από το πλαστικό με διήθηση, αφήνοντας καθαρό υλικό για πρωτογενή ή δευτερογενή ανακύκλωση. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η επιλογή μιας έτοιμης μεθόδου δευτερογενούς ανακύκλωσης, παρουσιάζει ορισμένα επιπλέον πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων.

Έχοντας υπόψη τα σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου, έχει παρατηρηθεί μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και εφαρμογή της. Μια τεχνική χρήσης διαλυτών έχει αναπτυχθεί για την ανακύκλωση του πολυπροπυλενίου. Αναλυτικότερα, PP διαλύεται σε τετραχλωροαιθυλένιο στο σημείο βρασμού του (121 °C) και συγκέντρωση διαλύματος 20% κ.β. Ακόλουθα,

για την παραλαβή του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε αρχικά μη-διαλύτης ακετόνη. Επειδή όμως η μορφή του ανακυκλωμένου πολυμερούς δεν ήταν κατάλληλη για επιπλέον επεξεργασία (μη κοκκώδης), προτιμήθηκε η αργή ψύξη του διαλύματος πολυμερούς που έδωσε λεπτή σκόνη. Η απομάκρυνση του επιφανειακού διαλύτη επετεύχθη με φυγοκέντριση, ενώ η τελική ξήρανση χρησιμοποιώντας κλίνη με ζεστό αέρα. Η ποιότητα του ανακυκλωμένου προϊόντος σε σύγκριση με το παρθένο, δημιουργεί υπόνοιες για αποικοδόμηση του. Παρόλα αυτά η έκταση της αποικοδόμησης, είναι πολύ μικρή και δεν έχει επίδραση στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

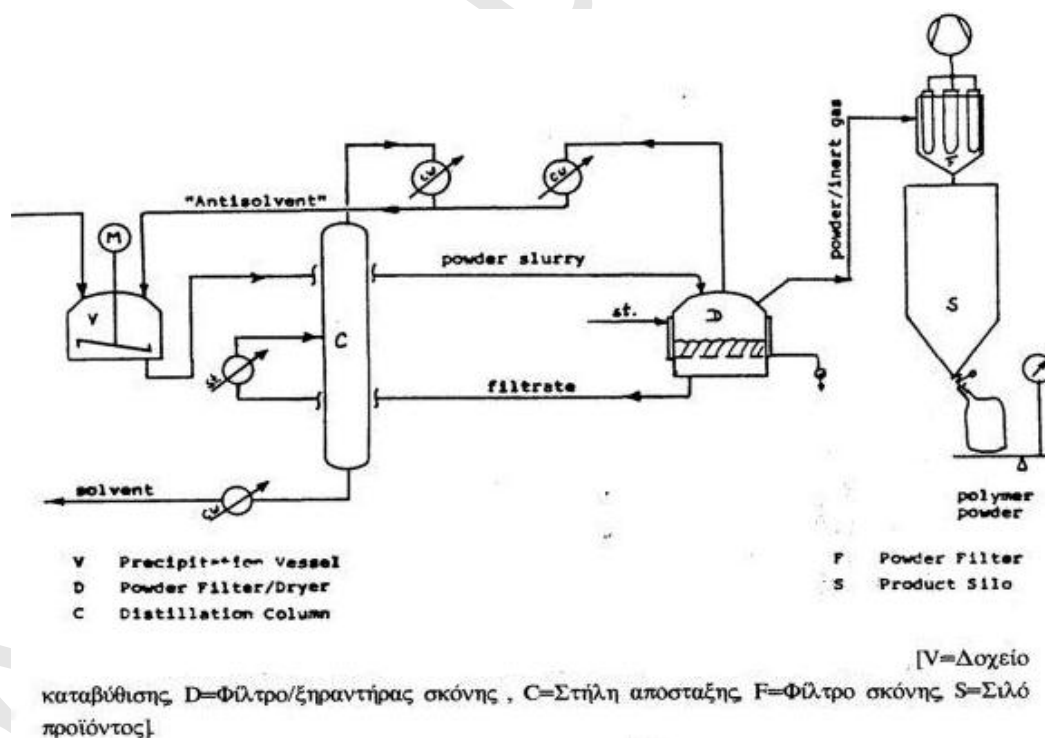
Αναλογικά, απορρίμματα πολυπροπυλενίου μπορούν να διαλυθούν σε τολουένιο ή ξυλένιο στους 100-110 °C, οπότε με ακόλουθη ψύξη ανακτάται το πολυμερές υπό τη μορφή κόκκου. Κόκκος πολυπροπυλενίου μπορεί επίσης να παραχθεί διαλύοντας απορρίμματα πολυπροπυλενίου στους 110 °C σε μίγμα τετραχλωροαιθυλενίου (διαλύτης) και methyl collusive (μη-διαλύτης). Στη διαδικασία ανακύκλωσης/διάλυσης του πολυμερούς σε κάποιο διαλύτη και ανάκτησης του με προσθήκη ενός μη-διαλύτη, εμπίπτει και ανάκτηση PVC από scrap καλυμμένο με PVC.

Συνήθως ως διαλύτες χρησιμοποιούνται μεθυλο-αίθυλο-κετόνη, τετραϋδροφουράνιο, κυκλοεξανόνη ή διμέθυλο φορμαμίδιο, ενώ ως μη διαλύτες κορεσμένοι υδρογονάνθρακες και αλκοόλες, οπότε επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του πολυμερούς από άλλες προσμίξεις (μέταλλα, χρωστικές, χαρτί κ.α.) . Η διάλυση του PVC βέβαια, μπορεί να επιτευχθεί και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του σημείου ζέσεως του διαλύτη εφαρμόζοντας πιέσεις υψηλότερες της ατμοσφαιρικής . Η ανάκτηση επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός οξέος που προκαλεί συσσωμάτωση των προσθέτων και ακόλουθη απομάκρυνσή τους ή με την εξάτμιση του διαλύτη ή με την παράλληλη διασταύρωση του πολυμερούς κατά την επανακαταβύθισή του ή τέλος με την απότομη ψύξη-θραύση του πολυμερούς (στους 0 °C) μόλις ανακτηθεί από το διάλυμα.

Σύμφωνα με την τεχνική της εκλεκτικής διαλυτοποίησης» (Πουλάκης, 1998), ένα πολυμερές μπορεί να διαλυθεί κάθε φορά από ένα μίγμα πλαστικών με εμφανές όφελος για τη διαχείριση και κατ' επέκταση ανακύκλωση των οικιακών αστικών απορριμμάτων. Μίγματα πολυολεφινών, πολυστυρενίου, PVC, θερμοσκληρυνόμενων και φυσικών πολυμερών, έχουν διαχωριστεί χρησιμοποιώντας συστήματα διαλυτών. Το μίγμα αρχικά επεξεργάζεται με ξυλένιο

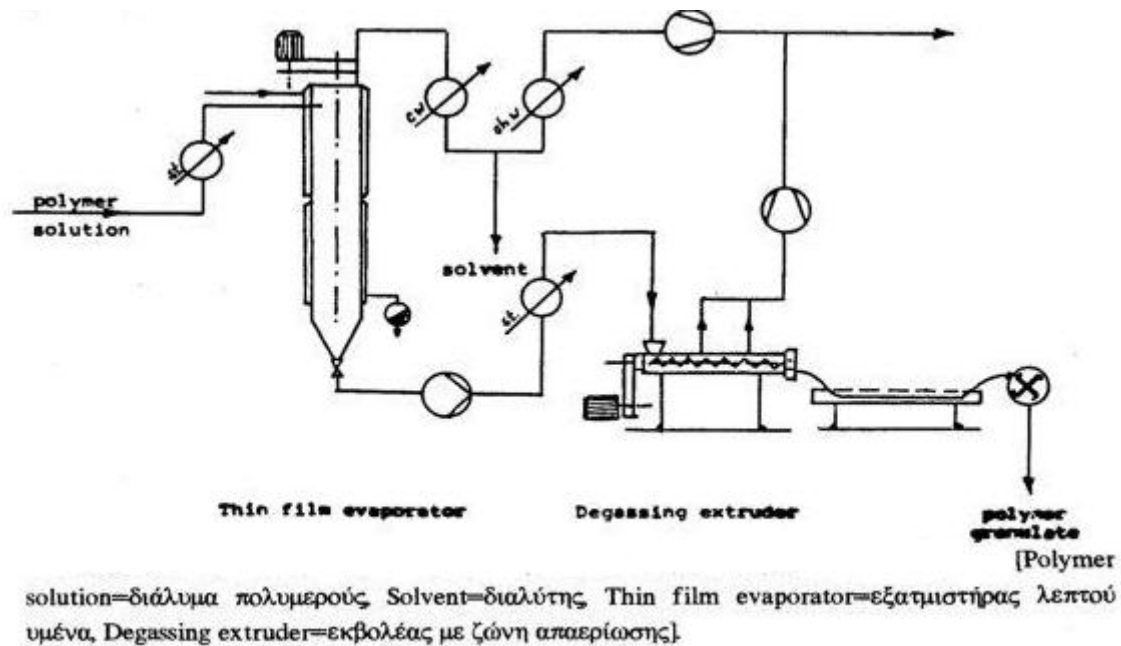
στους 5-50 °C για να διαλυθεί το PS και μετά το διαχωρισμό, το μίγμα επιπλέον θερμαίνεται στους 90-150°C για να διαλυθεί το PE, αφήνοντας το PP αδιάλυτο. Τα ίδια πολυμερή, όταν διαλυθούν σε μίγμα ξυλενίου (85%)-κυκλοεξανόνης (15%), τρεις διαφορετικές φάσεις σχηματίζονται, η καθεμιά περιέχουσα 99% καθαρού πλαστικού. Οι Seymour and Stahl ανέμιξαν μίγμα πλαστικών από PE, PS και PVC, με τολουένιο. Το PVC δε διαχωρίζεται και διαλύεται με φιλτράρισμα. Το PE διαχωρίζεται από το μίγμα με ψύξη του διαλύματος οπότε καθιζάνει. Ανάλογες διαδικασίες εφαρμόζονται για τον καθαρισμό PS από τα απορρίμματα του ή για τον διαχωρισμό πολυολεφινών από τα μίγματά τους με άλλα πολυμερή. Σε ανάλογες μελέτες έχουν προταθεί εκτός του τολουενίου, ξυλένιο ή κηροζίνη ως κατάλληλοι διαλύτες για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του LDPE, αλλά οι πληροφορίες είναι πολύ περιορισμένες. Μια τέτοια διαδικασία εκλεκτικής διαλυτοποίησης επιτυγχάνεται και πάλι για κάθε ένα από τα πολυμερή του μίγματος με βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας. Το διαλυτοποιημένο LDPE ανακτάται με ψύξη με πάγο, είτε με απότομη εξάτμιση (flash devolatalization).

Στα επόμενα Σχήματα (Σχ.19-20) απεικονίζονται τα διαγράμματα ροής της ανάκτησης πολυμερούς με την τεχνική της εξάτμισης του διαλύτη και της προσθήκης μη-διαλύτη αντίστοιχα.



Σχήμα 19: Διάγραμμα Ροής Ανάκτησης Πολυμερούς με Τεχνική Προσθήκης Μη-Διαλύτη

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)



Σχήμα 20: Διάγραμμα Ροής Ανάκτησης Πολυμερούς με Τεχνική Εξάτμισης του Διαλύτη

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Εκλεκτική διάλυση μπορεί να επιτευχθεί επίσης και με τη χρησιμοποίηση τετραϋδροφουρανίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα σχετικές έρευνας σε μίγμα παρθένων πλαστικών είχε τα εξής αποτελέσματα: α) ανάκτηση του πολύ-χλωριούχου βινυλίου και του πολυστυρενίου σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99% σε θερμοκρασία δωματίου, β) ανάκτηση του χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99% σε θερμοκρασία 70°C, γ) ανάκτηση του πολυπροπυλενίου και του υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99% σε θερμοκρασία 160 °C και δ) ανάκτηση του πολύ-τερεφθαλικού αιθυλενίου σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99% σε θερμοκρασία 190 °C.

Στο Ransselaer Polytechnic Institute έχει αναπτυχθεί μια ολοκληρωμένη χημική διεργασία για την ανακύκλωση μιγμάτων πλαστικών. Δυο τεχνολογίες στηρίζουν την προσπάθεια αυτή: η εκλεκτική διαλυτοποίηση και η «απότομη εξάτμιση» (flash devolatilization). Εκτός από τις μελέτες δυαδικών ή τριαδικών μιγμάτων, αξίζει να επικεντρωθεί κανείς και στη προσπάθεια διαχωρισμού μίγματος αποτελούμενου από PS, LDPE, HDPE, PP, PVC, PET. Αυτά τα έξι πολυμερή, διαχωρίζονται χρησιμοποιώντας ένα διαλύτη, το ξυλένιο σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η μέση συγκέντρωση των διαλυμάτων είναι 5-105 κ.β. Τα διαλύματα που δημιουργούνται, αφού θερμανθούν υπό πίεση (10-40 atm) στους 250 °C, οδηγούνται σε ένα χώρο με ελαττωμένη πίεση (5-10 torr) όπου

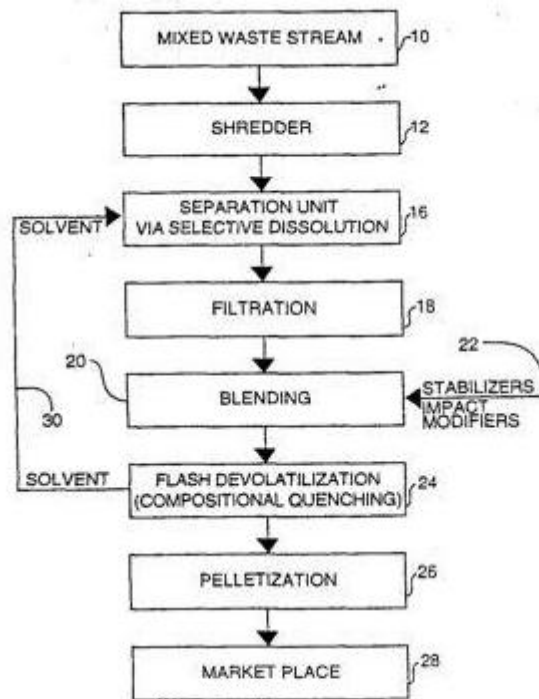
υφίστανται τη στιγμιαία εξάτμιση. Η απότομη αλλαγή από υψηλή σε χαμηλή πίεση, υποχρεώνει τον διαλύτη να εξατμιστεί, αφήνοντας πίσω του ένα πολύ πυκνό διάλυμα από 85% πολυμερές και 15% διαλύτη. Τέλος αυτό διάλυμα οδηγείται σε έναν εκβολέα (extruder) με κατάλληλο σύστημα απομάκρυνσης πτητικών. Από τον εκβολέα αυτό λαμβάνεται το καθαρό πολυμερές με όλα τα αναγκαία πρόσθετα (ενσωματωμένα στα στάδια διάλυσης και τήξης) που πιθανόν να είναι απαραίτητα για την επιπλέον επεξεργασία του πολυμερούς. Υποστηρίζεται μάλιστα ότι η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί και για το διαχωρισμό πολυστρωματικών μορφών (multilayer film), ακόμη και εάν ο διαλύτης είναι ικανός να διαλύσει ένα εσωτερικό στρώμα. Αποδείχτηκε ότι πραγματοποιείται διάχυση του διαλύτη οποιωνδήποτε μη διαλυμένων στρωμάτων, προκαλώντας αποκόλλησή τους, οπότε και το όλο σύστημα εκτίθεται στο διαλύτη που δρα κατ'αντιστοιχία με την πρώτη περίπτωση (μίγμα πολυμερών) (Nauman, 1994). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για μίγμα πολυμερών γνωστής σύστασης παρουσιάζονται στον επόμενο Πίνακα (Πιν.7) (όπου ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ξυλένιο).

Πίνακας 7: Διαχωρισμός Μίγματος Έξι Θερμοπλαστικών με την Τεχνική Διάλυσης/Απότομης Εξάτμισης

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΑΝΑΚΤΗΣΗ (%)
25	PS	99,6
75	LDPE	98,3
105	HDPE	99,3
120	PP	99,6
138	PVC	99,4
ND	PET	100

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

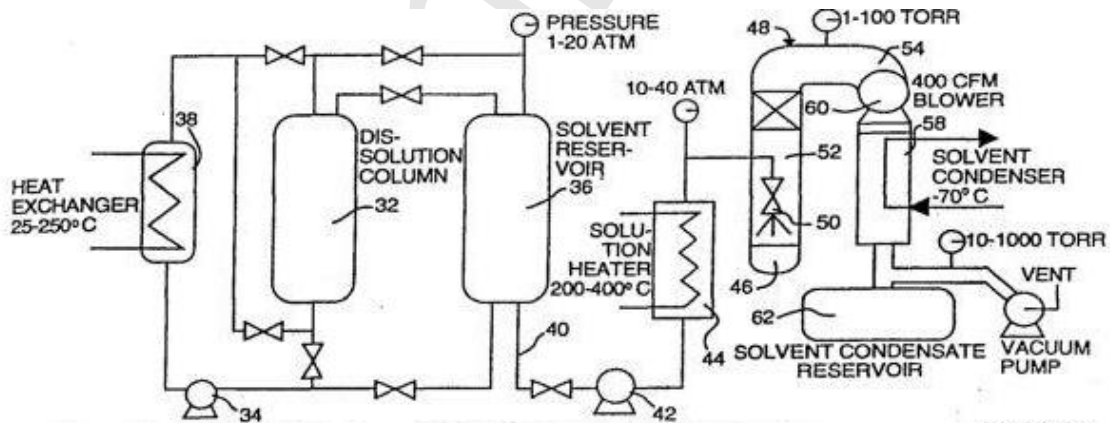
Στα επόμενα Σχήματα (Σχ.21-22) παρουσιάζονται το διάγραμμα ροής, όπως και οι απαιτούμενες συσκευές για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



[10=Ρεύμα αναμιγμένων απορριμμάτων, 12=Υποβιβασμός μεγέθους-λουργοποιητής, 16=Μονάδα διαχωρισμού με εκλεκτική διαλυτοποίηση, 18=Διήθηση, 20=Ανάμιξη, 22=Σταθεροποιητές, πρόσθετα βελτίωσης της αντοχής σε κρούση, 24=Απότομη εξάτμιση (κλασματική ψύξη), 26=Κοκκοποίηση, 28=Αγορά προϊόντος, 30=Επανακυκλοφορούμενος διαλύτης]

Σχήμα 21: Διάγραμμα Ροής της Μεθόδου Εκλεκτικής Διαλυτοποίησης

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)



[32=Στήλη διαλυτοποίησης, 34=Αντλία κενού, 36=Δοχείο διαλύτη, 38=Εναλλάκτης θερμότητας 25-250 °C, 44=Δοχείο συμπύκνωσης διαλύτη, 58=Συμπυκνωτήρας διαλύτη-70 °C, 62= Δοχείο με συμπυκνωμένο διαλύτη]

Σχήμα 22: Διαγραμματική Παρουσίαση των Πειραματικών Συσκευών της Μεθόδου Εκλεκτικής Διαλυτοποίησης

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Σε πρώτη φάση κατασκευάστηκε πιλοτική διάταξη δυναμικότητας 45,5Kg/hr, ενώ έχει υπολογιστεί ότι ένα εργοστάσιο για να λειτουργήσει οικονομικά πρέπει να έχει δυναμικότητας 22500 tn/year, οπότε το κόστος του προϊόντος θα φθάνει τα 55,6 cents/kg, υποθέτοντας το κόστος πρώτης ύλης (waste) 22 cents/kg. Στον επόμενο Πίνακα (Πιν.8) παρουσιάζονται τα συνολικά έξοδα παραγωγής (Πουλάκης, 1998).

Πίνακας 8: Κοστολογική Ανάλυση Μονάδας Ανακύκλωσης Πλαστικών με τη Μέθοδο Εκλεκτικής Διάλυσης/Απότομης Εξάτμισης

ΕΞΟΔΑ	\$/έτος	\$/kg	ΕΞΟΔΑ	\$/έτος	\$/kg
Άμεσο Κόστος Παραγωγής			Έμμεσο Κόστος Παραγωγής		
Πρώτες Ύλες	6245110	0,2598	Ενοίκια	1094243	0,0456
Διαλύτες	151652	0,0064	Φόροι	110657	0,0046
Άμεσα Εργατικά	768600	0,0322	Ασφάλιστρα	55328	0,0022
Επίβλεψη Υπαλ. Εργασίας	153700	0,0064	ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΕΜΜΕΣΑ ΕΞΟΔΑ	1260228	0,0525
Ηλεκτρική Ενέργεια	1504947	0,0626	ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓ.	11444144	0,475
Συντήρηση/Επισκευές	640885	0,0267	Αποσβέσεις	553285	0,0229
Λειτουργικά Εφόδια	128177	0,0053	Γενικά Έξοδα		
Έξοδα Εργαστηρίου	153720	0,0064	Εξ. Διανομών /Πωλήσεων	728653	0,0304
Δικαιώματα Ευρεσιτεχνιών	437105	0,0182	Έξοδα R&D	364401	0,0152
ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΑΜΕΣΑ ΕΞΟΔΑ	10183916	0,4240	ΟΛΙΚΑ ΓΕΝΙΚΑ ΕΞΟΔΑ	1366615	0,0571
			ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΕΞΟΔΑ	13364044	0,5560

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

2.5 Τριτογενής Ανακύκλωση-Χημική Ανακύκλωση

Στην πρωτογενή και δευτερογενή ανακύκλωση (ανακύκλωση υλικών), τα πλαστικά απορρίμματα μετατρέπονται σε κόκκους, πριν οποιαδήποτε επιπλέον επεξεργασία, γεγονός που σημαίνει ότι η χημική τους δομή παραμένει αναλλοίωτη. Η τριτογενής ή χημική ανακύκλωση, από την άλλη πλευρά, συνεπάγεται τη μετατροπή του αρχικού πλαστικού στις χημικές πρώτες ύλες από τις οποίες προήλθε και οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων πλαστικών. Οι πιο σημαντικές διεργασίες τριτογενούς ανακύκλωσης είναι η πυρόλυση, η υδρογόνωση, η υδρόλυση και η αλκοόλυση/γλυκόλυση/μεθανόλυση (Πουλάκης, 1998).

2.5.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση, δηλαδή η δε απουσία οξυγόνου θερμική διάσπαση των πολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες προς προϊόντα χαμηλότερου μοριακού βάρους, εφαρμόζεται κυρίως στις πολυολεφίνες, στο πολυστυρένιο, στο

πολυμεθακρυλικό μεθύλιο και στα μίγματα πολυμερών. Το ενδιαφέρον της μεθόδου επικεντρώνεται στη δυνατότητα ανάκτησης πρώτων υλών χρήσιμων για συνθέσεις και σε μικρότερο βαθμό για ανάκτηση ενέργειας.

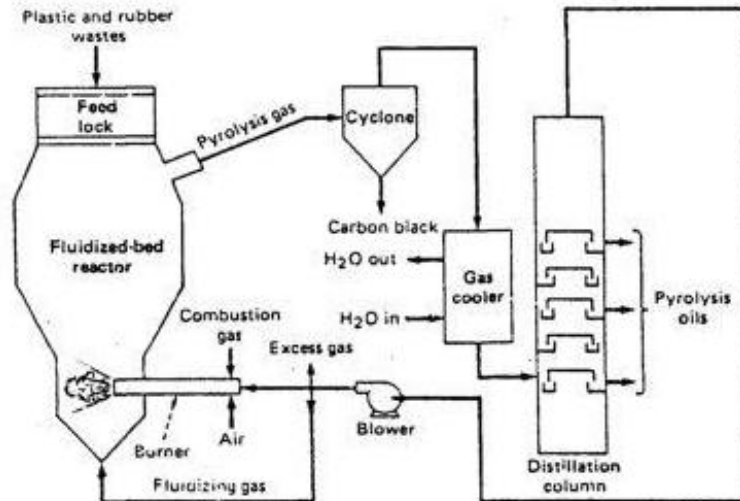
Δυο από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται σήμερα, είναι η μέθοδος της ρευστοποιημένης κλίνης και του περιστροφικού κυλίνδρου.

Η μέθοδος της ρευστοποιημένης κλίνης εφαρμόζεται από το 1983 στο εργοστάσιο Ebenhauser στη Γερμανία. Στο χώρο της καύσης υπάρχει ένα στρώμα άμμου. Ένα ρεύμα αέρα ή αδρανούς αερίου διοχετεύεται από το πάνω μέρος, με τέτοια ένταση που το στρώμα άμμου αρχίζει να κινείται. Τα προς ανακύκλωση υλικά τοποθετούνται στη ρευστοποιημένη κλίνη και κάτω από την επίδραση του ρεύματος αέρα αναμειγνύονται. Ο αντιδραστήρας είναι ερμητικά κλεισμένος και λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 600 μέχρι 900 °C. Όταν ανακυκλώνονται πλαστικά, τα συνήθη προϊόντα είναι 44% αέρια, 26% λάδια και 30% στερεά κατάλοιπα. Περίπου το 40% των αερίων που λαμβάνονται, χρησιμοποιείται για θέρμανση του αντιδραστήρα. Το υπόλοιπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο αέριο, με θερμιδική αξία 20% ανώτερης αυτής του φυσικού αερίου. Το 95% των παραγόμενων ελαίων, αποτελείται κατά βάση από αρωματικά και αντιστοιχεί σε μίγμα ελαφριάς βενζίνης και πίσσας, τα οποία μέσα από μια διαδικασία κλασμάτωσης, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πολυμερών. Όταν μάλιστα το ρεύμα τροφοδοσίας είναι ελαστικά αυτοκινήτων, τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι 40% carbon black, 25% λάδι πυρόλυσης, 25% αέρια υψηλού θερμιδικού περιεχομένου και 10% σίδηρος (Πουλάκης, 1998).

Έρευνες πάνω στη δυνατότητα ανακύκλωσης με τη μέθοδο της πυρόλυσης, άρχισαν στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου από το 1970, με στόχο τη διερεύνηση της πιθανότητας χρησιμοποίησης πλαστικών οικιακών απορριμμάτων και ελαστικών για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Στις εργαστηριακές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μια μικρής διαμέτρου ηλεκτροκίνητη, ρευστοποιημένη κλίνη με άμμο και άλλα στερεά για την πυρόλυση των πλαστικών. Το παραγόμενο αέριο διέρχεται από έναν κυκλώνα, έναν ηλεκτροστατικό κατακαθιστήρα και τέλος ψύχεται, οπότε διαχωρίζονται ένα υγρό και ένα αέριο κλάσμα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 23. Σε όλες τις περιπτώσεις περισσότερο από το 97% της τροφοδοσίας ανακτήθηκε. Τα προϊόντα που πυρολύθηκαν από πολυαιθυλένιο,

πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο και ένα μίγμα που περιείχε τα τρία αυτά πολυμερή μαζί με πολυπροπυλένιο, αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία.

Η κατανομή των προϊόντων της πυρόλυσης, βρέθηκε ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το μέσο ρευστοποίησης και το στερεό υλικό που χρησιμοποιείται στην κλίνη (ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν άμμος ή ζεόλιθος). Το χλώριο του πολυβινυλοχλωριδίου, ανακτήθηκε σχεδόν ποσοτικά ως αέριο υδροχλώριο 99% καθαρότητας. Ακόλουθα το πανεπιστήμιο του Αμβούργου, προχώρησε σε συνεργασία με την εταιρεία BP και κατασκευάστηκε μια πιλοτική μονάδα, όπου μίγματα πλαστικών απορριμμάτων πυρολύονται σε ένα ρευστοποιημένο κλίβανο σε θερμοκρασίες 400-600 °C για να μετατραπούν σε υδρογονάνθρακες με μοριακά βάρη από 300 έως 500. Τα αλογόνα που προκύπτουν δεσμεύονται με οξειδία του ασβεστίου. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι 10% αέριο (που επαναχρησιμοποιείται ως καύσιμο στη διεργασία) και 90% υγρό κλάσμα (που αποτελείται από γραμμικούς υδρογονάνθρακες, από τις πολυολεφίνες και αρωματικά από PS και το αφρώδες PS). Τα προϊόντα αυτά σε επόμενη φάση, υφίστανται είτε διάσπαση με ατμό (stream cracking). Κατά τη διάσπαση με ατμό θα πρέπει το προς αποικοδόμηση πλαστικό να αναμιχθεί. Στην καταλυτική διάσπαση, το προς αποικοδόμηση πλαστικό αναμειγνύεται στην ίδια αναλογία με καύσιμο χαμηλής πίεσης (vacuum gas oil) για να γίνει εφικτή η παραγωγή πρωτογενούς υγροποιημένης βενζίνης και πετρελαίου.

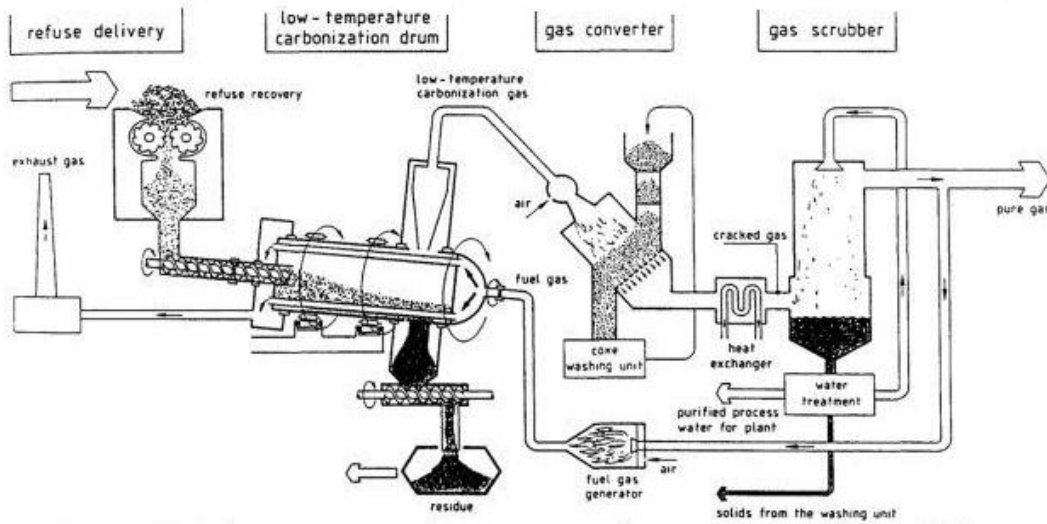


[Plastic and Rubber wastes=απορρίμματα πλαστικών και ελαστικών, Feed lock=βαλβίδα τροφοδοσίας, Fluidized bed reactor=αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης, Pyrolysis gas=αέριο πυρόλυσης, Cyclone=κυκλώνας, Pyrolysis oils=παραγόμενα κλάσματα πυρόλυσης, Distillation column=αποστακτική στήλη, Gas cooler=ψυκτήρας αερίου, Carbon black=άνθρακας, Blower=ανεμιστήρας, Excess gas=περίσσεια αέρα, Combustion gas=αέριο καύσης, Burner=καυστήρας, Fluidizing gas=αέρας κλίνης]

Σχήμα 23: Πυρολυτική Διάταξη του Πανεπιστημίου του Αμβούργου

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

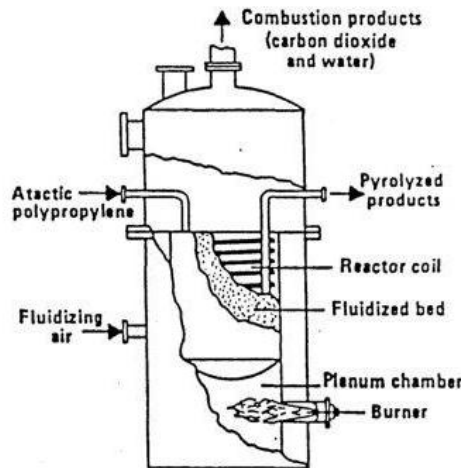
Η τεχνική πυρόλυσης περιστροφικού κυλίνδρου, οδηγεί αποκλειστικά στην παραγωγή καύσιμου αερίου (fuel gas). Σχετική μονάδα λειτουργεί στο Goldshofe από το 1982 με παραγωγή 3 tη την ώρα. Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της υπόψη διαδικασίας. Ο χώρος καύσης έχει σχήμα περιστρεφόμενου κυλίνδρου κεκλιμένου κατά μήκος του άξονά του, έτσι ώστε τα απορρίμματα να αναμιγνύονται και να μεταφέρονται διαμέσου του κυλίνδρου. Σε θερμοκρασία 450 °C περίπου, τα απορρίμματα απανθρακώνονται για το σχηματισμό αερίου και ιζήματος, ενώ τα βαριά μέταλλα απομακρύνονται κατάλληλα από τη διαδικασία. Αφού η σύσταση του υπολείμματος είναι παρόμοια με αυτή του ενεργοποιημένου άνθρακα, είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό και μπορεί να κατακαθίσει σε οποιοδήποτε κανονικό δίσκο. Το αέριο που παράγεται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο αέριο, μέρος του οποίου καταναλώνεται απευθείας στη διεργασία. Έτσι επιτυγχάνεται μείωση του αρχικού όγκου κατά 20-30%.



[Refuse delivery=τροφοδοσία απορριμμάτων, Low Temperature carbonization drum=τύμπανο χαμηλής θερμοκρασίας ανθρακοποίησης, Gas converter=παραγωγή αερίου, Refuse recovery=ανάκτηση απορριμμάτων, Exhaust gas=αέριο εκτόνωσης, Fuel gas=καύσιμο αέριο, Coke washing unit=μονάδα καθαρισμού άνθρακα, Cracked gas=αέριο από διάσπαση, Pure gas=καθαρό αέριο κλάσμα, heat exchanger=εναλλάκτης θερμότητας, Water treatment=επεξεργασία νερού, purified process water for plant=καθαρισμένο νερό για το εργοστάσιο, solids from the washing unit=στερεά από τη μονάδα καθαρισμού, Fuel gas generator=καυστήρας αερίου, Residue=υπόλειμμα].

Σχήμα 24: Διάγραμμα Ροής Πυρόλυσης με Τεχνική Περιστροφικού Κυλίνδρου

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)



[Combustion products=προϊόντα της καύσης-διοξείδιο του άνθρακα και νερό, Pyrolyzed products=προϊόντα της πυρόλυσης, Reactor coil=σπείρα αντιδραστήρα, Fluidized bed=ρευστοστερεά κλίνη, Burner=καυστήρας, Fluidizing air=αέρας κλίνης].

Διάταξη Πυρόλυσης Ρευστοποιημένης Κλίνης για τη Μετατροπή Απορριμμάτων Πολυμερών σε Καύσιμα Προϊόντα

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Στους επόμενους Πίνακες παρατίθενται κάποια ποσοτικά στοιχεία σχετικά με τη διαδικασία της ανακύκλωσης δια μέσω πυρόλυσης.

Πίνακας 9: Πυρόλυση Διαφόρων Απορριμμάτων σε Ρευστοποιημένη Κλίνη

ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (°C)	ΑΕΡΙΟ	ΕΛΑΙΟ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ	ΔΙΑΦΟΡΑ
Πολυαιθυλένιο	760	55.8	42.4	1.8	
Πολυπροπυλένιο	740	49.6	48.8	1.6	
Πολυστυρένιο	580	9.9	24.6	0.6	64.9 Στυρ.
Μίγμα PE/PP/PS	750	52.0	46.6	1.4	
Πολυεστέρας	768	50.8	40.0	7.1	2.1 H ₂ O
Πολιουρεθάνη	760	37.9	56.3	0.5	5.0 H ₂ O 0.3 HCN
Πολυαμίδιο PA-G	760	39.2	56.8	0.6	3.4 HCN
Πολυκαρβονικά	710	26.5	46.4	24.6	2.5 H ₂ O
Πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)	450	1.25	1.4	0.15	97.2 MMA
Πολυ(βινυλο χλωρίδιο)	740	6.8	28.1	8.8	56.3 HCL
Πολυ(τετραφθο ροαιθυλένιο)	760	89.3	10.4	0.3	
Ιατρικές σύριγγες	720	56.3	36.4	5.8	1.5 Σίδηρο
Πλαστικά από οικ. απορρίμματα	787	43.6	26.4	25.4	4.6 H ₂ O
Πλαστικά από αυτοκίνητα	733	29.9	26.7	27.6	14.0 Μετ/λα 1.8 H ₂ O
EPDM-ελαστ/μερές	700	32.3	19.2	47.5	1.0 H ₂ O
SB-Ελαστομερές	740	25.1	31.9	42.8	0.2 H ₂ S
Ελαστικά	700	22.4	27.1	39.0	11.5 Σίδ.
Λιγνίνη	500	3.4	29.9	49.3	17.4 H ₂ O
Κυτταρίνη	700	47.1	23.0	18.6	11.3 H ₂ O
Λάσπη λυμάτων	600	34.3	27.7	33.2	4.8 H ₂ O

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Πίνακας 10: Σύνθεση Αερίων Πυρόλυσης Μίγματος Πλαστικών Τυχαίας Σύνθεσης

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (°C):	680	735	790
Υδρογόνο	0.667	0.683	1.868
Μονοξείδιο Άνθρακα	8.376	14.155	6.316
Διοξείδιο Άνθρακα	20.418	20.807	3.38
Μεθάνιο	16.734	22.661	46.491
Αιθένιο	18.383	20.69	25.994
Αιθάνιο	10.118	7.189	7.765
Προπένιο	13.758	7.797	3.311
Προπάνιο	1.668	0.54	0.222
Προπαδιένιο	0.031	0.024	0.029
Προπίνιο	0.026	0.04	0.059
Μεθυλοπροπάνιο	0.054	0.013	
1-Βουτένιο	2.962	1.029	0.168
1,3-Βουταδιένιο	1.896	1.554	1.221
Trans-2-Βουτένιο	0.766	0.302	0.111
cis-2-Βουτένιο	0.426	0.184	0.074
Ισοβουτένιο	0.449		0.022
2-Μέθυλο -2-Βουτένιο	0.046	0.021	0.019
1,3-Πενταδιένιο	0.105	0.033	0.017
1-Πεντένιο	0.555	0.124	0.017

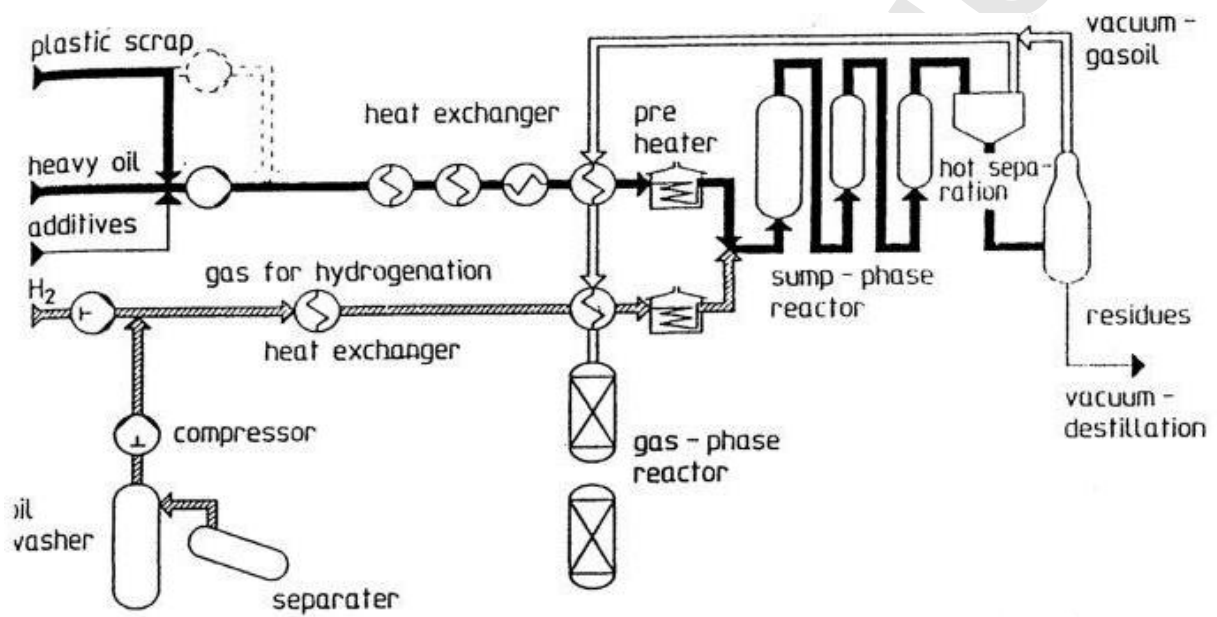
(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

2.5.2. Υδρογόνωση

Η υδρογόνωση, ο συνδυασμός δηλαδή υδρογόνου με άλλα μόρια, όλων των ανθρακικών παραγώγων είναι θεμελιώδης χημική διεργασία. Όπως λοιπόν τα υγρά καύσιμα προκύπτουν με υδρογόνωση του άνθρακα, έτσι είναι λογικό να υδρογονώσει κανείς τα πλαστικά που είναι επίσης ανθρακικά παράγωγα. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι ότι τα μικρομόρια σπάνε μονάχα σε έλαια και πολύ λίγα αέρια και επίσης πρακτικά δεν παράγεται στερεό υπόλειμμα (κωκ). Τα πλαστικά απορρίμματα σπάνε σε μικρότερα τμήματα αλυσίδων και τοποθετούνται στον αντιδραστήρα υδρογόνωσης στους 500 °C με πίεση 400 bar. Η αντίδραση γίνεται απουσία οξυγόνου με μεγάλη περίσσεια υδρογόνου. Το οξυγόνο το οποίο μπορεί να απελευθερωθεί από τα απορρίμματα, δεσμεύεται αμέσως από το υδρογόνο, με αποτέλεσμα τα μέταλλα που περιέχονται στα απορρίμματα, να μην μπορούν να οξειδωθούν.

Το στάδιο της υδρογόνωσης ακολουθείται από μια ζώνη χαλάρωσης και κατόπιν γίνεται διαχωρισμός των στερεών, υγρών και αέριων προϊόντων. Όταν χρησιμοποιείται ένα μίγμα πλαστικών, ή σύσταση των προϊόντων είναι 65% έλαια, 17% καύσιμα αέρια και 18% στερεό υπόλειμμα. Το υγρό κλάσμα, μπορεί στη συνέχεια να κατεργαστεί με τις συνηθισμένες μεθόδους διύλισης και να μετατραπεί σε βενζίνη, καύσιμο πετρέλαιο ή άλλα προϊόντα. Επειδή έχει λιγότερες αρωματικές ενώσεις, είναι ψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου από το λάδι πυρόλυσης. Βασισμένη σε αυτή την αρχή η εταιρεία Kohle Ol GmbH. Λειτουργεί μιας μεγάλης κλίμακα μονάδα με δυναμικότητα 60 τόνων πλαστικού απορρίμματος ανά ημέρα. Λεπτά κοκκοποιημένο πλαστικό απόρριμμα αναμιγνύεται με ένα βαρύ πετρελαϊκό κλάσμα, σε αναλογία μέχρι 7% και ακόλουθα υδρογονώνεται στους 475 °C με πίεση 300 bar. Το μοναδικό πρόβλημα που προέκυψε ήταν ότι η παρουσία μεταλλικών προσμίξεων προκαλούσε διαταραχή στη λειτουργία του συστήματος. Τα βασικά προϊόντα της διεργασίας ήταν 65% υγρό καύσιμο, 17% καύσιμο αέριο και 18% στερεό υπόλειμμα. Η χημική εταιρεία UL Wesseling έχει πετύχει, ανάλογα με τη συγκέντρωση, να μετατρέψει αποτελεσματικά απορρίμματα σε υγρό καύσιμο, με απόδοση από 60 έως 80%. Πάντως ακόμη και αν αποδειχθεί ότι η μέθοδος είναι οικονομική, οι ειδικοί υποστηρίζουν ότι θα χρειαστούν αρκετά χρόνια για να τεθεί σε λειτουργία ένα εργοστάσιο υδρογόνωσης.

Γενικότερα, η τεχνική της υδρογόνωσης είναι μια ιδιαίτερα κατάλληλη για την διάθεση απορριμμάτων, που έχουν μολυνθεί με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, αφού στις συνθήκες της αντίδρασης, οι μεγάλες αλυσίδες των πολυμερών σπάνε, τα ετεροάτομα όπως χλώριο, άζωτο και οξυγόνο αποσπώνται και τα ενδιάμεσα προϊόντα υφίστανται κορεσμό με υδρογόνο. Αυτό εμποδίζει το σχηματισμό διοξινών. Πολύ ακάθαρτα απορρίμματα δεν είναι δυνατόν να επεξεργαστούν με αυτή την τεχνική. Οι βασικές μονάδες που χρησιμοποιούνται στην τεχνική της υδρογόνωσης παρουσιάζονται στο επόμενο Σχήμα.



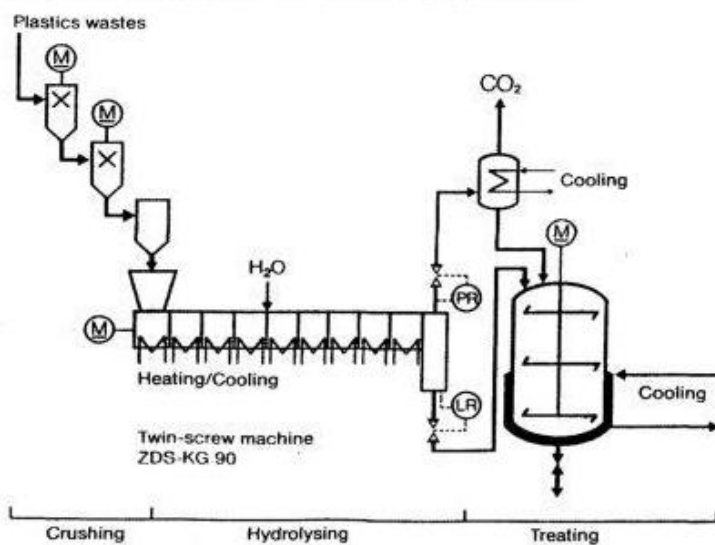
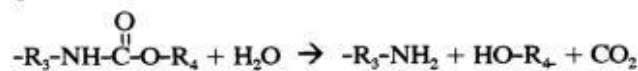
[Heavy oil=Βαριά πετρελαιικά κλάσματα ή έλαια, Additives=Πρόσθετα, Heat Exchanger=Εναλλάκτης Θερμότητας, Preheater=Προθερμαντήρας, Sump-Phase reactor=Αντιδραστήρας με αλληπάλληλες δεξαμενές, Hot Separation= Διαχωρισμός υψηλής θερμοκρασίας, Vacuum Gasoil=Κλάσμα βενζίνης απόσταγμα υπό κενό, Vacuum distillation residues=Απόσταξη υπό κενό υπολείμματα, Gas phase reactor=Αντιδραστήρας διαχωρισμού αέριας φάσης, Gas for Hydrogenation=Αέριο για υδρογόνωση, Compressor=Συμπεσστής, Separator=Διαχωριστής, Oil Washer=Καθαρισμός καυσίμου].

Σχήμα 25: Διάγραμμα Ροής Μονάδας Υδρογόνωσης Πλαστικών Απορριμμάτων

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

2.5.3. Υδρόλυση

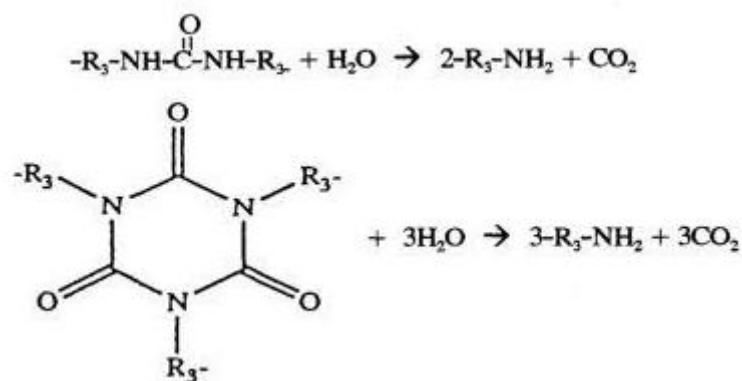
Πολυμερή που παράγονται με αντιδράσεις συμπύκνωσης (πολυουρεθάνες, πολυαμίδια, πολυεστέρες και πολυκαρβονικά) μπορούν να αποπολυμεριστούν στις βασικές πρώτες τους ύλες με υδρόλυση, κάτω από έντονες συνθήκες. Ο Grigat (1978) ανέπτυξε μια συνεχή διαδικασία υδρόλυσης πολυουρεθανών, χρησιμοποιώντας έναν απλό εκβολέα. Σε αυτή τη διεργασία, αφρός πολυουρεθάνης αρχικά συμπιέζεται για να φύγει ο αέρας και οδηγείται στη ζώνη υδρόλυσης, όπου παραμένει από 200 έως 230 °C με νερό υπό πίεση. Η αντίδραση αυτή είναι άμεση και το στερεό αφρώδες μετατρέπεται πολύ γρήγορα σε υγρό πολτό. Το υδρολυμένο υλικό αφήνει τον εκβολέα στους 200 °C περίπου. Το προϊόν που προκύπτει, περιέχει πολυαιθέρα και αμίνη, χημικά συστατικά που μπορούν να ανακτηθούν με επιπλέον επεξεργασία. Σύμφωνα με την εργασία, η απόδοση σε πολυαιθέρα είναι της τάξης του 95-98% και της αμίνης ανάμεσα στο 85 και 92%. Όσον αφορά τώρα στα προϊόντα της διεργασίας υδρόλυσης των πολυουρεθάνων, το διισοκυανικό μονομερές υδρολύεται προς διαμίνη, ενώ επίσης δημιουργούνται πολυόλη και CO₂ ως παραπροϊόντα, όπως φαίνεται στην αντίδραση που παρουσιάζεται παρακάτω (Πουλάκης, 1998):



[Crushing=Διάσπαση, Hydrolysing=Υδρόλυση, Treating=Επεξεργασία, Cooling=Ψύξη, PR, LR= Ρυθμιστές τροφοδοσίας αερίου, υγρού αντίστοιχα].

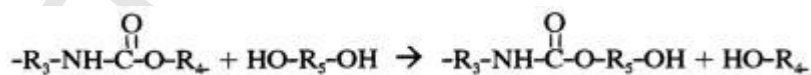
Σχήμα 26: Πειραματική Επεξεργασία Διαδικασίας Εύκαμπτων Πολυουρεθανών

Η περίπτωση της ανακύκλωσης των πολυουρεθάνων με υδρόλυση, περιπλέκεται περισσότερο από την παρουσία άλλων υδρολυόμενων ομάδων στο πολυμερές, όπως η ουρία, στις εύκαμπτες πολυουρεθάνες και τα ισοκυανικά στους σκληρούς αφρούς. Επισημαίνεται βέβαια, ότι οι ομάδες αυτές μπορούν εύκολα να υδρολυθούν και πάλι σε αμίνη και διοξείδιο του άνθρακα, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στις επόμενες εξισώσεις (Πουλάκης, 1998).

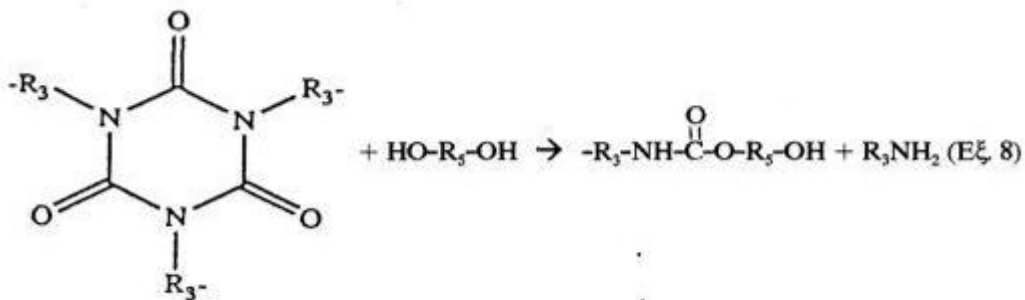
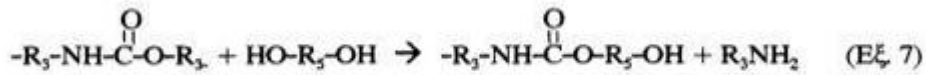


2.5.4. Γλυκόλυση-Αλκοόλυση/Μεθανόλυση

Γλυκόλες, αντί του νερού μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για να μετατρέπονται οι πολυουρεθάνες (PU) στους 200 °C σε ένα «αναγεννημένο» υγρό. Το υγρό αυτό, μπορεί να αντικαταστήσει ένα μέρος της πρωτογενούς πολυόλης, που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νέων πολυουρεθάνων. Οι ποσότητες PU, που ανακυκλώνονται μέσω μιας διεργασίας γλυκόλυσης, συνήθως περιορίζονται στο 10% περίπου του νέου PU προϊόντος. Γενικότερα, η γλυκόλυση των πολυουρεθάνων, μετατρέπει το πολυμερές σε ένα μίγμα πολύ-υδρόξυ συστατικών, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν χωρίς επιπλέον διαχωρισμό, όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση (Πουλάκης, 1998)



Η κατάσταση εμπλέκεται ακόμα περισσότερο, όταν ομάδες ουρίας ή ισοκυανικών εμπλέκονται στις αντιδράσεις. Και στις δυο περιπτώσεις, αμινοδραστικές ομάδες δημιουργούνται μαζί με υδροξυκαρβαμίδια, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις που παρουσιάζονται παρακάτω (Πουλάκης, 1998).



2.6 Τεταρτογενής Ανακύκλωση

Παρά τις εντατικές προσπάθειες που καταβάλλονται για τη επίτευξη πρωτογενούς, δευτερογενούς και τριτογενούς ανακύκλωσης των πλαστικών απορριμμάτων, ένας μεγάλος όγκος καταλήγει στην υγειονομική ταφή και τις χωματερές. Παρόλα αυτά, τα πλαστικά έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, που τα καθιστά πολύτιμη πηγή ενέργειας. Τεταρτογενή ανακύκλωση ονομάζουμε την ανακύκλωση, που σκοπό έχει την ανάκτηση ενέργειας μέσω της καύσης (incineration) των πλαστικών απορριμμάτων. Η επιλογή αυτή κρίνεται ως ο αποτελεσματικότερος τρόπος μείωσης του όγκου των οργανικών υλικών, που διαφορετικά θα κατέληγαν σε κάποια χωματερή. Είναι χαρακτηριστικό ότι ένα λίτρο καυσίμου έχει καθαρή θερμιδομετρική αξία 10.200 Kcal, ενώ ένα κιλό πλαστικών μπορεί να απελευθερώσει 11000 Kcal αξιοποιήσιμης ενέργειας. Ένα κιλό μπρικεττών για σύγκριση, έχει καθαρό θερμιδικό περιεχόμενο μονάχα 4.800 kcal, γεγονός που εξηγεί γιατί οι εγκαταστάσεις καύσης δέχονται με μεγάλη ευχαρίστηση να κάψουν πλαστικά.

Η «λευκή ενέργεια», όπως ονομάζεται αυτή που προκύπτει από την καύση των πλαστικών, μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην εξοικονόμηση καύσιμων υλικών. Οι ειδικοί εκτιμούν ότι η καύση ενός τn απορριμμάτων, εξοικονομεί περίπου 250 lt υγρών καυσίμων. Ενεργειακές απαιτήσεις, όπως αποδόσεις κατά την καύση διαφόρων υλικών, παρατίθεται στον επόμενο Πίνακα, όπου γίνεται συγκριτική παρουσίαση διάφορων υλικών και ενός τυπικού πλαστικού απορρίμματος, όπως είναι το πολυαιθυλένιο (PE).

Πίνακας 11: Ενεργειακές Απαιτήσεις και Αποδόσεις κατά την Καύση Διαφόρων Υλικών

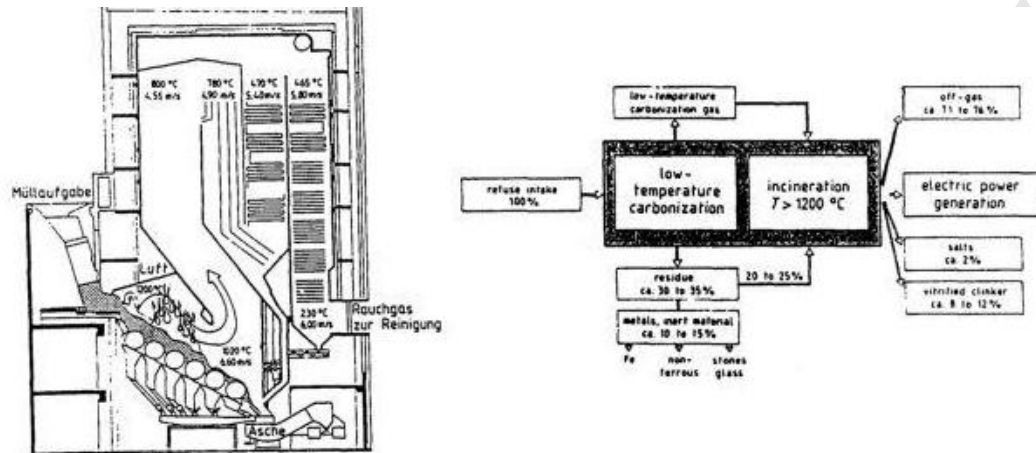
ΥΛΙΚΟ	ΑΠΑΙΤ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓ.	ΑΠΟΔΙΔ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ	ΘΕΩΡ. ΚΑΤΑΝΑΛ. ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΘΕΩΡ. ΚΑΤΑΝΑΛ. ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΚΑΤΑΝΑΛ. ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΕ	ΕΙΔ. ΕΝΕΡΓ. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΑΝΑ ΜΟΝ. ΧΡΗΣΗΣ ΡΕ
PE	70-85	43	27-42	35	1.0	35
PS	80-90	40	40-50	47	1.0	47
PVC	57-61	18	39-43	45	0.8	36
Χαρτί	63-75	18	45-57	31	3.3	102
Γυαλί	10	-	10	25	5.8	125-200
Χάλυβας	20-25	-	20-25	172	0.3	52
Αλουμίνιο	110-140	-	110-140	344	0.3	103
Λευκ/ρος	30	-	30	235	0.6	140

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Στη Γερμανία υπάρχουν 47 εργοστάσια αποτέφρωσης απορριμμάτων, στα οποία καίγονται περίπου 8,5 εκατομμύρια τν σκουπιδιών, δηλ. το 30% των οικιακών απορριμμάτων. Άλλα 20 προβλέπονται να λειτουργήσουν τα επόμενα 10 χρόνια. Τα απορρίμματα καίγονται συνήθως σε καμίνια, τα οποία σύμφωνα με το σύστημα του Dusseldorf, έχουν σχήμα κυλινδρικό. Ο χρόνος παραμονής είναι περίπου 60 λεπτά σε θερμοκρασίες 800-1200 °C (βλ. Σχήμα 27). Η ισχύουσα νομοθεσία επιβάλλει, όλα τα εργοστάσια να είναι εφοδιασμένα με φίλτρα καθαρισμού των καυσαερίων, γεγονός που αυξάνει το κόστος εγκατάστασης. Ακόμη ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για τα βαρέα μέταλλα, όπως το κάδμιο και ο υδράργυρος που συμπαρασύρονται με τα καυσαέρια. Παράλληλα, θα πρέπει να γίνει αναφορά στην «διεργασία καύσης χαμηλής θερμοκρασίας», όπου το αέριο που προκύπτει από την καύση των απορριμμάτων σε χαμηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιείται για την μετα-καύση του υπολειμματος στους 1200 °C, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 27.

Μια τροποποιημένη μέθοδος είναι η χρησιμοποίηση ως καύσιμου αερίου, καθαρού οξυγόνου. Αυτή η τεχνική, την οποία εφαρμόζουν οι εταιρείες Metallhuttenwerk Schumacher Γερμανίας και Batrec AG Ελβετίας (Σχ.28), εμφανίζει τα πλεονεκτήματα του χαμηλότερου κόστους εγκατάστασης του λειτουργικού κόστους, καλύτερης ενεργειακής απόδοσης, μείωσης του μεγέθους της μονάδας στο ¼ του αρχικού, ενώ ακόμα εκπέμπονται λιγότερα οξειδία του αζώτου και διοξείδιο του θείου. Οι μονάδες αυτές κυρίως επεξεργάζονται μπαταρίες αυτοκινήτων χρησιμοποιώντας καθαρό οξυγόνο σε ένα φούρνο τύπου τυμπάνου. Τα αέρια προϊόντα αποτελούνται από 48% H₂O, 48% CO₂, 1,5% CO,

ενώ υποστηρίζεται επιπλέον ότι η μονάδα λειτουργεί με τη διπλάσια δυναμικότητα μιας αντίστοιχης που χρησιμοποιεί αέρα (Πουλάκης, 1998).



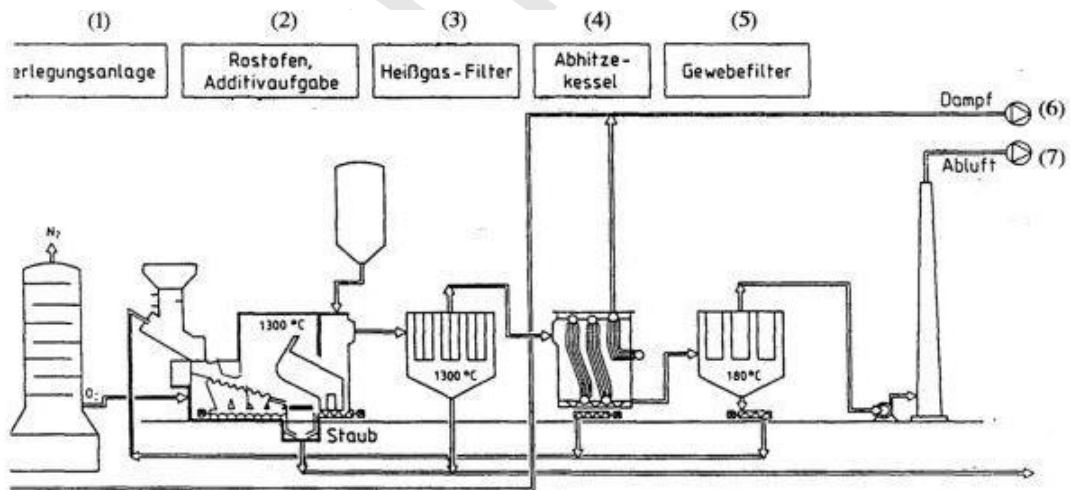
Διάγραμμα ροής καυστήρα σύμφωνα με το σύστημα του Dusseldorf [Luft=Αέρας, Asche=Στάχτη, Müllaufgabe=Τροφοδοσία σκουπιδιών, Rauchgas zur Reinigung=Αέριο καθαρισμού].

Ισοζύγιο μάζας για διεργασία καύσης χαμηλής θερμοκρασίας [Refuse intake=Είσοδος απορριμμάτων ποσοστό 100%, Low temperature carbonization=Ανθρακοποίηση χαμηλής

θερμοκρασίας, Incineration=Καύση, Low temperature carbonization gas=Παραγόμενο καύσιμο αέριο, off gas=Απορριπτόμενο αέριο - ποσοστό 71 ως 76%, Electric power generation=Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, salts=άλατα, Vitrified clinker=Υαλοποιημένο κλίνκερ - ποσοστό 8 ως 12%, residue=Υπόλειμμα ποσοστό 30 ως 35%, metals inert material=Μέταλλα αδρανή υλικά 10% ως 15%, non ferrous=Μη σιδηρούχα, stones glass=Πέτρες γυαλί ανακυκλοφορία 20 ως 25%].

Σχήμα 27: Καυστήρας με το Σύστημα Dusseldorf (αριστερά) και Διεργασία Καύσης Χαμηλής Θερμοκρασίας (δεξιά)

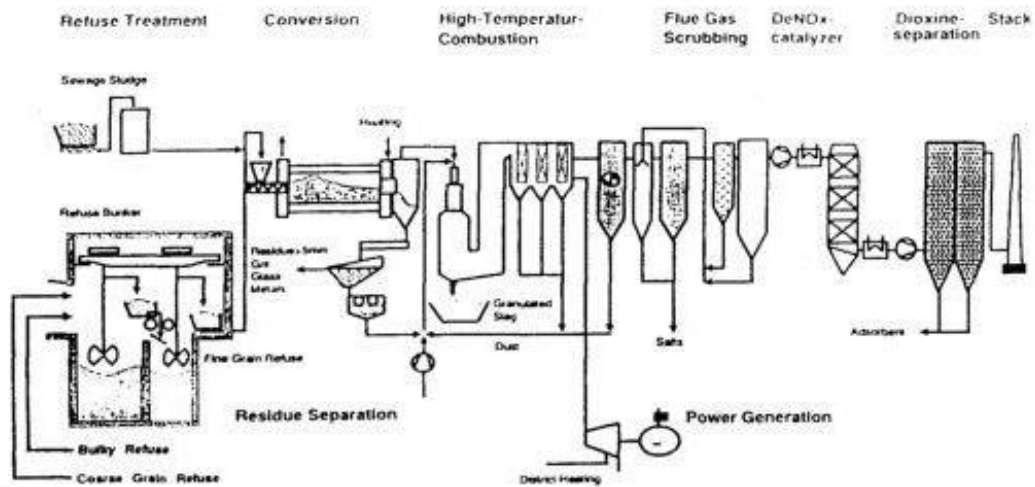
(Πηγή: Πουλάκης, 1998)



[1. Luftzerlegungsanlage=Μονάδα διαχωρισμού αέρα, 2. Rostofen - Additivaufgabe= Κάμινος - Τροφοδοσία προσθέτων, 3. Heißgas Filter=Φίλτρο αερίου υψηλής θερμοκρασίας, 4. Abhitzekessel=Βραστήρας με την εκλυόμενη θερμότητα, 5. Gewebefilter=Υφασμάτινο φίλτρο, 6. Dampf=Ατμός, 7. Abluft=Εκτόνωση αέρα, 8. Staub= Σκόνη, 9. Schlacke=άνθρακας]

Σχήμα 28: Καύση Πλαστικών με Καθαρό Οξυγόνο

Η εταιρεία Bayer σε συνεργασία με την εταιρεία KWU-Umwelttechnik, ανέπτυξε μια τεχνολογία ανθρακοποίησης/καύσης πλαστικών απορριμμάτων αυτοκινήτων δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, που πραγματοποιείται στους 450 °C απουσία αέρα, τα απορρίμματα μετατρέπονται σε δυο καύσιμα: ένα χαμηλής θερμοκρασίας αέριο και ένα πλούσιο σε άνθρακα στερεό υπόλειμμα. Και τα δυο αυτά καύσιμα καίγονται σε ένα επόμενο στάδιο, σε ενεργειακά αυτόνομο καυστήρα στους 1300 °C και πάνω. Ακολουθεί σχηματική παρουσίαση της διεργασίας.



[Refuse treatment=Στάδιο επεξεργασίας των απορριμμάτων, Conversion=Στάδιο μετατροπής, High-Temperature-Combustion= Στάδιο καύσης σε υψηλή θερμοκρασία, Flue gas scrubbing=Στάδιο καθαρισμού του αερίου, DeNO_x Catalyzer=Στάδιο κατάλυσης, Dioxine separation=Στάδιο απομάκρυνσης των διοξινών, Stack=καπνοδόχος, Sewage sludge=Λάσπη υγρών αποβλήτων, Heating=Θέρμανση, Refuse bunker=Αποθήκευση απορριμμάτων, Granulated slag=Υπολείμματα μετάλλου, Dust=Σκόνη, Salts=Άλατα, Absorbent=Σύστημα απορρόφησης, Bulky refuse=Απόρριμμα μεγάλου φαινόμενου όγκου, Coarse grain refuse=Απόρριμμα με την μορφή μεγάλων κόκκων, Residue separation=Διαχωρισμός υπολείμματος, District heating=Άμεση θέρμανση, Power generation=Παραγωγή ενέργειας].

Σχήμα 29: Θερμική Ανακύκλωση Απορριμμάτων με Διαχωρισμό των Διοξινών

(Πηγή: Πουλάκης, 1998)

Η χρήση κλιβάνων ρευστοποιημένης κλίνης που αποτελούνται από κυλινδρικά, κωνικά και κάθετα τμήματα, αποτελεί μια άλλη δυνατότητα καύσης πλαστικών απορριμμάτων. Η εταιρεία Neste Chemicals σε συνεργασία με την A. Ahlstrom Corporation χρησιμοποιούν κλιβάνους ρευστοποιημένης κλίνης, για να κάψουν μια μεγάλη ποικιλία υλικών συσκευασίας. Επίσης, αφού στη βιομηχανία

παραγωγής τσιμέντου απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1450 °C) για τη μετατροπή του κλίνκερ σε τσιμέντο, θα μπορούσαν κάλλιστα πλαστικά απορρίμματα να αποτελέσουν μια εναλλακτική πηγή ενέργειας (Nuesch, 1993). Οι ιαπωνικές εταιρείες Matsuzaki Tsutomu και Chuo Kagaku KK, προτείνουν μια διαφορετική πορεία για τη μετατροπή πλαστικών απορριμμάτων σε καύσιμο. Το πλαστικό απόρριμμα που πιθανόν να περιέχει και μεταλλικές προσμίξεις διασπείρεται σε φυσικό ή οργανικό έλαιο στους 110-180 °C, για μαλάκυνση ή τήξη μέχρι ενός σημείου κορεσμού, Το τηγμένο πλαστικό αναμιγνύεται στη συνέχεια με έναν καταλύτη σε μια θερμοκρασία 220-300 °C, ώστε το μίγμα που προκύπτει να μετατραπεί σε καύσιμο.

Μια εναλλακτική προσέγγιση ως προς την άμεση καύση των απορριμμάτων, έχει αναπτυχθεί σε μερικές χώρες. Πιο συγκεκριμένα, αφού απομακρυνθούν μέταλλα γυαλί από τα προς ανακύκλωση απορρίμματα, το πλαστικό και το χαρτί επεξεργάζονται μαζί για τη δημιουργία κοκκοποιημένου καυσίμου, που παράγεται από τα απορρίμματα (Refuse Derived Fuel-RDF ή Waste Derived Fuel-W.D.F.). Το καύσιμο αυτό που έχει το 50-60% της θερμιδικής αξίας του άνθρακα στους υπάρχοντες καυστήρες και σε ιδιαίτερα ενεργοβόρες βιομηχανίες όπως π.χ. στη παραγωγή τσιμέντου, όπου απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Συμπερασματικά και παρά την έντονη δραστηριότητα που χαρακτηρίζει την τεταρτογενή ανακύκλωση, αναπτύσσεται έντονη περιβαλλοντική κριτική, λόγω των αερίων προϊόντων που παράγονται κατά την καύση, όπου συμπεριλαμβάνονται και τοξικά αέρια. Ειδικότερα στην περίπτωση του PVC, η παραγωγή HCl, που αποτελεί προϊόν διάσπασης, δημιουργεί έντονα προβλήματα διάβρωσης των εγκαταστάσεων και επιπλέον ρυπαίνεται η ατμόσφαιρα με χλωριωμένες διοξίνες που είναι τοξικές.

Παράλληλα υπάρχει κίνδυνος εκλύσεως στον αέρα τοξικών μετάλλων, προερχόμενα από τις βαφές μεταλλικών τμημάτων αυτοκινήτων ή από τους θερμικούς σταθεροποιητές. Τα προβλήματα αυτά, μπορούν ενδεχομένως να επιλυθούν με κατάλληλο σχεδιασμό των φούρνων και της εγκατάστασης επεξεργασίας του παραγόμενου αερίου, καθώς και με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου στο φούρνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος τόσο υπό την έννοια του περιορισμού της χρήσης των φυσικών διαθεσίμων όσο και της διαχείρισης των αποβλήτων, οδήγησε στην αυξανόμενη πίεση για την ανακύκλωση υλικών στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Σε τομείς όπως για παράδειγμα η βιομηχανία μετάλλων η ανάπτυξη μεθόδων ανακύκλωσης οι οποίες είναι οικονομικά βιώσιμες είχε ως συνέπεια την ευρεία εφαρμογή τους. Αντίθετα, στο πεδίο των πολυμερών υλικών, οι οικονομικοί όροι ανακύκλωσης τους δεν είναι τόσο ευνοϊκοί με αποτέλεσμα να προτιμάται η ταφή τους η οποία είναι σχετικά πιο οικονομική λύση. Κατά συνέπεια, προκειμένου να προστατευθεί το περιβάλλον, είναι απαραίτητη η εισαγωγή νομοθετικών ρυθμίσεων στις οποίες να προβλέπονται οικονομικές παράμετροι (π.χ. φόροι) οι οποίες να ευνοούν την υιοθέτηση πρακτικών ανακύκλωσης (Bos, 2002).

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί πλέον υψηλή προτεραιότητα της Ευρωπαϊκής Ένωσης και υπάρχει μια πολύ γνωστή ιεραρχία κατευθύνσεων στον τομέα της διαχείρισης των αποβλήτων. Κατά φθίνουσα σειρά σκοπιμότητας αυτές είναι οι εξής (Pickering, 2006):

- πρόληψη των αποβλήτων στην πηγή κατά τη διάρκεια της παρασκευής,
- επαναχρησιμοποίηση ενός προϊόντος,
- ανακύκλωση υλικών,
- αποτέφρωση αποβλήτων,
- ανάκτηση υλικών και ενέργειας,
- ανάκτηση ενέργειας,
- μη ανάκτηση ενέργειας,
- υγειονομική ταφή των αποβλήτων.

Για πολλά χρόνια, τα σύνθετα απόβλητα διοχετεύονταν σε χωματερές. Η πρόσφατη οδηγία της ΕΕ για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων (οδηγία 99/31/ΕΚ), θα οδηγήσει σε μείωση της ποσότητας των οργανικών υλικών που θα αποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Κατά συνέπεια, σε πολλές χώρες της ΕΕ είναι ήδη παράνομη η υγειονομική ταφή των αποβλήτων σύνθετων υλικών.

Επίσης, άλλες οδηγίες αναφέρονται σε ιδιαίτερες κατηγορίες αποβλήτων. Η οδηγία «Τέλος του κύκλου ζωής των οχημάτων» (οδηγία 2000/53/ΕΕ) ρυθμίζει τη διάθεση των οχημάτων και οι απαιτήσεις που θέτει είναι οι εξής:

- Από το 2006, το 85% του βάρους του συνόλου των οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους θα πρέπει να επαναχρησιμοποιηθούν, να ανακυκλωθούν ή να υπόκεινται σε ανάκτηση ενέργειας και μόνο το 15% μπορεί να διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής.
- Από το 2015, το 85% του βάρους όλων των οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους θα πρέπει να επαναχρησιμοποιούνται ή ανακυκλώνονται, ένα επιπλέον 10% μπορεί να υπόκεινται σε ανάκτηση ενέργειας και κατ' ανώτατο όριο μόνο το 5% μπορεί να διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής.
- Από το 2007, είναι ευθύνη της κατασκευάστριας εταιρείας ο τρόπος διάθεσης του οχήματος.

Τα οχήματα που κατασκευάζονται τώρα πρέπει να πληρούν την απαίτηση του 2015 απαίτηση, αφού έχουν αναμενόμενη διάρκεια ζωής άνω των 10 ετών. Επιπλέον, μια οδηγία σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού έχει ήδη εκδοθεί (οδηγία 2002/96/ΕΚ). Ως συνέπεια της συνεχούς θεσμοθέτησης νέων νομοθετικών ρυθμίσεων είναι πλέον επιτακτικός ο καθαρισμός κατευθύνσεων ανακύκλωσης. Οι τεχνολογίες ανακύκλωσης παρουσιάζονται στη συνέχεια.

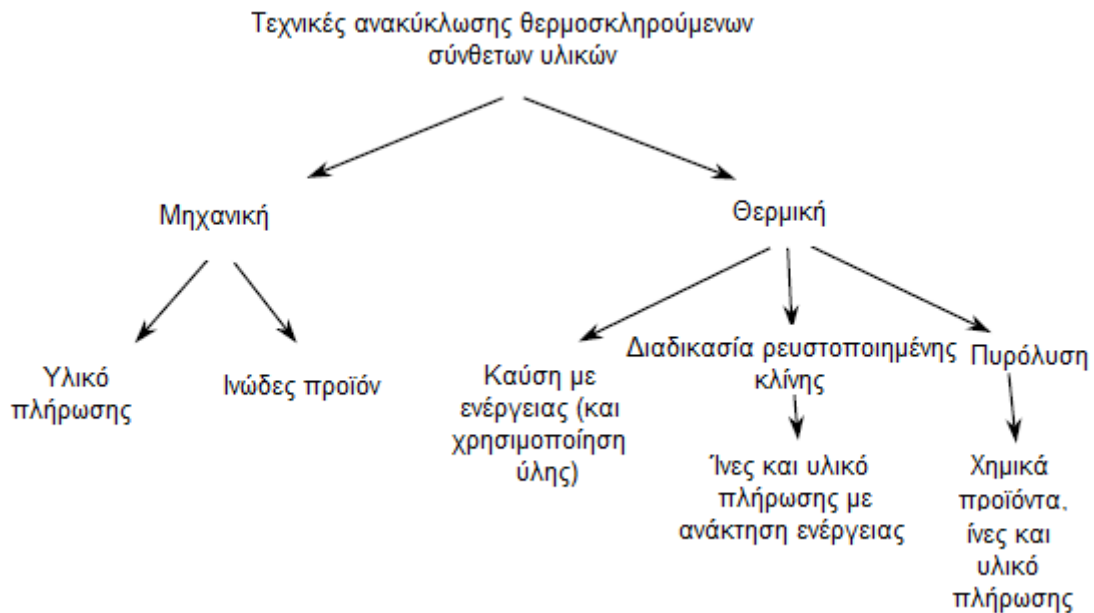
3.1 Τεχνολογίες Ανακύκλωσης Θερμοσκληρούμενων Υλικών

Οι τεχνολογίες ανακύκλωσης που έχουν προταθεί και αναπτύχθηκαν για εφαρμογή στην περίπτωση των θερμοσκληρυντικών σύνθετων υλικών παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχήμα 30. Υπάρχουν ουσιαστικά δύο κατηγορίες διαδικασιών: εκείνες που περιλαμβάνουν μηχανικά τεχνικές μηχανικής λειοτρίβησης για να μειωθεί το μέγεθος των υπολειμμάτων των ανακυκλώσιμων υλικών και εκείνες που χρησιμοποιούν θερμικές διεργασίες, για να σπάσουν τα υπολείμματα σε υλικά και ενέργεια.

3.1.1. Μηχανική Ανακύκλωση

Μηχανικές τεχνικές ανακύκλωσης έχουν διερευνηθεί τόσο για τα σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού όσο και με ίνες άνθρακα. Ωστόσο, πιο εκτεταμένη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί για τα υλικά με ίνες γυαλιού. Η τεχνική που συνήθως

χρησιμοποιείται αρχικά στοχεύει στην μείωση του μεγέθους των υπολειμμάτων μέσω διαδικασίας θραύσης. Αυτό συνεπάγεται συνήθως τη χρήση ενός μύλου με μικρή ταχύτητα κοπής ή θραύσης ώστε το υλικό να μετατραπεί σε κομμάτια μεγέθους της τάξης των 50-100 χιλ.



Σχήμα 30: Τεχνικές Ανακύκλωσης Θερμοσκληρούμενων Σύνθετων Υλικών

(Πηγή: Pickering, 2006, Επεξεργασία: Ιδία)

Αυτό διευκολύνει την απομάκρυνση μεταλλικών στοιχείων ενώ ταυτόχρονα μειώνεται ο όγκος των αποβλήτων που μεταφέρονται. Η κύρια φάση για την μείωση του όγκου περιλαμβάνει την άλεση σε μύλο θραύσης ή υψηλής ταχύτητας, όπου το υλικό ραφινάρεται σε σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 50 mm. Στην συνέχεια το υλικό αυτό ταξινομείται με χρήση κόσκινου σε κλάσματα διαφορετικού μεγέθους (Scheirs, 1992; Hartt et al., 1992; Curcuras et al., 1991).

Στη μηχανική διαδικασία ανακύκλωσης, το σύνολο των συστατικών του αρχικού σύνθετου μειώνεται ως προς το μέγεθος και τα ανακυκλώσιμα υλικά που προκύπτουν εμφανίζονται ως οποία μείγματα πολυμερούς, ινών και υλικού πλήρωσεως. Τυπικά, τα ραφιναρισμένα κλάσματα είναι σε μορφή σκόνης και περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερούς και υλικού πλήρωσεως από το αρχικό σύνθετο. Τα πιο αδρά κλάσματα τείνουν να εμφανίζουν πιο ινώδη φάση με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ίνες. Μια σειρά εταιρειών έχουν εμπλακεί στην ανάπτυξη της ανακύκλωσης δραστηριότητας ανακύκλωσης σε βιομηχανική κλίμακα, μεταξύ των οποίων η ERCOM στην Γερμανία και η Phoenix Fiberglass

στον Καναδά (Scheirs, 1992). Αυτές οι δύο εταιρείες δραστηριοποιούνται κυρίως στον τομέα των θερμοσκληρυντικών σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού (BMC, SMC). Αυτά τα σύνθετα αποτελούνται από πολυεστερική ρητίνη και περιέχουν υψηλές αναλογίες πληρωτικού υλικού, το οποίο συνήθως είναι ανθρακικό ασβέστιο ή τριένυδρη αλουμίνα. Η ERCOM χρησιμοποιεί μια κινητή θεριστική μηχανή προκειμένου να επιτευχθεί η αρχική μείωση μεγέθους και κατά συνέπεια να διευκολυνθεί η μεταφορά τους. Η μηχανή αυτή μετατρέπει τα θραύσματα σε κομμάτια διαστάσεων 50x50mm και φαινόμενης πυκνότητας περίπου 330 kg/m³. Στη συνέχεια πραγματοποιείται κονιορτοποίηση και ταξινόμηση (Πιν.12) της παραχθείσας των κλασμάτων με κόσκινα και κυκλώνες.

Πίνακας 12: Ταξινόμηση Ανακυκλωμένων της ERCOM

Προϊόν	RC1000	RC1100	RC3000	RC3101
Μήκος ίνας (mm)	<0,25	0,25-0,30	3-15	3-20
Περιεκτικότητα γυαλιού (%)	35	45	45	45
Πυκνότητα εγχύματος (kg/m ³)	670	460	170	400

(Πηγή: Pickering, 2006)

Η Phoenix επίσης, ακολουθεί παρόμοια διαδικασία για την θραύση με κρούση και την ταξινόμηση με αέρα (Sims et al., 1993). Λεπτομέρειες για τα ανακυκλωμένα υλικά που παράγονται από την Phoenix δίνονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Ταξινόμηση Ανακυκλωμένων της Phoenix Fiberglass

Προϊόν	PHX-200 υλικό πλήρωσης	MFX ίνες	CSX υβριδικές ίνες
Μέγεθος σωματιδίου	14μm	0,8 1,6 και 3 1mm	12mm
Περιεκτικότητα γυαλιού (%)	13%	85%	40%
Περιεκτικότητα πληρωτικού και οργανικού	87%	15%	60%

(Πηγή: Simes et al., 1993)

Μια σειρά εφαρμογών έχουν διερευνηθεί για την αξιοποίηση των ανακυκλωμένων υλικών. Τα υπό μορφή σκόνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο του ανθρακικού ασβεστίου πλήρωσης στα SMC ή BMC σύνθετα, εφόσον μία μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων της τάξης του 10% είναι ανεκτή. Ωστόσο, μεγαλύτερες αναλογίες έχουν ως αποτέλεσμα την πρόκληση προβλημάτων κατά την επεξεργασία, όπως η απορρόφηση περισσότερης ρητίνης.

Αυτό συνεπάγεται την αύξηση του ιξώδους και μεγαλύτερες μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες (Scheirs, 1992; Curcuras et al., 1991; Bledzki et al., 1992; Butler, 1991; Jutte and Graham, 1991).

Ωστόσο η χρήση ποσοστού της ανακυκλωμένης σκόνης ως υποκατάστατου του ανθρακικού ασβεστίου εμφανίζει πλεονεκτήματα, όπως η παραγωγή ελαφρύτερων σύνθετων τύπου SMC. Αυτό συμβαίνει επειδή η σκόνη που αναπληρώνει σε κάποιο ποσοστό το ανθρακικό ασβέστιο ως υλικό πλήρωσης περιέχει ποσότητα πολυμερούς. Συνεπώς, ένα σύνθετο υλικό που περιέχει 10% ανακυκλωμένη σκόνη ως υλικό πλήρωσης είναι κατά 5% ελαφρύτερο (Scheirs, 1992).

Αντίθετα, η χρησιμοποίηση κλασμάτων με ινώδη ως υλικού πλήρωσης είναι πιο δύσκολο να εφαρμοστεί ενώ έχουν αναφερθεί σημαντικές μειώσεις των μηχανικών αντοχών. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα κλάσματα αυτά περιέχουν μεγαλύτερα σωματίδια και εμφανίζουν μικρότερη διατμητική αντοχή και ικανότητα ανάπτυξης δεσμών (Butler, 1991; Jutte and Graham, 1991; Curcuras et al., 1991).

Σε άλλη μελέτη (DeRosa et al., 2004) όπου διερευνήθηκε η επίδραση του μήκων των ινών, πρόκυψε ότι είναι δυνατή η μερική υποκατάσταση κοντών ινών γυαλιού σε σύνθετα τύπου BMC, αρκεί οι ανακυκλωμένες ίνες να έχουν μεγαλύτερο μήκος από τις αρχικές.

Επιπλέον, έχει μελετηθεί η επαναχρησιμοποίηση ανακυκλωμένων θερμοσκληρούμενων υλικών όχι μόνο για την παραγωγή νέων όμοιων υλικών. Κάποιες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί προκειμένου να διαπιστωθεί η δυνατότητα αξιοποίηση τους στην παραγωγή θερμοπλαστικών υλικών (Butler, 1991) ή στην παραγωγή διαφορετικών θερμοσκληρούμενων (στο Πανεπιστήμιο Brunel) (Bream and Hornsby, 2002; Bevis et al., 1996; Bevis et al., 1998)

Γενικά, οι έρευνες αυτές έδειξαν ότι τα ανακυκλωμένα υλικά έχουν κατώτερες ιδιότητες ενίσχυσης σε σύγκριση με τα μη ανακυκλωμένα όμως με την προσθήκη πρόσθετων αυτές μπορούν να βελτιωθούν κατά 45 έως 65% (Bream and Hornsby, 2002).

Η αξία των ανακυκλωμένων μπορεί να ενισχυθεί εάν μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά τρόπο ώστε να αξιοποιούνται κάποιες από τις μοναδικές ιδιότητες της. Στη SICOMP στη Σουηδία (Skrifvars, 2003), έχει παραχθεί ενισχυμένη ίνα γυαλιού RECYCORE στον πυρήνα της οποίας υπάρχει

ανακυκλωμένο υλικό. Ο πυρήνας αυτός έχει μέγεθος από 1 έως 25mm και αποτελεί έως και το 70% κατά βάρος της ενίσχυσης. Χαρακτηριστική ιδιότητα της είναι η διαπερατότητα που επιτρέπει τη ροή της ρητίνης κατά τη διάρκεια του εμποτισμού. Στο πανεπιστήμιο του Bristol (Thomas et al., 2000) πραγματοποιήθηκε έρευνα για την παραγωγή συνθέτων από ανακυκλωμένα υλικά με βελτιωμένες ηχομονωτικές ιδιότητες.

Σε μία πρόσφατη έρευνα στο Ηνωμένο Βασίλειο (από το Building Research Establishment) διερευνήθηκε ένα πλήθος εφαρμογών των ανακυκλωμένων θερμοσκληρυνόμενων στη οικοδομική βιομηχανία όπως η κατασκευή ενισχυμένων μοριοσανίδων ή ασφαλτικών υλικών [Conroy et al., 2004; Halliwell and Reynolds, 2003).

3.1.2. Θερμική Ανακύκλωση

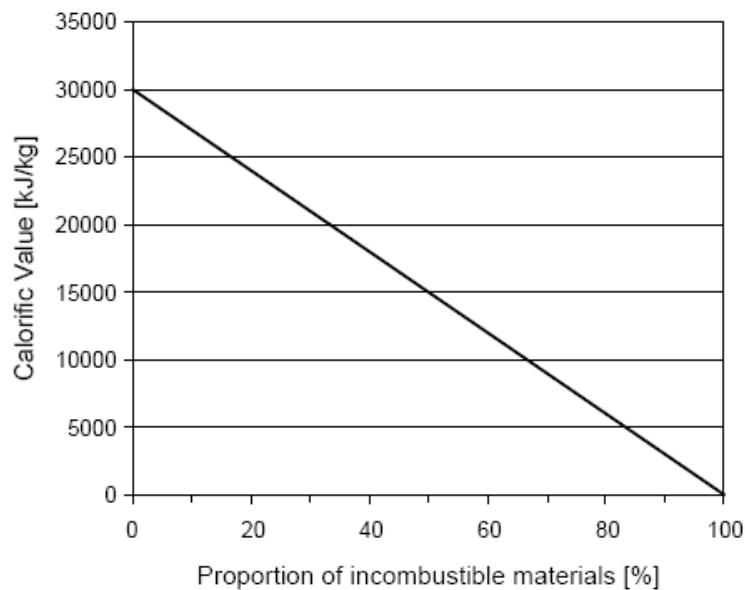
1. Καύση με Ανάκτηση Ύλης και Ενέργειας

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, όπως όλα τα οργανικά υλικά, έχουν μεγάλη θερμογόνο ισχύ και με την καύση τους μπορεί να παραχθεί ενέργεια. Μετρήσεις της θερμογόνου δύναμης τους έχουν πραγματοποιηθεί και υπάρχουν αναφορές για τον πολυεστέρα, τον βινυλεστέρα, τα φαινολικά, την ουρία-φορμαλδεΐδη και τις εποξικές ρητίνες (Pickering and Benson, 1991). Εκτός από την ουρία φορμαλδεΐδη, η οποία έχει θερμογόνο δύναμη 15.700 kJ/kg, οι άλλες ρητίνες θεωρούνται όλες ότι έχουν θερμογόνο δύναμη περίπου 30.000 kJ / kg. Καθώς τα συνήθως χρησιμοποιούμενα υλικά πλήρωσης και οι ίνες είναι άκαυστα, η θερμογόνος αξία ενός σύνθετου ενισχυμένου με ίνες γυαλιού θα εξαρτάται από την αναλογία του πολυμερούς όπως φαίνεται στο επόμενο Σχήμα (31).

Ορισμένα ορυκτά μέσα πλήρωσης αποσυντίθενται και απορροφούν ενέργεια κατά την καύση, για αυτό χρησιμοποιούνται επιβραδυντικά. Ωστόσο, αν και η επίδραση των επιβραδυντιού είναι να μειώσει την αρχική εκδήλωση και διάδοση της φλόγας το ποσό της ενέργειας που απορροφάται είναι μικρό σε σύγκριση με θερμιδική αξία της ρητίνης. Για παράδειγμα η ενέργεια που απορροφάται από την ένυδρη αλουμίνα είναι 1000 kJ/kg, οπότε αν σε ένα σύνθετο υπάρχει τόση αλουμίνα όσο πολεμερές η θερμογόνος αξία θα μειωθεί κατά 3.3%.

Ομοίως, το ανθρακικό ασβέστιο αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 900 °C και απορροφά 1800 kJ/kg. Σε ένα σύνθετο υλικό όπου κατά βάρος υπάρχει τόσο ανθρακικό ασβέστιο όσο πολυμερές, η θερμογόνος αξία θα μειωθεί κατά 6%.

Δοκιμές καύσης (Pickering, 1991; Nystrom, 2002) έχουν δείξει ότι τα σύνθετα μπορούν χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για την ανάκτηση ενέργειας με καύση. Η ανάμειξη υπολειμμάτων σύνθετων υλικών σε ποσοστό 10% με αστικά στερεά απόβλητα αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο διάθεσης που αντικαθιστά την ταφή (Nystrom, 2002).



Σχήμα 31: Θερμιδική αξία (*calorific value*) θερμοσκληρούμενων υλικών σε συσχέτιση με την περιεκτικότητα σε άκαυστα υλικά (*incombustible materials*)

(Πηγή: Pickering, 2006)

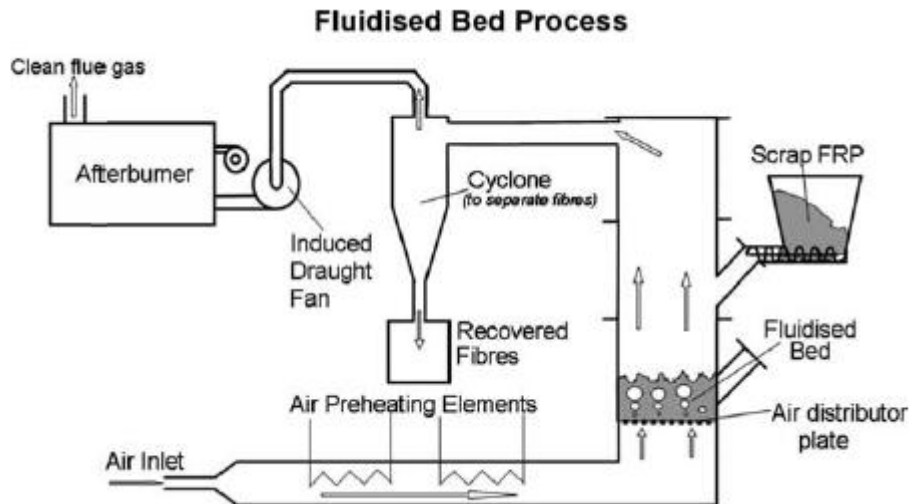
Προκειμένου να ανακτηθεί κάποια αξία από τα άκαυστα υλικά, η καύση των απορριμμάτων σε κλίβανους τσιμέντου είναι μια αποτελεσματική τακτική, αφού οι ίνες γυαλιού και τα μεταλλικά υλικά πλήρωσης των σύνθετων υλικών περιέχουν μεταλλικά στοιχεία που μπορούν να ενσωματωθούν στο τσιμέντο. Η επίδραση αυτών των μεταλλικών στοιχείων στην παραγωγή τσιμέντου έχει διερευνηθεί και έχει βρεθεί ότι το μόνο ζήτημα ήταν η παρουσία βορίου στις ίνες γυαλιού. Μεγάλη ποσότητα βορίου στο τσιμέντο μπορεί να αυξήσει τον χρόνο σκλήρυνσης, αν και η τελική αντοχή δεν επηρεάζεται. Το συμπέρασμα που προέκυψε από τις ανάλογες μελέτες ήταν ότι τα σύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή τσιμέντου εφόσον στην τελική σύνθεση του το οξείδιο του βορίου δεν θα υπερβαίνει το 0,2%, ώστε να μην επηρεάζεται η συμπεριφορά του τσιμέντου. Τυπικά, αυτό σημαίνει ότι το σύνθετο πολυμερές υλικό που μπαίνει στο κλίβανο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10% της καύσιμης ύλης (Pickering, 2006).

Εναλλακτικά, αν τα απορρίμματα σύνθετων υλικών καίγονται μαζί με άνθρακα σε καυστήρα ρευστοστερεάς κλίνης (Fenwick and Pickering, 1994) τότε το ανθρακικό ασβέστιο θα απορροφά τα οξειδία του θείου οπότε θα μειώνονται οι εκπομπές θείου. Μια δοκιμή σε ανάλογο λέβητα εμπορικής χρήσης πραγματοποιήθηκε για περίοδο 4 ημερών όπου υποβλήθηκαν σε καύση 730 kg σύνθετων τύπου SMC και BMC μαζί με άνθρακα. Βρέθηκε ότι το ανθρακικό ασβέστιο του πληρωτικού του σύνθετου υλικού συμπεριφέρθηκε όμοια με την πρόσθετη σκόνη ασβεστόλιθου, η οποία χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των οξειδίων του θείου από τα αέρια που παράγονται κατά την καύση.

2. Ανάκτηση Ινών με Θερμική Διεργασία Ρευστοποιημένης Κλίνης

Η ίνα ενίσχυσης έχει δυνητικά την μεγαλύτερη αξία σε ότι αφορά την ανάκτηση ύλης από σύνθετα υλικά. Για δέκα χρόνια στο Πανεπιστήμιο του Nottingham οι ερευνητές προσπάθησαν να αναπτύξουν μια διαδικασία ρευστοποιημένης κλίνης για την ανάκτηση ινών γυαλιού και άνθρακα από απορρίμματα σύνθετων υλικών με την αντίστοιχη ενίσχυση (Pickering et al., 2000, Yip et al., 2002). Αρχικά τα απορρίμματα μειώνονται σε μέγεθος και τοποθετούνται σε ρευστοποιημένη κλίνη. Πρόκειται για κλίνη άμμου του πυριτίου μεγέθους μορίου 0.85 mm. Η άμμος ρευστοποιείται με θερμό αέρα και η τυπική ταχύτητα ρευστοποίησης είναι 0.4–1.0 m/s σε θερμοκρασίες 450–550 °C. Οι ίνες και το υλικό πλήρωσης αποδεδμεύονται από το σύνθετο και συλλέγονται ενώ το πολυμερές υποβάλλεται σε επιπλέον καύση σε υψηλότερη θερμοκρασία οπότε και οξειδώνεται πλήρως. Στην δεύτερη αυτή διαδικασία καύσης είναι δυνατή και η ανάκτηση ενέργειας. Στο επόμενο φαίνεται το διάγραμμα που περιγράφει τη διαδικασία αυτή.

Οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων δείχνουν ότι οι ανακυκλωμένες ίνες γυαλιού εμφανίζουν μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό κατά 50% αλλά διατηρούν την ίδια ακαμψία σε σύγκριση με τις πρωτογενείς ίνες, όταν η θερμική διεργασία πραγματοποιείται στους 450 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η μείωση της αντοχής είναι σημαντική μεγαλύτερη αγγίζοντας το 90% για θερμοκρασία 650 °C (Thomas, 1996). Επιπλέον, πειραματικές δοκιμές έδειξαν ότι η αντοχή σε εφελκυσμό αποτελεί καθοριστική παράμετρο κατά την επαναχρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων ινών στην παραγωγή σύνθετων υλικών (Pickering et al., 2000).



Σχήμα 32: Θερμική Διεργασία Ρευστοποιημένης Κλίνης

(Πηγή: Pickering, 2006)

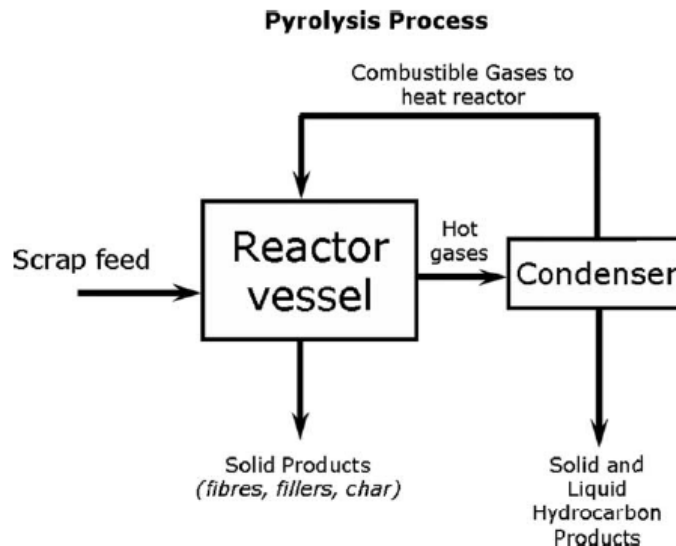
Οι ίνες άνθρακα όμως, εμφανίζουν μικρότερη μείωση της αντοχής τους σε εφελκυσμό (20% για επεξεργασία στους 550 °C. Η συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια τους εμφανίζει μικρή μείωση χωρίς να επηρεάζεται ωστόσο η ικανότητα ανάπτυξης δεσμών και συνεπώς η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους για την παραγωγή σύνθετων υλικών με πολυμερή μήτρα.

Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της διαδικασίας ρευστοποιημένης κλίνης είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε μίγματα σύνθετων κάθε πολυμερικού τύπου (ακόμη και τύπου σάντουιτς ή με βαμμένες επιφάνειες) (Pickering et al., 2000). Τα μεταλλικά ένθετα δεν χρειάζεται να αφαιρεθούν, αφού παραμένουν στην κλίνη και μπορούν να διαχωριστούν. Οι πλέον υποσχόμενες εφαρμογές για τις ανακυκλωμένες ίνες είναι αυτές που απαιτούν κοντές ίνες σε μορφή διασποράς (Pickering et al., 2000).

3. Πυρόλυση

Σύνθετα με ίνες Γυαλιού

Κατά την πυρόλυση η καύσιμη ύλη θερμαίνεται απουσία οξυγόνου. Οι οργανικές ύλες διασπώνται σε ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (υγρά και αέρια) ενώ παράγεται κατάλοιπο στερεού άνθρακα. Η πυρόλυση προσφέρει την δυνατότητα ανάκτησης ύλης η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για περαιτέρω χημική επεξεργασία. Η διαδικασία της πυρόλυσης φαίνεται στο επόμενο Σχήμα.



Σχήμα 33: Διαδικασία Πυρόλυσης

(Πηγή: Pickering, 2006)

Μελέτες σχετικά με την πυρόλυση απορριμμάτων σύνθετων υλικών έχουν πραγματοποιηθεί από πολλούς φορείς. Στην Αμερική, η SMC Automotive Alliance πραγματοποίησε μια τέτοια έρευνα στις αρχές της δεκαετίας του '90. Η θερμοκρασία της διεργασίας ήταν 700–1000 °C σε μονάδα που προοριζόταν για την πυρόλυση ελαστικών. Από την διεργασία αυτή παράγονταν καύσιμο αέριο που χρησιμοποιούνταν για την θέρμανση του θαλάμου, προϊόντα πετρελαίου και στερεό υπόλειμμα, στο οποίο περιλαμβάνονταν οι ανόργανες ίνες. Για την αξιοποίηση των ινών αυτών ως υλικών πληρώσεως σε νέα SMC πραγματοποίησαν έρευνες οι οποίες έδειξαν ότι αυτό ήταν εφικτό. Το προϊόν πετρελαίου είχε σύνθεση όμοια με το βαρύ αργό πετρέλαιο (Pickering, 2006).

Αναγνωρίζοντας τη δυνατότητα αξιοποίηση των ινών γυαλιού στην περίπτωση ανάκτησης τους σε καλή κατάσταση, διερεύνησαν το ενδεχόμενο της πυρόλυσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία (Soh et al., 1994). Η διεργασία πραγματοποιήθηκε στους 400 °C ενώ η παρουσία ατμού αύξησε τον ρυθμό διάσπασης του πολυμερούς και διευκόλυσε τον διαχωρισμό των ινών από το στερεό προϊόν. Οι ίνες υποβλήθηκαν στη συνέχεια σε διεργασία απομάκρυνσης του ανθρακικού ασβεστίου πλήρωσης.

Πιο πρόσφατες έρευνες για την πυρόλυση σύνθετων υλικών, έχουν υλοποιηθεί από το πανεπιστήμιο του Leeds (Cunliffe, 2003) και την Πολυτεχνική Σχολή του Bilbao (Torres et al., 2000). Η μελέτη της Ισπανίας αφορούσε την πυρόλυση

πολυεστερικού SMC σε θερμοκρασίες 300–700 °C. Η σύνθεση του SMC δίνεται στον επόμενο πίνακα (Πιν. 14). Η πυρόλυση σε θερμοκρασία μικρότερη των 400 °C δεν ήταν αποτελεσματική, αφού το πολυμερές δεν διασπώνταν πλήρως. Αντιθέτως, κατά την πυρόλυση σε θερμοκρασίες 400–700 °C (όπως φαίνονται στον πίνακα 15) προέκυψαν τα εξής προϊόντα:

- Αέρια: CO₂ και CO με περιεκτικότητα σε αέριο υδρογονάνθρακα κατώτερο του 10% και χαμηλή θερμιδική αξία περίπου 14 MJ/Nm³.
- Υγρά: σύνθετο μίγμα οργανικών ενώσεων που περιέχουν συνήθως 66% αρωματικές ενώσεις και περίπου το 25% οξυγονωμένες ενώσεις, όπως κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, αλκυλοβενζόλια και αρυλικές ναφθαλίνες με θερμογόνο δύναμη περίπου 37 MJ / kg και είναι παρόμοια με το πετρέλαιο.

Πίνακας 14: Σύνθεση του SMC που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμαστική πυρόλυση

Συστατικό	Αναλογία κατά βάρος (%)
Ορθο-φθαλική πολυεστερική ρητίνη και άλλα πρόσθετα	28,3
Ανθρακικό ασβέστιο ως υλικό πλήρωσης	46,7
Ένα γυαλιού	25,0

(Πηγή: Torres et al., 2000)

Πίνακας 15: Προϊόντα πυρόλυσης SMC % κατά βάρος

Θερμοκρασία	400°C	500°C	600°C	700°C
Στερεό προϊόν (%)	75,2	74,9	73,9	72,6
Υγρό προϊόν (%)	14,5	14,2	14,9	13,7
Αέριο προϊόν (%)	10,5	11,0	11,5	12,8

(Πηγή: Torres et al., 2000)

Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Leeds αφορούσαν την πυρόλυση μιας σειράς σύνθετων υλικών σε θερμοκρασίες από 350 έως 800 °C. Τα υλικά αυτά ήταν πολυεστερικές, βινυλεστερικές, εποξικές και φαινολικές θερμοσκληρούμενες ρητίνες καθώς και πολυπροπυλενικά και πολυαιθυλικά τερεφθαλικά θερμοπλαστικά με ίνες γυαλιού ή άνθρακα και πληρωτικό ανθρακικό ασβεστίου.

Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα υλικά και τα προϊόντα της πυρόλυσης για διεργασία στους 500 ή 550 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 16 Τα αποτελέσματα των ερευνών έδειξαν ότι οι πολυεστερικές

ρητίνες διασπóνταν πλήρως στους 450 °C ενώ οι υπόλοιπες ρητίνες απαιτούσαν υψηλότερες θερμοκρασίες μεταξύ 500–550 °C

Το διοξείδιο του άνθρακα ήταν το κύριο αέριο προϊόν αλλά σημαντικό ποσοστό των αέριων καυσίμων αποτελούσαν το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο και άλλοι υδρογονάνθρακες. Η μικτή θερμογόνος δύναμη των αέριων προϊόντων ήταν γενικά λιγότερη των 18 MJ/kg, εκτός του αέριου μείγματος που προέρχονταν από την πυρόλυση σύνθετων εποξικής ρητίνης το οποίο ήταν πλούσιο σε μεθάνιο και του αέριου και του αέριου μείγματος που προέρχονταν από πολυπροπυλενικά θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά το οποίο είχε υψηλή συγκέντρωση μονομερούς προπενίου. Τα αέρια προϊόντα των υλικών αυτών είχαν υψηλή θερμιδική αξία η οποία κυμαίνονταν μεταξύ 42 και 44 MJ/kg.

Η σύνθεση των υγρών και στερεών προϊόντων φαίνεται στον Πίνακα 16 ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή ως χημικά. Τα προϊόντα από την πυρόλυση πολυστερικών σύνθετων φαίνονται στον Πίνακα 17 (Cunliffe, 2003).

Πίνακας 16: Προϊόντα πυρόλυσης διαφόρων σύνθετων (% κατά βάρος)

Σύνθετο	Θερμοκρασία °C	Στερεό προϊόν (%)	Πετρέλαιο/κερί (%)	Αέριο προϊόν (%)
Πολυεστερική ρητίνη με ανθρακικό ασβέστιο, ένυδρη αλουμίνα και ίνες γυαλιού	500	45,8	45,7	8,5
Φαινολική ρητίνη (24%) με ανθρακικό ασβέστιο και ίνες γυαλιού	500	90,2	8,8	1,0
Εποξική ρητίνη με ίνες άνθρακα	500	67,4	31,3	1,2
Πολυεστερική ρητίνη (70-80%) με ίνες γυαλιού	550	30,0	59,4	10,6
Πολυπροπυλένιο (60%) με ίνες γυαλιού	550	44,8	46,8	8,4
Πολυαιθυλικά τереφθαλικά θερμοπλαστικά με ίνες γυαλιού	550	74,4	13,0	12,6
Βινυλεστερική ρητίνη (30%) με ίνες γυαλιού	550	83,4	15,0	1,6

(Πηγή: Cunliffe, 2003)

Πίνακας 17: Προϊόντα πυρόλυσης πολυστερικών σύνθετων υλικών

Σύνθεση κατά βάρος (%) του σύνθετου υλικού		
Πολυεστερική ρητίνη και πρόσθετα 63%, ίνες γυαλιού 30%, ανθρακικό ασβέστιο ως υλικό πλήρωσης 7%		
<i>Προϊόντα πυρόλυσης (450 °C)(κατά βάρος)</i>		
Στερεό	39,3%	
Πετρέλαιο/στερεό οργανικό	39,6/15,4%	
Αέριο	5,8%	
<i>Σύνθεση πετρελαίου και στερεού οργανικού προϊόντος (κατά βάρος)</i>		
	πετρέλαιο	στερεό οργανικό
Αιθυλοβενζόλιο / ξυλόλιο	3,6%	0,3%
Στυρόλιο	26,2%	1,0%
Α-μεθυλοστυρένιο	5,5%	0,3%
Φθαλικός ανυδρίτης	2,7%	96,2%
Διμεθυλο-φθαλικό	2,5%	0,3%
1,3-διφαινιλοπροπένιο	5,1%	1,1%
άλλο	44,6%	1,8%

(Πηγή: Cunliffe, 2003)

Το υπόλειμμα στερεού προϊόντος περιείχε ίνες ενίσχυσης, μεταλλικά στοιχεία πληρώσεως και υπολείμματα της αποσύνθεσης του πολυμερούς. Περαιτέρω επεξεργασία οξειδωσης πραγματοποιήθηκε για τον καθαρισμό των ινών, η μηχανική αντοχή των οποίων μειώθηκε κατά 50% (όμοια με άλλες έρευνες Pickering et al., 2000). Αυτές οι ίνες ενσωματώθηκαν επιτυχώς ως υποκατάστατο κοντών αυθεντικών ινών σε ποσοστό 25% για την σύνθεση πολυστερικών σύνθετων.

Σύνθετα με ίνες Γυαλιού

Η εφαρμογή της πυρόλυσης για την ανακύκλωση σύνθετων με ίνες άνθρακα έχει επίσης διερευνηθεί. Κάποιες εργαστηριακές δοκιμές έχουν πραγματοποιηθεί στην Ιαπωνία (Ushikoshi, 1995), με δείγματα σύνθετων με ενίσχυση ιών άνθρακα και μήτρα εποξικής ή φαινολικής ρητίνης. Η έρευνα αυτή είχε ως αντικείμενο την μελέτη των ιδιοτήτων των ινών μετά την επεξεργασία της πυρόλυσης. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε για διαστήματα κάποιων ωρών σε θερμοκρασίες 400, 500 και 600 °C και οι μετρήσεις της αντοχής σε εφελκυσμό των ανακυκλωμένων ιών συγκρίθηκαν με αυτή των αρχικών. Το μέτρο ελαστικότητας δεν μετρήθηκε.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για θέρμανση των σύνθετων στους 500 °C η μείωση της αντοχής των ινών ήταν μικρή. Ωστόσο, για θέρμανση των ινών στην ίδια θερμοκρασία η μείωση ήταν της τάξης του 25%, λόγω της περαιτέρω οξειδωσης και της απουσίας του στρώματος της ρητίνης που έχει δράση

προστατευτική. Στους 600 °C, το φαινόμενο της οξειδωσης ήταν εντονότερο και η αντοχή των ινών μειώθηκε κατά 30%.

Μια καταλυτική διαδικασία πυρόλυσης αναπτύχθηκε στις ΗΠΑ από την Adherent Technologies, Inc (Allred, 1996; Allred et al., 1996; Allred et al., 1997) για σύνθετα εποξικής ρητίνης. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία (συνήθως περίπου 200 °C), παρουσία καταλύτη και το πολυμερές διασπάται πλήρως σε υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους υγρής ή αέριας μορφής, ενώ οι ίνες άνθρακα είναι ουσιαστικά απαλλαγμένες από την ρητίνη. Τα απορρίμματα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από προεμποτίσματα ή από αεροσκάφη. Μετά τον αρχικό τεμαχισμό το υλικό τοποθετούνταν σε συνεχή αντιδραστήρα για 5 λεπτά.

Τα υγρά προϊόντα ήταν υδρογονάνθρακες με σύνθεση όπως φαίνεται στους πίνακες 18 και 19. Οι ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα χαρακτηρίστηκαν ως προς την αντοχή τους σε εφελκυσμό και την χημική σύνθεση της επιφάνειάς τους. Η μείωση της αντοχής των ινών κυμαίνονταν από 1 έως 17%, ενώ η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια της ίνας βρέθηκε σε μία περίπτωση ότι ήταν κατά 83% (Allred et al., 1996) υψηλότερη σε σύγκριση με την αρχική και σε άλλη περίπτωση ότι είχε μειωθεί κατά 18% (Allred et al., 1997). Ωστόσο, και στις δυο περιπτώσεις οι δεσμοί του οξυγόνου των ανακυκλωμένων ινών ήταν όμοιοι με των αρχικών οπότε και η καταλληλότητα τους για συνεργασία με την πολυμερική μήτρα σε σύνθετο υλικό. Σε μια πιο πρόσφατη δημοσίευση αναφέρεται η συνεργασία με την Boeing για περαιτέρω ανάπτυξη της καταλυτικής διαδικασίας.

Πίνακας 18: Υγρά προϊόντα πυρόλυσης συνθέτου εποξικής ρητίνης-ινών άνθρακα

Προϊόν	Αναλογία κατά mole (%)
Ακετικό οξύ	6,1
σύμπλοκο πυριδίνης-SO ₃	6,1
Φαινόλη	5,1
Ανιλίνη	73,9
p-τολουϊδίνη	4,4
Ισοκινολίνη	4,3

(Πηγή: Pickering, 2006)

Πίνακας 19: Αέρια προϊόντα πυρόλυσης συνθέτου εποξικής ρητίνης-ινών άνθρακα

Προϊόν	Αναλογία κατά mole (%)
1-Προπένιο	14,7
Νερό	41,9
Διοξείδιο του θείου	10,8
Υδροκυάνιο	5,5
1-Βουτένιο	2,3
1,3-βουταδιένιο	5,0
Μεθυλοβρωμίδιο	1,4
Ακετόνη	13,4
Ακετονιτρίλιο	2,5
1,3-κυκλοπενταδιενίου	2,6

(Πηγή: Allred et al., 1997)

Μια διαδικασία αεριοποίησης έχει επίσης αναπτυχθεί για σύνθετα υλικά από ίνες άνθρακα (Unser et al., 1996). Στη διαδικασία αυτή, τα απορρίμματα θερμαίνονται στους 600 °C σε ελεγχόμενη ροή οξυγόνου. Το πολυμερές μετατρέπεται σε υδρογονάνθρακες μικρότερης αλυσίδας και αέρια (H₂ and CO) και οι ίνες άνθρακα μπορούν να ανακτηθούν για επαναχρησιμοποίηση. Οι ανακυκλωμένες ίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ινών γυαλιού σε BMC υλικά αποδίδοντας μεγαλύτερη αντοχή εφελκυσμού σε σύγκριση με τις ίνες γυαλιού (κατά 25%).

Επίσης, στην Γερμανία πρόσφατα μελετήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης μιας διαδικασίας πυρόλυσης/ αεριοποίησης για την ανακύκλωση σύνθετων πτερυγίων ανεμογεννητριών (Grove, 2003).

Κατά την εφαρμογή αυτής της διαδικασίας τα πτερύγια τεμαχίζονται σε κομμάτια 1μ και τοποθετούνται σε έναν μεγάλο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όπου θερμαίνονται απουσία αέρα. Ο αέρας εισάγεται στο τέλος του κύκλου της θέρμανσης προκειμένου με την οξειδωση να ανακτηθούν οι ίνες γυαλιού και το υλικό πλήρωσης. Τα αέρια και υγρά προϊόντα της πυρόλυσης χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας ενώ τα ανακτημένα υλικά είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν όπως τα ινώδη κλάσματα που παράγονται κατά την μηχανική ανακύκλωση.

3.2 Μελέτες Περίπτωσης

3.2.1. Χημική Ανακύκλωση Σύνθετων Υλικών από Ανθρακονήματα Ενισχυμένων με Εποξικές Ρητίνες⁴

Τα σύνθετα υλικά με μήτρα εποξικής ρητίνης ενισχυμένα με ίνες άνθρακα αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια βρίσκοντας πλήθος εφαρμογών σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς όπως οι βιομηχανίες αυτοκινήτων και αεροσκαφών. Συνεπώς, η εκτεταμένη χρήση των εν λόγω θερμοσκληρυντικών σύνθετων υλικών έχει ως απόρροια την παραγωγή ενός σημαντικού ποσοστού απορριμμάτων (σε αντίθεση με την περίπτωση των θερμοπλαστικών σύνθετων υλικών. Επιπλέον, επί του παρόντος τα σύνθετα αυτά απορρίμματα διατίθενται ως επί το πλείστον σε χώρους υγειονομικής ταφής αφού δεν έχει αναπτυχθεί μία οικονομικά βιώσιμη μέθοδος ανακύκλωσης.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μη αποικοδομήσιμων στερεών αποβλήτων καθώς και την απώλεια των υψηλής αξίας ινών άνθρακα. Επομένως, η ανάπτυξη μιας μεθόδου ανακύκλωσης τέτοιων σύνθετων υλικών θα έχει διπλή αξία την ανάκτηση των πολύτιμων ανθρακονημάτων και την μείωση των περιβαλλοντικών πιέσεων. Σχετικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αφορούν μεθόδους όπως η αποδόμηση με πυρόλυση απουσία οξυγόνου ή η χρήση καταλυτών με σκοπό την δημιουργία ενός μείγματος οργανικών συνθέτων.

Δυστυχώς, οι παραπάνω μέθοδοι είχαν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός στρώματος μη αποσυντιθέμενης ρυτίνης στις ανακτώμενες ίνες άνθρακα.

Τα υπερκρίσιμα υγρά όπως και το υπερκρίσιμο νερό ($T > 647.3 \text{ K}$, $P > 22.1 \text{ MPa}$) αποτελούν μέσα για την πραγματοποίηση αντιδράσεων χαμηλού κόστους προκειμένου να ανακυκλωθούν οι ίνες και η ρητίνη των σύνθετων υλικών, ενώ είναι ανακυκλώσιμα, μη τοξικά και σχετικά εύκολα στη χρήση. Επιπλέον, το υπερκρίσιμο νερό, έχει τις εξής ιδιότητες: χαμηλό ιξώδες, υψηλό συντελεστή μεταφοράς μάζας, υψηλή ικανότητα διάχυσης υψηλή διαλυτική ικανότητα. Ειδικά οξυγόνο και το νερό μπορούν να αποτελέσουν μια ενιαία και ομοιογενή φάση η οποία επιτρέπει τη γρήγορη οξειδωση. Επιπλέον τα υπερκρίσιμα υγρά αποτελούν

⁴ Εξ'ολοκλήρου από Bai et. al., (2010).

άριστους διαλύτες οργανικών ενώσεων ενώ εμφανίζουν χαμηλότερες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων σε σύγκριση με άλλους συμβατικούς διαλύτες.

Στην παρούσα μελέτη, το οξυγόνο προστέθηκε στο υπερκρίσιμο νερό προκειμένου να αυξήσει την διαλυτική του ικανότητα.

1. Πειραματικά δεδομένα

Οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμες, τύπου T-300TM και διαμέτρου 6–7 Ιm. Η εποξική ρυτίνη ήταν τύπου E-51 ενώ ως μέσο σκλήρυνσης χρησιμοποιήθηκε φθαλικός ανυδρίτης. Η αναλογία εποξικής ρυτίνης/φθαλικού ανυδρίτη/ βενζυλικής διμεθυλαμίνης ήταν 100/70/1 κατά βάρος. Η πίεση και η θερμοκρασία αποσύνθεσης μέσα στον αντιδραστήρα διατηρήθηκαν σε $30 \text{ B} \pm 1 \text{ MPa}$ και $440 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα ενώ η διάρκεια αποσύνθεσης κυμάνθηκε σε 25-30 λεπτά περίπου.

Η οξειδωση των ανακτημένων ανθρακονημάτων μετρήθηκε με τη χρήση ακτίνων Χ μέσω της φασματοσκοπικής ανάλυσης. Ο ρυθμός αποσύνθεσης του εποξικής ρητίνης στα σύνθετα υλικά υπολογίστηκε σύμφωνα με την ποσότητα των στερεών σύνθεσης μετά την αντίδραση με βάση τον ακόλουθο τύπο:

$$Dr = \frac{Mc - Mr}{Me} \times 100\%$$

όπου Dr = το ποσοστό αποσύνθεσης (wt.%),

Mc = η αρχική μάζα του σύνθετου

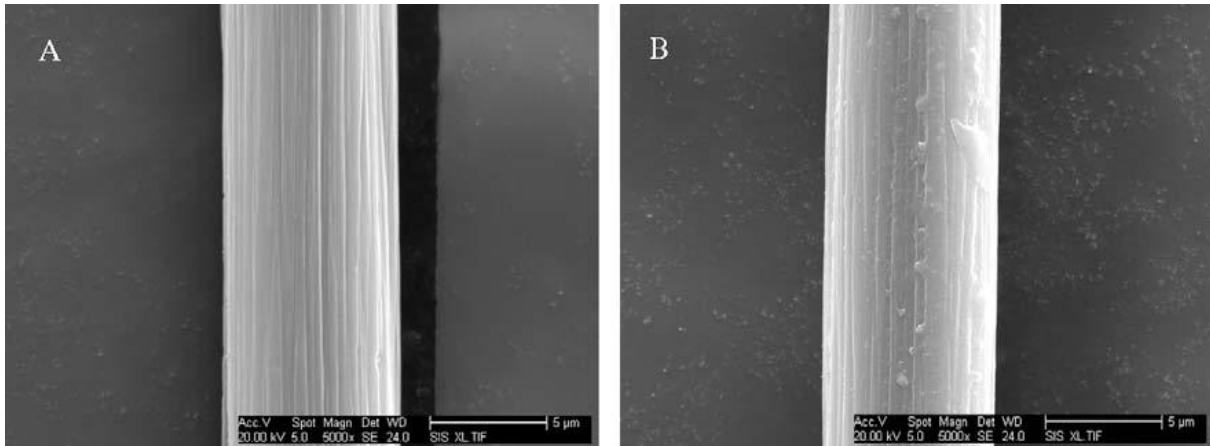
Mr . = η μάζα του στερεού μετά την διεργασία της αποσύνθεσης

Me = η αρχική μάζα της εποξικής ρητίνης

2. Αποτελέσματα

- *Επιφανειακή μικροδομή και σύνθεση*

Η σάρωση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM δείχνει ότι στην επιφάνεια εμπορικών ινών άνθρακα τύπου T-300TM υπάρχουν επιφανειακές κατασκευαστικές ραβδώσεις καθώς και ότι η εποξική ρητίνη στην επιφάνεια των ανακτημένων ινών άνθρακα είναι εμφανής για ποσοστό αποσύνθεσης έως 85 wt.%. Όταν το ποσοστό αποσύνθεσης αυξήθηκε άνω των 96 wt.%, δεν παρατηρούνταν εποξική ρητίνη στην επιφάνεια των ινών άνθρακα. (εικ.1)

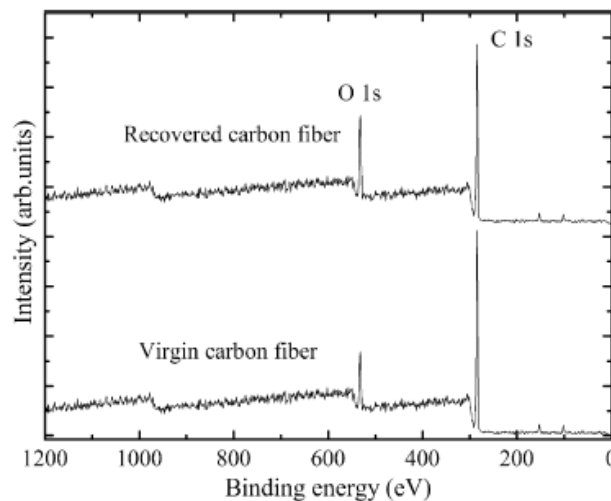


Εικόνα 1: Απεικονίσεις Σάρωσης Πριν και Μετά τη Διεργασία

(Πηγή: Bai et al., 2010)

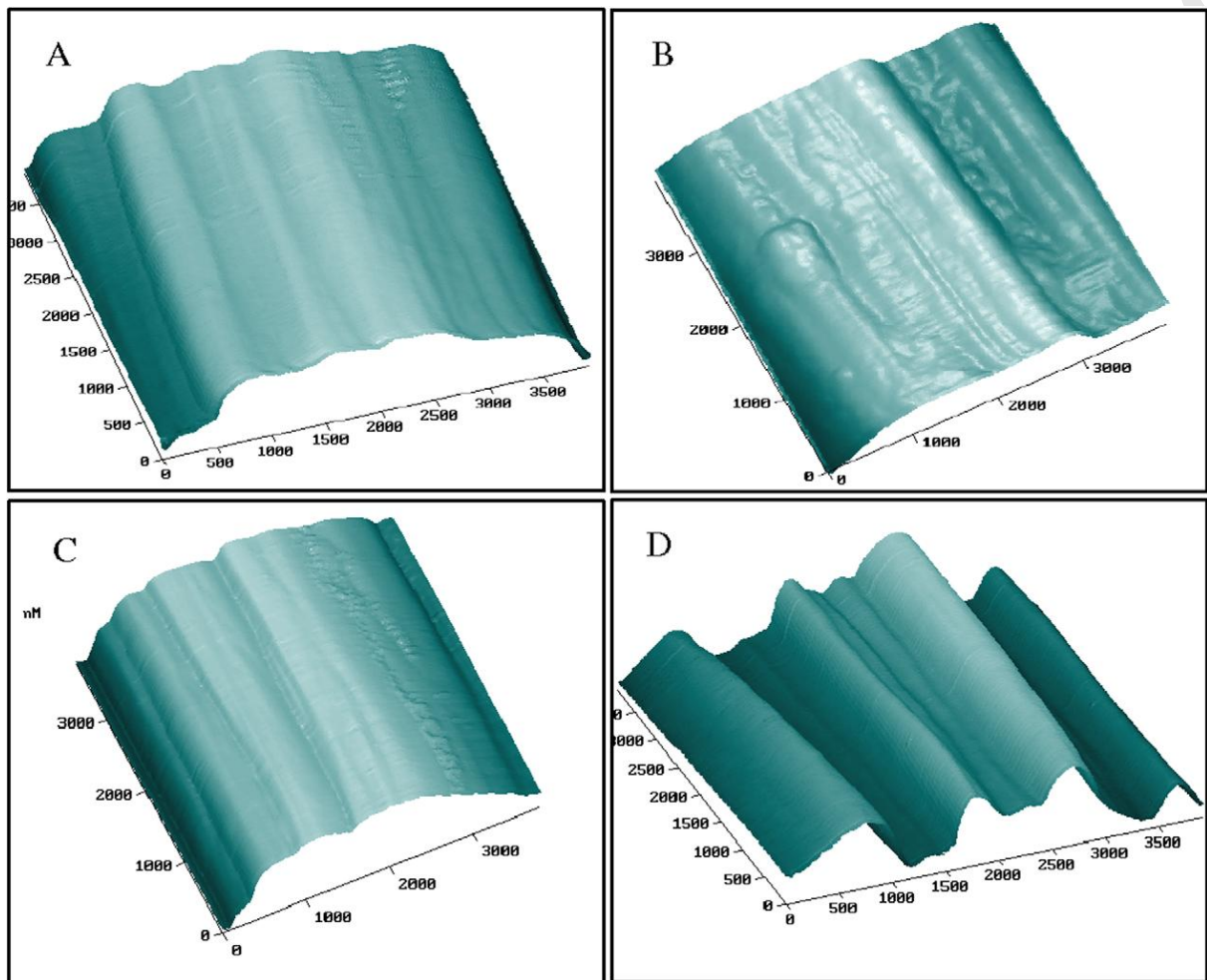
Όταν το ποσοστό αποσύνθεσης αυξήθηκε άνω του 94 wt.% (εικ. 2C), η εποξική ρητίνη είχε αποσυντεθεί πλήρως. Σε σύγκριση με τις αρχικές ίνες άνθρακα οι ραβδώσεις στην επιφάνεια τους αυξάνονταν με την αύξηση του ποσοστού αποσύνθεσης όταν αυτό ήταν άνω του 96 wt.%.

Σε ότι αφορά την χημική σύνθεση, αξίζει να σημειωθεί (σύμφωνα με την XPS ανάλυση) ότι οι αρχικές ίνες εμφάνιζαν ποσοστό άνθρακα 90.13% και οξυγόνου 7.44%, ενώ η αναλογία O/C ήταν 0.0825. Οι ανακτημένες ίνες το ποσοστό άνθρακα και οξυγόνου ήταν 69.09% και 28.65% αντίστοιχα, ενώ η αναλογία O/C ήταν 0.4147 για ποσοστό αποσύνθεσης 100.2 wt.%.



Σχήμα 34: Φασματοσκοπική Ανάλυση Συνόλου Δειγμάτων

(Πηγή: Bai et al., 2010)



Σχήμα 35: Απεικονίσεις σάρωσης (A: αρχικές ίνες άνθρακα, B,C,D: ανακτημένες ίνες άνθρακα για ποσοστό 91.2%, 96.5% και 100.2%, αντίστοιχα)

(Πηγή: Bai et al., 2010)

Πίνακας 20: Ατομική συγκέντρωση στοιχείων δειγμάτων σύμφωνα με την φασματοσκοπική ανάλυση

Στοιχείο	C (%)	O (%)	N (%)	O/C (%)
Αρχική ίνα	90.13	7.44	2.38	0.0825
Ανακτημένη ίνα	69.09	28.65	2.23	0.4147

(Πηγή: Bai et al., 2010)

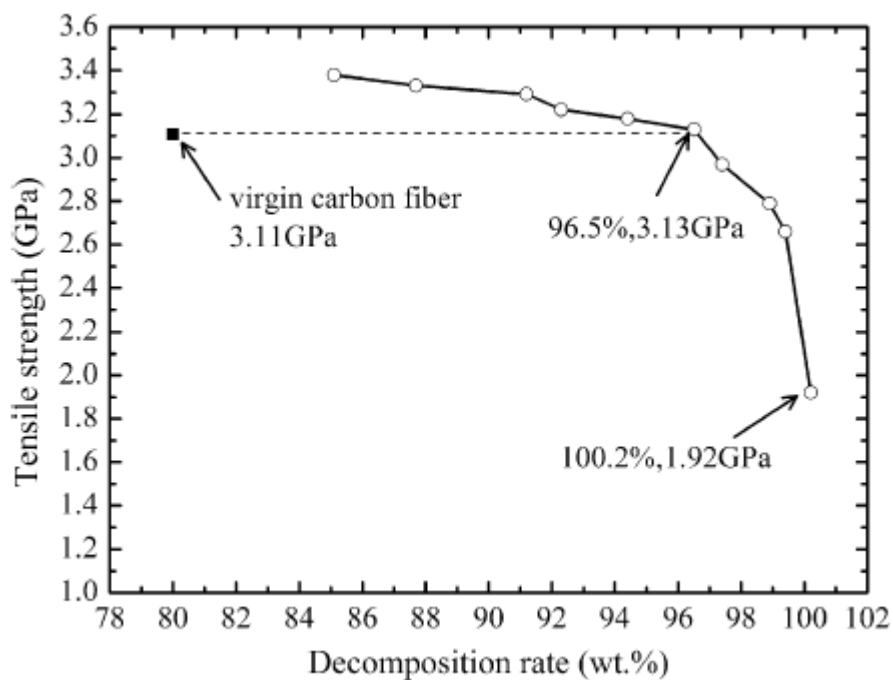
- Μηχανικές Ιδιότητες

Η συνάρτηση εφελκυστικής αντοχής και ποσοστού αποσύνθεσης φαίνεται στην εικόνα 4. Όταν το ποσοστό αποσύνθεσης είναι κάτω του 94 wt.%, η εφελκυστική αντοχή των ανακτημένων ινών ήταν σημαντικά υψηλότερη των αρχικών η οποία

είναι 3.11 GPa (λόγω των υπολλειμάτων ρητίνης στην επιφάνεια των ινών και της επικάλυψης των ραβδώσεων).

Για ποσοστά αποσύνθεσης 94.4 και 96.5 wt.%, η εφελκυστική τάση των ανακτημένων ινών μετρήθηκε σε 3.15 και 3.13 GPa αντίστοιχα, μεγέθη τα οποία στατιστικά μπορούν να ταυτιστούν με την αντοχή των αρχικών ινών, δηλ. με 3.11 GPa. Η εφελκυστική αντοχή των ανακτημένων ινών εμφάνισε δραστική μείωση όταν το ποσοστό αποσύνθεσης αυξήθηκε από 96.5% σε 100.2%, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην επιβλαβή δράση της εκτεταμένης οξειδωσης.

Από αυτά τα αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι οι ιδανικές συνθήκες ανάκτησης προκειμένου οι ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα να εμφανίζουν την αρχική εφελκυστική αντοχή τους είναι για ποσοστά αποσύνθεσης μεταξύ 94 και 97 wt.%.



Σχήμα 36: Συνάρτηση εφελκυστικής αντοχής ινών (*tensile strength*) – ποσοστού αποσύνθεσης (*decomposition rate*)

(Πηγή: Bai et al., 2010)

3. Συμπεράσματα

Οι καθαρές ίνες άνθρακα (χωρίς υπολλειματα ρητίνης στην επιφάνεια τους) είναι δυνατόν να ανακτηθούν με τη χρήση οξυγόνου σε υπερκρίσιμο νερό ως διαλυτικού μέσου σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 30 ± 1 MPa και 440 ± 10 °C, ενώ η διάρκεια της αντίδρασης είναι 30 ± 5 min. Η εφελκυστική αντοχή των

ανακτημένων ινών εμφανίστηκε ανώτερη των αρχικών για ποσοστά αποσύνθεσης κάτω του 85 wt.%. Ωστόσο, η εφελκυστική αντοχή των ανακτημένων ινών εμφάνισε δραστική μείωση όταν το ποσοστό αποσύνθεσης αυξήθηκε από 96.5% σε 100.2%, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην επιβλαβή δράση της εκτεταμένης οξειδωσης. Σε συνδυασμό με την ανάλυση της μικροδομής, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι ίνες άνθρακα από σύνθετα υλικά εποξικής ρυτίνης μπορούν να ανακτηθούν ιδανικά και να έχουν εφελκυστική αντοχή αντίστοιχη των αρχικών ινών όταν το ποσοστό αποσύνθεσης κυμαίνεται από 94 έως 97 wt.%.

3.2.2. Χαρακτηρισμός ανακυκλωμένων ινών άνθρακα

Λόγω της διαρκώς αυξανόμενης χρήσης θερμοσκληρυντικών σύνθετων υλικών με μήτρα εποξικής ρητίνης και ενίσχυση ινών άνθρακα στις βιομηχανίες αεροσκαφών και παραγωγής αθλητικών αγαθών τα απορρίμματα που προκύπτουν είτε κατά την φάση παραγωγής τους είτε στο τέλος του κύκλου ζωής τους, αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό.

Η ευρωπαϊκή οδηγία για τους ΧΥΤΑ (1999/31/EC) θέτει περιορισμούς στην ταφή προϊόντων σύνθετων υλικών. Επιπλέον, τα εν λόγω σύνθετα υλικά πρέπει να εναποτίθενται ως χημικά απόβλητα. Αυτοί οι περιορισμοί οδηγούν σε σημαντικά κόσθη διάθεσης καθώς και σε απώλεια πολύτιμου υλικού.

Μια ποικιλία από τεχνολογίες έχουν μέχρι στιγμής αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για την ανακύκλωση των υψηλής αξίας ανθρακονημάτων από πολυμερή σύνθετα θραύσματα. Η βασική στρατηγική ανακύκλωσης είναι η αποσύνθεση της πολυμερικής μήτρας με διάφορες μεθόδους προκειμένου να ανακτηθούν καθαρές ίνες άνθρακα. Η επί του παρόντος τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Το πρώτο είδος είναι η θερμο-χημική διαδικασία.

Για παράδειγμα, οι Ushikoshi et al. (1995) χρησιμοποίησαν την πυρόλυση την αποσύνθεση της εποξικής ρητίνης της μήτρας σε περιβάλλον αζώτου και στην συνέχεια μέσω οξειδωσης ανακτήθηκαν οι καθαρές ίνες. Αργότερα, οι Williams et al. (2005) ανέπτυξαν την διαδικασία της πυρόλυσης σε μεγαλύτερη κλίμακα. Οι Allred et al. (2001) ανέπτυξαν μια διαδικασία θερμο-χημική όπου χρησιμοποιούσαν χαμηλή θερμότητα και καταλύτη και υποστήριξαν ότι οι ανακτημένες ίνες εμφάνιζαν επιφάνεια μορφολογικά όμοια με τις αρχικές ίνες. Δεν ανέφεραν την σύνθεση του καταλύτη (Jiang et al., 2005).

Η ομάδα των Jiang et al., (2009) ανέπτυξε μία διαδικασία συνεχούς θερμικής οξειδωσης με τη χρήση ρευστοποιημένου αντιδραστήρα. Η μήτρα εποξικής ρητίνης οξειδώθηκε μερικώς σε αέρια προϊόντα όπως τα CO₂, CO, H₂, ελαφρούς αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και μικρό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων στους 550 C σε σύντομο χρονικό διάστημα (Jiang, 2007).

Οι ίνες άνθρακα που ανακτήθηκαν από τον αντιδραστήρα κλίνης, διατήρησαν περίπου το 80% της αρχικής αντοχής τους ενώ το μέτρο ελαστικότητας δεν άλλαξε (Yip et al., 2002). Μια παρόμοια θερμική οξειδωτική διαδικασία αναπτύχθηκε στο Argonne National Laboratory των ΗΠΑ (Jody et al., 2004) με τη χρήση αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor). Σε αυτή την περίπτωση οι ανακυκλωμένες ίνες διατήρησαν το 50% της αρχικής τους αντοχής και το 95% του αρχικού μέτρου ελαστικότητας. Η μικρότερη τιμή αντοχής σε σύγκριση με αυτή που διαθέτουν οι ίνες που ανακυκλώνονται σε αντιδραστήρα κλίνης οφείλεται στον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής και διαδικασίας της οξειδωσης (Jiang et al., 2008).

Το δεύτερο είδος τεχνολογίας ανακύκλωσης είναι διαδικασία με χρήση διαλύτη, προκειμένου να σπάσει η θερμοσκληρυντική μήτρα και να ανακυκλωθούν οι ίνες άνθρακα.

Για παράδειγμα οι Liu et al., (2004) χρησιμοποίησαν νιτρικό οξύ προκειμένου να διαχωρίσουν την εποξική ρητίνη από τις ίνες άνθρακα στους 90 °C για 20-100 h, με αποτέλεσμα την ανάκτηση των ινών εμφανίζοντας μείωση της αντοχής εφελκυσμού κατά περίπου 1,1%. Στο άρθρο των Meng et al., (2002) παρουσιάζεται η μέθοδος που ακολούθησαν για να σπάσουν φαινολική ρητίνη χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο νερό. Ωστόσο, δεν αναφέρουν τις μηχανικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα. Οι Piñero-Hernanz et al. (2008) που χρησιμοποίησαν υπερκρίσιμο νερό για να ανακυκλώνουν ίνες άνθρακα από σύνθετα υλικά με μήτρα εποξικής ρητίνης. Η διαδικασία ανακύκλωσης διεξήχθη σε θερμοκρασία 250-400 °C, σε πίεση 4-27,0 MPa και με χρόνο αντίδρασης 1-30 λεπτά. Η εποξική ρητίνη απομακρύνθηκε κατά 75%. Με την προσθήκη αλκαλικού καταλύτη κατάφεραν να αφαιρέσουν το 95% της ρητίνης. Ωστόσο, η αντοχή σε εφελκυσμό των ανακυκλωμένων ινών μειώθηκε κατά 90-98 σε σύγκριση με τις αρχικές. Αυτό, αποδίδεται στην δράση του καταλύτη σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας.

Μπορεί να διαπιστωθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα μειώθηκαν λιγότερη κατά την εφαρμογή της διαλυτικής διαδικασίας. Ωστόσο, οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα εμφανίζουν μειονεκτήματα, όπως η δυσκολία επίτευξης των κατάλληλων συνθηκών (όπως στην περίπτωση του υπερκρίσιμου νερού) ή είναι δυσάρεστα στη χρήση (όπως το νιτρικό οξύ). Πρόσφατα, η υπερκρίσιμη n-προπανόλη διερευνήθηκε από την ομάδα μας για την ανακύκλωση σύνθετων υλικών εποξική ρητίνης/ ινών άνθρακα (Hyde et al., 2006). Επιπλέον, πολύτιμες χημικές ουσίες μπορούν επίσης να ανακτηθούν από την διάλυση της εποξικής ρητίνης. Η n-προπανόλη έχει κρίσιμη θερμοκρασία 241 °C και κρίσιμη πίεση 5,2 MPa. Οι συνθήκες αυτές είναι πολύ πιο εύκολο να επιτευχθούν σε σχέση με το υπερκρίσιμο νερό, το οποίο έχει κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση 374 °C και 22,1 MPa αντίστοιχα. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η ανάκτηση ινών άνθρακα μακριάς μορφής οι οποίες εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό της εγγενούς αντοχής και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλής απόδοσης σύνθετα υλικά εποξικής ρητίνης (Hull and Clyne, 1996).

Παρακάτω αναλύεται η εργασία των Jiang et al., (2009). Στόχος είναι να αξιολογήσει τις ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα με εφαρμογή υπερκρίσιμης n-προπανόλης σε αντιδραστήρα ροής (flow reactor). Οι ίνες άνθρακα τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και η ροή του διαλύτη είναι συνεχής προκειμένου να ενισχύσει την μεταφορά μάζας προκειμένου να υπερβούμε το χαμηλό ποσοστό μεταφοράς μάζας που εμφανίζεται στην περίπτωση χρήσης ασυνεχούς αντιδραστήρα (διαλείποντος έργου) χωρίς ανάμιξη. Τρεις διαφορετικοί τύποι PAN ινών άνθρακα ανακυκλώθηκαν από σύνθετα υλικά εποξικής ρητίνης (Toray T600S, T700S και Tenax STS5631). Οι μηχανικές και επιφανειακές ιδιότητες καταγράφηκαν, καθώς και ικανότητα συνεργασίας στην διεπιφάνεια με την εποξική ρητίνη. Οι ιδιότητες αυτές είναι σημαντικές τόσο για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης όσο και για την αξιοποίηση - χρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα.

1. Πειραματικές Δοκιμές

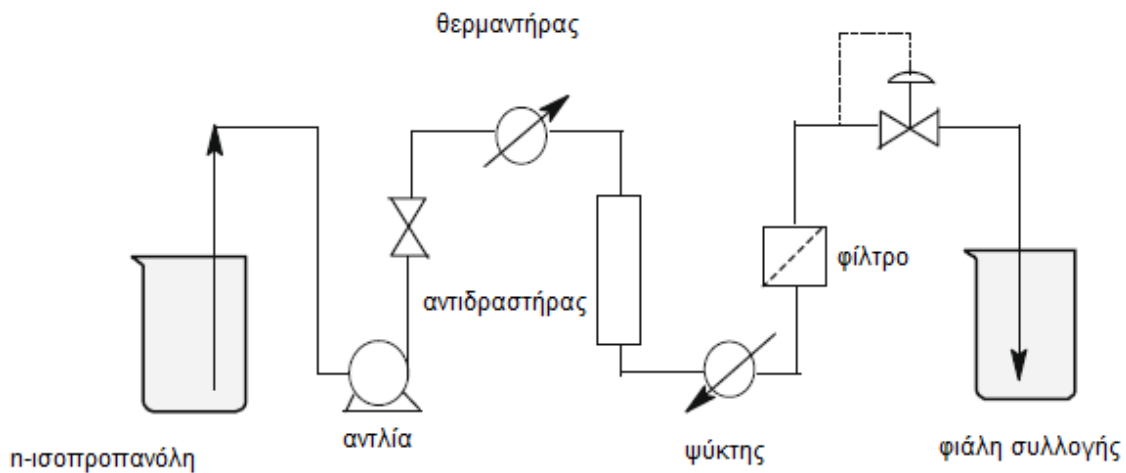
Τα σύνθετα υλικά ανθρακονημάτων-εποξικής ρητίνης, με ίνες τύπου Toray T600S, T700S και Tenax STS5631 αντίστοιχα παρασχέθηκαν από την εταιρεία Advanced Composite Group Ltd (UK). Στη σύνθεση των σύνθετων υλικών τα ανθρακονήματα αντιστοιχούσαν στο 64% κατά βάρος. Και οι τρεις τύποι ινών ήταν πολυακριλονιτριλικές (PAN) υψηλής αντοχής. Τα σύνθετα παραλήφθηκαν σε

μορφή προεμποτίσματος και πραγματοποιήθηκε επεξεργασία αυτών στο εργαστήριο μας στους 120 °C για 5 ώρες. Στη συνέχεια κόπηκαν σε δοκίμια διαστάσεων 10 mm x 200 mm.

Η εποξική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των μικροσταγονιδίων που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της διατμητικής αντοχής των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα προέρχεται από την Hexcel Ltd, με ονομασία DW2. Πρόκειται για ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα της διφαινόλης Α επεξεργασμένο με σκληρυντικό κυκλοαλειφατικών αμινών.

Η ανακύκλωση διεξήχθη σε ένα ημι-συνεχούς ροής αντιδραστήρα όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Τα πειραματικά δοκίμια διαστάσεων 10 mm x 200 mm (περίπου 4 γρ.) εισήχθησαν στον σωλήνα του αντιδραστήρα διαστάσεων 9mm x 200 mm. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας συνδέθηκε με το σύστημα ροής. Η n-προπανάλη διοχετευόταν με αντλίες, με ταχύτητα ροής των 2 ml min⁻¹, μέσω του θερμαντήρα, του αντιδραστήρα, του συμπυκνωτήρα, του φίλτρου και της βαλβίδας ελέγχου της αντεπιστροφής στη φιάλη συλλογής. Η πίεση του συστήματος διατηρήθηκε στο 52 bar με την χρήση βαλβίδας ελέγχου. Μετά από περίπου 20 λεπτά, η θερμοκρασία του ρευστού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έφτανε τους 310 °C. Ύστερα από ακόμη 20 λεπτά διατηρώντας αυτή τη θερμοκρασία, η λειτουργία του θερμαντήρα και ακολούθως της αντλίας διακόπτονταν. Στο διάστημα αυτό η εποξική ρητίνη είχε αποσυντεθεί πλήρως και τα προϊόντα της αποσύνθεσης απομακρύνθηκαν από τον αντιδραστήρα με την n-προπανάλη. Όταν το σύστημα ψύχθηκε, οι ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα συλλέχθηκαν από τον αντιδραστήρα και στη συνέχεια καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη για 30 λεπτά. Ακολούθησε έκπλυση με άφθονη ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πλύση οι ίνες άνθρακα υποβλήθηκαν σε ξήρανση σε κλίβανο στους 80 °C για μία εβδομάδα.

Ένα γραμμάριο των αρχικών ανθρακονημάτων ήταν εμποτισμένο σε 100 cm³ ακετόνης σε θερμοκρασία δωματίου για μια εβδομάδα. Μετά την απομάκρυνση από το λουτρό ακετόνης, οι ίνες πλύθηκαν τρεις φορές με καθαρή ακετόνη. Στην συνέχεια η ίνα υπέστη επεξεργασία διύλισης σε 200 cm³ τετραϋδροφουράνιου (THF) για 72 ώρες. Μετά, η ίνα πλύθηκε τρεις φορές σε καθαρό THF και ξηράνθηκε σε κλίβανο στους 80 °C για μια εβδομάδα πριν τη χρήση. Για τη διαδικασία αυτή, λάβαμε υπόψη μας τις αναφορές άλλων ερευνητών [16-19] καθώς και τις οδηγίες των κατασκευαστών.



Εικόνα 2: Σχηματικό Διάγραμμα Ροής της Διαδικασίας Ανακύκλωσης Ινών Άνθρακα

(Πηγή: Jiang et al., 2009)

2. Χαρακτηρισμός

Για την σάρωση των ινών και τη λήψη εικόνων χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο JEOL 6400. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε ένα κολλητικό στρώμα άνθρακα επάνω σε ένα στέλεχος αλουμινίου έκπτυστου με λεπτό στρώμα χρυσού. Η τάση επιτάχυνσης ήταν 15 kV. Επίσης, μετρήθηκε η διάμετρος της ίνας άνθρακα σύμφωνα με τα Βρετανικά πρότυπα ISO 11567. Για μια παρτίδα ανακυκλωμένων ινών άνθρακα, είκοσι ίνες μετρήθηκαν. Η διάμετρος των είκοσι μετρήσεων θεωρήθηκε ως η διάμετρος αυτής της παρτίδας.

Η δοκιμή μονής ίνας χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της εφελκυστικής αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας της ανακυκλωμένης ίνας. Η μέθοδος βασίστηκε στα Βρετανικά Πρότυπα ISO 11566 (1996). Χρησιμοποιήθηκε μία Hounsfield μηχανή δοκιμής εφελκυσμού και το μήκος μέτρησης της ίνας ήταν 25 mm. Η ίνα του άνθρακα φορτώθηκε μέχρι αστοχίας ενώ καταγράφηκε η καμπύλη τάσης-μετατόπισης. Τουλάχιστον 20 νήματα μετρήθηκαν για κάθε δείγμα.

Οι ατέλειες στην εσωτερική ή εξωτερική επιφάνεια της ίνας καθορίζουν την τάση αστοχίας, για αυτό η κατάλληλη μέθοδος χαρακτηρισμού τέτοιων υλικών είναι η ανάλυση Weibull. Η συνάρτηση πιθανοτήτων Weibull δύο παραμέτρων ορίζεται ως εξής:

$$P(\sigma) = \frac{\omega\sigma^{(\omega-1)}}{\sigma_0^\omega} e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\omega} \quad (1)$$

όπου σ είναι η αντοχή της ίνας, σ_0 η παράμετρος διασποράς και ω η παράμετρος σχήματος. Το σ_0 είναι η μέγιστη αντοχή του 63% των πιο ασθενών ινών του πλήθους. Το ω είναι αντιστρόφως ανάλογο του εύρους της διασποράς της αντοχής, όπου μεγαλύτερη τιμή σημαίνει στενότερη διασπορά. Οι δύο Weibull παράμετροι εκτιμήθηκαν με χρήση του λογισμικού MINITAB™ (Release 13), και ως σ_0 λαμβάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό της ίνας που μετράται.

Το μέτρο ελαστικότητας E_f (σε GPa) υπολογίζεται ως εξής:

$$E_f = \frac{\left(\frac{\Delta F}{A_f}\right) \left(\frac{L}{\Delta L}\right)}{1 - K \left(\frac{\Delta F}{\Delta L}\right)} \times 10^{-3} \quad (2)$$

όπου ΔF είναι η διαφορά σε δύναμη (N) μεταξύ των ορίων στελέχους των 0,1% και 0,6%, A_f είναι η διατομή της ίνας σε mm², L το μήκος σε mm, ΔL είναι η διαφορά στο μήκος (mm) μεταξύ των στελεχών στα όρια του 0,1% και 0,6% και K είναι η ευκαμψία του συστήματος σε mm / N. Για την φασματοσκοπική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένα Kratos AXIS ULTRA με μονοχρωματική Al K α πηγή ακτινών X. Η ατομική σύνθεση της επιφάνειας υπολογίστηκε με το λογισμικό Casa XPS.

Δοκιμή Μικροσταγονιδίων

Η μέθοδος αυτή τραβάει μία ενιαία ίνα από ένα μικρο-σταγονίδιο ρητίνης προκειμένου να μετρηθεί η διατμητική αντοχή (τ) η οποία υπολογίζεται σύμφωνα την εξίσωση που ακολουθεί

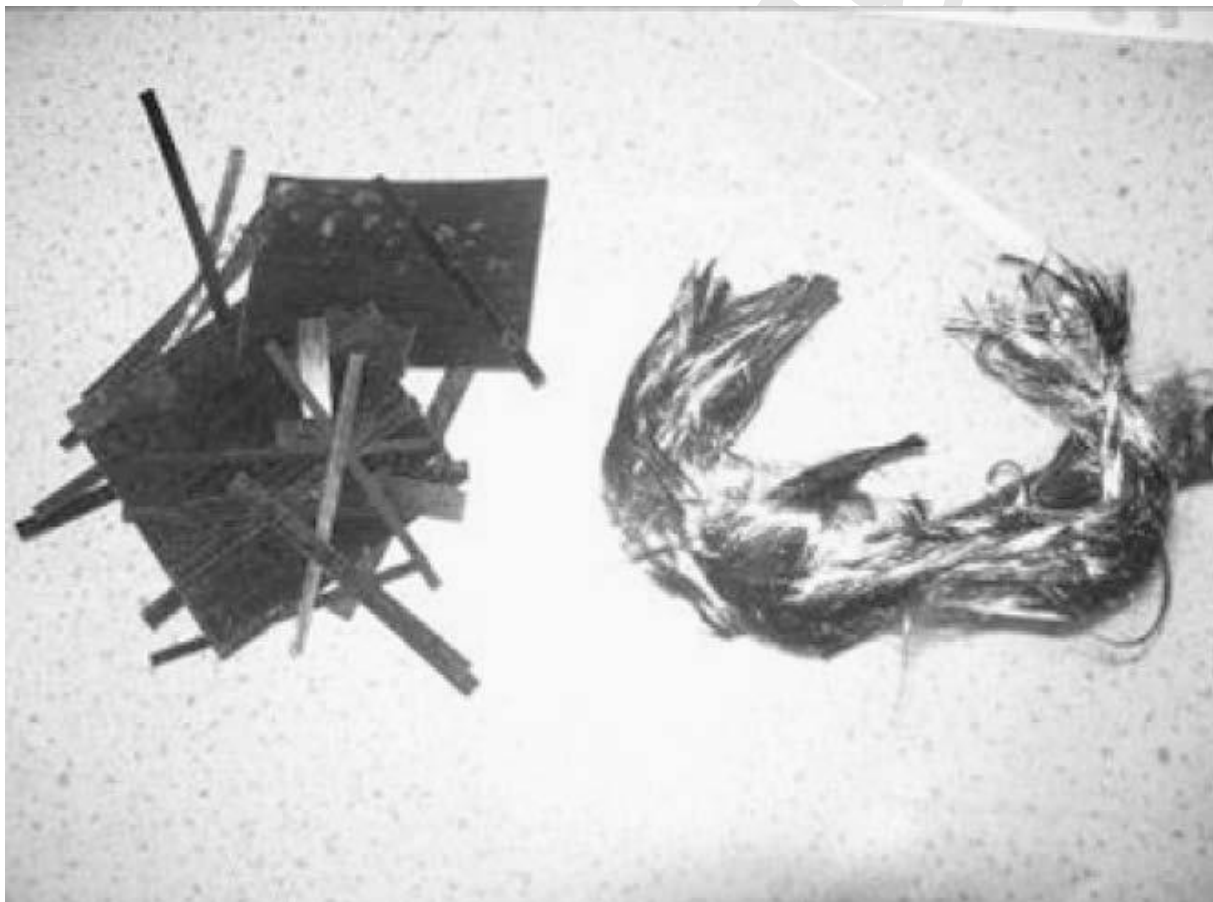
$$\tau = \frac{F}{\pi dL} \quad (3)$$

όπου F είναι η μέγιστη δύναμη αποκόλλησης μείον την αρχική τριβή δύναμη τριβής, d είναι η διάμετρος ινών, και L είναι το μήκος.

3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

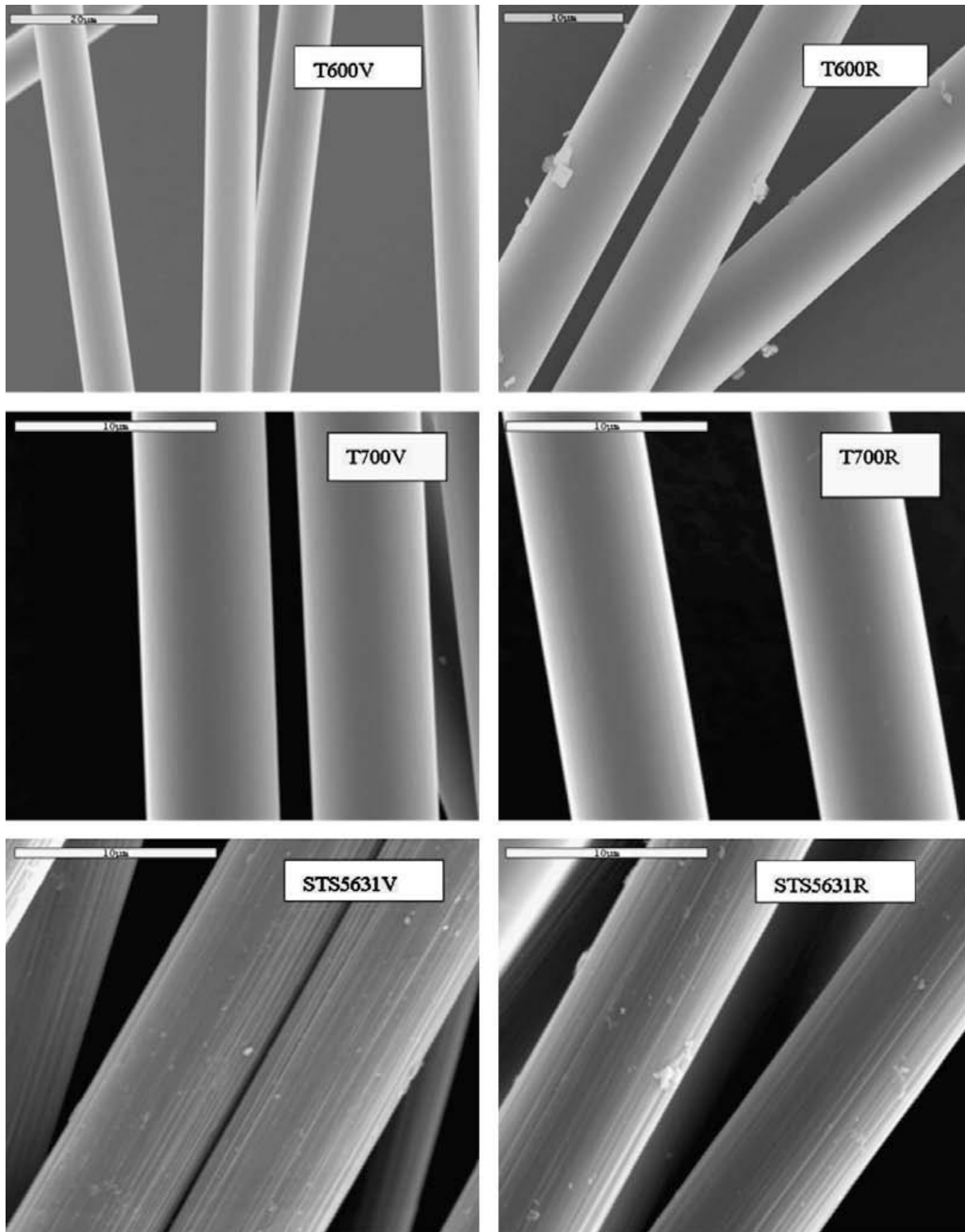
Τρεις διαφορετικές ίνες άνθρακα PAN (Toray T600S, T700S και Tenax STS5631) ανακυκλώθηκαν με χρήση υπερκρίσιμης n-προπανόλης σε ημι-συνεχούς ροής αντιδραστήρα σε πίεση 5,2 MPa και θερμοκρασία των 310 C. Η Εικόνα 3 δείχνει τα προεμποτίσματα του σύνθετου υλικού και τις ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα πριν τον καθαρισμό. Οι ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε λουτρό υπερήχων και σε ξήρανση στους 80 °C για μια εβδομάδα.

Η Εικόνα 4 δείχνει τις απεικονίσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των ανακυκλωμένων ινών T600S, T700S και STS5631, μαζί με τις αντίστοιχες αρχικά ληφθείσες ίνες. Οι ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα είχαν παρόμοια υφή με τις αρχικά ληφθείσες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ίνες τύπου STS5631 είχαν ρηχές ραβδώσεις στην επιφάνεια, ενώ οι T600S και T700S εμφάνιζαν λεία επιφάνεια. Η επιφάνεια των ανακυκλωμένων ινών ήταν γενικά καθαρή, με λίγα μόνο μικρά σωματίδια εμφανή στις ίνες τύπου T600S και STS5631. Αυτά τα σωματίδια πιθανόν είναι υπολείμματα εποξικής ρητίνης. Όπως διακρίνεται στις απεικονίσεις SEM, τα σωματίδια είχαν μέγεθος 1-2 μm . Η περιοχή ανίχνευσης του XPS είναι περίπου 300 x 700 μm .



Εικόνα 3: Προεμποτίσματα και ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα πριν την πλύση με υπερήχους. Η ίνα άνθρακα στα δεξιά έχει μήκος περίπου 200mm

(Πηγή: Jiang et al., 2009)



Εικόνα 4: Απεικονήσεις SEM αρχικών (V) και ανακυκλωμένων (R) ινών άνθρακα
images of the various as-received and recycled carbon fibres

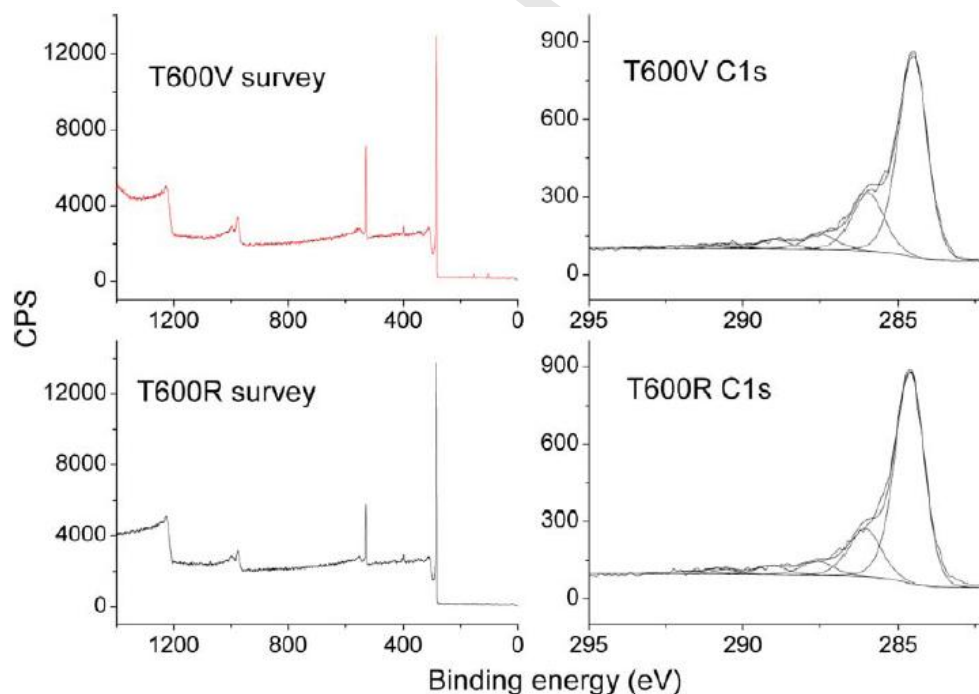
(Πηγή: Jiang et al., 2009)

Πίνακας 21: Μηχανικές ιδιότητες ινών όπως παρελήφθησαν και ανακυκλωμένων ινών (τα δεδομένα σε παρένθεση αφορούν τις ιδιότητες όπως αναφέρονται από τον κατασκευαστή)

Τύπος Ίνας Άνθρακα	Μέτρο Ελαστικότητας Young (GPa)	Εφελκυστική Αντοχή (σ_c) (MPa)
Παρηληφθεισα T600S (230,4140)	219,9±10,5	4338
Ανακυκλωμένη T600S	213,2±11,6	4325
Παρηληφθεισα T700S (230,4900)	228,7±12,3	5220
Ανακυκλωμένη T700S	252,2±11,5	5203
Παρηληφθεισα STS5631 (240,4000)	221,3±15,2	4415
Ανακυκλωμένη STS5631	219,8±10,8	4322

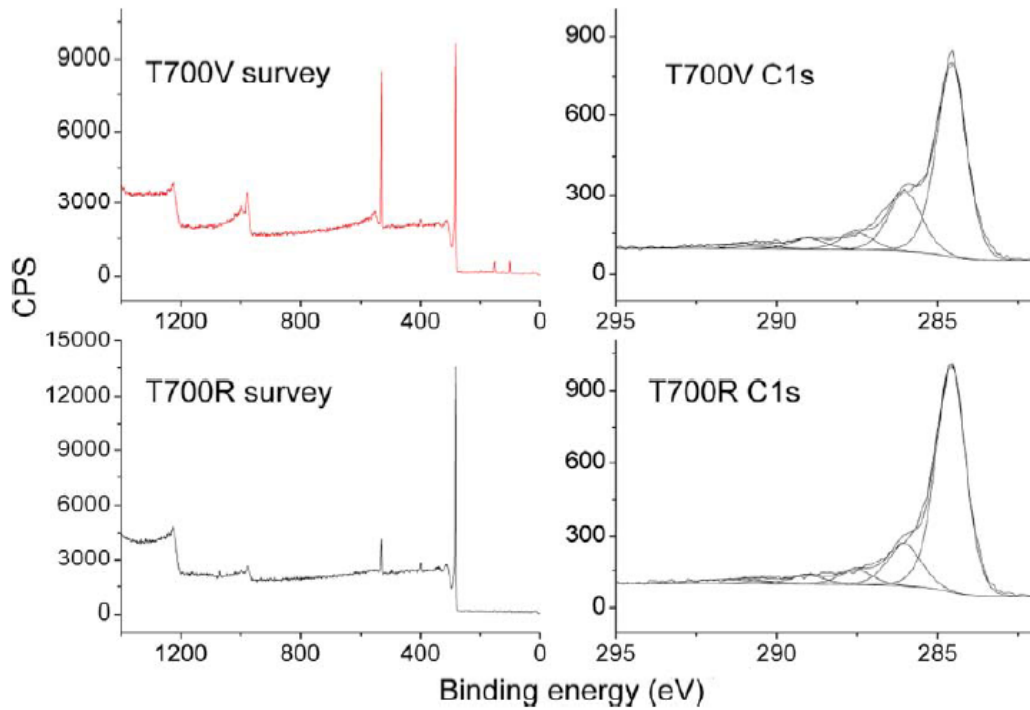
(Πηγή: Jiang et al., 2009)

Η χημική δομή της επιφάνειας των ανακυκλωμένων ινών εξετάστηκε με φασματοσκοπική ανάλυση ακτινών Χ (XPS). Οι σαρώσεις υψηλής ευκρίνειας φαίνονται στα Σχήματα 37-39. Σε όλες τις σαρώσεις ανιχνεύονται τα εξής μέγιστα: άνθρακας (284.6 eV), οξυγόνο (532.0 eV) και άζωτο (399.5 eV). Επίσης ανιχνεύτηκαν μικρά ποσοστά σιλικόνης (100.0 eV) και χλωρίου (199.7 eV), στοιχεία η ύπαρξη των οποίων αποδίδεται στην διαδικασία κατασκευής των ινών.



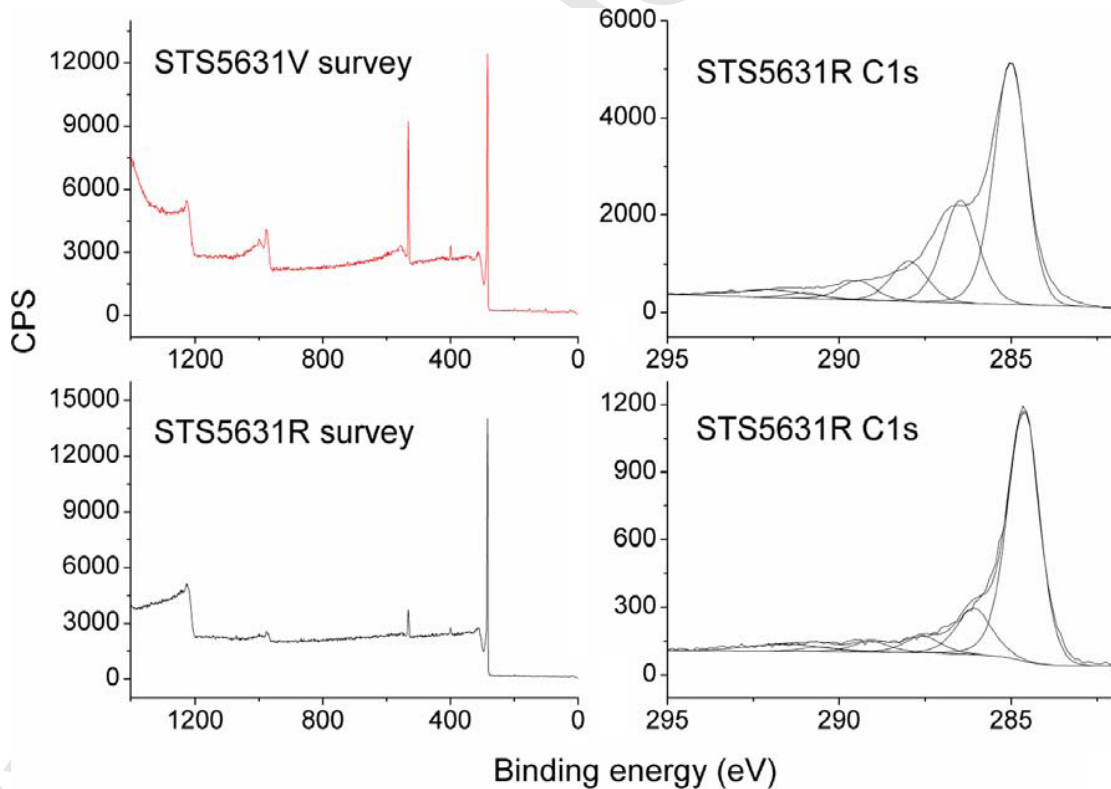
Σχήμα 37: Φάσμα των T600S ινών άνθρακα (V οι αρχικές ίνες και R οι ανακυκλωμένες)

(Πηγή: Jiang et al., 2009)



Σχήμα 38: Φάσμα των T700S ινών άνθρακα (V οι αρχικές ίνες και R οι ανακυκλωμένες)

(Πηγή: Jiang et al., 2009)



Σχήμα 39: Φάσμα των STS5631 ινών άνθρακα (V οι αρχικές ίνες και R οι ανακυκλωμένες)

(Πηγή: Jiang et al., 2009)

Το ποσοστό οξυγόνου στην επιφάνεια των ανακυκλωμένων ινών εμφανίζει σημαντική μείωση. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζεται η χημική σύνθεση σύμφωνα με την φασματοσκοπική ανάλυση. Για τις ίνες T600S η αναλογία O/C μειώθηκε από 0,105 σε 0,0876. Για τις ίνες T700S και STS5631 η μείωση ήταν μεγαλύτερη, από 0,161 σε 0,0539 και από 0,140 σε 0,0372 αντίστοιχα.

Πίνακας 22: Χημική σύνθεσης επιφάνειας ινών σύμφωνα με την φασματοσκοπική ανάλυση

Στοιχεία	C	O	N	Cl	Si	O/C
Παραληφθείσα T600S	87,47	9,22	1,42	0,15	1,74	0,105
Ανακυκλωμένη T600S	89,03	7,80	2,38	0,28	0,50	0,0876
Παραληφθείσα T700S	81,35	13,11	1,70	0,23	3,61	0,161
Ανακυκλωμένη T700S	93,19	5,02	1,64	0,13	0,018	0,0539
Παραληφθείσα STS5631	84,62	11,85	2,05	0,17	1,30	0,140
Ανακυκλωμένη STS5631	93,27	3,49	2,06	0,14	0,37	0,0372

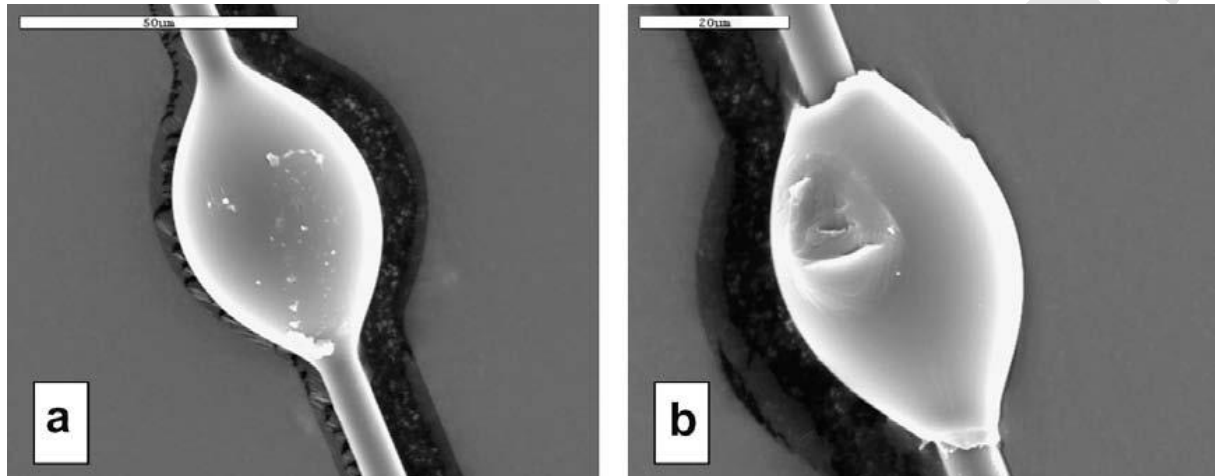
(Πηγή: Jiang et al., 2009)

Επιπλέον, ανάμεσα στα μόρια που περιείχαν οξυγόνο, την μεγαλύτερη μείωση εμφάνισαν οι ομάδες C-OH και μετά οι C=O, ενώ τη λιγότερη οι COOH. Η εποξική ρητίνη είναι ένα πολυμερές με δεσμούς C-O-C και C-N-C. Με τη δράση της n-προπανόλης οι δεσμοί αυτοί σπάνε. Ομοίως και οι δεσμοί C-OH στην επιφάνεια του άνθρακα. Σε αυτή δράση της n-προπανόλης αποδίδεται η μείωση της συγκέντρωσης των C-OH στην επιφάνεια των ινών. Επιπλέον, επειδή οι δεσμοί των C=O και COOH είναι πιο ισχυροί, η μείωσή τους είναι μικρότερη.

Πίνακας 23: Ποσοστά ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια των ινών άνθρακα

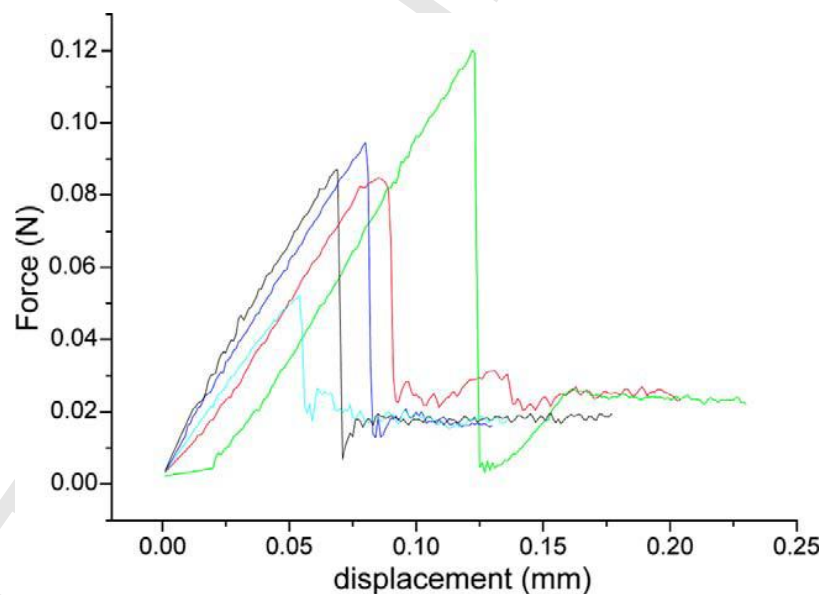
Στοιχεία	C-C	C-OH	C=O	COOH	CO ²⁻ ₃	n-n*
Παραληφθείσα T600S	66,75	21,25	5,66	3,40	1,16	1,78
Ανακυκλωμένη T600S	70,98	17,71	5,17	3,16	1,48	1,50
Παραληφθείσα T700S	63,93	21,92	6,16	3,89	1,61	2,51
Ανακυκλωμένη T700S	72,60	15,47	5,09	3,07	0,94	2,84
Παραληφθείσα STS5631	54,67	25,41	9,99	4,69	1,41	3,83
Ανακυκλωμένη STS5631	71,09	14,32	5,19	3,37	1,38	4,64

Η επίδραση της μείωσης του επιφανειακού οξυγόνου στην μηχανική συμπεριφορά διεπιφάνειας εξετάστηκε με δοκιμές μικροσταγονιδίων όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5: Απεικόνιση δοκιμής μικροσταγονιδίων σε ίνες άνθρακα πριν και μετά

(Πηγή: Jiang et al., 2009)



Σχήμα 40: Συνάρτηση δύναμης-μετατόπισης δοκιμών μικροσταγονιδίων

(Πηγή: Jiang et al., 2009)

Η διατμητική αντοχή των ινών παρουσιάζεται στον Πίνακα 24. Όλες οι ανακυκλωμένες ίνες εμφανίζουν μικρότερη διατμητική αντοχή σε σύγκριση με τις αρχικά παραληφθείσες ίνες. Οι ανακυκλωμένες ίνες τύπου T600S εμφανίζουν την μικρότερη μείωση γεγονός που αποδίδεται στην μικρότερη μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην επιφάνεια της ίνας. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ίνες τύπου STS5631 έχουν μεγαλύτερη διατμητική αντοχή σε σχέση με τις T600S και T700S. Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις οξυγόνου στις STS5631 και T700S είναι συγκρίσιμες η διαφορά στην αντοχή μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική υφή των επιφανειών (ύπαρξη ραβδώσεων στις STS5631 ίνες).

Πίνακας 24: Διατμητική αντοχή μετρημένη με τη δοκιμή μικρο-σταγονιδίων για τους τρεις τύπους ινών άνθρακα πριν και μετά την ανακύκλωση

Τύπος Ίνας Άνθρακα	Διατμητική παραληφθείσας (MPa)	αντοχή ίνας	Διατμητική ανακυκλωμένης (MPa)	αντοχή ίνας
T600S	60,26 \pm 6,66		59,72 \pm 8,23	
T700S	67,53 \pm 17,23		61,76 \pm 10,90	
STS5631	80,09 \pm 12,24		70,99 \pm 12,43	

(Πηγή: Jiang et al., 2009)

4. Συμπεράσματα

Υπερκρίσιμη n-προπανόλη χρησιμοποιήθηκε για την ανακύκλωση ινών άνθρακα σύνθετων υλικών εποξικής ρητίνης-ανιρακονημάτων. Η διαδικασία ανακύκλωσης πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα ημι-συνεχούς ροής. Οι ιδιότητες των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα χαρακτηρίστηκαν με βάση δοκιμές εφελκυστικής αντοχής, SEM, XPS και μικροσταγονιδίων.

Η αντοχή σε εφελκυσμό των ανακυκλωμένων ινών πλησίαζε αρκετά αυτή των αρχικών ινών, ωστόσο, η συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια τους μειώθηκε σημαντικά λόγω της μείωσης των ομάδων C-OH στην επιφάνεια των ινών. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διατμητικής αντοχής στην διεπιφάνεια με την εποξική ρητίνη.

3.2.3. Ανακυκλωσιμότητα Κυκλικού (Cyclic) Θερμοπλαστικού Υλικού

Τα θερμοπλαστικά αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μακρομόρια που με την θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν ψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή.

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα και συμπεράσματα από την εργασία των Steenkamer and Sullivan (1998) σχετικά με την ανακύκλωση ενός κυκλικού θερμοπλαστικού σύνθετου υλικού.

1. Υλικά και Διαδικασία Πειράματος

Σε αυτή τη μελέτη, το αρχικό θερμοπλαστικό σύνθετο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατασκευασμένο από κυκλική ρητίνη πολυτερεφθαλικού εστέρα με ενίσχυση γυαλιού. Σε ότι αφορά την διαδικασία της ανακύκλωσης, το πρώτο στάδιο περιελάμβανε την μείωση του μεγέθους των μορφοποιημένων πλακών, προκειμένου να μπορούν να τοποθετηθούν στον θραυστήρα (Nelmor granulator - Model G810M1), οπότε το σύνθετο υλικό μετατρέπεται σε νιφάδες και κάποιες ξηρές ίνες. Η παρουσία των ινών αποδίδεται στην υψηλή κατά βάρος (58,7%) περιεκτικότητα ινών στο αρχικό σύνθετο. Πριν την τήξη και έγχυση, το επεξεργασμένο σύνθετο αναμειγνύεται με PBT για να μειωθεί το επίπεδο ενίσχυσης κατά 30% (ξήρανση σε κλίβανο στους 120 °C για 8 ώρες του μείγματος που αποτελείται από το σύνθετο, Valox 195 και Valox 315). Η διαδικασία της τήξης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία γραμμικά αυξανόμενη με την απόσταση προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η θραύση των ινών. Σημειώνεται ότι οι συνθήκες επεξεργασίας είναι όμοιες τόσο στην περίπτωση του επεξεργασμένου υλικού όσο και του αρχικού.

2. Χαρακτηρισμός

Προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα κυκλικά PBT σύνθετα είναι ανακυκλώσιμα, μια σειρά δοκιμασιών έγιναν τόσο στο ανακυκλωμένο όσο και στο υλικού αναφοράς. Για τον προσδιορισμό της επίδραση της επεξεργασίας στην κατανομή του μοριακού βάρους, χρησιμοποιήθηκε gel χρωματογραφικής διείσδυσης (GPC) σε κάθε στάδιο της διαδικασίας της ανακύκλωσης. Επιπλέον, η GPC χρησιμοποιήθηκε για να εξετασθεί η επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης στην κατανομή του μοριακού βάρους του ανακυκλωμένου υλικού αλλά και του υλικού αναφοράς.

Πειραματικές δοκιμές θέρμανσης για την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών (Loss-on-ignition) πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των επιπέδων ενίσχυσης του ανακυκλωμένου υλικού και του υλικού αναφοράς. Πέντε δείγματα από κάθε υλικό ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε κεραμικές κάψες σε κλίβανο στους

600 °C για δύο ώρες κατόπιν ξαναζυγίστηκαν προκειμένου να υπολογιστούν οι ίνες.

Ως προκαταρκτική έρευνα για την επίδραση της περιβαλλοντικής έκθεσης στην αποδοτικότητα του ανακυκλωμένου υλικού, αυτό εμποτίστηκε θερμοκρασίας δωματίου για 312 ώρες, Τα δείγματα αφαιρέθηκαν από το λουτρό έπειτα από 72, 168 και 312 ωρών, σκουπίστηκαν με ένα στεγνό πανί και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε δοκιμές τάσης και χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο GPC.

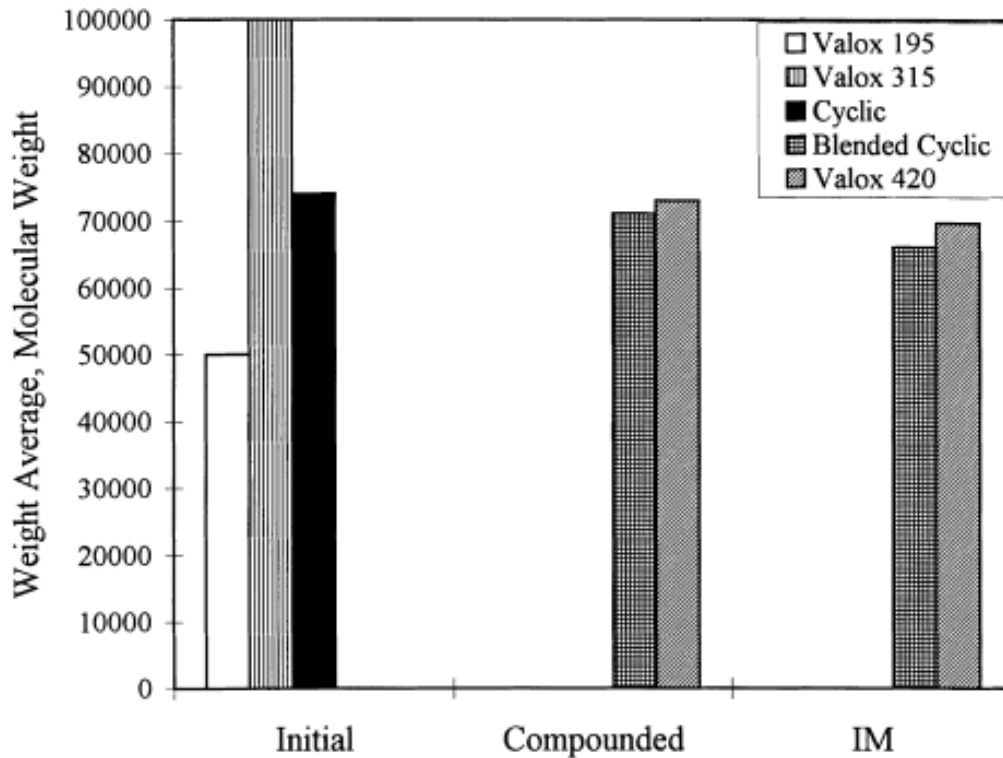
Επιπλέον, η κατανομή και ευθυγράμμιση των ινών καθώς και η παρουσία κενών στα δείγματα εξετάστηκαν μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), χρησιμοποιήθηκε για να εξεταστεί η επίδραση της διαδικασίας αλλά και της περιβαλλοντικής έκθεσης στην θερμοκρασία τήξης και στο βαθμό κρυσταλλικότητας του ανακυκλωμένου και του αρχικού υλικού αναφοράς.

Εκτός των ελέγχων που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα, μια σειρά από μηχανικές δοκιμές διεξήχθησαν για την αξιολόγηση της ανακύκλωσης του κυκλικού σύνθετου υλικού. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε εφελκυσμό, θλίψη και κάμψη 4 σημείων επί των ανακυκλωμένων υλικών και των δειγμάτων Valox 420. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συμπίεσης του ανακυκλωμένου και του υλικού αναφοράς.

3. Αποτελέσματα

Όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα (Σχ.41) το μοριακό βάρος του ανακυκλωμένου σύνθετου υλικού και του υλικού αναφοράς είναι συγκρίσιμα, ωστόσο παρατηρείται μια μικρή μείωση μετά από κάθε φάση επεξεργασίας. Οι μειώσεις αυτές είναι αντίστοιχες αυτών που σημειώνουν οι Chu and Sullivan (1996) σε ανάλογη μελέτη ανακύκλωσης και αποδίδεται στις διατμητικές καταπονήσεις κατά την εξώθηση και χύτευση με έγχυση.

Οι δοκιμές θέρμανσης (LOI) έδειξαν ότι οι ίνες αποτελούσαν κατά βάρος το 28,0% και 30,3% του ανακυκλωμένου υλικού και του Valox 420 αντίστοιχα.



Σχήμα 41: Επίδραση της Διαδικασίας στο Μοριακό Βάρος

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

Τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για την διαδικασία της έγχυσης του ανακυκλωμένου κυκλικού σύνθετου υλικού και του Valox 420 παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα. Επιπλέον, για ορισμένη θερμοκρασία τήξης είναι δυνατός ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητας των υλικών. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι το αρχικό υλικό αναφοράς τύπου PBT με κοντές ίνες ενίσχυσης και το ανακυκλωμένο κυκλικό υλικό τύπου PBT έχουν όμοια θερμοκρασία τήξης και βαθμό κρυσταλλικότητας. Η δοκιμή σε αποσταγμένο νερό είχε αμελητέα επίδραση και στα δύο υλικά. Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με τα συμπεράσματα προηγούμενης έρευνας, σύμφωνα με την οποία η θερμοκρασία τήξης και η κρυσταλλικότητα του υλικού επηρεάζονται κυρίως από την ταχύτητα ψύξης.

Πίνακας 25: Φυσικές Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420

Υλικό	Χρόνος έκθεσης (ώρες)	Μέσο μοριακό βάρος	Σημείο τήξης (°C)	Θερμότητα τήξης (Jg ⁻¹)	Βαθμός κρυσταλλικότητας
Ανακυκλωμένο κυκλικό	0	66070	225	39,6	0,39
Ανακυκλωμένο κυκλικό	312	65100	224	40,7	0,40
Valox 420	0	69600	227	37,2	0,38
Valoxt 420	312	67870	225	37,5	0,38

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

Μηχανικές Ιδιότητες

Η αντοχή του ανακυκλωμένου κυκλικού σύνθετου PBT και του Valox 429 φαίνονται στον Πίνακα 26. Γενικά, οι ιδιότητες του ανακυκλωμένου υλικού είναι αντίστοιχες του υλικού αναφοράς. Μόνη εξαίρεση αποτελεί η μέγιστη επιμήκυνση, η οποία μειώνεται κατά 25% στο ανακυκλωμένο υλικό σε σχέση με το υλικό αναφοράς. Αυτό αποδίδεται στις διαφορές της μικροδομής μεταξύ των υλικών (Εικόνα 6a και 6b). Παρά το γεγονός ότι ο προσανατολισμός και η διασπορά των ινών στα σύνθετα υλικά είναι όμοια το ανακυκλωμένο υλικό ωστόσο εμφανίζει περισσότερα κενά. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο στάδιο της επεξεργασίας όπου η δημιουργία του μείγματος με τα Valox 195 and Valox 315 αποδεικνύεται μη επαρκής έτσι ώστε να φτάσει την ποιότητα του Valox 420 (Εικ.7).

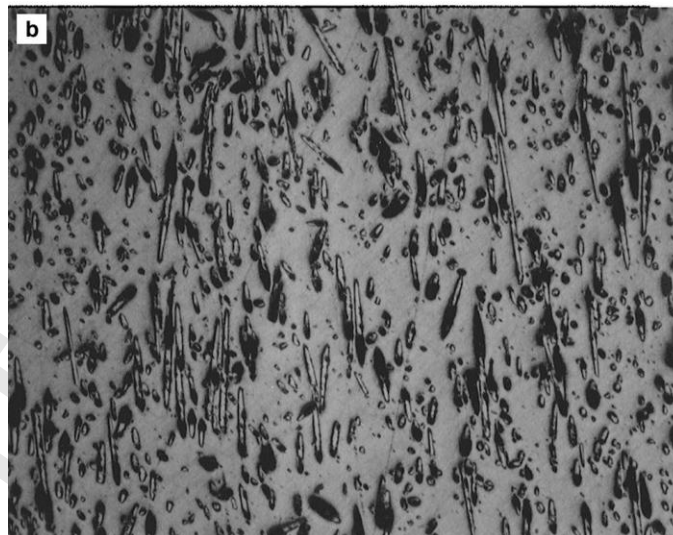
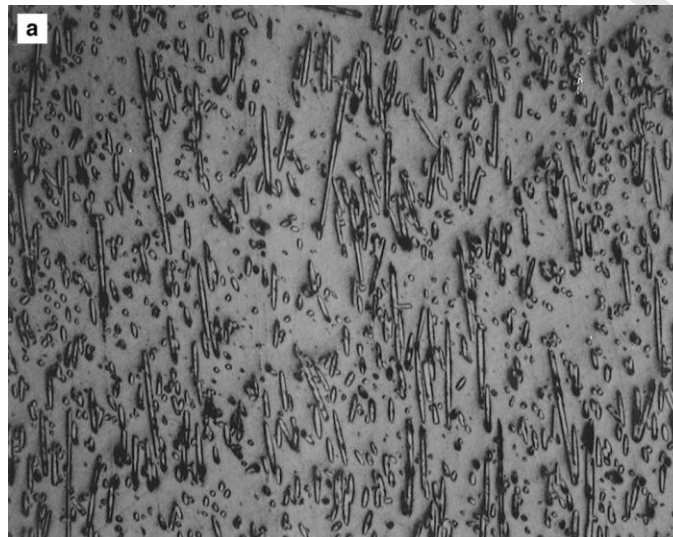
Με κάποιες βελτιώσεις κατά την σύνθεση και την έγχυση κατά την διαδικασία της ανακύκλωσης και την καλύτερη διαβροχή των ινών στο αρχικό σύνθετο υλικό, η μέγιστη επιμήκυνση του ανακυκλωμένου υλικού πιθανότατα θα είναι συγκρίσιμη με το Valoxt 420. Η θεώρηση αυτή ενισχύεται από τις δοκιμές SEM. Όπως φαίνεται στα σχήματα 44 και 45 το υλικό αναφοράς εμφανίζει μεγαλύτερη πλαστιμότητα μήτρας ενώ το ανακυκλωμένο έχει μεγαλύτερο κρίσιμο μήκος ίνας. Κατά συνέπεια η ικανότητα διατμητικής πρόσφυσης είναι όμοια και στα δύο υλικά.

Επίσης μετρήθηκε η αντοχή σε κάμψη και των δύο υλικών και δίνεται στον πίνακα 27. Ο συντελεστής κάμψης και η αντοχή είναι όμοιες. Στον πίνακα 28 δίνεται η θλιπτική αντοχή. Το μέτρο ελαστικότητας σε θλίψη δεν μετρήθηκε. Η θλιπτική αντοχή του ανακυκλωμένου σύνθετου υλικού είναι λίγο μικρότερη του Valox 420.

Πίνακας 26: Εφελκυστικές Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420

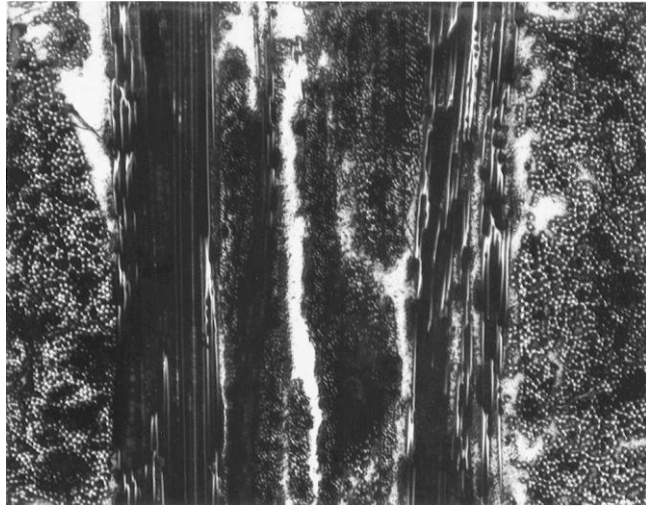
Υλικό	Ίνες κατά βάρος (5)	Μέτρο ελαστικότητας (Gra)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Τάση αστοχίας (%)
Valox 420	30,3	9,93±0,21	127,6±1,2	2,94±0,05
Ανακυκλωμένο κυκλικό	28,0	9,72±0,34	120,9±1,6	2,22±0,04

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)



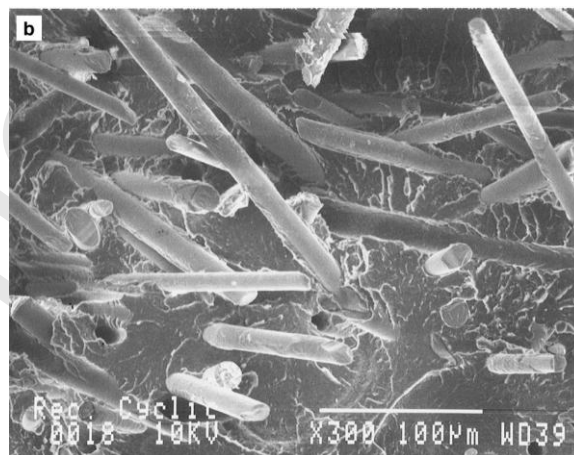
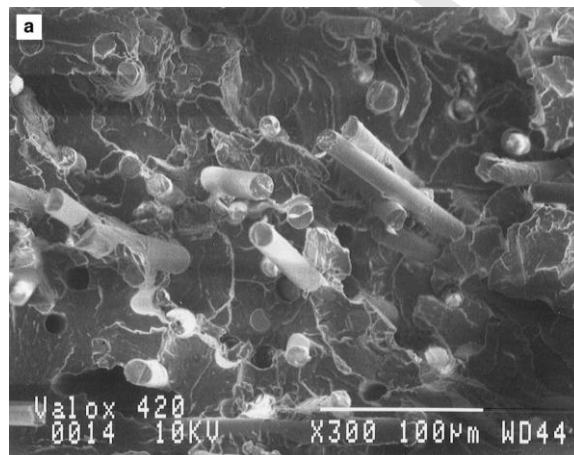
Εικόνα 6: Διατομή Valox 420 (a) και Ανακυκλωμένου Υλικού (b)

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)



Εικόνα 7: Διατομή Υλικού Αναφοράς

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)



Εικόνα 8: Απεικόνιση σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κατά τον εφελκυσμό της επιφάνειας του Valox 420 (a) και του ανακυκλωμένου κυκλικού σύνθετου υλικού (b)

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

Πίνακας 27: Καμπτικές Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420

Υλικό	Ίνες κατά βάρος (5)	Μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη (Gra)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)
Valox 420	30,3	8,62±1,10	179,0±14,1
Ανακυκλωμένο κυκλικό	28,0	8,69±0,55	172,1±7,58

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

Πίνακας 28: Αντοχή σε Θλίψη Ανακυκλωμένου Υλικού και Valox 420

Υλικό	Ίνες κατά βάρος (5)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
Valox 420	30,3	170,3±3,5
Ανακυκλωμένο κυκλικό	28,0	158,0±3,0

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

Επίδραση περιβαλλοντικής έκθεσης

Οι μηχανικές ιδιότητες μετά από έκθεση 0, 72, 168 και 312 ωρών δίνονται στους πίνακες 29 και 30. Τα αποτελέσματα για το ανακυκλωμένο υλικό και το υλικό αναφοράς εμφανίζουν ομοιότητες. Και τα δύο υλικά παρουσιάζουν μείωση του μοριακού βάρους, του μέτρου ελαστικότητας, της αντοχής και της επιμήκυνσης για έκθεση έως και 72 ώρες. Μεγαλύτερος χρόνος παραμονής δεν επηρέασε σημαντικά και τα δύο υλικά. Ωστόσο, σημειώνεται μια ενδιαφέρουσα διαφορά μεταξύ των δύο υλικών, μετά από τρεις μέρες έκθεσης η επιμήκυνση του Valox 420 μειώθηκε περίπου κατά 10% ενώ του ανακυκλωμένου κατά 20%. Τα αποτελέσματα αυτά πιθανόν συνδέονται στην μειωμένη ικανότητα διεπιφανειακής πρόσφυσης μεταξύ μήτρας και ίνας του ανακυκλωμένου υλικού. Οι απεικονίσεις σάρωσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των επιφανειών μετά από έκθεση τριών ημερών δίνονται στην Εικόνα 9. Σε σύγκριση με τα υλικά που δεν έχουν εκτεθεί (Εικ. 8), είναι εμφανείς οι ομοιότητες τόσο του ανακυκλωμένου όσο και του υλικού αναφοράς πριν και μετά την έκθεση.

Πίνακας 29: Ιδιότητες Valox 420 μετά την Έκθεση

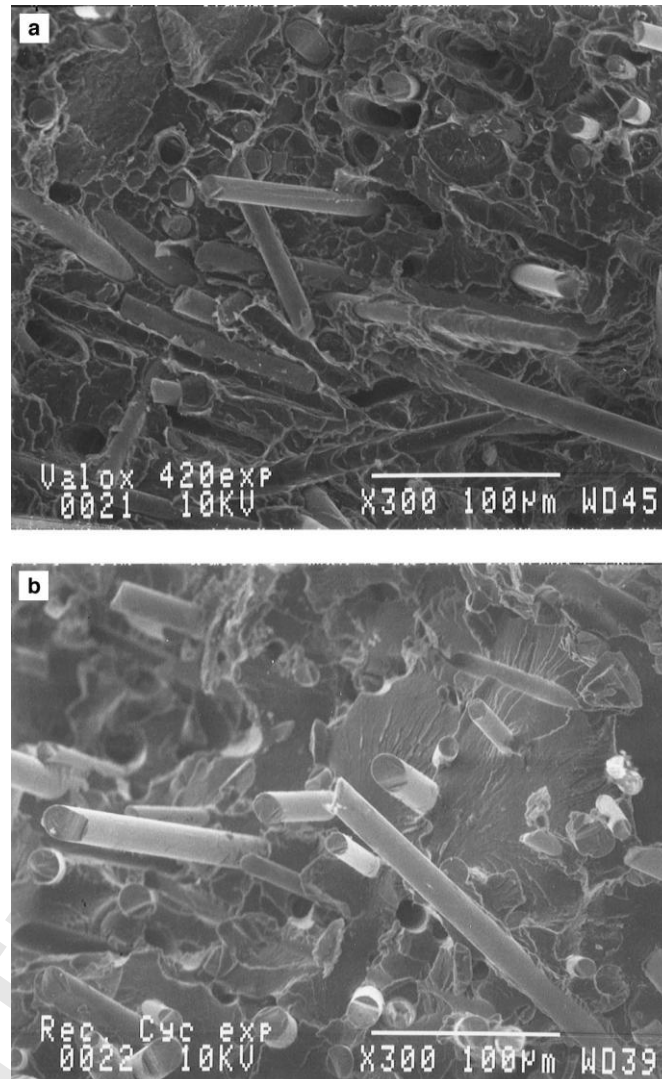
Χρόνος έκθεσης (ώρες)	Μοριακό βάρος	Μέτρο ελαστικότητας (Gra)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Τάση αστοχίας (%)
0	69600	9,93±0,21	127,6±1,2	2,94±0,05
72	68160	8,69±0,21	118,5±0,8	2,70±0,02
168	68400	8,69±0,07	116,4±1,0	2,71±0,04
312	67870	8,76±0,14	115,6±0,8	2,74±0,05

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

Πίνακας 30: Ιδιότητες Ανακυκλωμένου Υλικού Μετά την Έκθεση

Χρόνος έκθεσης (ώρες)	Μοριακό βάρος	Μέτρο ελαστικότητας (Gra)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Τάση αστοχίας (%)
0	66070	9,72±0,34	120,9±1,6	2,22±0,04
72	65280	8,48±0,28	105,3±2,1	1,82±0,07
168	65500	8,34±0,14	101,3±2,3	1,84±0,02
312	65100	8,41±0,14	97,9±2,3	1,77±0,07

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)



Εικόνα 9: Απεικόνιση σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κατά τον εφελκυσμό της επιφάνειας του Valox 420 (a) και του ανακυκλωμένου κυκλικού σύνθετου υλικού (b) μετά την έκθεση

(Πηγή: Steenkamer and Sullivan, 1998)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[Α]. Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

1. Allred RE, Coons AB, Simonson RJ., (1996). *Properties of carbon fibres reclaimed from composite manufacturing scrap by tertiary recycling*, Proceedings of SAMPE 28th International Technical Conference, 4–7 November 1996, Seattle, WA, USA pp. 11.
2. Allred RE, Gosau JM, Shoemaker JM., (2001). *Recycling process for carbon/epoxy composites*. In: Proceedings of international SAMPE symposium and exhibition, Log Beach, CA, USA.
3. Allred RE, Newmeister GC, Doak TJ, Cochran RC, Coons AB., (1997). *Tertiary recycling of cured composite aircraft parts*. Technical paper EM97-110. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers.
4. Allred RE., (1996) *Recycling process for scrap composites and prepregs*. SAMPE J 32(5):pp. 46–51.
5. Bai Y., Wang Z., Feng.L., (2010). *Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water*, *Materials and Design*, No. 33, pp. 999-1002.
6. Bevis M, Bream CE, Hornsby PR, Taverdi T, Williams KS. (1998). *Thermoset recyclate as a functional filler for polymers*, Proceedings of 56th Annual Technology Conference ANTEC 98, Part 3, April 26– 30. Atlanta: Society of Plastics Engineers; 1998.
7. Bevis MJ, Bream CE, Hornsby PR, Taverdi K, Williams K., (1996). *Comminution and reuse of thermosetting plastics waste*, Proceedings of 20th British Plastics Federation (BPF) Composites Congress 1996. Hinckley, UK 11–12 September 1996.
8. Bledzki AK, Kurek K, Barth Ch., (1992) *Development of a thermoset part with SMC reclaim*. In: Proceedings of ANTEC '92 50 years: plastics shaping and the future. Technical Papers, vol. 50. Detroit, MI: Society of Plastics Engineers; p. 1558–60.
9. Bos G., (2002). *EU waste legislation and the composites industry. Seminar on recycling of composite materials*, IFP SICOMP, Molndal, Sweden; 14th–15th May.
10. Bream CE, Hornsby RP. (2002). *Comminuted Thermoset Recyclate as a Reinforcing Filler for Thermoplastics*, Part II. Structure-property effects in polypropylene compositions. J Material Science, 36, pp.2977–90.
11. Bream CE, Hornsby RP., (2002). *Comminuted Thermoset Recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics*, Part I characterisation of recyclate feedstocks. J Material Science, 36, pp. 2965–75.
12. Butler K., (1991) *Recycling of Molded SMC and BMC materials*, 46th Annual conference, Composites Institute. The Society of Plastics Engineers, 18–21 February, Session 18B; p. 1–8.

- 13.** Callister W.D., 2004. *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. 5^η Έκδοση, Μετάφραση: Βανακάρης Α., Δρακοπούλου Ε., Μπασκούτας Σ., Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα.
- 14.** Chu, J. and Sullivan, J., (1996). *Recyclability of a glass-fiber poly(butylene terephthalate) composite*. *Polymer Composites*, 1996, **17**(3), pp. 523–531.
- 15.** Conroy A, Halliwell S, Reynolds T, Waterman A., (2004). *Recycling fibre reinforced polymers in construction: a guide to best practicable environmental option*, Building research establishment 2004. ISBN 1 86081 689.
- 16.** Cunliffe AM, Jones N, Williams PT., (2003) *Pyrolysis of composite plastic waste*. *Environmental Technology*;24: pp. 653–63.
- 17.** Curcuras CN, Flax AM, Graham WD, Hartt GN., (1991). *Recycling of Thermoset Automotive Components*. SAE Technical Paper Series, 910387, p. 16.
- 18.** DeRosa R, Tefeyan E, Mayes S., (2004). *Expanding the use of recycled SMC in BMCs* Global plastics environmental conference 2004—plastics: helping grow a greener environment, GPEC 2004, 18–19 February. Detroit, MI: Society of Plastics Engineers; p. 371–83.
- 19.** Fenwick NJ, Pickering SJ., (1994) *Using waste materials to reduce emissions combustion of glass reinforced plastic with coal in a fluidised bed* Conference on engineering profit from waste, IV, International Mechanical Engineering. London. Conference C493, 9–11 November 1994 p. 157–66.
- 20.** Grove-Neilsen E., (2003) *Material and thermal recycling of wind turbine blades and other fibreglass items by ReFiber ApS*. COMPOSIT Thematic Network Workshop, Recycling of composite materials in transport, SICOMP, Pitea, Sweden; 16th June 2003. Papers available at: <http://www.compositn.net>.
- 21.** Halliwell S, Reynolds T., (2003). *Markets for fibre reinforced polymer recycle* Network group for composites in construction, Third annual conference: fibre reinforced polymers in the built environment, 12th November. UK: Nottingham International Clothing Centre; 2003.
- 22.** Hartt GN, Carey DP., (1992), *Economics of Recycling Thermosets*, SAE Technical Paper 920802. Warrendale, PA: Society of Automobile Engineers.
- 23.** Hull D, Clyne TW., (1996). *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1996.
- 24.** Hull D., Clyne T.W., (1981) *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press. Cambridge.
- 25.** Hyde JR, Lester E, Kingman S, Pickering SJ, Wong KH., (2006). *Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: a viability study*. *Composites Part A*, 37(11):pp. 2171–5.

- 26.**Jiang G, Pickering SJ, Walker GS, Bowering N, Wong KH, Rudd CD., (2007). *Soft ionisation analysis of evolved gas for oxidative decomposition of an epoxy resin/carbon fibre composite*. Thermochim Acta 454(2), pp.109–15.
- 27.**Jiang G, Pickering SJ, Wong KH, Rudd CD, Walker GS., (2008). *Surface characterisation of carbon fibre recycled using fluidised bed*. Applied Surface Science ,254(4): pp. 2588–93.
- 28.**Jiang G, Wong WH, Pickering SJ, Rudd CD, Walker GS. (2005). *Study of a fluidised bed process for recycling carbon fibre from polymer composite*. In: Proceedings of 7th world congress for chemical engineering, Glasgow, UK; No. O22-002.
- 29.**Jiang G., Pickering S.J., Lester E.H., Turner T.A, Wong K.H., Warrior N.A. (2009). *Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol*, Composites Science and Technology, 69, pp. 192-198
- 30.**Jody BJ, Pomykala Jr JA, Daniels EJ, Paulauskas FL, Abdallah MG., (2004). *A process to recover carbon fibres from polymer matrix composite scrap*. Int SAMPE Symp Exhibition, 49: pp.35–47.
- 31.**Jutte RB, Graham WD. (1991) *Recycling SMC*. 46th annual conference, composites institute. The Society of Plastics Engineers, 18–21 February, Session 18A; p. 1–6.
- 32.**Liu Y, Meng L, Huang Y, Du J, (2004). *Recycling of carbon/epoxy composites*. J Applied Polymer Science,94(5):pp. 1912–6.
- 33.**Meng L, Huang Y, Wu G., (2002). *Decomposition of carbon fiber/phenolic composites using supercritical water*. Acta Mater Compos Sin, 19(1):pp. 37–41.
- 34.**Nystrom B., (2002). *Energy recovery from composite materials*. Seminar on recycling of composite materials, IFP SICOMP, Molndal, Sweden; 14th–15th May 2002.
- 35.**Pickering S.J., (2006). *Recycling technologies for thermoset composite materials—current status*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, No. 37 pp. 1206–1215.
- 36.**Pickering SJ, Benson M., (1991). *The recycling of thermosetting plastics*. Plastics and rubber institute, Second international conference plastics recycling; 13–14 March 1991, London, p. 23/1–10.
- 37.**Pickering SJ, Kelly RM, Kennerley JR, Rudd CD., (2000) *A fluidised bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites*, Composite Science Technology 60: pp.509–23.
- 38.**Pinero-Hernanz P, Dodds C, Hyde J, Garcia-Serna J, Poliakoff M, Lester E, et al., (2008). *Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water*, Composites Part A, 39(1):pp. 454–61.
- 39.**Rebeiz K.S., Fowel D.W., Raul D.R., (1993). *Recycle 92 5th Annual International Forum and Exposition*, pp. 10/5.1-10/5.10, March.
- 40.**Rogers J.K., (1992). Modern Plastics International, No.3, pp.28.

- 41.** Scheirs J., (1992). *Polymer Recycling—Science Technology and Applications*. London: Wiley; 1998.
- 42.** Sims B, Booth CA, Lakshmanan (1993). *Process for Separating Fibres from Composite Materials*. International Patent WO 93/05883, granted to Phoenix Fibreglas, Inc.
- 43.** Skrifvars M., (2003). *Introduction to composites recycling*. COMPOSIT thematic network workshop, Recycling of composite materials in transport, SICOMP, Pitea, Sweden; 16th June 2003. Papers available at: <http://www.compositn.net>.
- 44.** Soh SK, Lee DK, Cho Q, Rag Q., (1994) *Low temperature pyrolysis of SMC scrap*, Proceedings of 10th annual ASM/ESD advanced composites conference, Dearborn, Michigan, USA, 7–10 November 1994 p. 47– 52.
- 45.** Steenkamer D.A., Sullivan J. L., (1998). *On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material*, Composites Part B, 29(B), pp. 745-752.
- 46.** Thomas R, Guild FJ, Adams RD. (2000). *The dynamic properties of recycled thermoset composites*, Proceedings of eighth international conference on fibre reinforced composites-FRC2000, Newcastle upon Tyne, September 2000, p. 549–56.
- 47.** Thomas WF., (1960). *An investigation into the factors likely to affect the strength and properties of glass fibres*. Phys Chem Glasses 1960;1(1): pp. 4–18.
- 48.** Torres A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Legarreta JA, Cabrero MA, et al., (2000). *Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained*, Fuel;79: pp. 897–902.
- 49.** Unser JF, Staley T, Larsen D., (1996). *Advanced composites recycling*. SAMPE J , 32(5):52–7.
- 50.** Ushikoshi K, Komatsu N, Sugino M., (1995). *Recycling of CFRP by pyrolysis method*. J Soc Mater Sci Jpn 1995;44(499):428–31.
- 51.** Williams PT, Cunliffe AM, Jones N., (2005). *Recovery of value-added products from the pyrolytic recycling of glass-fibre-reinforced composite plastic waste*. J Inst Energy , 78: pp. 51–61.
- 52.** Yip HLH, Pickering SJ, Rudd CD., (2002). *Characterisation of carbon fibres recycled from scrap composites using fluidized bed process*. Plast Rubber Compos 2002;31(6):278–82.
- 53.** Yip HLH, Pickering SJ, Rudd CD., (2002). *Characterisation of carbon fibers recycled from scrap composites using fluidised bed process*. Plastic Rubber Composite, 31(6): pp.278–82.

[B]. Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Κατσιρόπουλος Χρ., (2008). *Βελτιστοποίηση Διεργασιών Μορφοποίησης Θερμοπλαστικών Σύνθετων Υλικών*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
2. Μαρίνου Κ., (2009). *Πειραματική Μελέτη της Θερμομηχανικής Συμπεριφοράς Πολυμερικών Νανοςύνθετων Υλικών*, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
3. Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., (2007). *Σύνθετα Υλικά*, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα.
4. Πουλάκης Ι., (1998). *Ανάκτηση Πλαστικών Υλικών από Στερεά Απορρίμματα*, Διδακτορική Διατριβή, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα. Διαθέσιμο στο: <http://thesis.ekt.gr/>
5. Σουλιντζής Α., (2008). *Διηλεκτρική απόκριση σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης - ZnO*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Μεταπτυχιακό Φυσικής των Υλικών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.