ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
- ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -

«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ CLOPHEN ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ»

ΑΣΤΡΑΚΙΑΝΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

Εξεταστική Επιτροπή:

Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπων καθηγητής)

Οικονομόπουλος Αλέξανδρος

Μαντζαβίνος Διονύσιος

ΧΑΝΙΑ 2005

Αφιερώσεις

Η παρούσα εργασία αφιερώνεται στους γονείς μου, τα αδέρφια μου και τους φίλους μου που με έχουν στηρίξει και βοηθήσει στη ζωή μου.

Ακόμα, αφιερώνεται στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και στη χώρα μας την Ελλάδα που καλείται να αντεπεξέλθει στην Οδηγία 96/59/ΕΚ.

Ευχαριστίες

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής αυτής εργασίας, σημαντική ήταν η βοήθεια του επιβλέποντος καθηγητή μου, αξιότιμου κ. Γιδαράκου Ευάγγελου, ο οποίος μου υπέδειξε τον τρόπο γραφής της και βοήθησε να πραγματοποιηθεί η έγκαιρη αποπεράτωσή της.

Επίσης, με βοήθησαν οι κύριοι Πρωτοπαπαδάκης Κωνσταντίνος και Μανουσέλης Νικόλαος, δίνοντάς μου όσο χρόνο χρειάζομαι για να ανταποκριθώ με επιτυχία στις υποχρεώσεις μου προς το Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τέλος, σημαντική ήταν η βοήθεια που δέχτηκα από το φοιτητή του Τμήματος Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης και καλό μου φίλο κ. Δημήτρουλα Διονύσιο, ο οποίος μου εξήγησε τη μέθοδο των αλυσίδων Markov, πάνω στην οποία βασίστηκε το μοντέλο που παρατίθεται σε αυτήν την εργασία.

Τους ευχαριστώ όλους και τους εύχομαι ό,τι καλύτερο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ **7**

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ **8**

2. ABSTRACT **10**

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ **12**

4. ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ PCB – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ **14**

5. ΠΗΓΕΣ – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ PCB **16**

6. ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ ΤΑ PCB **17**

7. ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ **22**

8. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ PCB ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ **23**

8.1 ΓΕΝΙΚΑ 23

8.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ 23

8.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ 25

8.4 ΕΛΕΓΧΟΣ ΓΙΑ PCB ΣΤΟΥΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥΣ 26

8.5 ΤΟΞΙΚΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ 26

8.6 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ 29

8.7 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ 29

8.8 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΑ PCB 30

8.8.1 ΜΕΣΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ 30

8.8.2 ΠΡΩΤΕΣ ΒΟΗΘΕΙΕΣ 31

8.8.3 ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΕΚΤΑΚΤΗΣ ΑΝΑΓΚΗΣ 32

8.8.4 ΠΥΡΚΑΓΙΑ 32

8.8.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ 33

9. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΩΝ PCB **34**

10. ΤΑ PCB ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ 36
10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 36
10.1.1 ΓΕΝΙΚΗ ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΝΟΟΤΡΟΠΙΑ 36
10.1.2 Η ΟΔΗΓΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ – ΠΡΩΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ 37
10.1.3 Η ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ 38
10.1.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ PCB 44
10.2 ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΟΥ Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. 45
10.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΟ CLOPHEN 51
10.3.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΓΕΙΤΟΝΙΚΕΣ ΧΩΡΕΣ 52
10.3.2 ΜΕΤΡΑ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΑΡΕΙ Η ΕΛΛΑΔΑ 52
10.4 ΑΤΥΧΗΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ – ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ 54
10.5 ΜΕΤΡΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΛΗΦΘΕΙ – ΘΕΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 62
10.6 ΣΗΜΕΙΑ ΥΠΑΡΞΗΣ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΠΟΥ ΑΝΑΚΑΛΥΦΘΗΚΑΝ ΠΡΟΣΦΑΤΑ 63

11. ΣΧΕΔΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ 64
11.1 ΒΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΑΚΟΛΟΥΘΗΘΟΥΝ 64

12. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ 65
12.1 ΑΠΟΦΑΣΗ – ΔΙΑΚΗΡΥΞΗ ΕΝΑΡΜΟΝΙΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΟΔΗΓΙΑ 65
12.2 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ PCB ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ – ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΟΓΩΝ 67
12.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΓΩΝ 71
12.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗΣ ΠΟΥ ΘΑ ΑΚΟΛΟΥΘΗΘΕΙ 74
12.5 ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΟΡΓΑΝΩΣΗ 79
12.5.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΩΝ 82
12.6 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ 86
12.6.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ 87

12.6.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ 88
- **ΑΡΧΙΚΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ** 89
- **ΠΡΩΤΟΠΟΡΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ** 95
- **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΑΦΑΛΟΓΟΝΩΣΗΣ** 104
- **ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ** 122
- **ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ** 127
- **ΕΝΣΩΜΑΤΩΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ** 129

12.6.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΕΦΑΡΜΟΣΤΟΥΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ 133

12.6.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΤΕΡΗΣ ΛΥΣΗΣ 140
- **ΘΕΩΡΙΑ – ΑΛΥΣΙΔΕΣ MARKOV** 140
- **ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΓΙΑ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ** 144
- **ΣΧΟΛΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ MARKOV** 148
- **ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΕ** 148
- **ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ** 153

12.7 ΕΦΑΡΜΟΓΗ 156

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ **158**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ **162**

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ **168**

ΣΥΝΗΜΜΕΝΑ **169**
- Παράρτημα 1: Νομοθεσία 169
- Παράρτημα 2: Στοιχεία Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. για Clophen στην Ελλάδα 169
- Παράρτημα 3: Εφαρμογή – Παράδειγμα Μοντέλου 169
- Παράρτημα 4: Εγκαταστάσεις Τεχνολογιών Καταστροφής PCB στον Κόσμο 169

Συντμήσεις:

AOP	: Advanced oxidative process
APEG	: Alkaline Poly-Ethylene Glycolate
BAT	: Best Available Technology
BCD	: Base-Catalyzed Decomposition
BDAT	: Best Demonstrated Available Technology
CEP	: Catalytic Extraction Process
DRE	: Destruction and Removal Efficiency
ECP	: Electrochemical peroxidation
EPA	: Environmental Protection Agency
GPCR	: Gas Phase Chemical Reduction
HTI	: High Temperature Incineration
ICCA	: International Council of Chemical Associations
MEO	: Mediated Electrochemical Oxidation
NFESC	: National Facilities Engineering Services Center
NIOSH	: National Institute for Safety and Health
PACT	: Plasma Arc Centrifugal Treatment
PCB	: Polychlorinated Biphenyls
PCS	: Product Control Soméus
PEG	: Poly-Ethylene Glycol
POP	: Persistent Organic Pollutants
PTS	: Persistent Toxic Substances
REP	: RElative Potency
SCWO	: Super Critical Water Oxidation
TEF	: Toxicity Equivalence Factor
TEQ	: Toxic Equivalent
TSCA	: Toxic Substances Control Act
WESP	: Wet Electrostatic Precipitor
ΕΚΕΦΕ	: Εθνικό ΚΕντρο Φυσικών Επιστημών
ΕΦΕΤ	: Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται και παρατίθεται μια κρίσιμη και απαραίτητη αναθεώρηση για τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια PCB. Τα PCB είναι μία από τις δώδεκα (12) πλέον γνωστές σύνθετες κατηγορίες που έχουν οριστεί ως Επίμονοι Οργανικοί Ρύποι (Persistent Organic Pollutants – POP).

Αν και η παραγωγή των PCB έχει απαγορευθεί σε όλο τον κόσμο εδώ και αρκετά χρόνια, τα PCB ήταν – και σε πολλές περιπτώσεις ακόμα συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται – ως διηλεκτρικά ρευστά (ουσίες που είναι γνωστές και με τις εμπορικές ονομασίες Aroclor στις Η.Π.Α., Sovtol στις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, Clophen στη Γερμανία, Kanechlor στην Ιαπωνία, κλπ) αλλά και για άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Η παρουσία τους στα ανθρωπογενή προϊόντα / εξοπλισμό / συσκευές και η διασπορά τους στο περιβάλλον υφίστανται ακόμα.

Αφού αναλύονται: οι ποσότητες που έχουν βρεθεί, τα ατυχήματα που έχουν λάβει χώρα και τα μέτρα που έχουν παρθεί από την Ελλάδα, προτείνεται ένα διαχειριστικό σχέδιο για την επεξεργασία των αποβλήτων Clophen στον Ελληνικό χώρο. Κατόπιν, λαμβάνει χώρα η αναλυτική περιγραφή των τεχνολογιών οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για την επεξεργασία των αποβλήτων, τα οποία περιέχουν ή αποτελούνται από Clophen ή έχουν ρυπανθεί με Clophen. Από αυτές τις τεχνολογίες γίνεται διαλογή εκείνων που θα μπορούσαν να υλοποιηθούν στην Ελλάδα για την επεξεργασία των αποβλήτων χρησιμοποιώντας βασικά κριτήρια.

Η ανάγκη για λύση, εξάλλου, έγινε επιτακτική με την Οδηγία 96/59/ΕΚ του Συμβουλίου της 16^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 (για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων και των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT)).

Αναφέρεται στην παραπάνω Οδηγία, ότι: «*τα κράτη μέλη λαμβάνουν τα αναγκαία μέτρα ώστε να εξασφαλιστεί η διάθεση των χρησιμοποιημένων PCB και η απολύμανση ή η διάθεση των PCB και των συσκευών που περιέχουν PCB, το ταχύτερο δυνατόν. Για τις συσκευές και τα PCB τα οποία περιέχουν οι συσκευές αυτές, οι οποίες οφείλουν να περιληφθούν σε κατάλογο σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφος 1, η απολύμανση ή/και διάθεση θα πραγματοποιηθούν το αργότερο έως το τέλος του 2010*».

Η ανάλυση του σχεδίου διαχείρισης και η όλη προσπάθεια που γίνεται για την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας καταστροφής των PCB, λαμβάνει υποχρεωτικά υπόψη ως κριτήριο την αξιολόγηση των αποδόσεων στις ήδη αναπτυγμένες τεχνολογίες και – όποτε χρειάζεται – τη βελτιστοποίηση ή την προώθηση πρωτοπόρων διαδικασιών.

Ακόμα, για την ανάγκη της εύρεσης τεχνολογίας καταστροφής του Clophen από οικονομική άποψη, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο το οποίο, εισάγοντάς του τα κατάλληλα δεδομένα, παρέχει κατά μέσο όρο τη διάρκεια καταστροφής του ρύπου (πόσο καιρό θα

χρειαστεί για να καταστρέψουμε ολοκληρωτικά τα απόβλητα) και το μέσο κόστος της κάθε τεχνολογίας. Στο τέλος, έχοντας αναλύσει όλα τα δεδομένα για τις τεχνολογίες επιλέγει την οικονομικότερη.

Από την παρούσα εργασία καταδείχθηκε ότι η επεξεργασία επιμολυσμένων με Clophen αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί με πολυάριθμες μεθόδους. Οι διαθέσιμες και οι ήδη εφαρμόσιμες τεχνολογίες αποτελούνται από ποικίλες (υψηλής θερμοκρασίας) θερμικές διαδικασίες και όχι μόνο. Οι καινοτόμες τεχνολογίες (και ειδικά για τον ελληνικό χώρο) έχουν ελεγχθεί, ενώ πολλές απαιτούν περαιτέρω ανάπτυξη και μελέτη, πριν εφαρμοστούν πλήρως στην πράξη

Στο διαχειριστικό σχέδιο έχουν επιλεχθεί οι τέσσερις (4) καταλληλότερες τεχνολογίες για την Ελλάδα ((1) Ηλεκτροχημική Οξείδωση, (2) Υπερηχητική Διαδικασία, (3) Ηλιακή Αποτοξίνωση και (4) Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση). Για αυτές τις τεχνολογίες έχει επισυναφθεί στο 3^{ο} παράρτημα (για την καλύτερη κατανόηση) μια «Εφαρμογή – Παράδειγμα Μοντέλου» όπου γίνεται χρήση υποθετικών τιμών.

Ακόμα, στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, εξήχθησαν συμπεράσματα για την κατάσταση που επικρατεί στην Ελλάδα με τα απόβλητα του Clophen και πιο συγκεκριμένα στα στάδια διαχείρισης, συλλογής, συσκευασίας, σήμανσης, μεταφοράς και αποθήκευσης των αποβλήτων Clophen.

ΕΙΚΟΝΑ 1. Χώρος όπου έχουν αποτεθεί βαρέλια με PCB

2. ABSTRACT

It is studied and mentioned a critical and necessary review on polychlorinated biphenyls (PCBs). PCBs are one among the twelve compound classes defined as Persistent Organic Pollutants (POP).

Although the production of PCBs has been banned all over the world for several years, PCBs were, and in many instances still are used as dielectric fluids – substances which are also known with their commercial names: Aroclor in the U.S.A., Sovtol in the ex U. S. S. R. Countries, Clophen in Germany, Kanechlor in Japan, and so on – as well as for other industrial uses. Their presence is still relevant in anthropogenic products, equipment, appliances and their dispersion in the environment.

Having analyzed the quantities that have been found, the accidents that have been taken place and the measures that were taken in Greece for Clophen, an administrative plan is proposed for the treatment of the waste "Clophen" in Greece. Then, it takes place the analytic description of the technologies, which have been developed for the treatment of waste, which contains or constituted from Clophen or have been polluted with Clophen. Among the technologies that should be used to treat the waste the most suitable ones are selected, according to some basic criteria.

After all, the need for a solution became imperative with the Directive 96/59/EC of the 16 September 1996 Council (for the disposal of PCB/PCT).

The Directive reports:"*the member states take the necessary measures to ensure the disposal of used PCB and the disinfection or the disposal of PCB and the appliances that contain PCB, as soon as possible. As for the appliances and the PCB contained in the appliances, which owe to be included in catalog according to article 4 paragraph 1 the disinfection and/or disposal will take place at the latest until the end of the year 2010*".

The PCBs administrative plan analysis and the whole effort for choosing the best destruction technology, take indispensably in account the need for criteria in assessing performances of already developed technologies and, when necessary, optimizing or boosting under development innovative processes

For the need of finding an economical destruction technology for Clophen, a model was developed, according to which the suitable data are imported and it gives us an average duration of the destruction of the pollutant that is how much time will be needed in order to destroy the waste completely as well as the average cost of each technology. In the end, having all the data on the technologies it chooses the most economic one.

Also, the present study showed that the treatment of Clophen waste can be achieved by several methods. The available and already applicable technologies are constituted from

various high temperature thermal processes and not only. The innovative technologies, specifically adjusted in the Greek space, have been checked, but still many require further growth and study, before they are completely applicable.

In the administrative plan four most suitable technologies are chosen for Greece. These are the Electrochemical Oxidation, the Ultrasonic Technology, the Solar Detoxification and the Thermal Desorption – Catalysed Dehalogenation). For these four technologies an «Example of the model» is given in the 3rd annex that runs the model with hypothetical values for its better comprehension.

Still, in the frames of this diplomatic study, conclusions on the situation that prevails in Greece with the Clophen and more concretely for the situation in the stages of management, collection, packing, labelling, transport and storage of Clophen waste were exported.

In addition to the frame of this diplomatic study, conclusions were drown for the situation that exists in Greece about the waste of Clophen and more specifically the stages of administering, gathering, packaging, labelling, transporting and storing the Clophen wastes.

ΕΙΚΟΝΑ 2. Βαρέλι με έλαιο από μετασχηματιστή που περιέχει PCB

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα PCB συγκαταλέγονται στις πιο τοξικές και επικίνδυνες ουσίες που έχει γνωρίσει ο άνθρωπος. Από τους εκατοντάδες χιλιάδες τόνους που έχουν παραχθεί και βρίσκονται σε χρήση, εκτιμάται πως το ένα τρίτο (1/3) περίπου έχει ήδη διαφύγει στο περιβάλλον.

Υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση τόσο από την κοινή γνώμη (όπως απεικονίζεται από κυβερνητικές και μη κυβερνητικές οργανώσεις και από επιστημονικές προσπάθειες) όσο και από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία 96/59/ΕΚ) για τον προσδιορισμό των αποθεμάτων (stock), κατασκευαστηρίων και δεξαμενών αποθήκευσης των πεπερασμένων χημικών ουσιών και POP (Επίμονων Οργανικών Ρύπων). Τα ρυπασμένα απόβλητα πρέπει να προσδιοριστούν γρήγορα, να συλλεχθούν κατάλληλα και να καταστραφούν αποτελεσματικά, προκειμένου να επιτευχθεί ομαλά η ανακύκλωσή τους στο περιβάλλον χωρίς περαιτέρω προβλήματα.

Ο χαρακτηρισμός ενός ρύπου ως «POP» προκύπτει αρχικά από την παρατήρηση και εν συνεχεία την κατανόηση της περιβαλλοντικής του πορείας, από όπου και εμφανίζεται η ανάγκη να προληφθούν και να αποτραπούν τα αποτελέσματά του στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Χαρακτηριστικά των POP είναι: η <u>λιποφιλία</u>, η <u>διατήρηση</u> (αντίσταση στη φωτόλυση, στη χημική και στη βιολογική υποβάθμιση) και η <u>τοξικότητα</u>. Επίσης, δεδομένου ότι οι POP είναι ημιπτητικοί, μπορούν να μεταφερθούν γύρω από τον πλανήτη στην ατμόσφαιρα και – καθότι είναι λιποδιαλυτοί εξ ορισμού (συσσωρεύονται στους λιπαρούς ιστούς του οργανισμού διαβίωσης) – πραγματοποιείται μια διαδικασία <u>βιο-συσσώρευσης</u> [1].

Τα PCB διαφέρουν από άλλες κατηγορίες POP. Είναι (πιο σωστά «ήταν») βιομηχανικά προϊόντα και κυρίως τα βρίσκουμε ως συνθετικά έλαια. Η ομοιότητά τους με τις άλλες κατηγορίες POP (PCDD/F και φυτοφάρμακα) εντοπίζεται στο ότι περιέχουν χλώριο.

Οι τεχνολογίες καύσης που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για να καταστρέψουν αποθέματα POP, και υλικά ρυπασμένα με POP, αποτυγχάνουν να ικανοποιήσουν τις ολοένα και πιο αυστηρές περιβαλλοντικές προδιαγραφές, που τίθενται σταδιακά στην τελευταία δεκαετία. Μάλιστα, οι ίδιες οι τεχνολογίες καύσης προσδιορίζονται πια ως σημαντικές πηγές από τις οποίες POP (ως παραπροϊόντα των αρχικών) και άλλες επικίνδυνες ουσίες απελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Η απειλή από τα PCB για το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων στον πλανήτη μας είναι σοβαρή και απαιτεί άκρως επείγοντα νέα αποτελεσματικά μέτρα. Διάφορες τακτικές επικυρώθηκαν κάτω από τις αντιπροσωπείες των Ηνωμένων Εθνών (UNEP, UNIDO, ICS-UNIDO, κλπ) το 1998 – 2000 στα πλαίσια του προγράμματος UNEP για τους κύκλους διαπραγμάτευσης της Διακυβερνητικής Διαπραγματευόμενης Επιτροπής

(Intergovernmental Negotiating Committee). Έμειναν, όμως, μόνο στη διαμόρφωση των νομικών εγγράφων όσον αφορά στη διεθνή απαγόρευσή των.

Οι διάφορες πτυχές των POP και των PCB έχουν καλυφθεί από τις χημικές ουσίες της UNEP ως εξής: «κατάλογος της παγκόσμιας ικανότητας καταστροφής PCB» [2], «οδηγίες για τον προσδιορισμό PCB και των υλικών που περιέχουν PCB» [3], «κατάλογος των πηγών πληροφοριών στους Επίμονους Οργανικούς Ρύπους» [4] και «Έρευνα για τις σημερινές διαθέσιμες τεχνολογίες μη-αποτέφρωσης καταστροφής PCB» [5].

Πριν από τις διαπλανητικές διαπραγματεύσεις για τους POP, η UNEP οργάνωσε μια σειρά προγραμμάτων με στόχο την αύξηση των εργαστηρίων μέτρησης των τιμών POP και PCB. Εκείνα συγχρόνως ικανοποίησαν τις αναπτυσσόμενες χώρες και τις χώρες με μεταβατικές οικονομίες. Έτσι – λαμβάνοντας άκρως ανησυχητικά αποτελέσματα κατά τη διαδικασία των αναλύσεων – έγινε η προετοιμασία διαφόρων κυβερνήσεων για τις σημαντικές διαπραγματεύσεις και την ενθάρρυνση άμεσης δράσης για μελέτες σε εθνικό και περιφερειακό επίπεδο.

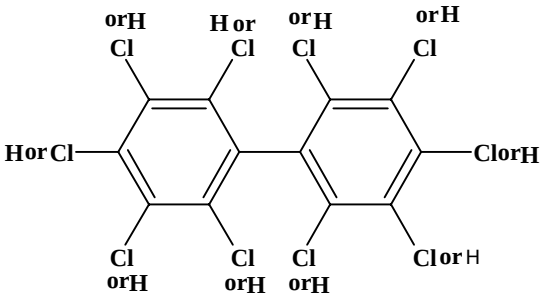
ΕΙΚΟΝΑ 3. Εφαρμογή Retro-filling

4. ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ PCB – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Χημική δομή: Η χημική δομή των PCB είναι αυτή που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Η ποικιλία των πιθανών θέσεων για τα **άτομα χλωρίου** προκαλεί 209 συγγενείς δομές (που περιέχουν τουλάχιστον ένα άτομο χλωρίου). Οι συγγενείς δομές με τον ίδιο αριθμό ατόμων χλωρίου είναι γνωστά ως ομόλογα, ενώ τα **ομόλογα** με διατεταγμένα σε διαφορετικές θέσεις άτομα χλωρίου καλούνται **ισομερή** [2].

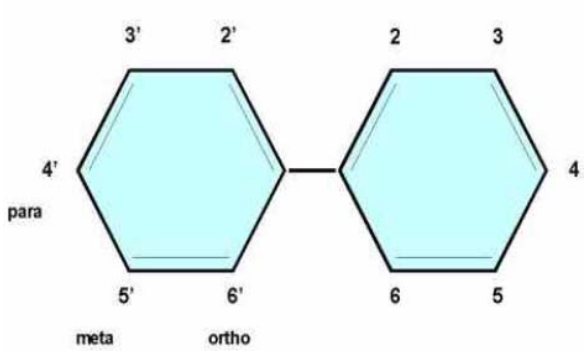
Τα PCB είναι είτε <u>ελαιούχα υγρά</u>, είτε <u>στερεά</u> και είναι άχρωμα έως ανοικτού κίτρινου χρώματος. Δεν έχουν καμία γνωστή μυρωδιά ή γεύση. Δεν υπάρχει καμία γνωστή φυσική πηγή των PCB [6].

Χημική δομή των PCB:



Σχήμα 1. Χημική δομή Πολυχλωριωμένου Διφαινυλίου

Μία συζυγής ένωση μπορεί να έχει από 1 έως 10 άτομα Cl ανά μόριο τα οποία μπορεί να είναι σε διάφορες θέσεις. Η ***ονοματολογία*** για αυτές τις ενώσεις φαίνεται παρακάτω. Η περιεκτικότητα των PCB σε χλώριο κυμαίνεται από 20-60%.



Σχήμα 2. Θέσεις που μπορούν να καταληφθούν από το χλώριο σε ένα Πολυχλωριωμένο Διφαινύλιο

1 άτομο Cl ανά μόριο→μονοχλωροδιφαινύλιο
2 άτομα Cl ανά μόριο→διχλωροδιφαινύλιο
3 άτομα Cl ανά μόριο→τριχλωροδιφαινύλιο
4 άτομα Cl ανά μόριο→τετραχλωροδιφαινύλιο
5 άτομα Cl ανά μόριο→πενταχλωροδιφαινύλιο
6 άτομα Cl ανά μόριο→εξαχλωροδιφαινύλιο
7 άτομα Cl ανά μόριο→επταχλωροδιφαινύλιο
8 άτομα Cl ανά μόριο→οκταχλωροδιφαινύλιο
9 άτομα Cl ανά μόριο→εννιαχλωροδιφαινύλιο
10 άτομα Cl ανά μόριο→δεκαχλωροδιφαινύλιο

ΠΙΝ. 1: Φυσικές και Χημικές ιδιότητες των PCB

Πυκνότητα:	1.5 (νερό 1)
Ειδικό βάρος:	11.2 (αέρας 1)
Σημείο τήξης:	50^0F (10^0C)
Σημείο ανάφλεξης:	432^0F (222^0C)
Σημείο βρασμού:	689 - 734^0F (365 - 390^0C)
Μοριακό Βάρος:	326
Διαλυτότητα:	Αδιάλυτο στο νερό
Περιγραφή:	ελαφρά κιτρινωπό, με ελαφριά οσμή υδρογονανθράκων
Μέσα κατάσβεσης:	αφρός, ξηρά χημική σκόνη, διοξείδιο του άνθρακα, νερό

ΕΙΚΟΝΑ 4: Δοχεία που περιέχουν καθαρό PCB

Από τις αναλύσεις που έγιναν στα PCB, διαπιστώθηκε ότι είναι αδιάλυτα στο νερό αλλά διαλυτά στο λίπος. Αυτό, σε συνδυασμό με το ότι μπορούν να παραμείνουν αμετάβλητα μέχρι και είκοσι (20) χρόνια, τα καθιστά πολύ δύσκολο να αντιμετωπιστούν όταν περάσουν πια στο περιβάλλον˙ γεγονός το οποίο οδήγησε στην παύση της παραγωγής τους.

Είναι εμφανές, επίσης, ότι τα PCB δεν καίγονται εύκολα και είναι καλό μονωτικό υλικό ηλεκτρικής ενέργειας. Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ψυκτικά μέσα και λιπαντικά στους μετασχηματιστές, τους πυκνωτές και σε άλλο ηλεκτρικό εξοπλισμό. Τα προϊόντα που περιέχουν PCB είναι παλαιά στοιχεία που φθορίζουν, ηλεκτρικές συσκευές που περιέχουν τους πυκνωτές PCB, παλαιό έλαιο μικροσκοπίων και υγρά υδραυλικών βραχιόνων.

Τα κύρια μειονεκτήματα των PCB είναι το ότι δεν είναι βιοδιασπάσιμα – όπως προαναφέρθηκε – και το ότι, επιπρόσθετα, παρουσιάζουν τάσεις βιοσυσσώρευσης.

<u>Άλλα κύρια χαρακτηριστικά:</u>

- ⇒ Παρουσία ηλεκτρικού τόξου δεν δημιουργούν εύφλεκτα και εκρηκτικά αέρια
- ⇒ Δεν αντιδρούν με οξέα, βάσεις και κοινά οξειδωτικά

<u>Κατάταξη των PCB:</u>

- Ταξινόμηση DOT: OPM-E
- Αριθμός UN: 2315
- Αριθμός CAS : 1336-36-3

5. ΠΗΓΕΣ – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ PCB

Δεν υπάρχει καμία γνωστή φυσική πηγή των PCB. Παραμένουν στο περιβάλλον και βρίσκονται στον αέρα, στο ύδωρ, στο χώμα, και στα τρόφιμα.

Έχουν παραχθεί μόνο βιομηχανικά από την καταλυτική χλωρίωση των διφαινυλίων, παράγοντας ένα σύνθετο μίγμα πολλαπλάσιων ισομερών με διαφορετικούς βαθμούς χλωρίωσης (τα PCB είναι θεωρητικά μια ομάδα ενώσεων αποτελούμενη από 209 διακριτά μέλη, αν και στην πράξη μονάχα 130 ενώσεις έχουν συντεθεί και χρησιμοποιηθεί) [2].

Τα PCB εισαχθήκανε στον αέρα, στο ύδωρ, και στο χώμα κατά τη διάρκεια της κατασκευής, της χρήσης, της διάθεσής τους, από τυχαίες διαρροές κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους και από διαρροές ή πυρκαγιές σε προϊόντα που περιέχουν PCB. Πρόσθετες πηγές εκπομπών PCB είναι εγκαταστάσεις επεξεργασίας, αποθήκευσης, διάθεσης, καθώς και χωματερές, περιοχές με επικίνδυνα απόβλητα, εγκαταστάσεις ανάσχεσης χάλυβα και σιδήρου (π.χ., καύση μετάλλου αποσυρμένων αυτοκινήτων), τυχαίες απελευθερώσεις (διαρροές PCB, πυρκαγιές μετασχηματιστών), και περιβαλλοντικοί αποδέκτες της ρύπανσης από τα παραπάνω [17].

Στο ύδωρ ειδικά, οι συγκεντρώσεις PCB παρατηρούνται αυξημένες κοντά σε ανθρώπινες δραστηριότητες και κοντά στις ακτές. Η σημαντικότερη πηγή των PCB στα ύδατα επιφάνειας είναι από την περιβαλλοντική ανακύκλωση (π.χ., από το ίζημα, τον αέρα και το έδαφος). Τα ιζήματα στο κατώτατο σημείο ενός σώματος ύδατος μπορούν να ενεργήσουν ως «δεξαμενή» από την οποία τα PCB απελευθερώνονται σταδιακά σε μικρά ποσά στο υδάτινο στοιχείο. Στα ψάρια οι συγκεντρώσεις PCB μπορεί να είναι εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές υψηλότερες απ' ό,τι στο ύδωρ, επειδή ο ρύπος συσσωρεύεται στα ψάρια (λιποδιαλυτή ουσία).

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, εξάλλου, συνδέονται έντονα με το χώμα και μπορούν να παραμείνουν εκεί για αρκετά έτη. Η περιβαλλοντική ανακύκλωση θεωρείται η κύρια αιτία ύπαρξης συγκέντρωσης PCB στο χώμα έξω από τις περιοχές διάθεσης [16].

Μια άλλη πηγή έκθεσης PCB είναι ο εργασιακός χώρος. Η έκθεση εργασιακών χώρων μπορεί να εμφανιστεί κατά τη διάρκεια επισκευής και συντήρησης μετασχηματιστών PCB, ατυχημάτων, πυρκαγιών, διαρροών, διάθεσης αντικειμένων PCB, κατά την επαφή με υλικά που περιέχουν PCB και με την αναπνοή ήδη ρυπασμένου αέρα.

Τέλος, παλαιές συσκευές και ηλεκτρικός εξοπλισμός θεωρούνται η αρχική πηγή της οικιακής ρύπανσης, δεδομένου ότι μπορούν να περιέχουν PCB. Τα επίπεδα PCB στον εσωτερικό αέρα είναι συχνά πολύ πιο υψηλά απ' ό,τι στον υπαίθριο αέρα.

6. ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ ΤΑ PCB

Παρόλο που η παραγωγή τους σε κοινοτικό επίπεδο έχει απαγορευτεί, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται σημαντικές ποσότητες ως διηλεκτρικά υγρά στους μετασχηματιστές και τους πυκνωτές. Ένα σύνηθες εμπορικό σκεύασμα είναι μίγμα έως και 50 διαφορετικών PCB.

Τα PCB είχαν ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η χρήση τους ήταν διαδεδομένη στα λιπαντικά για στροβίλους (τουρμπίνες) και αντλίες, στους μειωτές φλόγας, στα έλαια κοπής μηχανουργείων, στη σύσταση των λαδιών επαφής για την επεξεργασία μετάλλων, ενώ σε μικρότερη έκταση βρίσκονταν σε εφαρμογές όπως πλαστικοποιητές, επιστρώματα επιφάνειας, μονωτικά για τα ηλεκτρικά καλώδια, κόλλες, συντελεστές αφαίρεσης σκόνης, λιπαντικά υδραυλικών μηχανισμών, ειδικά λιπαντικά, κόλλες, φυτοπροστατευτικά προϊόντα, χαρτί αντιγράφων χωρίς άνθρακα, μελάνια, χρωστικές ουσίες (μπογιές), μέσα μεταφοράς θερμότητας αλλά και ψυκτικά, ακόμη στην αδιαβροχοποίηση δομικών υλικών, την πλαστικοποίηση χαρτιού - ιδιαίτερα χαρτιού περιτυλίξεως, στην σύνθεση μελάνης και χρωμάτων εκτύπωσης, την επικάλυψη καλωδίων και τη σύνθεση συνθετικών δυσανάφλεκτων υλών, στεγανοποιητικό υλικό και κεριά και αλλού. Οι μικροί μετασχηματιστές οικιακής χρήσης (π.χ. 110V/220V) δεν περιέχουν PCB.

Η μεγάλη κατάταξή τους αφορά στο διαχωρισμό των PCB σε ανοικτές και κλειστές εφαρμογές:

- Στις κλειστές εφαρμογές τα PCB βρίσκονται μέσα στον εξοπλισμό.
- Στις ανοικτές εφαρμογές, τα PCB είναι σε άμεση επαφή με το γύρω τους περιβάλλον και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να μεταφερθούν εύκολα σε αυτό.

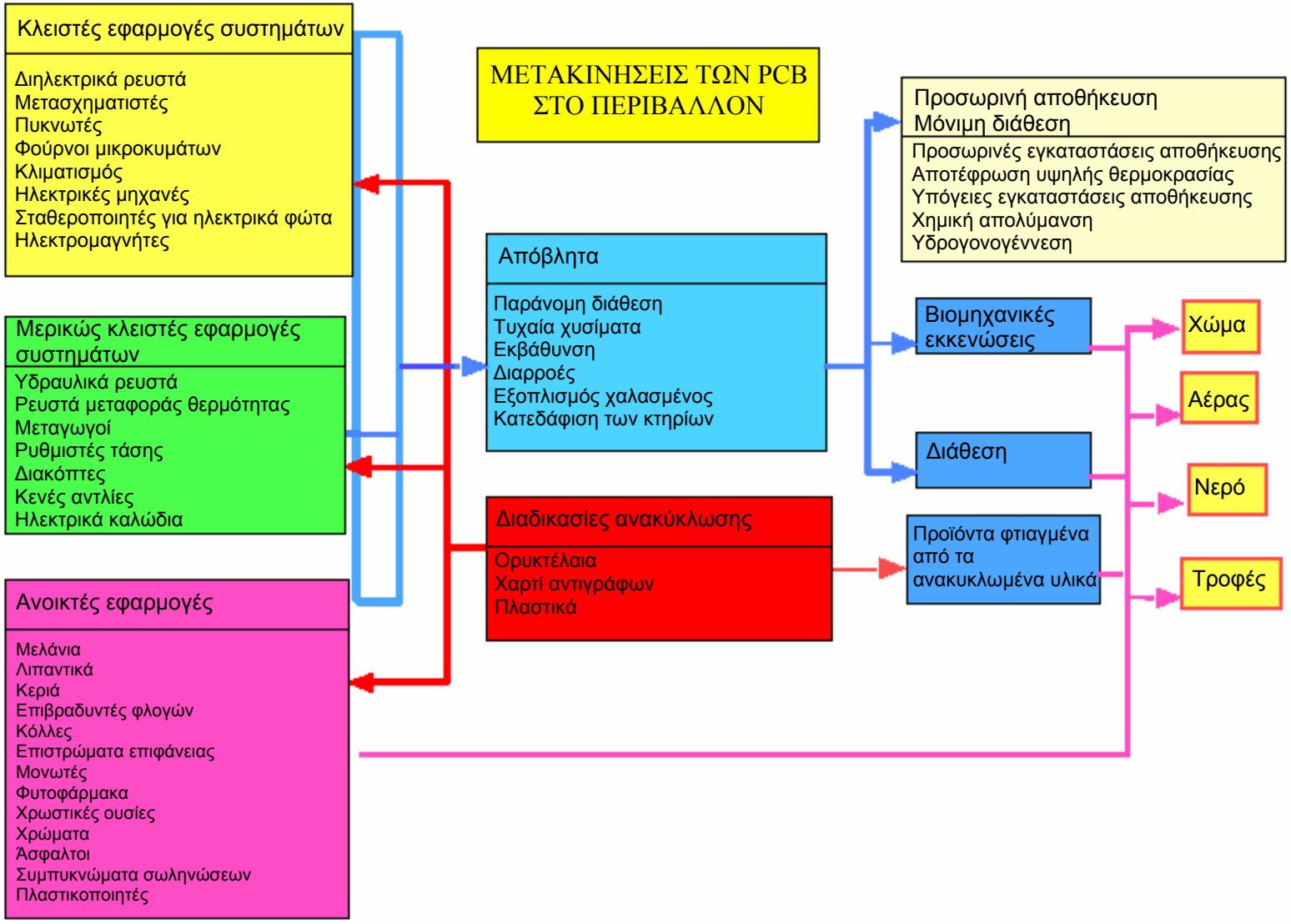
Στα έγγραφα της UNEP αναφέρεται και το PCB-έλαιο ως εν μέρει κλειστή εφαρμογή, όπου το έλαιο δεν εκτίθεται άμεσα στο περιβάλλον, αλλά μπορεί να μεταφερθεί περιοδικά κατά τη διάρκεια της χρήσης του. Τα περισσότερα από τα έγγραφα προσθέτουν αυτή τη μορφή εφαρμογής στις κλειστές ή την περιγράφουν ως κλειστό κυκλοφοριακό σύστημα. Ακολουθεί πίνακας κατάταξης των PCB.

ΕΙΚΟΝΑ 5: Πυκνωτής υψηλής τάσης και μετασχηματιστές σε χρήση

ΠΙΝ. 2: Κατάταξη Εφαρμογών που περιέχουν PCB

ΚΛΕΙΣΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	• Ηλεκτρικοί μετασχηματιστές (μονωτικό και ψυκτικό υγρό) • Ηλεκτρικοί πυκνωτές (διηλεκτρικό) o Πυκνωτές στα ηλεκτρικά συστήματα διανομής o Σταθεροποιητές φωτισμού o Πυκνωτές έναρξης μηχανών στα ψυγεία, τα συστήματα θέρμανσης, τα κλιματιστικά μηχανήματα, τους στεγνωτήρες μαλλιών, τις μηχανές φρεατίων ύδατος, τα πλυντήρια ρούχων, τους στεγνωτήρες ενδυμάτων, τους ανεμιστήρες εξαερισμού κ.λπ. o Πυκνωτές στα ηλεκτρονικά συμπεριλαμβανομένων των τηλεοράσεων, των φούρνων μικροκυμάτων κλπ. • Ηλεκτρικές μηχανές • Ηλεκτρικοί μαγνήτες
ΜΕΡΙΚΩΣ ΚΛΕΙΣΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	• Έλαια που περιέχουν PCB o Ρευστά έλαια μεγάλης θερμοχωρητικότητας o Υδραυλικά ρευστά (π.χ. στα ορυχεία) o Αντλίες κενού o Διακόπτες o Ρυθμιστές τάσης o Γεμισμένα με υγρό ηλεκτρικά καλώδια o Γεμισμένοι με υγρό διακόπτες
ΑΝΟΙΚΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	• **Λιπαντικά** o Έλαια βύθισης για τα μικροσκόπια o Επενδύσεις φρένων o Έλαια λίπανσης κοπής o Λιπαντικά έλαια • **Κόλλες** o Ειδικές κόλλες o Κόλλες για αδιάβροχα επιστρώματα τοίχων • **Καλούπια κεριών** • **Επιστρώματα επιφάνειας** o Μπογιές o Επεξεργασία επιφάνειας για τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα o Χαρτί αντιγράφων χωρίς άνθρακα o Επιβραδυντές φλόγας (κεραμίδια οροφής, έπιπλα, τοίχοι) o Έλεγχος σκόνης (σύνδεσμοι σκόνης, άσφαλτος, σωληνώσεις φυσικού αερίου) • **Μελάνια** o Χρωστικές ουσίες o Μελάνια εκτύπωσης • **Πλαστικοποιητές** o Τσιμούχες o Στεγανωτικές ουσίες στις ενώσεις στα κτήρια o PVC o Στεγανωτικό λάστιχο (γύρω από τις διεξόδους, τις πόρτες, τα παράθυρα) • **Other uses** o Μονωτικά υλικά o Παρασιτοκτόνα (πρόσθετες ουσίες)

Γρ. 1: Που Βρίσκονται τα PCB



Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα PCB είναι σχεδόν παντού. Εντούτοις, οι περισσότερες από τις κλειστές, καθώς και τις ανοικτές εφαρμογές έχουν εξεταστεί επανειλημμένα, καθώς απαιτήθηκε από τις οδηγίες, αποφάσεις, και εισηγήσεις της Ε.Ε. (όπως προαναφέρθηκε). Επίσης, πρέπει να ελεγχθούν προϊόντα τα οποία έχουν πωληθεί σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλή συγκέντρωση PCB (π.χ. ορυκτέλαιο που περιέχει ποσότητες PCB), και προϊόντα με έναν μικρό όγκο καθαρού PCB (π.χ. πυκνωτές με λωρίδες φωτός) που έχουν χαρακτηριστεί ως "ανεξέλεγκτες εφαρμογές", καθώς στο σύνολό τους αποτελούν μεγάλο πρόβλημα.

Οι κλειστές, ανεξέλεγκτες εφαρμογές, περιορίζονται κυρίως στους μικρούς πυκνωτές (π.χ. πλυντήρια ρούχων), σε αντλίες κυκλοφορίας, εσωτερικούς καυστήρες, λωρίδες με φώτα, και φώτα κατά μήκος των αυτοκινητόδρομων και των δημοτικών δρόμων.

Τα PCB δεν χρησιμοποιήθηκαν σε ανοικτές εφαρμογές, μετά από 1973, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το Clophen έχει απαγορευτεί να χρησιμοποιείται σε πυκνωτές στις χώρες της Ε.Ε. από το 1975, ενώ για την Ελλάδα η απαγόρευση ισχύει από το 1985. Έτσι, λόγω του περιορισμένου κύκλου ζωής – κυρίως των ανοιχτών εφαρμογών – δεν πρέπει να υπάρχουν πολλές.

Βέβαια, το πρόβλημα των ανοικτών, ανεξέλεγκτων εφαρμογών δεν πρέπει να παραμεληθεί, ειδικά όσον αφορά τις χρήσεις στο βάψιμο των κτιρίων / τις κατασκευές και την ελεύθερη χρήση σε χώρες εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Θεωρητικά, η διαμόρφωση του PCB ως ένα (μη ηθελημένο) παραπροϊόν είναι δυνατό σε οποιαδήποτε χημική διαδικασία που περιλαμβάνει το χλώριο και τον οργανικό άνθρακα (π.χ. παραγωγή PCP, λεύκανση κυτταρίνης με χλώριο).

Όμως η βιομηχανία έως τώρα δεν υποχρεούται να παραθέτει τα περιεχόμενα PCB στα παραγόμενα προϊόντα και αφού υπάρχουν ενδείξεις, ότι κάποιες χώρες (π.χ. η Λαϊκή Δημοκρατία της Κίνας) παράγει ακόμα PCB (OSPAR το 2001) δεν μπορούμε να αποκλείσουμε ότι έχουμε και νέες ποσότητες PCB (ως βιομηχανικώς παραγόμενα μίγματα).

Προσεγγιστικά αυτή τη στιγμή η παγκόσμια κατανομή τους πιθανολογείται πως είναι όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

ΠΙΝ. 3: Κατανομή Εφαρμογών PCB Σε Ποσότητες

Διηλεκτρικά ρευστά στους μετασχηματιστές και τους πυκνωτές	60%
Κόλλες, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, παραγωγικές εργασίες και φυτοφάρμακα	25%
Βιομηχανικά και υδραυλικά ρευστά, στρόβιλοι αερίου	15%
πρόσθετες ουσίες κατά την προετοιμασία των εντομοκτόνων, βακτηριοκτόνων κλπ	ND

Πηγή: UNEP

Στους επόμενους πίνακες βλέπουμε την επί τοις εκατό βιομηχανική χρήση των PCB και τα συνήθη ονόματα που χρησιμοποιούνται για τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια.

ΠΙΝ. 4: % Βιομηχανική Χρήση των PCB

Χρήση των PCB	%
Πυκνωτές	50,3
Μετασχηματιστές	26,7
Πλαστικοποιητές	9,2
Υδραυλική και λιπαντικά	6,4
Χαρτί αντιγράφων χωρίς C	3,6
Ρευστά μεταφοράς θερμότητας	1,6
Πρόσθετες ουσίες πετρελαίου	0,1
Διάφορες βιομηχανικές χρήσεις	2,2

Πηγή: EPA

ΠΙΝ. 5: Συνήθη Ονόματα που Χρησιμοποιούνται για τα Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια

Aroclor	Chlorinol	Fenclor	Nonflammable Liquid
Arochlor B	Chlorphen	Hyvol	Phenoclor
ALC	Clophen	Inclor	Pydraul
Apirolio	Clorinol	Inerteen	Pyralene
Asbestol	Diaclor	Keneclor	Pyranol
ASK	DK	Kenneclor/ Kanechlor	Pyroclor
Askarel[1]	Dykanol	Magvar	Saf-T-Kuhl
Adkarel	EEC-18	MCS 1489	Santotherm
Capacitor 21	Elemex	No-Flamol	Santovac 1 and 2
Chlorextol	Eucarel	Nepolin	Sovol and Sovtol

Πηγές: 1. U.S. E.P.A. – PCB Q & A Manual -1994
2. AMAP Report 2000:3 – PCB in the Russian Federation: Inventory and proposals for priority remedial actions. ISBN 82-7971-008-6
3. Interim Draft –PCB Risk assessment review guidance document – January 12, 2000 – Versar Inc

[1] Το Askarel είναι ακόμα ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για μη εύφλεκτα μονωτικά υγρά στους μετασχηματιστές και τους πυκνωτές. Τα PCB με την ονομασία "Askarel" είναι χημικά μίγματα που περιέχουν πολλές διαφορετικές συζυγείς ενώσεις PCB. Έχουν μία βαριά, υγρή, ελαιώδη υφή, και ζυγίζουν 1.200 με 1.800 kg/m^3. Είναι πολύ σταθερά, έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο ύδωρ, χαμηλή πίεση ατμού, χαμηλή ευφλεκτότητα, υψηλή θερμοχωρητικότητα, χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, και μια ευνοϊκή διηλεκτρική σταθερά για χρήση μέσα σε ηλεκτρικό εξοπλισμό.

7. ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Τα PCB μπορούν να ταξιδέψουν μεγάλες αποστάσεις στον αέρα και μπορούν να αποτεθούν σε περιοχές μακριά από όπου απελευθερώθηκαν [16].

Τα PCB μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον από περιοχές επιβλαβών αποβλήτων που περιέχουν PCB, παράνομη διάθεση των αποβλήτων PCB, και μέσω διαρροών από τους ηλεκτρικούς μετασχηματιστές που περιέχουν PCB και να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, αφού παραμένουν στον αέρα για περίπου 10 ημέρες. Μια σημαντική μερίδα των εκπομπών PCB στον αέρα καταλαμβάνουν η καύση δημοτικών αποβλήτων, η αποτέφρωση επικίνδυνων αποβλήτων και η αποτέφρωση ιατρικών αποβλήτων.

Στο ύδωρ, μπορεί να παραμείνει διαλυμένο ένα μικρό ποσό των PCB, αλλά τα περισσότερα επικολλούνται σε οργανικά μόρια και ιζήματα. Τα PCB συσσωρεύονται στα ψάρια και τα θαλάσσια θηλαστικά. Οι ποσότητες που έχουν ανιχνευθεί στα ψάρια φτάνουν χιλιάδες φορές την ποσότητα που υπάρχει στο ύδωρ και μεταφέρονται μέσω αυτών πολλά χιλιόμετρα, ενώ μέσω της βρώσης των ψαριών οι ποσότητες αυτές μπορούν να μεταφερθούν στον άνθρωπο ή και σε άλλους ανώτερους οργανισμούς.

Η χρήση παλαιών στοιχείων φθορισμού και οι διαρροές παλιών συσκευών όπως τηλεοπτικές συσκευές και ψυγεία, αποτελούν επίσης εστίες ρύπανσης PCB.

Από τις διαρροές που υφίστανται, μικρά ποσά PCB περνάνε στην τροφική αλυσίδα και ειδικότερα στα ψάρια, στο κρέας και στα γαλακτοκομικά προϊόντα τα οποία καταναλώνονται.

Άλλοι τρόποι εξάπλωσης των PCB είναι η εισπνοή του αέρα κοντά στις περιοχές επιβλαβών αποβλήτων που περιέχουν PCB, η κατανάλωση ρυπασμένου με PCB ύδατος, η έκθεση κατά την επισκευή ή συντήρηση των μετασχηματιστών PCB κ.ά.

Από τα μέσα της δεκαετίας του '80, υπήρχαν δημοσιεύματα για πλοία φορτωμένα με επικίνδυνα απόβλητα, τα οποία ξεκινούσαν από τα λιμάνια των ΗΠΑ ή της Ευρώπης για να βρουν κάποια φτωχή χώρα να ξεφορτώσουν τα ανεπιθύμητα απόβλητα. Με κάποιο φτηνό τίμημα εξασφαλίζουν την απόθεση του ανεπιθύμητου φορτίου τους. Η πιο πρόσφατη μορφή αυτού του άνισου και σκοτεινού εμπορίου είναι η πώληση των παλιών πλοίων.

Περιβαλλοντικά προβλήματα δημιουργούνται και από τα στερεά απόβλητα, που περιέχουν χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις. Η διάθεσή τους σε χωματερές (Χ.Α.Δ.Α.) εγκυμονεί κινδύνους, αν δεν ληφθεί πρόνοια για τη σταθεροποίησή τους με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων μεθόδων.

8. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ PCB ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

8.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα PCB εντάσσονται από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ και τη Διεθνή Υπηρεσία Έρευνας του καρκίνου ως πιθανά καρκινογόνα. Δημοσιεύσεις σε έγκυρα επιστημονικά περιοδικά, αποδίδουν στα υλικά αυτά νευρολογικές διαταραχές και αποδιοργάνωση του ενδοκρινικού συστήματος σε παιδιά εγκύων που είχαν μολυνθεί. Διεθνώς θεσμοθετημένο όριο συγκέντρωσης PCB που να θεωρείται ασφαλές δεν υπάρχει.

Από το 1966 οι επιστήμονες έχουν παρατηρήσει ότι τα PCB είναι ουσιαστικά μη διασπάσιμα και συσσωρεύονται στις βιολογικές αλυσίδες και με αυτόν τον τρόπο γίνονται απειλητικά τόσο προς το περιβάλλον όσο και προς την υγεία των ανθρώπων. Βρίσκονται σε όλα τα στάδια της τροφικής αλυσίδας και οι μελέτες έχουν αποκαλύψει την παρουσία τους, ειδικότερα, στο λιπαρό ιστό των ζωντανών ειδών όπως σε ψάρια, φάλαινες, πουλιά και ανθρώπους. Στον ανθρώπινο λιπαρό ιστό έχουν βρεθεί τα ακόλουθα επίπεδα του PCB:

- 1 mg/kg PCB στον Καναδά
- 8 mg/kg στη Γαλλία
- Μέχρι 10 mg/kg στη Γερμανία (μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 1977).

Ακόμα ίχνη του PCB έχουν ανιχνευθεί στο γάλα της μητέρας.

8.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Το Clophen βρίσκεται στην πρώτη πεντάδα των πιο επικίνδυνων ουσιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αποδείχτηκε υπεύθυνο για τερατογενέσεις, καρκινογενέσεις, βλάβες του ανοσοποιητικού συστήματος του οργανισμού και βλάβες σε συκώτι και νεφρά.

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) έχουν χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα. Τα δείγματα των ζώων παρουσιάζουν LD_{50} κυμαινόμενα από 0,5 g/kg ως 11,3 g/kg του βάρους των σωμάτων τους [18]. Τα περισσότερα από τα αποτελέσματα έχουν προέλθει από την επαναλαμβανόμενη ή χρόνια έκθεση.

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) απορροφώνται από τους ανθρώπους και τα ζώα μέσω του δέρματος, των πνευμόνων, και του γαστροεντερικού συστήματος [19]. Μόλις εισαχθούν στο σώμα, μεταφέρονται μέσω του αίματος στο συκώτι, στους διάφορους μυς

και το λιπαρό ιστό όπου συσσωρεύονται. Η έρευνα δείχνει ότι τα PCB προκαλούν ποικίλες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ανάλογα με την έκθεση, την ηλικία, το φύλο, και την περιοχή του σώματος όπου συγκεντρώνονται τα PCB.

Οι μελέτες για τα ζώα, παρουσιάζουν σημαντικό αποδεικτικό στοιχείο για το ότι τα PCB είναι καρκινογόνα. Τα ζώα που έφαγαν τρόφιμα με μεγάλη περιεκτικότητα PCB για μικρές χρονικές περιόδους είχαν ήπια ζημία στο συκώτι ενώ μερικά πέθαναν.

Επίσης, τα PCB έχουν θεωρηθεί αιτία μαζικών θνησιμοτήτων στα θαλασσοπούλια [20]. Οι άνω περιβαλλοντικές ανησυχίες των PCB εμφανίστηκαν αρχικά προς το τέλος της δεκαετίας του ‘60, περίπου 30 έτη αφότου εισήχθησαν τα PCB ευρέως στον κόσμο. Ένας Σουηδός επιστήμονας βρήκε ότι παρουσιάζεται εκλέπτυνση των κελυφών στα αυγά των θαλασσοπουλιών, λόγω της βιοσυσσώρευσης των PCB, οδηγώντας σε μειωμένη ικανότητα αναπαραγωγής [17]. Τα PCB έχουν ιδιότητες αντι-οιστρογόνου και έτσι μπορούν να εμποδίσουν την απόθεση ασβεστίου κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του κελύφους του αυγού, που οδηγεί σε μη ισχυρά κοχύλια και την πρόωρη απώλεια. Τα PCB μπορούν να οδηγήσουν σε δυσμενή αποτελέσματα όσον αφορά τις αρσενικές αναπαραγωγικές ικανότητες των πουλιών και των ζωικών ειδών.

Εκτός από τις ζωικές μελέτες, έχουν διεξαχθεί και **επιδημιολογικές μελέτες** εργαζομένων που εκτίθενται σε PCB. Τα αποτελέσματα των ανθρώπινων μελετών δείχνουν ότι τα PCB είναι πιθανές καρκινογόνες ουσίες [17]. Οι εργαζόμενοι αυτοί βρέθηκαν να έχουν αύξηση στις περιπτώσεις σπάνιου καρκίνου στο συκώτι και κακοήθους μελανώματος.

Η παρουσία καρκίνου στο ίδιο όργανο (συκώτι) βρέθηκε και στους ανθρώπους και στα ζώα που εκτίθενται στην έρευνα για τα PCB.

Επίσης φαίνεται ότι η έκθεση σε PCB σε υψηλή συγκέντρωση μπορεί να έχει διαφορετικά δυσμενή αποτελέσματα που περιλαμβάνουν: δερματική ασθένεια, η οποία είναι γνωστή ως chloracne (τραύματα δερμάτων), ζημία συκωτιού συμπεριλαμβανομένης της κλινικής ηπατίτιδας και άλλα βραχυπρόθεσμα αποτελέσματα μη-καρκίνου όπως απώλεια βάρους σώματος, εξασθενισμένη λειτουργία ανοσοποιητικού συστήματος και κλινικά διαγνώσιμη ζημία στο κεντρικό νευρικό σύστημα, που προκαλεί πονοκέφαλο, ίλιγγο, κατάθλιψη, νευρικότητα, και κούραση. Άλλες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία από τα PCB είναι τραυματισμοί στο συκώτι, στο στομάχι και το θυρεοειδή αδένα, αλλαγές στη συμπεριφορά και εξασθενισμένη αναπαραγωγή [16].

Τα PCB μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην παραγωγικότητα του φυτοπλαγκτόν και τη σύνθεση των κοινοτήτων που αποτελούν το φυτοπλαγκτόν, το οποίο είναι η βασική πηγή τροφίμων όλων των οργανισμών θάλασσας και μια σημαντική πηγή του οξυγόνου

της ατμόσφαιρας. Η μεταφορά των PCB στην τροφική αλυσίδα από το φυτοπλαγκτόν στα ασπόνδυλα, τα ψάρια, και τα θηλαστικά μπορεί να οδηγήσει στην ανθρώπινη έκθεση μέσω της κατανάλωσης της πηγής τροφίμων με περιεκτικότητα σε PCB [16].

8.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Το μέγιστο και άμεσο κίνδυνο εγκυμονεί η «θερμή ρύπανση». Αυτό συμβαίνει όταν τα PCB εκτίθενται σε υψηλή θερμοκρασία και σχηματίζονται δευτερογενή προϊόντα, όπως διοξίνες και φουράνια, τα οποία μπορούν να είναι 10.000 φορές περισσότερο τοξικά από το κυανιούχο κάλιο και είναι κοινώς γνωστά σαν δηλητήρια του SEVESO.

Βιοχημικές έρευνες έχουν δείξει πως οι διοξίνες δρουν ως ισχυρές "περιβαλλοντικές ορμόνες". Όπως και οι φυσικές ορμόνες, οι διοξίνες μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη των κυττάρων και να αλλάξουν τη δράση των γονιδίων που ρυθμίζουν τη διαδικασία της ανάπτυξης.

Ακόμη και απειροελάχιστες συγκεντρώσεις διοξινών μπορούν να επηρεάσουν το ανοσοποιητικό και νευρικό σύστημα των οργανισμών. Σε πειραματόζωα, η έκθεση σε διοξίνες έχει προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα τοξικολογικών επιπτώσεων. Μερικές απ' αυτές εμφανίστηκαν σε εξαιρετικά μικρές δόσεις διοξινών (της τάξης των λίγων τρισεκατομμυριοστών του γραμμαρίου). Στις επιπτώσεις αυτές συγκαταλέγονται η ενδομητρίωση και η ενίσχυση θηλυκών χαρακτηριστικών σε αρσενικά πειραματόζωα.

Κάποιες διοξίνες μπορούν ακόμη να προκαλέσουν καρκίνο, όπως αποδεικνύεται από πολλές πρόσφατες μελέτες. Οι επιπτώσεις των διοξινών στην ευρύτερη περιοχή του Seveso της Ιταλίας (όπου είχε υπάρξει σημαντική έκλυση διοξίνης το 1976) έδειξε πως η έκθεση του πληθυσμού στις διοξίνες έχει επηρεάσει σημαντικά τον καθορισμό του φύλου των νεογέννητων παιδιών. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μία σημαντική αύξηση των γεννήσεων κοριτσιών, στις περιπτώσεις εκείνες που ο πατέρας είχε εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα διοξίνης [63].

Δεν είναι γνωστό ακόμα εάν τα PCB μπορούν να προκαλέσουν ατέλειες γέννησης ή αναπαραγωγικά προβλήματα στους ανθρώπους. Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι μωρά, γεννημένα από γυναίκες που κατανάλωσαν ψάρια ρυπασμένα με PCB, είχαν προβλήματα στη γέννηση με τα νευρικά συστήματά τους, εντούτοις, δεν είναι γνωστό εάν αυτά τα προβλήματα οφείλονταν σίγουρα σε PCB ή άλλες χημικές ουσίες [70].

Σύμφωνα με έρευνα του Πανεπιστημίου Ερασμους του Ρότερνταμ, η παρουσία χημικών ουσιών όπως οι διοξίνες και PCB, ακόμα και σε ποσότητες που θεωρούνται ασφαλείας, δείχνουν να επηρεάζουν τη συμπεριφορά των παιδιών, κάνοντας τα κορίτσια να παίζουν με όπλα και να παριστάνουν τους στρατιώτες και τα αγόρια με κούκλες και να ντύνονται με γυναικεία ρούχα. Στην έρευνα μετρήθηκαν οι χημικές ουσίες στο αίμα 270 γυναικών

κατά τη διάρκεια του τελευταίου μήνα της εγκυμοσύνης. Στη συνέχεια, όταν τα παιδιά έφτασαν στην ηλικία των εφτά ετών, ζητήθηκε από τους γονείς να περιγράψουν τη συμπεριφορά τους. Διαπιστώθηκε ότι τα κορίτσια που εκτέθηκαν σε μεγαλύτερα επίπεδα PCB ήταν πιο πιθανό να παίζουν αγορίστικα παιχνίδια, ενώ τα αγόρια έδειχναν γυναικεία συμπεριφορά.

Ακόμα σύμφωνα με άρθρο του WHO, διαταραχές στην ικανότητα αντίληψης των παιδιών, σχετίζονται με την έκθεσή τους σε Clophen.

8.4 ΕΛΕΓΧΟΣ ΓΙΑ PCB ΣΤΟΥΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥΣ

Έχουν γίνει αναλύσεις για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν PCB στο ανθρώπινο αίμα, το λίπος σωμάτων και το γάλα λεχώνων. Οι εξετάσεις αίματος είναι η ευκολότερη, ασφαλέστερη, και καλύτερη μέθοδος για πρόσφατες εκθέσεις σε μεγάλα ποσά PCB. Εντούτοις, δεδομένου ότι όλοι οι άνθρωποι στις βιομηχανικές χώρες έχουν ποσά PCB στους οργανισμούς τους, αυτές οι δοκιμές μπορούν μόνο να δείξουν εάν κάποιος έχει εκτεθεί σε υψηλότερα-από-κανονικά επίπεδα των PCB.

Επισημαίνεται, οι μετρήσεις αυτές δεν μπορούν να καθορίσουν το ακριβές ποσό ή τον τύπο του PCB που έχει εκτεθεί κάποιος ή το πόσο μακροχρόνια ήταν η έκθεση. Επιπλέον, δεν μπορούν να προβλέψουν εάν θα βιωθούν οιεσδήποτε επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία.

8.5 ΤΟΞΙΚΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ

Προκειμένου να καθοριστούν καλύτερα τα όρια εκπομπής, έχει καθοριστεί ο Παράγοντας Ισοδύναμης Τοξικότητας (Toxicity Equivalence Factor - TEF) για κάθε μια από τις ενώσεις στις κατηγορίες των POP (όπου εντάσσεται και το PCB) και το όριο που επιβάλλεται εκφράζεται ως τοξικό ισοδύναμο (Toxic EQuivalent -TEQ). Το TEQ είναι η τοξική ισοδύναμη ποσότητα που έχει το προϊόν σε σχέση με την ενιαία σύνθετη συγκέντρωση και το TEF. π.χ. Το ευρωπαϊκό όριο για τη συγκέντρωση PCDD/F στα αέρια σωλήνων από τους αποτεφρωτήρες αποβλήτων είναι 0.1 TE ng/Nm^3. Το TEF έχει καθοριστεί και για τα PCB.

Το TEF είναι η εκτίμηση μεγέθους της τοξικότητας μιας ένωσης, σχετικά με την τοξικότητα η οποία παράγεται, χρησιμοποιώντας προσεκτική επιστημονική κρίση μετά από την εξέταση όλων των διαθέσιμων στοιχείων [7].

Η σχετική δύναμη μιας ένωσης που λαμβάνουμε σε μια in vivo ή in vitro μελέτη θα αναφερθεί ως τιμή σχετικής δύναμης (RElative Potency - REP). Τα TEFs, σε συνδυασμό με τα χημικά στοιχεία υπολειμμάτων, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του TEQ

(συγκέντρωση) στα διάφορα μέσα, συμπεριλαμβανομένων των ζωικών ιστών, του χώματος, του ιζήματος και του ύδατος.

Συγκεντρώσεις TEQ σε δείγματα που περιέχουν PCDDs, PCDFs and PCB υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$TEQ = (\sum[PCDDi \cdot TEFi]\ n) + (\sum[PCDFi \cdot TEFi]\ n) + (\sum[PCBi \cdot TEFi]\ n)$$

Οι έρευνες που έχουν γίνει έδειξαν ότι η προσέγγιση TEF ισχύει εξίσου για την ανθρώπινη αξιολόγηση του κινδύνου όπως και στην άγρια φύση[2].
Τα κριτήρια των ερευνών που χρησιμοποιούνται για τη συμπερίληψη μιας ένωσης TEF στην άγρια φύση είναι τα ίδια με εκείνα που χρησιμοποιούνται για τον άνθρωπο. Οι ενώσεις πρέπει να:

παρουσιάζουν δομική σχέση με τα PCDDs και τα PCDFs
δεσμεύονται στο δέκτη Ah
δεσμεύουν βιοχημικές και τοξικές αντιδράσεις συγκεκριμένων διοξινών
είναι επίμονες και να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα.

Στον επόμενο πίνακα μπορούμε να δούμε τα TEF για τα ομοειδή PCB και τη διοξίνη.

ΕΙΚΟΝΑ 6: Πεταμένα βαρέλια με PCB

[2] Οι αξιολογήσεις του κινδύνου άγριας φύσης προσπαθούν συνήθως να υπολογίσουν τα αποτελέσματα κατά επίπεδα πληθυσμού (αντίθετα από τις παραδοσιακές ανθρώπινες αξιολογήσεις του κινδύνου, οι οποίες εστιάζουν στην προστασία των ατόμων) επειδή τα αποτελέσματα στους πληθυσμούς είναι μεγαλύτερης οικολογικής σχετικότητας από τα ατομικά επίπεδα.

ΠΙΝ. 6: Τιμές TEF για PCB και PCDD/Fs

Συζυγές PCB	TEF
3,4,3',4'-TeCB (IUPAC 77)	0,0005
2,3,4,3',4'-PeCB (IUPAC 105)	0,0001
2,3,4,5,4'-PeCB (IUPAC 114)	0,0005
2,4,5,3',4'-PeCB (IUPAC 118)	0,0001
3,4,5,2',4'-PeCB (IUPAC 123)	0,0001
3,4,5,3',4'-PeCB (IUPAC 126)	0,1
2,3,4,5,3'4'-HxCB (IUPAC 156)	0,0005
2,3,4,3',4',5'-HxCB (IUPAC 157)	0,0005
2,4,5,3',4',5'-HxCB (IUPAC 167)	0,00001
3,4,5,3',4',5'-HxCB (IUPAC 169)	0,01
2,3,4,5,2',3',4'-HpCB (IUPAC 170)	0,0001
2,3,4,5,2',4',5'-HpCB (IUPAC 180)	0,00001
PCDD/F	
Mono -, Di -, Tri - CDD	0
2, 3, 7, 8 - TCDD	1
Other TCDD	0
2, 3, 7, 8 - PeCDD	0,5
Other PeCDD	0
2, 3, 7, 8 - HxCDD	0,1
Other HxCDD	0
2, 3, 7, 8 - HpCDD	0,01
Other HpCDD	0
OCDD	0,001
Mono -, Di -, Tri - CDF	0
2, 3, 7, 8 - TCDF	0,1
Other TCDF	0
1, 2, 3, 7, 8 - PeCDF	0,05
2, 3, 4, 7, 8 - PeCDF	0,5
Other PeCDF	0
2, 3, 7, 8 - HxCDF	0,1
Other HxCDF	0
2, 3, 7, 8 - HpCDF	0,01
Other HpCDF	0
OCDF	0,001

Πηγή: [7]

Αν και μια σύγκριση μεταξύ TEF πρέπει να θεωρηθεί ως προκαταρκτική και όχι ως εξαντλητική, έχει αποδειχτεί ότι τα PCB με τα βίας παρουσιάζουν 2 με 3 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη τοξικότητα, συγκριτικά με τα PCDD/Fs.

Προκειμένου να μειωθεί η τοξικότητα στα περιβαλλοντικά μέσα είναι απαραίτητο, κατά την καταστροφή των PCB, να ελέγχεται στα προϊόντα που παράγονται από αυτή τη σύνθετη μετατροπή, ότι δεν υπάρχει PCDD/F με 2 ως 3 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη συγκέντρωση από αυτή που ανιχνεύθηκε στα PCB που αναλύθηκαν.
Σύμφωνα με προηγούμενες εκτιμήσεις για τις οξειδωτικές διαδικασίες, κυρίως η αποτέφρωση PCB, πρέπει να εξεταστεί με ιδιαίτερη προσοχή.

8.6 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ

Η αποδοτικότητα καταστροφής *(Destruction Efficiency - DE)* μιας επικίνδυνης ένωσης υπολογίζεται ως ο λόγος του συνολικού βάρους της ένωσης στη διεργασία, μείον το ποσό της ένωσης αυτής που βρίσκεται σε όλα τα προϊόντα, παραπροϊόντα, και περιβαλλοντικές εκπομπές, δια την ποσότητα εισαγωγής της ένωσης στην εισροή της διεργασίας (%).
Η DE εκφράζεται κατά συνέπεια από την ακόλουθη σχέση:

$$DE=\frac{\text{εισροη - εκροη}}{\text{εισροη}}(\%)$$

8.7 ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ

Η αποδοτικότητα καταστροφής και αφαίρεσης *(Destruction and Removal Efficiency - DRE:* προορίζεται ως αποδοτικότητα καταστροφής και απομάκρυνσης από ένα κύριο ρεύμα, κυρίως για τα αέρια καπναγωγών. Υπολογίζεται παρόμοια με το DE, αλλά αναφέρεται μόνο σε ένα ρεύμα και μπορεί να αξιολογήσει π.χ. τον εξοπλισμό καθαρισμού των απαερίων, ενώ θα ήταν λάθος για την αξιολόγηση μιας ολόκληρης διαδικασίας.
Αυτό το μέτρο λαμβάνει υπόψη μόνο τους ρυπογόνους παράγοντες που είναι παρόντες στις αέριες εκπομπές (air emissions), ενώ αγνοεί τους τοξικούς ρυπογόνους παράγοντες που απελευθερώνονται ως στερεά και υγρά υπολείμματα. (π.χ. υπολειμματική τέφρα και υγρά απόβλητα).
Η χρονικά σταθμισμένη μέση οριακή τιμή έκθεσης του PCB για οχτάωρη καθημερινή και 40ωρη εβδομαδιαία εργασία είναι 0,5-1g/m3,ανάλογα με την πτητικότητά της. Η NIOSH συνιστά ως οριακή τιμή το 1g/m^3 αέρα, η οποία είναι η ελάχιστη ανιχνεύσιμη δυνατή τιμή.

8.8 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΑ PCB [59]

8.8.1 ΜΕΣΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

- **Για εργασίες συντήρησης, επιθεώρησης και δειγματοληψίας**

Για την προστασία του δέρματος χρησιμοποιείται φόρμα μιας χρήσης, ολόσωμη από συνθετικό υλικό (Tyvek ή ισοδύναμο) με επιπρόσθετη εξωτερική ενίσχυση (ΚΩΔ.ΔΕΗ 832006584).

Για την προστασία των χεριών γάντια ανθεκτικά στους υδρογονάνθρακες και τα PCB ικανού μήκους για να καλύψουν τον καρπό του χεριού κάτω από το μανίκι της φόρμας.

Για την προστασία της αναπνοής, μάσκα ημίσεως προσώπου με φίλτρο κατακράτησης τοξικών αερίων ABEK 1 P3 (ΚΩΔ. ΔΕΗ 831007515)

Για την προστασία των οφθαλμών γυαλιά μάσκας (goggles) προστασίας έναντι μηχανικών και χημικών κινδύνων (ΚΩΔ. ΔΕΗ 831000480).

- **Για εργασίες αποκατάστασης διαρροών, συλλογής υλικών με PCB για προσωρινή αποθήκευση.**

Για την προστασία του δέρματος φόρμα μιας χρήσης, ολόσωμη από συνθετικό υλικό (Tyvek ή ισοδύναμο) με επιπρόσθετη εξωτερική ενίσχυση (ΚΩΔ. ΔΕΗ 832006584). Γάντια ανθεκτικά στους υδρογονάνθρακες και τα PCB ικανού μήκους για να καλύψουν τον καρπό του χεριού κάτω από το μανίκι της φόρμας.

Για την προστασία του προσώπου, μάσκα ολόκληρου προσώπου με φίλτρο A2 P3 κατακράτησης οργανικών αερίων, ατμών και σωματιδίων (ΚΩΔ. ΔΕΗ 831007102).

- **Για κατάσβεση πυρκαγιάς**

Εκτός της πυρίμαχης στολής είναι απαραίτητη η χρήση αυτόνομης αναπνευστικής συσκευής θετικής πίεσης.

8.8.2 ΠΡΩΤΕΣ ΒΟΗΘΕΙΕΣ

Επαφή με το δέρμα: Σκούπισμα τυχόν σταγονιδίων και πλύσιμο εκτενώς με σαπούνι ή απορρυπαντικό και τρεχούμενο νερό για 15 λεπτά. Άπλωμα ψυχρής αλοιφή (Skin lotion) για τη μείωση του ερεθισμού, ειδικότερα αν τα PCB έχουν έρθει σε επαφή με ανοιχτές πληγές. Επίσκεψη σε ιατρό ή νοσοκομείο.

Επαφή με τα μάτια: Άμεση οριζοντίωση του ατόμου και προστασία του μη προσβληθέντος οφθαλμού. Στη συνέχεια επιμελημένο πλύσιμο με ειδική φιάλη πλύσεως οφθαλμών (εάν υπάρχει) και διάλυμα 3% βορικού οξέως θερμοκρασίας δωματίου ή με διάλυμα 1,3% χλωριούχου νατρίου ή ακόμη σε ανάγκη με τρεχούμενο χλιαρό νερό κρατώντας τις βλεφαρίδες ανοιχτές με απαλή εφαρμογή γιατί μεγάλη πίεση μπορεί να προκαλέσει μόνιμη βλάβη στο μάτι. Απαγορεύεται η χρήση φακών επαφής. Επίσκεψη σε ιατρό ή νοσοκομείο.

Κατάποση: Να μην προκληθεί εμετός σε αναίσθητο άτομο. Να μην πιει τίποτα. Ξέπλυμα αμέσως του στόματος με νερό. Επίσκεψη σε ιατρό ή νοσοκομείο. Αν ο γιατρός δεν μπορεί να έρθει αμέσως να προκληθεί εμετός.

Εισπνοή: Μεταφορά στον καθαρό αέρα. Αν έχει σταματήσει η αναπνοή, κάνετε του τεχνική αναπνοή. Χορήγηση οξυγόνου αν δυσκολεύεται να αναπνεύσει. Κρατήστε το άτομο ζεστό και σε θέση ανάπαυσης. Επίσκεψη σε γιατρό ή νοσοκομείο το γρηγορότερο. Οποιοσδήποτε παρουσιάζει ερεθισμό δέρματος ή ερεθισμό αναπνευστικής οδού θα πρέπει να τεθεί υπό ιατρική παρακολούθηση. Βεβαιωθείτε ότι το ιατρικό προσωπικό είναι ενήμερο για την ταυτότητα των υλικών που εμπλέκονται στο συμβάν.

8.8.3 ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΕΚΤΑΚΤΗΣ ΑΝΑΓΚΗΣ

Γενικά: Απομόνωση της επικίνδυνης περιοχής. Παραμονή στην αντίθετη του πνέοντος ανέμου πλευρά. Παραμονή του μη αναγκαίου προσωπικού μακριά. Προστατευτική ενδυμασία: αυτόνομη αναπνευστική συσκευή και ειδική προστατευτική ενδυμασία.

Εκκένωση: Εάν τραίνο ή φορτηγό που μεταφέρει PCB έχει εμφανίσει διαρροή ή πυρκαγιά, η αρχική εκκένωση θα πρέπει να είναι 800 μέτρα προς όλες τις διευθύνσεις.

8.8.4 ΠΥΡΚΑΓΙΑ

Μικρή πυρκαγιά: Χρήση ξηράς σκόνης, διοξειδίου του άνθρακα, ομίχλης νερού, διασκορπισμένης βολής νερού ή αφρού.

Μεγάλη πυρκαγιά: Χρήση διασκορπισμένης βολής νερού, ομίχλης, ή αφρού. Μη χρήση συμπαγούς βολής νερού. Απομάκρυνση των δοχείων με PCB από την περιοχή της πυρκαγιάς, εάν αυτό μπορεί να γίνει χωρίς κίνδυνο. Ψύξη των δοχείων που φέρουν PCB με μεγάλη ποσότητα νερού μέχρι να κατασβεσθεί εντελώς η πυρκαγιά.

Πυρκαγιά δεξαμενών: Ενέργεια πυρόσβεσης από τη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση ή χρήση αυλών χωρίς να τους χειρίζονται πυροσβέστες ή σταθερών αυλών μόνιτορ. Άμεση απομάκρυνση στην περίπτωση που αρχίζει να ακούγεται ήχος από τα εξαρτήματα εξαερισμού ασφαλείας ή σε περίπτωση αποχρωματισμού της δεξαμενής. ΠΑΝΤΟΤΕ να στέκονται όλοι μακριά από τα άκρα της δεξαμενής.

Διαρροή: Παύση ή έλεγχος της διαρροής εάν αυτό μπορεί να γίνει χωρίς υπερβολικό κίνδυνο. Τα υγρά PCB (μεγάλες ποσότητες) αντλούνται και δεν μεταγγίζονται δια φυσικής ροής ώστε να αποφεύγονται διαρροές και αστοχίες. Αντλίες και σωλήνες που χρησιμοποιούνται για PCB δεν χρησιμοποιούνται σε άλλη χρήση. Απορροφήστε σε μη εύφλεκτο υλικό (άμμο, χώμα, πριονίδι, ρακή, στουπιά, σπόγγοι κ.λ.π.) και τοποθετήστε σε βαρέλια για περαιτέρω κατάλληλη διάθεση. Συλλογή και αποθήκευση του ρυπασμένου εδάφους. Αναφορά για κάθε απώλεια.

8.8.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ

Λόγω των περιορισμών στη χρήση PCB, οι εκθέσεις των ανθρώπων στο χώρο εργασίας τους είναι ελάχιστες. Οι άνθρωποι εκτίθενται σε PCB στις περιοχές αποθήκευσης και καταστροφής, πιθανόν κατά την αντικατάσταση ή τη συντήρηση του παλαιού εξοπλισμού, τη μεταφορά των PCB και κατά τη διαχείριση τους σε αυτές τις τοποθεσίες.

Οι εργαζόμενοι που συμμετέχουν σε αυτές τις δραστηριότητες θα πρέπει να φορέσουν τον προστατευτικό ιματισμό και να ακολουθήσουν τις διαδικασίες απολύμανσης με την ολοκλήρωση της εργασίας.

Τα PCB μεταφέρονται μεταξύ των κρατών, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα των συστημάτων επεξεργασίας μέσα στη χώρα στην οποία τα απόβλητα παράγονται, καθώς επίσης και ανάλογα με τις ποσότητες που υπάρχουν. Όπως έχει προαναφερθεί στη χώρα μας δεν έχουμε ιδιαίτερα μεγάλες ποσότητες.

Ενώ είναι επιθυμητό να ελαχιστοποιηθεί η μεταφορά των PCB, η μεταφορά και η κινητοποίηση αυτών των ρυπογόνων παραγόντων θα συνεχιστούν έως ότου υπάρξουν αρκετές κινητές μονάδες ή συστήματα επεξεργασίας in-situ στις χώρες που διαθέτουν ή και παράγουν τα απόβλητα.

Η διαφορά μεταξύ των τεχνολογιών που μόνο χωρίζουν ή/και συγκεντρώνουν έναν ρύπο (π.χ. διαλυτικές εξαγωγές, θερμική εκρόφηση) και εκείνων που καταστρέφουν το μολυσματικό παράγοντα (π.χ. πυρόλυση, οξείδωση, μείωση, και βιοδιάσπαση) πρέπει να εξεταστούν κατά τη ρύθμιση των στόχων αποκατάστασης που θέτουμε στην κάθε περιοχή. Εκείνες οι τεχνολογίες που απλά ακινητοποιούν τους μολυσματικούς παράγοντες (π.χ. ΧΥΤΑ επικινδύνων αποβλήτων, σταθεροποίηση και υαλοποίηση υλικών) πρέπει να ληφθούν υπόψη κατάλληλα.

Η δυνατότητα εφαρμογής, καθώς και η διαθεσιμότητα των τεχνολογιών επεξεργασίας, εξαρτώνται από τη θέση των συστημάτων επεξεργασίας και τη δυνατότητα μεταφοράς των αποβλήτων στη θέση επεξεργασίας.

9. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΩΝ PCB

Η καταστροφή των Επίμονων Οργανικών Ρύπων (POP) από το παγκόσμιο περιβάλλον απαιτεί την καταστροφή των πηγών τους, εάν τέτοιες πηγές είναι συγκεκριμένα εγκαταστάσεις, διαδικασίες ή υλικά.

Επίσης, απαιτείται η καταστροφή των συσσωρευμένων POP και της σχετικής περιβαλλοντικής ρύπανσης. Τα αποθέματα των POP υπολογίζεται να περιλαμβάνουν περισσότερους από έναν τόνους PCB διανεμημένους [6,8] στις χώρες που δεν είναι μέλη του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης [9].

- Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την καταστροφή των αποθεμάτων των επίμονων οργανικών ρύπων (POP) πρέπει να ικανοποιήσουν τα ακόλουθα θεμελιώδη κριτήρια απόδοσης:
  - ✓ Αποτελεσματικές αποδοτικότητες καταστροφής, σχεδόν 100 %, για τις χημικές ουσίες που θεωρούνται επικίνδυνες.

    Ο προσδιορισμός 100 % αποδοτικότητας καταστροφής είναι απαραιτήτως βασισμένος σε μετρήσεις εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων των χημικών ουσιών που μας ενδιαφέρουν, **προσεγγίζοντας το μηδέν** στα υπολείμματα και τα ρεύματα εκροής, χρησιμοποιώντας τις πιο ευαίσθητες διαθέσιμες αναλύσεις των παγκόσμιων τεχνικών.

    Καθώς το απόλυτο μηδέν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ουτοπικό ή να καθίσταται τεχνικά μη εφικτό, το μόνο πιθανό κριτήριο για να θέσει τα όρια στο πόσο χαμηλή πρέπει να είναι η συγκέντρωση κατά την εξέταση των PCB, είναι ο έλεγχος και η πρόβλεψη της ζημιάς στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Αν και ακριβές, οι πλήρεις αναλύσεις όλων των ρευμάτων, υπολειμμάτων και πιθανών διαρροών πρέπει να πραγματοποιηθούν με μια συχνότητα επαρκή για να εξασφαλιστεί το σωστό συμπέρασμα και η αποφυγή καταστροφικών λαθών.
  - ✓ Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερα ο προαναφερθείς στόχος, η προτεραιότητα συστήνεται για τις τεχνολογίες που αναφέρονται **στη συγκράτηση όλων των υπολειμμάτων και των ρευμάτων** για τη διαλογή και, εάν είναι απαραίτητο, την επανεπεξεργασία.

    Αυτό θα εξασφαλίσει το ότι καμία επιβλαβή χημική ουσία δε θα απελευθερωθεί στο περιβάλλον. Οι τεχνολογίες που ευθύνονται για **τις ανεξέλεγκτες απελευθερώσεις,** ακόμη και αυτές που απελευθερώνουν μετά βίας ανιχνεύσιμες ποσότητες (π.χ., διαδικασίες αποτέφρωσης με απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα υψηλών αεριωδών μαζικών ροών), πρέπει να διερευνηθούν προσεκτικά και ενδεχομένως να αποφευχθούν.

Ο βαθμός που μια τεχνολογία ικανοποιεί αυτά τα κριτήρια καθορίζεται τόσο κατά τη διάρκεια των προκαταρκτικών δοκιμών όσο και κατά τις στερεότυπες διαδικασίες. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την ικανοποίηση των κριτηρίων είναι οι εξής:

- επιστημονική πείρα και πείρα εφαρμοσμένης μηχανικής,
- εξοπλισμός και εγκαταστάσεις για τη δειγματοληψία και την ανάλυση των υλικών που καταστρέφονται και όλα τα υπολείμματα της διαδικασίας καταστροφής,
- αυστηρές οδηγίες λειτουργίας, και
- περιεκτικό ρυθμιστικό πλαίσιο, συμπεριλαμβανομένων των απαιτήσεων επιβολής και ελέγχου.

Τα τελευταία χρόνια, διάφορες διεθνείς και εθνικές αντιπροσωπείες, καθώς και οργανισμοί έχουν αξιολογήσει τις καινοτόμες τεχνολογίες καταστροφής, μερικές από τις οποίες είναι τώρα σε εμπορικό επίπεδο λειτουργίας σε μια ή περισσότερες χώρες.
Αυτή η προσπάθεια έχει ολοκληρωθεί με βάση τη συνείδηση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που σχετίζονται με τη βιομηχανική ανάπτυξη.
Αναμφίβολα, οι περιβαλλοντικές ανησυχίες για μια βιώσιμη ανάπτυξη κυμαίνονται από τον περιορισμό αερίων θερμοκηπίου, των POP, ως και των PTS (επίμονες τοξικές ουσίες). Σε μια τέτοια σύνθετη κατάσταση η ανάγκη να τεθούν οι προτεραιότητες και να καθοριστούν τα ειδικά κριτήρια είναι πρώτη προτεραιότητα.
Πρέπει να θεωρηθεί ότι, παρά τα διεθνή σχετικά επιτεύγματα στο ζήτημα των PCB (βλ. π.χ. [2] και [4]), οι διάφορες τεχνολογίες καταστροφής των PCB που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, όπως οι διαδικασίες αποτέφρωσης, δεν ικανοποιούν εντελώς τα κριτήρια που έχουν θεσπιστεί.

Δεδομένου ότι ο όρος *καταστροφή* πρέπει να οριστεί σε σχέση με την παρούσα και τη μελλοντική *τοξικότητα* καθώς και τον *περιβαλλοντικό κίνδυνο*, σε συγκεκριμένες χημικές ενώσεις, πρέπει να ερευνηθούν προσεκτικά *οι χημικές διαδικασίες* που θα μπορούσαν να προσφέρουν μια πολύ πιο συγκεκριμένη και ασφαλή προσέγγιση για να λύσουν το πρόβλημα.
Όπως συμβαίνει στις προηγμένες "καθαρές" τεχνολογίες καύσης, αυτές οι νεώτερες τεχνολογίες θα έχουν υψηλή ζήτηση πόρων, εντούτοις, στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης περιβαλλοντικής αποκατάστασης, μπορεί να οδηγήσουν σε φτηνότερες και βιομηχανικά αξιόπιστες λύσεις.

10. ΤΑ PCB ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

10.1.1 ΓΕΝΙΚΗ ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΝΟΟΤΡΟΠΙΑ

Από μετρήσεις που έχουν γίνει στο Πολυτεχνείο Κρήτης, με βάση μια πρωτότυπη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε, φάνηκε ότι καμία προηγμένη χώρα δεν υιοθετεί σήμερα αειφόρες πολιτικές, αν και κάποιες χώρες, όπως η Γερμανία και οι σκανδιναβικές, κάνουν προσπάθεια να αλλάξουν αυτήν την πορεία.
Η οικονομική ανάπτυξη στην Ελλάδα, όπως σχεδόν και σε κάθε άλλη χώρα, είναι μονοδιάστατη. Οι πολιτικοί και οι ψηφοφόροι, στην πλειονότητα, ενδιαφέρονται για τους οικονομικούς δείκτες, όπως είναι το ακαθάριστο εθνικό προϊόν, ο πληθωρισμός και οι χρηματιστηριακοί μέσοι όροι. Είναι δύσκολο κανείς να παραγνωρίσει την αξία αυτών των δεικτών, αλλά είναι αδύνατον να παραγνωρίσει επίσης ότι η οικονομία στηρίζεται στο φυσικό και βιολογικό περιβάλλον, χωρίς το οποίο δεν υφίσταται. Η οικονομία δεν είναι μια αιθέρια διαδικασία που εξελίσσεται αυτόνομα και είναι ατυχές ότι βελτιώνεται διαρκώς εις βάρος του περιβάλλοντος.
Στην Ελλάδα κινδυνεύουν, σε βαθμό που ποικίλλει, το 18% των πουλιών, το 48% των θηλαστικών, το 12% των ερπετών, και το 61% των ενδημικών φυτών. Αυτοί οι αριθμοί υπερβαίνουν τους αντίστοιχους μέσους όρους για όλη τη Γη.

Η κοινωνία μας δεν είναι αειφόρος. Η αειφορία δεν αποτελεί ουτοπία κάποιων οικολόγων που εστιάζονται στο περιβάλλον και αγνοούν τον άνθρωπο. Αειφορία σημαίνει συνολική θεώρηση των υδάτων, του εδάφους, της βιοποικιλότητας, του αέρα, της οικονομίας, της υγείας, της παιδείας και του πολιτικού συστήματος. Στην Ελλάδα έως τώρα δίναμε σημασία μόνο σε ελάχιστες από αυτές τις παραμέτρους. Η εποχή της πολυτέλειας έχει παρέλθει. Η Ε.Ε. απειλώντας μας με πρόστιμα, επιβάλει την αλλαγή αυτής της νοοτροπίας.

Μετά την κρούση του κώδωνος του κινδύνου από τους επιστήμονες, η χρήση των PCB περιορίστηκε σε κλειστές εφαρμογές (με τις ακριβείς ρυθμίσεις, για να εξασφαλίσει ότι δε θα υπάρξει καμία τυχαία απελευθέρωση στη φύση).

<u>Το Clophen έχει απαγορευτεί να χρησιμοποιείται σε πυκνωτές στις χώρες της Ε.Ε. από το 1975, ενώ για την Ελλάδα η απαγόρευση ισχύει από το 1985.</u>

10.1.2 Η ΟΔΗΓΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ – ΠΡΩΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Η Οδηγία 59 του 1996 (η οποία παρατίθεται στο 1^{ο} Παράρτημα), που αντικατέστησε την προηγούμενη (403 του 1976), αναφέρεται στην απολύμανση και απόρριψη εξοπλισμού που περιέχει PCB με σκοπό την ολοκληρωτική εξάλειψή του. Σύμφωνα με την Οδηγία του Συμβουλίου, τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Κοινότητας έπρεπε να υποβάλουν έναν κατάλογο και λεπτομερή σχέδια για τη διάθεση των σχετικών αποβλήτων και της ρύπανσης που υπάρχει από τα PCB, καθώς και για τη διάθεση του σχετικού εξοπλισμού που περιέχει περισσότερα από 5 λίτρα (> 5 dm^3) PCB μέχρι το Σεπτέμβριο του 1999[3]. Ως προθεσμία για την πλήρη διάθεση ή την πλήρη απορρύπανση όλου του εξοπλισμού που περιέχει PCB έχει τεθεί το έτος 2010.
Οποιοσδήποτε εξοπλισμός που υπόκειται σε αυτό τον κατάλογο πρέπει να καταγραφεί. Επιπλέον τα κράτη μέλη πρέπει να απαγορεύσουν το χωρισμό PCB από άλλες ουσίες, με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του PCB, καθώς και τη συμπλήρωση των υγρών των μετασχηματιστών.
Τέλος, πρέπει να διαμορφωθούν σχέδια για τη συλλογή και τη διάθεση του εξοπλισμού μη υποκείμενες στη λίστα.

Εκτός από τη Φινλανδία, τα άλλα 14 κράτη-μέλη δεν ενημέρωσαν την Κομισιόν, και έτσι άρχισε η διαδικασία προσφυγής με προειδοποιητικές επιστολές.. Από τα 14, τα 5 έδωσαν ικανοποιητική απάντηση. Για τα 3, που η πρώτη απάντηση δεν ήταν πλήρης, η Κομισιόν συνέχισε τη διαδικασία. Για τα άλλα κράτη-μέλη, που η απάντηση δεν ήταν ικανοποιητική, η Κομισιόν κατέθεσε προσφυγή. Η Ελλάδα και η Ιταλία δεν έχουν απαντήσει, ενώ η Οδηγία έπρεπε να είχε εφαρμοστεί μέχρι τον Ιούνιο του 2000 [55].
Η Ελλάδα απειλήθηκε ξανά με παραπομπή στο Ευρωπαϊκό Δικαστήριο, αν δεν συμμορφωθεί με την κοινοτική Οδηγία περί απογραφής και απομάκρυνσης των αποθεμάτων Clophen και άλλων παρόμοιων τοξικών ουσιών, μετά το σάλο που δημιουργήθηκε από τη **διαρροή Clophen στο υπόγειο του Υπουργείου Εθνικής Οικονομίας στο Σύνταγμα** (αναλύεται στην παράγραφο 10.2). Με αφορμή αυτό το συμβάν, η αρμόδια επίτροπος για θέματα Περιβάλλοντος δήλωσε απερίφραστα ότι: «εάν η Ελλάδα δεν λάβει τα αναγκαία μέτρα συμμόρφωσης, η Επιτροπή δεν θα διστάσει να κινήσει διαδικασίες επί παραβιάσει».
Πρόσφατη απόφαση του Δικαστηρίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων - η οποία δεν έχει δημοσιευθεί ακόμη επισήμως - αναφέρει ότι η χώρα μας δεν έχει εκπληρώσει τις

[3] Το όριο για τους εξοπλισμούς PCB είναι πολύ αυστηρό και καλύπτει π.χ. εξοπλισμό με ρυπογόνα ρευστά που περιέχουν τόσο λίγα όπως 0,25 gr PCB (50mg/litre X 5 litres = 250 mg).).

υποχρεώσεις της βάσει της Οδηγίας 96/59/ΕΚ για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων (PCB) και των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCT), κατηγορίες χημικών στις οποίες συμπεριλαμβάνεται και το Clophen.

Κατά το Ευρωπαϊκό Δικαστήριο, η παράβαση της Ελλάδας συνίσταται στη «μη κατάρτιση συνοπτικών καταλόγων ειδών εξοπλισμού που περιέχουν ποσότητες PCB άνω των 5 κυβικών δεκατόμετρων, σχεδίων για την απολύμανση ή/και διάθεση του απογραφέντος εξοπλισμού και των περιεχόμενων σε αυτόν PCB και κατευθύνσεων για τη συλλογή και επακόλουθη τελική διάθεση του εξοπλισμού, ο οποίος δεν υπόκειται σε απογραφή».

Η στάση της Ελλάδας, ιδίως μετά τις αποκαλύψεις για διαρροή ποσοτήτων Clophen στα υπόγεια του Υπουργείου Εθν. Οικονομίας και τις διαστάσεις που έλαβε το θέμα, καταδεικνύει το μέγεθος του προβλήματος που θα αντιμετωπίσουν οι ελληνικές αρχές, δεδομένου ότι και σε άλλα κτίρια βρίσκονται ανάλογες ποσότητες.

Μάλιστα, σύμφωνα με δημοσιεύματα του Τύπου, τα οποία είχαν ως αποτέλεσμα την κατάθεση κοινοβουλευτικών ερωτήσεων προς τους αρμόδιους υπουργούς ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. και Ανάπτυξης, υπάρχουν 7.500 επικίνδυνοι μετασχηματιστές της ΔΕΗ αλλά και ιδιωτικών φορέων που περιέχουν Clophen, διάσπαρτοι σε ολόκληρη τη χώρα.

10.1.3 Η ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Με την απόφαση **7589/731/2000** (ΦΕΚ 514/11-4-2000 που βρίσκεται στο 1^{ο} παράρτημα), περί του καθορισμού μέτρων και όρων για τη διαχείριση των πολυχλωροδιφαινυλίων και των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT), αποσκοπείται: η εφαρμογή των διατάξεων του Ν. 1650/1986 και συγχρόνως η εναρμόνιση με τις διατάξεις της Οδηγίας 96/59/ΕΚ[4] του Συμβουλίου της 16^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων «*για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων και των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT)*», ώστε με την ελεγχόμενη διάθεση των PCB, την απολύμανση ή διάθεση συσκευών που περιέχουν PCB ή/και τη διάθεση χρησιμοποιούμενων PCB, να επιτυγχάνεται η προσδοκώμενη εξασφάλιση ενός υψηλού επιπέδου προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας.

[4] Έχει δημοσιευτεί στην Ελληνική γλώσσα στην Επίσημη Εφημερίδα των Ευρ. Κοινοτήτων (EEL 234/31/24-9-1996).

Με το άρθρο 3 **απαγορεύει:**

i) **Το διαχωρισμό των PCB από άλλες ουσίες με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση των PCB, κατά παρέκκλιση του άρθρου 5 (παρ.1β) της υπ' αριθ. 19396/1546/1997 ΚΥΑ.**
ii) **Τη συμπλήρωση με PCB των μετασχηματιστών.**
iii) **Την αποτέφρωση PCB ή/και χρησιμοποιούμενων PCB επί πλοίων.**

Η συντήρηση μετασχηματιστών που περιέχουν PCB και βρίσκονται σε καλή κατάσταση λειτουργίας, χωρίς διαρροές, μέχρι να απολυμανθούν πρέπει να τεθούν εκτός λειτουργίας ή/και να διατεθούν σύμφωνα με την παρούσα απόφαση. Μπορεί δε, να συνεχίζεται η λειτουργία με την προϋπόθεση ότι επιδιώκεται η εξασφάλιση της διαχείρισης των εν λόγω PCB, σύμφωνα πάντα με τους τεχνικούς κανόνες ή τις προδιαγραφές για τη διηλεκτρική ποιότητα.

Με το άρθρο 4 θεσπίζεται η κατάρτιση καταλόγων των συσκευών που περιέχουν PCB, σύμφωνα με την κοινοτική Οδηγία.

Με το άρθρο 5 τίθενται οι προϋποθέσεις για τη μεταφορά, την παράδοση και την παραλαβή PCB σε εγκαταστάσεις / επιχειρήσεις διάθεσης ή/και απολύμανσης.

Με το άρθρο 6 θέτονται τα μέτρα και οι προϋποθέσεις για τη διάθεση ή/και απολύμανση PCB, χρησιμοποιούμενων PCB ή/και συσκευών που περιέχουν PCB.
Ως προς τη διάθεση συγκεκριμένα, αναφέρεται πως οι μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν τεκμηριωμένα:

- επιτυγχάνουν ισοδύναμες προδιαγραφές διασφάλισης της προστασίας του περιβάλλοντος, σε σχέση με την αποτέφρωση, και
- πληρούν τις τεχνικές απαιτήσεις οι οποίες θεωρούνται ως οι καλύτερες διαθέσιμες τεχνικές

Ως προς την απολύμανση, αναφέρεται ότι πρέπει να πληρούνται οι εξής προϋποθέσεις:

- η απολύμανση πρέπει να αποσκοπεί στη μείωση του επιπέδου των PCB σε ποσοστό κάτω του 0,05% κατά βάρος και, αν είναι δυνατόν όχι πάνω από το 0,005% κ.β.,
- το υγρό αντικατάστασης που δεν περιέχει PCB να παρουσιάζει αισθητά μικρότερους κινδύνους,
- η αντικατάσταση του υγρού να μη θίγει τη μετέπειτα διάθεση των PCB, και

- η επισήμανση του μετασχηματιστή μετά την απολύμανσή του να αντικαθίσταται από την επισήμανση που περιγράφεται στο Παράρτημα του άρθρου 10 της απόφασης που παρουσιάζεται.

Ακόμα αναφέρεται ότι για τις συσκευές και τα PCB που περιέχουν οι συσκευές αυτές, οι οποίες πρέπει να περιληφθούν σε κατάλογο σύμφωνα με το άρθρο 4, η απολύμανση ή/και διάθεσή τους θα πραγματοποιηθούν τα αργότερο μέχρι το τέλος του 2010.

Επίσης το υπουργείο ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. αυτοτελώς ή σε συνεργασία με τις αρμόδιες αρχές άλλων Κρατών Μελών της Ευρ. Ένωσης λαμβάνει, όταν ενδείκνυται, τα αναγκαία μέτρα για την ανάπτυξη και δημιουργία εγκαταστάσεων διάθεσης, απολύμανσης και ασφαλούς αποθήκευσης PCB, χρησιμοποιημένων PCB ή/και συσκευών που περιέχουν PCB.

Με το άρθρο 7 δίνονται οι γενικές κατευθύνσεις για το σχεδιασμό διάθεσης ή και απολύμανσης, όπου αναφέρεται ότι προβαίνει στην κατάρτιση:

- σχεδίων απολύμανσης ή/και διάθεσης των συσκευών που έχουν απογραφεί σύμφωνα με το άρθρο 4 και των PCB που περιέχουν, και
- γενικών κατευθύνσεων για τη συλλογή και τη μετέπειτα διάθεση συσκευών οι οποίες δεν οφείλουν να περιληφθούν σε κατάλογο όπως προβλέπεται στο άρθρο 4 (παρ.3). Τα εν λόγω σχέδια και οι γενικές κατευθύνσεις εγκρίνονται με απόφαση του Υπουργού ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. και κοινοποιούνται αμελλητί στην Επιτροπή Ευρ. Κοινοτήτων.

Η χώρα μας με την απόφαση **18083/1098/2003** (ΦΕΚ 606/15-5-2003 που βρίσκεται στο 1^{ο} παράρτημα) αποσκοπεί στην εφαρμογή του άρθρου 7 της 7589/731/2000 Κοινής Υπουργικής Απόφασης, σε συμμόρφωση με το άρθρο 11 της Οδηγίας 96/59/ΕΚ «για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων και πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT)» του Συμβουλίου της 16^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (EEL 243/31/24-9-96), ώστε με την έγκριση των προβλεπόμενων σχεδίων και γενικών κατευθύνσεων να επιτυγχάνεται η εφαρμογή μιας περιβαλλοντικά ολοκληρωμένης διαχείρισης των PCB/PCT με στόχο την πλήρη εξάλειψη τους.

Στο άρθρο 2 καταγράφονται οι βασικές απαιτήσεις σχετικά με τη δήλωση, καταγραφή, επισήμανση και την απαιτούμενη δράση για τη διαχείριση PCB, σύμφωνα με την 7589/731/2000 κοινή υπουργική απόφαση, και την παρούσα απόφαση, όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝ. 7: Δήλωση, Καταγραφή, Επισήμανση και Απαιτούμενη Δράση Σύμφωνα με την 18083/1098/2003 Απόφαση

Υλικά που περιέχουν τα PCB	Δήλωση	Καταγραφή (ένταξη σε κατάλογο)	Επισήμανση	Απαιτούμενη δράση
Αποθηκευμένα υλικά και υγρά που περιέχουν PCB, καθώς και χρησιμοποιημένα PCB	Ναι	Ναι	Ναι	Διάθεση το ταχύτερο δυνατόν
Συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μεγαλύτερο των 5 dm^3 (5 lt)	Ναι	Ναι	Ναι	Διάθεση ή απολύμανση το ταχύτερο δυνατόν και πάντως το αργότερο μέχρι το τέλος του 2010
Συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μικρότερο των 5 dm^3 (5 lt) και αποτελούν μέρος άλλου εξοπλισμού	Ναι	Όχι	Ναι	Χωριστή συλλογή και μετέπειτα διάθεση στο τέλος της ωφέλιμης ζωής του εξοπλισμού
Συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μικρότερο των 5 dm^3 (5 lt) και αποτελούν ανεξάρτητα μέρη	Ναι	Όχι	Ναι	Διάθεση το αργότερο μέχρι το τέλος του 2010
Συσκευές που περιέχουν υγρά μολυσμένα με PCB, σε ποσοστό κ.β. πάνω από 0,005 % (50 ppm) [εξαιρούνται οι πιο κάτω αναφερόμενοι μετασχηματιστές]	Ναι	Ναι	Ναι	Όπως παραπάνω
Μετασχηματιστές (Μ/Σ) που περιέχουν υγρά μολυσμένα από PCB, σε ποσοστό κ.β. που κυμαίνεται μεταξύ 0,05% (500 ppm) και 0,005% (50 ppm)	Ναι	Ναι	Ναι (ως "μολυσμένοι από PCB σε ποσοστό < 0,005 %")	Απολύμανση ή διάθεση στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους
Συσκευές που έχουν απολυμανθεί [ώστε να περιέχουν PCB σε ποσοστό όχι μεγαλύτερο των 0,005% κ.β. (50 ppm)]	Όχι	Όχι	Ναι, με την επιγραφή του Παραρτ/τος της ΚΥΑ 7589/731/00	Διάθεση στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους

Πηγή: Απόφαση 18083/1098/2003 *(ΦΕΚ 606/15-5-2003)*

Στο άρθρο 3 περιγράφεται η διάθεση συσκευών / υλικών. Η διάθεση των PCB όπως ορίζεται στο άρθρο 2 (παραγ.8) της 7589/731/2000 κοινής υπουργικής απόφασης γίνεται σύμφωνα με τους όρους και τις προϋποθέσεις που προβλέπονται στο άρθρο 6 (παραγ. Α εδ.1) της ίδιας ως άνω κοινής υπουργικής απόφασης και εφόσον προηγουμένως έχει διερευνηθεί η δυνατότητα απολύμανσης των συσκευών. Ειδικότερα όσον αφορά τις εργασίες διάθεσης:

- Ενδείκνυται η ευρύτατη χρησιμοποίηση της αποτέφρωσης επί του εδάφους (D 10) των υγρών PCB σε υψηλή θερμοκρασία και σε ειδικούς αποτεφρωτήρες, ώστε να επιτυγχάνεται η καταστροφή τους.
- Η μόνιμη, ασφαλή, βαθιά, υπόγεια εναποθήκευση σε σχηματισμούς από στεγνό βράχο και μόνο για συσκευές που περιέχουν PCB και χρησιμοποιημένα PCB που δεν μπορούν να απολυμανθούν (D 12), εφαρμόζεται στις μολυσμένες συσκευές κυρίως μετά από την αφαίρεση του υγρού με PCB από τις συσκευές, την απολύμανση τους και την τοποθέτηση τους στη συνέχεια σε στεγανούς

περιέκτες, με χρήση ειδικού απορροφητικού υλικού. Τα αφαιρούμενα υγρά οδηγούνται προς καταστροφή των PCB σύμφωνα με τις μεθόδους D8, D9 και D10.

Το άρθρο μεταξύ άλλων αναφέρει το τι πρέπει να γίνει για τη σωστή απολύμανση συσκευών / υλικών:

1. Οι κάτοχοι συσκευών που περιέχουν PCB επιδιώκουν, κατά προτεραιότητα και εφόσον αυτό είναι εφικτό, την εφαρμογή της απολύμανσης των συσκευών αυτών από επιχειρήσεις που διαθέτουν την απαιτούμενη άδεια σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 6 (παράγ. Α εδ. 2) της 7589/731/2000 ΚΥΑ. Με την απολύμανση της συσκευής επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των PCB με οικονομικότερο τρόπο σε σχέση με τη διάθεση τους καθώς επίσης και το ότι:
   - Η συσκευή παραμένει στο σύστημα και δεν απαιτείται πλέον προμήθεια νέου εξοπλισμού για την αντικατάσταση του μολυσμένου.
   - Με τη λήξη της ωφέλιμης ζωής της συσκευής, αυτή μπορεί με ασφάλεια να διατεθεί σαν μη επικίνδυνο υλικό ή να ανακυκλωθεί.
   - Υπάρχει δυνατότητα παραμονής της συσκευής στο σύστημα κατά τη διάρκεια της απολύμανσης, πλην του χρόνου που απαιτείται για την προσαρμογή του ειδικού μηχανισμού απολύμανσης (αφαίρεσης, καθαρισμού και κατάλληλης συμπλήρωσης του περιεχόμενου υγρού).
   - Τα προς διαχείριση απόβλητα περιορίζονται στο αφαιρούμενο μολυσμένο υγρό.
2. Η απολύμανση δεν ενδείκνυται να εφαρμόζεται σε συσκευές που περιέχουν PCB πάνω από 0,10 % κ.β. (1000 ppm). Για την εφαρμογή της απολύμανσης, σημαντικό κριτήριο αποτελεί ο χρόνος της ωφέλιμης ζωής των συσκευών.
3. Για την απολύμανση συσκευών που περιέχουν PCB τηρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:
   - Η όλη διαδικασία διεξάγεται έτσι ώστε να διασφαλίζεται πλήρως η προστασία των εργαζομένων και του περιβάλλοντος, με την τήρηση όλων όσων ορίζονται στην ισχύουσα σχετική νομοθεσία, στους εγκεκριμένους περιβαλλοντικούς όρους και στην άδεια της επιχείρησης που διενεργεί την απολύμανση, καθώς και στα εγκεκριμένα σχέδια αντιμετώπισης περιστατικών έκτακτης ανάγκης της επιχείρησης απολύμανσης και του κατόχου της συσκευής.
   - Η διαδικασία της απολύμανσης ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, όσον αφορά στο χρόνο που χρειάζεται για να σταθεροποιηθεί το επίπεδο μόλυνσης, καθώς και στην τιμή της τελικής περιεκτικότητας σε PCB.

- Σύμφωνα με τη διεθνή εμπειρία, τα επίπεδα μόλυνσης από PCB στα υγρά μπορεί να αυξηθούν μετά από κάποιο χρονικό διάστημα και αφού έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία της απολύμανσης. Για το λόγο αυτό απαιτούνται συστηματικοί έλεγχοι των ως άνω υγρών. Ο συνήθης χρόνος σταθεροποίησης του επιπέδου μόλυνσης είναι 90 ημέρες, αλλά μπορεί να ξεπεράσει κατά πολύ αυτό το διάστημα, ανάλογα με τη μέθοδο απολύμανσης. Έτσι, απαιτείται συμπληρωματικός έλεγχος των υγρών μετά το πέρας ενός έτους από την παρέλευση του προβλεπόμενου χρόνου σταθεροποίησης. Εφόσον, μετά την παρέλευση του χρόνου σταθεροποίησης, η περιεκτικότητα σε PCB είναι μεγαλύτερη από 0,005 % κ.β. (50 ppm), η συσκευή εξακολουθεί να θεωρείται μολυσμένη από PCB.
- Μέχρι να σταθεροποιηθεί το επίπεδο μόλυνσης, δεν θα πρέπει να γίνονται επιπλέον προσπάθειες απολύμανσης στο υγρό αντικατάστασης.

4. Στα υγρά αντικατάστασης των PCB, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απολύμανση, περιλαμβάνονται (ενδεικτικά): τα κοινά ορυκτέλαια (παραφίνες) που έχουν όμως το μειονέκτημα της υψηλής ευφλεκτότητας, διάφορα αδρανή αέρια, εναλλακτικά οργανοχλωριωμένα υλικά χαμηλής ευφλεκτότητας (τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο και τριχλωροβενζένιο) και άλλα πιο σύγχρονα υλικά, όπως διηλεκτρικά υγρά που βασίζονται σε φυσικά έλαια, έλαια σιλικόνης κλπ.

Το άρθρο 6 αναλύει τη συλλογή, μεταφορά και προσωρινή αποθήκευση συσκευών και αποβλήτων με PCB. Μεταξύ των άλλων αναφέρει

1. Οι κάτοχοι μικρών ποσοτήτων PCB, εφόσον αντιμετωπίζουν δυσχέρεια στην κάλυψη του κόστους της διασυνοριακής μεταφοράς των PCB, συνεργάζονται με επιχειρήσεις που έχουν στην κατοχή τους μεγάλες ποσότητες PCB με σκοπό την ένταξη των μικρών αυτών ποσοτήτων στα ετήσια σχέδια απόσυρσης (διάθεσης) των PCB των εν λόγω επιχειρήσεων.
2. Στην περίπτωση συσκευής σε λειτουργία, η οποία παρουσιάζει πρόβλημα διαρροής, η αποξήλωσή της για προσωρινή αποθήκευση, μέχρι τη συλλογή και μεταφορά της για διάθεση ή απολύμανση, γίνεται από εξειδικευμένο προσωπικό, λαμβάνοντας τα ως άνω κατάλληλα μέτρα προστασίας και αφού προηγουμένως έχει διακοπεί μηχανικά η διαρροή και έχουν συλλεχθεί τα PCB που τυχόν διέρρευσαν. Για τη μεταφορά στο χώρο προσωρινής αποθήκευσης, η συσκευή τοποθετείται σε κατάλληλο μέσο όπως προβλέπεται στην παραγ. 5.3 του άρθρου αυτού, ώστε να αποκλείεται κάθε περίπτωση διαφυγής των PCB.

3. Οι κάτοχοι εξοπλισμού, στον οποίο περιλαμβάνονται συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μικρότερο των 5 dm^3, εκτός των προβλεπομένων στις διατάξεις του άρθρου 5 (παραγ. 3) της 7589/731/2000 κοινής υπουργικής απόφασης μεριμνούν επιπλέον για τη διατήρηση των στοιχείων αναγνώρισης της ύπαρξης PCB στο συγκεκριμένο εξοπλισμό, μέχρι το τέλος της ωφέλιμης ζωής του. Μετά την αναγνώριση των ως άνω περιεχόμενων PCB, ο εξοπλισμός επισημαίνεται με μια προειδοποιητική επιγραφή που αναφέρεται στον εντοπισμό PCB σε τμήμα του εξοπλισμού.

Ακόμα δίνει οδηγίες για τη διασφάλιση της σωστής αποθήκευσης τους.

10.1.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ PCB

Το 1994 πραγματοποιήθηκε μια μελέτη που αφορούσε τις ποσότητες των PCB στην Ευρώπη. Αυτή η μελέτη εξέτασε τη διανομή των PCB σε κάθε χώρα της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, όπως και της Ελλάδας με σκοπό την αξιολόγηση των ποσοτήτων των PCB που πρέπει να καταστραφούν ως το 2010. Τα PCB ομαδοποιήθηκαν σε 3 κατηγορίες:

- καθαρό υγρό PCB ή Askarel
- στερεά PCB
- ρυπασμένο χώμα

Η μελέτη υπολόγισε τη συνολική ποσότητα των PCB σε 200.000 τόνους. Αυτά τα υγρά PCB προέρχονται κυρίως από τους υπάρχοντες μετασχηματιστές και τους πυκνωτές, οι οποίοι αναμένουν ακόμα την καταστροφή. Η Γαλλία, η Γερμανία και η Ιταλία κατέχουν τα πρωτεία όσον αφορά τις ποσότητες του PCB που έχουν, καθότι κάθε μια έχει παραπάνω από 40.000 τόνους, ενώ η Ελλάδα, η Ιρλανδία και η Πορτογαλία εμφανίζονται να έχουν τις μικρότερες ποσότητες. Ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει την ποσότητα του υγρού PCB που περιλαμβάνεται στους μετασχηματιστές και τους πυκνωτές, από χώρα σε χώρα.

ΠΙΝ. 8: Ποσότητα Που Περιλαμβάνεται Στους Μετασχηματιστές Και Τους Πυκνωτές Στις Χώρες Της Ε.Ε.

Υγρό PCB		
Χώρα	**Μετασχηματιστές**	**Πυκνωτές**
Βέλγιο	10.000	< 2000
Γαλλία	45.000	> 2500
Γερμανία	30.000	12.000
Ηνωμένο Βασίλειο	3000	< 6000
Ιρλανδία	100	< 250
Ισπανία	22.000	3000
Πορτογαλία	2500	500
Ιταλία	45 000	< 7000
Ελλάδα[5]	2500	500
ΣΥΝΟΛΙΚΑ	»160.000	» 33 000

Συνολική ποσότητα: 200.000 tn
Συνολική ποσότητα στερεών: 400.000 tn

Πηγή: Μελέτη Ποσοτήτων PCB Στην Ε.Ε. (1994)

Η συνολική ποσότητα του PCB στην Ευρώπη ανέρχεται σε 160.000 τόνους, σε σύγκριση με μια διαθέσιμη ικανότητα καταστροφής 68.000 τόνων.

10.2 ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΟΥ Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε.

Έως σήμερα, κατά την εκτέλεση της απόφασης **18083/1098/2003** (ΦΕΚ 606/15-5-2003 που βρίσκεται στο 1ο παράρτημα), έχει πραγματοποιηθεί καταγραφή των PCB στην Ελλάδα, χωρίς όμως ακόμα να περιλαμβάνει ΟΛΕΣ τις ρυπασμένες με PCB συσκευές.

Από τα στοιχεία του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. ΤΜΗΜΑ ΔΝΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ / ΔΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ / ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, τα οποία βρίσκονται στο 2ο παράρτημα εξάγονται τα ακόλουθα:

Α/Α	**ΠΕΡΙΟΧΗ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ PCB**	
1	Ν.Δ. ΑΘΗΝΩΝ	Μ/Σ	5
		ΠΕΡ. PCB	3.010 kg
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	729 πυκνωτές
			16 συσκευές
2	Ν.Δ. ΠΕΙΡΑΙΑ	Μ/Σ	14
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	1.392
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	21 πυκνωτές
3	Ν.Α. ΑΝ. ΑΤΤΙΚΗΣ	Μ/Σ	5
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	1.470
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	1 Μ/Σ (50 λίτρα)

[5] Οι ποσότητες που αναφέρονται για την Ελλάδα στον παραπάνω πίνακα δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα, καθώς από εκείνη τη περίοδο μέχρι σήμερα, οι τιμές τους έχουν μεταβληθεί σύμφωνα με νεότερες επίσημες μετρήσεις.

Α/Α	**ΠΕΡΙΟΧΗ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ PCB**	
4	Ν.Α. ΔΥΤ. ΑΤΤΙΚΗΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΑΠΟΘ/ΝΑ ΛΟΙΠΑ (6.600kg)	3.053 1 Μ/Σ 33 βαρέλια
5	Ν.Α. ΑΙΤ/ΝΙΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΑΠΟΘ/ΝΑ	99 1 Μ/Σ 7 πυκνωτές
6	Ν.Α. ΑΡΓΟΛΙΔΑΣ	Μ/Σ ΠΥΚΝΩΤΕΣ	3 9
7	Ν.Α. ΑΡΤΑΣ	Μ/Σ ΠΥΚΝΩΤΕΣ	4 55
8	Ν.Α. ΑΧΑΪΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΑΠΟΘ/ΝΑ ΛΟΙΠΑ	501 7 πυκνωτές 3 σταθ. Τάσης
9	Ν.Α ΒΟΙΩΤΙΑΣ	Μ/Σ ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΠΕΡ. PCB ΑΠΟΘ/ΝΑ ΛΟΙΠΑ	153 1.207 520 kg 59 Μ/Σ (47 kg) 84 πυκνωτές (378 kg) 20 ρυθμ.-πηνία (10 kg)
10	Ν.Δ. ΔΡΑΜΑΣ	Μ/Σ ΠΥΚΝΩΤΕΣ	1 82 (2 πυκν. & 1 συστ.)
11	Ν.Δ ΚΑΒΑΛΑΣ	Μ/Σ ΠΕΡ. PCB ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΑΠΟΘ/ΝΑ	31 26.473 10 4 Μ/Σ (3.120 kg)
12	Ν.Δ. ΞΑΝΘΗΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΠΕΡ. PCB	84 (συστ.) 336 λίτρα (84 Χ 4)
13	Ν.Α. ΔΩΔ/ΝΗΣΟΥ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	9
14	Ν.Δ. ΕΒΡΟΥ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΑΠΟΘ/ΝΑ	251 1 πυκνωτής
15	Ν.Δ. ΡΟΔΟΠΗΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ ΠΕΡ. PCB	166 (2 συστ.) 664 λίτρα (166 Χ 4)

Α/Α	**ΠΕΡΙΟΧΗ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ PCB**	
16	Ν.Α. ΕΥΒΟΙΑΣ	Μ/Σ	14
		ΠΕΡ. PCB	14.834 kg
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	20
		ΠΕΡ. PCB	21 kg (3 X 7)
		ΛΟΙΠΑ	2 βαρέλια (549 kg)
17	Ν.Α. ΗΜΑΘΙΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	84
18	Ν.Α. ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	4
19	Ν.Α. ΘΕΣ/ΚΗΣ	Μ/Σ	43
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	2.076
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	40 πυκνωτές
			18 Μ/Σ
20	Ν.Α. ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	84 (συστ.)
21	Ν.Α. ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	6
22	Ν.Α. ΚΕΡΚΥΡΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	99
23	Ν.Α. ΚΟΖΑΝΗΣ	Μ/Σ	248
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	166
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	4 πυκνωτές
			40 Μ/Σ
24	Ν.Α. ΚΥΚΛΑΔΩΝ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	24
25	Ν.Α. ΛΑΚΩΝΙΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	1
		ΛΟΙΠΑ	4 ανορθωτ. συγκ/τα
26	Ν.Α ΛΑΡΙΣΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	162
		ΠΕΡ. PCB	252 λίτρα
27	Ν.Α. ΛΑΣΙΘΙΟΥ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	15
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	2 Μ/Σ (65 kg)
28	Ν.Α. ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ	Μ/Σ	1
		ΠΕΡ. PCB	300 λίτρα
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	875
		ΠΕΡ. PCB	2.426 λίτρα
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	25 πυκν. (100 λίτρα)
			1 πυκν. (25 kg)
		ΛΟΙΠΑ	17 όρ. μέτρ. Υποπ. 27,2 λίτρα

Α/Α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ PCB	
29	Ν.Α. ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	84
30	Ν.Α. ΠΕΛΛΑΣ	Μ/Σ	1
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	98
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	1 Μ/Σ (30 λίτρα)
31	Ν.Α. ΣΕΡΡΩΝ	Μ/Σ	1
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	174
32	Ν.Α. ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	168
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	2 συστ. Πυκνωτών
33	Ν.Α. ΦΩΚΙΔΑΣ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	3
34	Ν.Α. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ	Μ/Σ	10
		ΠΥΚΝΩΤΕΣ	5
		ΑΠΟΘ/ΝΑ	1 Μ/Σ
35	Ν.Α. ΧΑΝΙΩΝ	ΠΥΚΝΩΤΕΣ	78

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω στοιχεία οι ποσότητες των PCB που έχουμε στην Ελλάδα είναι κυρίως στην Αττική, στη Θεσσαλονίκη και στην Εύβοια.

Ακολουθεί χάρτης όπου φαίνεται η διασπορά του ρύπου στον Ελληνικό χώρο.

ΕΙΚΟΝΑ 7: Δειγματοληψία από βαρέλια με PCB

Χάρτης Διασποράς των Αποβλήτων PCB στην Ελλάδα

Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω, στον ελλαδικό χώρο έχουμε καταγεγραμμένα:

Ενεργά:

540 μετασχηματιστές

14.409 πυκνωτές

Αποθηκευμένα:

921	πυκνωτές	16	συσκευές
128	μετασχηματιστές	56	βαρέλια
17	όργανα μέτρησης υποπίεσης	20	ρυθμιστικά πηνία
3	σταθεροποιητές τάσης	4	ανορθωτικά συγκροτήματα

αναφέρονται επίσης πυκνωτές αγνώστου αριθμού (;)

Από αυτά ξέρουμε ότι:

- ✓ Από τους εν ενεργεία μετασχηματιστές οι 46 από αυτούς περιέχουν 44.315 kg και οι 2 από αυτούς περιέχουν 330 L από τα απόβλητα Clophen.
- ✓ Από τους εν ενεργεία πυκνωτές οι 138 περιέχουν 741 kg και οι 954 περιέχουν 3.678 L από τα απόβλητα Clophen.

Ενώ από τα αποθηκευμένα έχουμε τις παρακάτω πληροφορίες:

- ✓ 66 μετασχηματιστές που περιέχουν 3.432 kg PCB
- ✓ 1 μετασχηματιστής που περιέχει 50 L PCB
- ✓ 33 βαρέλια που περιέχουν 6.600 kg PCB
- ✓ 85 πυκνωτές περιέχουν 403 kg PCB
- ✓ 25 πυκνωτές περιέχουν 100 L PCB
- ✓ 17 όργανα μέτρησης υποπίεσης περιέχουν 25,2 L PCB

Σύμφωνα με δημοσιεύματα του τύπου, τα οποία είχαν ως αποτέλεσμα την κατάθεση κοινοβουλευτικών ερωτήσεων προς τους αρμόδιους υπουργούς ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. και Ανάπτυξης, υπάρχουν 7.500 επικίνδυνοι μετασχηματιστές της ΔΕΗ αλλά και ιδιωτικών φορέων που περιέχουν Clophen, διάσπαρτοι σε όλη τη χώρα.

Περαιτέρω ανάλυση των παραπάνω ακολουθεί στην παράγραφο 12.2.

ΕΙΚΟΝΑ 7: Διαχωρισμός του Clophen και αποθήκευση με ειδικό εξοπλισμό

10.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΟ CLOPHEN

Συνολικά, στην ατμόσφαιρα της μεσογειακής λεκάνης έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά λίγες μετρήσεις, οι οποίες έχουν γίνει συστηματικά στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, στην Αθήνα και στο Αιγαίο, μέσω αποστολών με πλοία από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (το οποίο ιδρύθηκε από το 1997 και αποτελεί ξεχωριστή μονάδα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης). Ακόμα, σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων της διεθνούς βιβλιογραφίας έχει γίνει μια μελέτη στη Θεσσαλονίκη από το ΑΠΘ σε συνεργασία με γερμανική ερευνητική ομάδα και κάποιες μετρήσεις στη Β. Ελλάδα από το Παν. Θράκης κατά τη διάρκεια του πολέμου της Γιουγκοσλαβίας.

Οι μετρήσεις, που έχουν επιβεβαιωθεί και από άλλη ανεξάρτητη μελέτη του πανεπιστημίου του Λάνκαστερ για όλη την Ευρώπη, έδειξαν ότι η Ελλάδα είναι από τις χώρες με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις Clophen και διοξινών (σε σχέση με άλλες ευρωπαϊκές χώρες, συμπεριλαμβανομένης της Ρωσίας) σε μη επιβαρημένες περιοχές, δηλαδή περιοχές που δεν βρίσκονται σε γειτνίαση με βαριές βιομηχανίες. Αυτό σημαίνει ότι η Ελλάδα μπορεί να θεσπίσει αυστηρότερα όρια ανοχής για το Clophen και τις διοξίνες.

Αν μέχρι σήμερα έχουν γίνει λίγες μετρήσεις στην ατμόσφαιρα, ανύπαρκτες ήταν οι μετρήσεις Clophen για τους εργασιακούς και εσωτερικούς χώρους στην Ελλάδα. Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν στο κτίριο του ΥΠ.ΕΘ.Ο. και κατέδειξαν ένα σημαντικό πρόβλημα: οι παλαιοί ηλεκτρικοί εξοπλισμοί (μετασχηματιστές) γίνονται πηγή εκπομπών Clophen στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου.

Οι μετρήσεις έδειξαν ότι σε ορισμένα σημεία του κτιρίου (κυρίως στους χώρους όπου στεγάζονταν οι μετασχηματιστές) η κατάσταση ήταν πολύ επικίνδυνη, καθώς οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες από τα όρια που έχουν θεσπίσει ορισμένες χώρες (ΗΠΑ και Γερμανία).

Το ερώτημα που προκύπτει από την έρευνά στο ΥΠ.ΕΘ.Ο. είναι: Πόσα και ποια δημόσια ή ιδιωτικά κτιριακά συγκροτήματα αντιμετωπίζουν το ίδιο πρόβλημα και τι έχει προγραμματιστεί για την επίλυση ενδεχόμενων προβλημάτων;

Οι μετρήσεις για Clophen στην ατμόσφαιρα είναι σχετικά λίγες και στη χώρα μας δεν υπάρχουν επαρκείς θεσπισμένοι όροι ασφαλείας για τη σηματοδότηση μετασχηματιστών με Clophen και για την ασφαλή και σταδιακή τους απομάκρυνση.

10.3.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΓΕΙΤΟΝΙΚΕΣ ΧΩΡΕΣ

Η Greenpeace, συγκέντρωσε και αξιολόγησε όλα τα διαθέσιμα στοιχεία που αφορούν στη ρύπανση από οργανοχλωριωμένες ενώσεις στο ελληνικό περιβάλλον. Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι οι ενώσεις αυτές ανιχνεύονται πλέον παντού, δηλαδή στο πόσιμο νερό, στα τρόφιμα, στα ψάρια έως και στον άνθρωπο.
Οι μετρήσεις, επισημαίνεται από τη Greenpeace, αν και είναι αποσπασματικές και αφορούν κυρίως ορισμένα χλωριωμένα φυτοφάρμακα και το Clophen, αποτυπώνουν το μέγεθος του προβλήματος, αφού πλέον οι ενώσεις αυτές ανιχνεύονται στο μητρικό γάλα και τους ανθρώπινους ιστούς, σε συγκεντρώσεις ίδιας τάξης μεγέθους με άλλες βιομηχανικές χώρες. Τα προβλήματα που μπορούν να προκληθούν έχουν αναλυθεί στην Παράγραφο 8.

- *Μεταφορά τέτοιων ενώσεων στη χώρα μας*

Ένα μέρος των ποσοτήτων Clophen στην Ανατολική Μεσόγειο, οφείλεται στη μεταφορά τους από μακρινές περιοχές. Αυτό το στοιχείο εντοπίστηκε με τη βοήθεια χημικών, φυσικών μετρήσεων και μετεωρολογικών δεδομένων. Ένεκα μάλιστα των μεγάλων δυνατοτήτων της αναλυτικής μεθόδου που αναπτύχθηκε, διαχωρίστηκε η χημική σύσταση των PCB στα αερολύματα που προέρχονταν από τη Ρωσία, σε σχέση με εκείνα που προέρχονταν από τη Δυτική Ευρώπη (διαφορετικά μείγματα).
Έτσι αποδεικνύεται ότι έντονα ρυπασμένες περιοχές της Δυτικής και της Κεντρικής Ευρώπης, καθώς και της Δυτικής Ρωσίας, εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες PCB προς την ατμόσφαιρα. Ένα ποσοστό αυτών των ενώσεων μεταφέρονται μέσω της κίνησης των αερίων μαζών και ρυπαίνουν περιοδικά την ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, η οποία δεν έχει πηγές εκπομπής PCB.

10.3.2 ΜΕΤΡΑ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΑΡΕΙ Η ΕΛΛΑΔΑ

Η εμπειρία από τη διαρροή Clophen στο κτίριο του υπουργείου Οικονομικών έδειξε ότι δεν υπάρχουν επαρκείς θεσπισμένοι όροι ασφαλείας στη χώρα μας, αν και έχουμε υπογράψει διεθνείς συνθήκες για τη σηματοδότηση των μετασχηματιστών που περιέχουν Clophen και για την ασφαλή και σταδιακή απομάκρυνσή τους. Αλλά και όπου υπάρχουν, γνωρίζουμε ότι σπανίως τηρούνται.
Αν και η χρήση των πολυχλωριωμένων υδρογονανθράκων ως φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα και στην Τουρκία είναι απαγορευμένη και επίσημα δεν χρησιμοποιούνται σ' αυτές τις χώρες, παρατηρούμε ότι εξακολουθούν να βρίσκονται στο θαλάσσιο

περιβάλλον. Αυτό σημαίνει είτε ότι χρησιμοποιούνται ανεπίσημα, είτε ότι έχουν την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύονται, κυρίως στην ηλεκτρική βιομηχανία και ειδικά στους μετασχηματιστές υψηλής τάσης.

Στην Ελλάδα είχε εφαρμοστεί ειδικό πρόγραμμα σύμφωνα με το οποίο τα PCB μεταφέρονταν στο εξωτερικό σε ειδικές εγκαταστάσεις, όπου εξουδετερώνονταν, μέθοδος η οποία κρίνεται πολύ επικίνδυνη (μεταφορά τοξικών αποβλήτων) και συνδέεται με μεγάλο κόστος. Τα PCB που μεταφέρθηκαν είναι της τάξης του 0,3 %.

Το σίγουρο είναι ότι επειδή το κόστος καταστροφής των αποβλήτων είναι ιδιαίτερα υψηλό, ακόμη κι αυτοί που δεν θέλουν να παρανομήσουν στο τέλος αναγκάζονται να το κάνουν. Η τιμή ξεκινάει από τις 2.000 € ανά τόνο και μπορεί να ξεπεράσει και τις 3.000 €, όπως συμβαίνει με το Clophen. Οι εταιρείες που αναλαμβάνουν να μεταφέρουν τέτοιου είδους ουσίες σε κλιβάνους στο εξωτερικό είναι περιορισμένες.

Αυτό που πρέπει να γίνει είναι να εφαρμοστεί επιτέλους η κοινοτική στρατηγική και νομοθεσία για την εξάλειψη των διοξινών και των PCB και για να γίνει αυτό πρέπει κατ' ελάχιστον να υπάρχει δυνατότητα μέτρησης διοξινών και PCB σε ανθρώπινους ιστούς ή/και στο περιβάλλον. Έπειτα, θα πρέπει να εφαρμοστεί η νομοθεσία που αφορά τα απόβλητα Clophen στην Ελλάδα.

10.4 ΑΤΥΧΗΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ – ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ [61]

Παραθέτονται ατυχήματα με Clophen που συνέβησαν στη χώρα μας τα τελευταία χρόνια.

ΟΙΚΟ ΝΕΑ
ΥΓΙΕΙΝΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ
ΤΟΞΙΚΗ ΒΟΜΒΑ
ΤΟ ΚΛΟΦΕΝ

Από αναλύσεις του Προγράμματος Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Εθνών (UNEP) και άλλων ερευνητών σε διάφορες περιοχές της χώρας (1986-1990), βρέθηκαν **υψηλές συγκεντρώσεις των PCB (κοινώς Clophen) σε μύδια και κουτσομούρες στο Θερμαϊκό, στο Σαρωνικό, στη Καβάλα και στο Στρυμονικό**.
Οι μετρήσεις του Εθνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών (ΕΚΘΕ), συγκεκριμένα για τον Σαρωνικό, έδειξαν ότι όσο απομακρυνόμαστε από το εσωτερικό τμήμα του κόλπου, οι συγκεντρώσεις Clophen ελαττώνονται. Από τη μελέτη της διαχρονικής διακύμανσης στο διάστημα 1988-1995 συνάγεται ότι τα επίπεδα του Clophen περιέργως παρουσιάζουν μικρή σχετικά αύξηση τα τελευταία χρόνια. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις αυτές είναι σχετικά χαμηλές σε σύγκριση με τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στις 24-1-2002 είχαμε **διαρροή τοξικών ουσιών στην Κοζάνη** [66]. Η υπόθεση διαρροής τοξικών ουσιών από το πρόσφατο ατύχημα στη μονάδα της ΔΕΗ, όχι μόνο είναι εξαιρετικά σοβαρή ως προς τις επιπτώσεις της, αλλά κατέδειξε για ακόμη μια φορά την απουσία μιας ολοκληρωμένης στρατηγικής για την ασφαλή διαχείριση των τοξικών ουσιών στη χώρα μας.
Σύμφωνα με στοιχεία της ίδιας της ΔΕΗ, κατά τη διάρκεια του ατυχήματος κάηκαν δύο πυκνωτές που περιείχαν 30 λίτρα μονωτικού λαδιού ο καθένας.
Έγινε μάλιστα και αναφορά ως προς την περιεκτικότητα του μονωτικού λαδιού σε PCB. Όταν τα PCB καίγονται σε παρόμοια ατυχήματα, παράγονται οι συγγενείς προς αυτά διοξίνες. Με βάση τα στοιχεία της ΔΕΗ, υπολογίστηκε η ποσότητα των διοξινών που παρήχθησαν λαμβάνοντας υπ' όψιν και παρόμοια ατυχήματα σε άλλες χώρες σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Αμερικανικής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος (EPA).

Έτσι λοιπόν, από την καύση των δύο πυκνωτών που περιείχαν PCB, παρήχθησαν 0,22 mg διοξινών (0,22 mg I-TEQ). Η ποσότητα αυτή χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά επικίνδυνη.

Ασφαλές όριο κάτω από το οποίο δεν υφίσταται κίνδυνος από την έκθεση σε διοξίνες δεν υπάρχει. Επειδή όμως εκτιθέμεθα ούτως ή άλλως σε πολλές πηγές διοξινών, η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας όρισε ως "ανεκτή" δόση την πρόσληψη 1-4 τρισεκατομμυριοστών του γραμμαρίου (pg) ανά κιλό βάρους ανά μέρα, ως τη δόση εκείνη που με τα σημερινά δεδομένα μπορεί να χαρακτηρισθεί ως "κοινωνικά αποδεκτή". Αυτό σημαίνει ότι ένα άτομο βάρους 60 κιλών δεν θα πρέπει να δέχεται πάνω από 60-240 pg ημερησίως. Σε κάποιες χώρες, π.χ. ΗΠΑ, ισχύουν ακόμη αυστηρότερα όρια.

Σε πρόσφατη (2001) έκθεση της αμερικανικής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος (EPA), αναφέρεται πως η επικινδυνότητα των διοξινών είναι τουλάχιστον δεκαπλάσια αυτής που μέχρι σήμερα πιστεύαμε.

Στόχος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο οποίος υιοθετήθηκε τον Ιούλιο του 2001, είναι η εβδομαδιαία πρόσληψη διοξινών να μη υπερβαίνει τα 14 pg ανά κιλό βάρους (δηλαδή τα 2 pg ανά κιλό βάρους ημερησίως).

Η ποσότητα διοξίνης που διέφυγε από το ατύχημα στην Κοζάνη, θεωρητικά αρκεί για να ξεπεραστεί η ημερήσια επιτρεπτή δόση για πάνω από 1,5 εκατομμύριο ανθρώπους. Αυτοί που θα έπρεπε να ανησυχούν πρωτίστως, είναι οι εργαζόμενοι στη μονάδα της ΔΕΗ, γι' αυτό και επιβλήθηκε συστηματική παρακολούθησή τους ως προς τα επίπεδα διοξινών και PCB στο αίμα τους και γενικά τους λιπώδεις ιστούς.

Σε συνδυασμό με το παραπάνω γεγονός υπάρχει και μια ανεξέλεγκτη χωματερή [67], όπου πιθανότατα έχουν πεταχτεί αρκετές συσκευές που περιέχουν PCB. Έτσι, συνδυαστικά είχαμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Στα αυγά της Κοζάνης βρέθηκαν διοξίνες 6 φορές πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια, ενώ σε γάλα από κατσίκες της περιοχής η διοξίνη ήταν 5 φορές υψηλότερη. Στη Βόρεια Εύβοια, σε περιοχή κοντά στη χωματερή, η διοξίνη στα χόρτα έκανε αρνητικό ρεκόρ, αφού η συγκέντρωση ήταν 8 φορές πάνω από το όριο. Στα αυγά και στο γάλα οι συγκεντρώσεις επίσης παρουσιάστηκαν αυξημένες. Στα Ιωάννινα οι συγκεντρώσεις ήταν μεν υψηλές, αλλά χαμηλότερες από άλλες περιοχές που ελέγχθηκαν.

Το μέγεθος της χωματερής, η κατάσταση του υπεδάφους της περιοχής, το φυσικό ανάγλυφο και οι γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες που αναπτύσσονται επηρεάζουν αυτές τις συγκεντρώσεις. Επίσης, υφίσταται σοβαρός κίνδυνος ρύπανσης των υπογείων υδάτων με ανεπανόρθωτες ζημιές.

Σε εξειδικευμένα εργαστήρια του εξωτερικού αναλύθηκαν δείγματα που στάλθηκαν για ανάλυση και ανιχνεύθηκαν οι ακόλουθες τοξικές ουσίες:

- ✓ Υδρόθειο,
- ✓ Διχλωρομεθάνιο
- ✓ Clophen (PCB)
- ✓ Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Τα επόμενα χρόνια αυξήθηκαν δραματικά τα κρούσματα καρκίνου (στοιχεία του Παθολογοανατομικού Εργαστηρίου του νοσοκομείου, που είναι ειδικό στη διακρίβωση καρκινογόνων Νεοπλασιών) στην περιοχή της Κοζάνης.

Πιο συγκεκριμένα: Την πενταετία 1990 - 1995 στο Παθολογοανατομικό Εργαστήριο του νοσοκομείου Κοζάνης είχαν διαβιβαστεί από τα χειρουργεία αθροιστικά 8.538 όγκοι, εκ των οποίων οι 524 αποδείχθηκαν καρκινογόνοι. Την επόμενη πενταετία 1995 – 2000 εντοπίσθηκαν 9.436 όγκοι, από τους οποίους καρκινογόνοι ήταν οι 837. Το 1998 εντοπίσθηκαν 118 καρκινογόνοι όγκοι, το 1999 έφτασαν τους 180 και το 2000 τους 224. Τα νούμερα είναι ενδεικτικά, καθώς δεν υπολογίζονται οι περιπτώσεις λευχαιμίας και οι ασθενείς που δεν απευθύνθηκαν στο τοπικό νοσοκομείο.

ΕΙΚΟΝΑ 8: Ηλεκτρικός Σταθμός της ΔΕΗ στην Κοζάνη

Επιβάρυνση του γάλακτος με Clophen διαπιστώνεται στις ελληνικές βιομηχανικές περιοχές. Την επιβάρυνση του γάλακτος ελληνικής παραγωγής, που προέρχεται από βιομηχανικές περιοχές της χώρας, με τις επικίνδυνες τοξικές ουσίες PCB, γνωστές ως Clophen, αναδεικνύει έρευνα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών και του «Δημόκριτου».

Χαρακτηριστικό είναι ότι σε δείγματα γάλακτος που προέρχονταν από την περιοχή του Ασπροπύργου, το άθροισμα των συγκεντρώσεων επτά συμπαραγώγων πολυχλωροδιφαινυλίων (PCB) ήταν 15 φορές υψηλότερο (ως 628ng/kg) σε σχέση με περιοχές λιγότερο επιβαρημένες βιομηχανικά, όπως η Μεσσηνία (από 46ng/kg).

Οι επιστήμονες χαρακτηρίζουν τα αποτελέσματα της έρευνας ως «σήμα προειδοποίησης» για την ανάγκη προστασίας της δημόσιας υγείας, μέσω της συστηματικής παρακολούθησης της εμφάνισης των πολυχλωροδιφαινυλίων κυρίως στο γάλα της αγελάδας, γιατί αυτό θεωρείται ως το σημαντικότερο περιβαλλοντικό δείγμα όπου ενσωματώνεται η ρύπανση από τοξικές ουσίες, αλλά και γιατί καταναλώνεται κυρίως από ευαίσθητες ομάδες του πληθυσμού.

Σημειώνεται, πάντως, ότι δεν υπάρχουν διεθνώς καθορισμένα ανώτατα επιτρεπτά όρια για PCB στο γάλα, ενώ οι γαλακτοβιομηχανίες διαβεβαιώνουν ότι γίνονται πολλαπλοί και εξονυχιστικοί έλεγχοι σε όλα τα στάδια της παραγωγής του, από τη συγκέντρωση μέχρι την κατανάλωση.

Σύμφωνα με τον εκπρόσωπο Τύπου του Γενικού Επιτελείου Εθνικής Άμυνας, **μετασχηματιστής όπου είχε διαρροή και βρισκόταν στο χώρο αχρήστων του Πεδίου Βολής Κρήτης περιείχε Clophen [64]**.

Σύμφωνα με τον ίδιο ο μετασχηματιστής ελέγχθηκε από ειδικούς και στον οποίο αναγράφονταν η ονομασία της επικίνδυνης ουσίας. Την ύπαρξη του Clophen στο μετασχηματιστή, επιβεβαίωσαν και τεχνικοί της ΔΕΗ που τον έλεγξαν.

Το περιστατικό είχε σημειωθεί στις 24-01-02, χωρίς όμως να έχει ανακοινωθεί το παραμικρό από το Πεντάγωνο.

Η διαρροή έγινε αντιληπτή με αρκετά μεγάλη καθυστέρηση. Μόλις έγινε γνωστό το υλικό που είχε διαρρεύσει η περιοχή εκκενώθηκε, όμως ακόμη και τότε, δεν τηρήθηκαν τα όσα προβλέπονται σε αυτές τις περιπτώσεις.

Η μοναδική λήψη μέτρου στη ρυπασμένη περιοχή, ήταν η πρόχειρη κάλυψη της περιοχή που είχε μολυνθεί με τσιμέντο.

Παραλείψεις όμως διαπιστώθηκαν και στην προστασία της υγείας των δύο οδηγών, οι οποίοι μεταφέρθηκαν στο Ναυτικό Νοσοκομείο Κρήτης στα Χανιά.

Οι εξετάσεις στις οποίες υποβλήθηκαν οι δύο οδηγοί ήταν αρνητικές, ωστόσο σε αυτές τις περιπτώσεις δεν αρκούν οι απλές γενικές εξετάσεις που υποβλήθηκαν.

Όλο αυτό το διάστημα, έναν μήνα περίπου το Γενικό Επιτελείο Στρατού είχε ενημερώσει το Πεντάγωνο, το οποίο όμως έδωσε σαφείς οδηγίες, ώστε το περιστατικό να μην γίνει γνωστό.

Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι ο μετασχηματιστής προοριζόταν για εκποίηση κι όχι για καταστροφή, κάτι που απαγορεύεται, σύμφωνα με κοινοτική Οδηγία.

Διαρροή Clophen στο κέντρο της Αθήνας, Στο κτήριο του Υπουργείου Οικονομίας ξεπέρασαν ως και 9.000 φορές(!) εκείνες της ατμόσφαιρας της Αθήνας! [65]
Διαπιστώθηκε ταυτόχρονα ότι οι εργαζόμενοι μέσα στο κτίριο εκτίθονταν 64 φορές περισσότερο από εκείνους που δουλεύουν σε κάποιο «μη μολυσμένο» από Clophen κτίριο της πρωτεύουσας.
Οι υψηλότατες συγκεντρώσεις του Clophen αποδόθηκαν σε έναν υποσταθμό της ΔΕΗ που λειτουργεί εδώ και δεκαετίες στο υπόγειο του κτιρίου. Ο υποσταθμός βρισκόταν εκεί προκειμένου να προσφέρει ενεργειακή αυτονομία στο κτίριο που στεγάζει επίσης στο ισόγειο και το υπόγειο υπηρεσίες των ΕΛ.ΤΑ., τράπεζες και εμπορικά καταστήματα. Εργαζόμενοι εξέφραζαν ανησυχία, αφού είναι γνωστό ότι το Clophen χρησιμοποιείται ως μονωτικό σε στοιχεία ηλεκτρικών εγκαταστάσεων (μετασχηματιστές, πυκνωτές) επειδή είναι ρευστό που δεν αναφλέγεται. Η ανησυχία είχε ενταθεί έπειτα από παλαιότερη έκρηξη σε μετασχηματιστή και τις πλημμύρες.

Τελικώς, η Γενική Διεύθυνση Διοικητικής Υποστήριξης ζήτησε να γίνουν οι μετρήσεις και τις ανέθεσε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών). Οι μετρήσεις του κλιμακίου επιστημόνων, έγιναν στο διήμερο 27-28 Μαρτίου 2003 στο υπόγειο σε διάφορα σημεία όλων των ορόφων μέχρι τον 9° και εξωτερικά του κτιρίου.
Όπως σημειώνεται στην αναφορά, οι μετρήσεις έγιναν στον αέρα και θα πρέπει να ακολουθήσουν άλλες στις επιφάνειες, δεδομένου ότι το Clophen μπορεί να εμποτίσει οργανικές επιφάνειες (π.χ. μοκέτες) και να μείνει εκεί για πάρα πολλά χρόνια.
Υπενθυμίζεται ότι μετρήσεις για Clophen έχουν γίνει μόνο στην ατμόσφαιρα της Αθήνας (2001) και όχι σε μεμονωμένα κτίρια. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο συγκεκριμένο κτίριο ποικίλλουν μεταξύ 2,9 (υπόγειο) και 0,08 (γραφείο συλλόγου) μικρογραμμαρίων ανά κυβικό μέτρο. Είναι δηλαδή από 265 έως 9.000 φορές μεγαλύτερες από ό,τι στον αέρα. Οι τιμές ημερήσιας έκθεσης του οργανισμού για τους εργαζομένους είναι κατά μέσο όρο 1,03 μικρογραμμάρια (0,57-1,62), δηλαδή 64πλάσια εκείνης για κάποιον που δουλεύει σε μη μολυσμένο κτίριο. Υπερβαίνει έτσι τα όρια ασφαλείας που έχει θεσπίσει ο Καναδάς και οι ΗΠΑ, αλλά όχι η Γερμανία.
Βέβαια, είναι γεγονός το ότι δεν είναι η πρώτη φορά που γίνεται λόγος για διαρροή Clophen από υποσταθμό της ΔΕΗ στην Ελλάδα.

Πεντακόσια κιλά Clophen, που προήλθε από την απρόσεκτη μετακίνηση πέντε μετασχηματιστών, προκάλεσαν οικολογική καταστροφή στην περιοχή της πρώην αμερικανικής βάσης του Μαραθώνα, στην οποία δημιουργήθηκε το κωπηλατοδρόμιο για τους Ολυμπιακούς Αγώνες [67].

Το γεγονός αποκαλύφθηκε κατά τις προκαταρτικές εργασίες για τα έργα. Μάλιστα το Γενικό Επιτελείο Ναυτικού έχει κάνει διαγωνισμό για τη μεταφορά τους στη Γερμανία, όπου υπάρχει υποδομή για την επεξεργασία τοξικών αποβλήτων. Όπως επιβεβαιώθηκε και από αυτοψία που διενέργησε το Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., πριν από τη μεταφορά έγινε κλοπή των μετασχηματιστών από αγνώστους, που μάλλον από άγνοια του κινδύνου δεν πρόσεξαν και άδειασαν το Clophen σε μια έκταση μισού στρέμματος.

Τα μέλη της οικολογικής οργάνωσης Green Peace εξέφρασαν φόβους και για τις “λευκές κηλίδες” στον χώρο της πρώην αμερικανικής βάσης, στην περιοχή του Μαραθώνα [52].

Δεκαετίες μετά τον ψεκασμό του χώρου, όπου οι Αμερικανοί χρησιμοποιούσαν ως βάσεις κεραιών, δεν φυτρώνει ούτε αγριόχορτο. Το Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., με ανακοίνωσή του, επιβεβαίωσε ότι οι μετασχηματιστές εκλάπησαν από αγνώστους και πως “κάποια ποσότητα της τοξικής ουσίας Clophen είχε διαρρεύσει κατά τη μεταφορά τους στο περιβάλλον γύρω από τους μετασχηματιστές”.

Οι διαδικασίες για την απορρύπανση του εδάφους κόστισαν περίπου 587.000 €. Φόβοι εκφράζονται και για την πιθανή χρήση των μετασχηματιστών που εκλάπησαν από αγνώστους. Η δημιουργία του Ολυμπιακού Κωπηλατοδρομίου στον Μαραθώνα και η ανακήρυξη της περιοχής σε Εθνικό Πάρκο, έφεραν στην επιφάνεια ένα παλιό και γνωστό πρόβλημα: την απομάκρυνση του μετασχηματιστών που χρησιμοποιούσαν οι Αμερικανοί για τις ανάγκες λειτουργίας της βάσης, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν το καρκινογόνο και τοξικό Clophen ως μονωτικό υλικό. Και ενώ τόσο η χωροθέτηση των Ολυμπιακών Εγκαταστάσεων όσο και η υπογραφή του Προεδρικού Διατάγματος, αποτελούν γεγονότα γνωστά εδώ και πολύ καιρό, οι αρμόδιοι επέλεξαν “στο παραπέντε” να καθαρίσουν τον χώρο.

Κλοπή μετασχηματιστών από την πρώην αμερικανική βάση του Μαραθώνα που περιείχαν Clophen. [68]

Αποτελεί κοινό μυστικό, στους χώρους των εταιρειών διαχείρισης τοξικών, ότι το Clophen που περιείχαν οι μετασχηματιστές πουλήθηκε στη μαύρη αγορά.

Εισαγγελική παρέμβαση προκάλεσε δημοσίευμα των "ΝΕΩΝ" που αναφερόταν στην τοξική και επικίνδυνη ουσία Clophen, η οποία έχει μολύνει την περιοχή του Μαραθώνα. Πρόκειται για ποσότητα 500 κιλών και σύμφωνα με το δημοσίευμα χύθηκε από αγνώστους στο έδαφος κατά τη μεταφορά μετασχηματιστών από την πρώην αμερικανική βάση.

ΕΙΚΟΝΑ 9: Εγκατάσταση χώρου αποθήκευσης για PCB

10.5 ΜΕΤΡΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΛΗΦΘΕΙ – ΘΕΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- Θετικό αποτέλεσμα των ενεργειών και της πίεσης που έχει ασκηθεί από τον Νομάρχη Κοζάνης, αποτελεί η απομάκρυνση των PCB πολύ νωρίτερα από την αρχική ημερομηνία που είχε την υποχρέωση να τα απομακρύνει η ΔΕΗ, το 2012. Θα ολοκληρωθεί το 2005-2006.

- Μειώθηκε στο νομό Σερρών ο αριθμός των πυκνωτών που περιέχουν Clophen. Η καταμέτρηση του 1992 έδειχνε ότι υπήρχαν 132 στον υποσταθμό της ΔΕΗ προς το δρόμο για Σκούταρι και άλλους δύο μετασχηματιστές με Clophen στους υποσταθμούς της ΔΕΗ στη Νιγρίτα και στο Σιδηρόκαστρο.
  Νέα καταμέτρηση που έγινε πριν από δύο χρόνια, δείχνει ότι ο αριθμός των πυκνωτών με την επικίνδυνη ουσία είναι μικρότερος. Συγκεκριμένα είναι 122 και βρίσκονται στον υποσταθμό προς Σκούταρι. Επιπλέον, εντοπίστηκαν τέσσερις καταμεριστές.

- Στον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, όπου έγινε το ατύχημα, έγινε συντήρηση του μετασχηματιστή και καθαρισμός του από τα τοξικά υγρά, ενώ αντικαταστάθηκαν όλοι οι πυκνωτές που περιείχαν PCB από το σύστημα λιγνίτη. Σήμερα δεν υπάρχει τίποτα εγκατεστημένο στον σταθμό που να περιέχει PCB.
  Οι πυκνωτές αντικαταστάθηκαν με άλλους που περιέχουν μονωτικό υλικό PCB free και μοναδική εκκρεμότητα είναι να παραληφθούν από εξειδικευμένη εταιρεία οι αποξηλωμένοι πυκνωτές που φυλάσσονται σε ειδική αποθήκη και να σταλούν στο εξωτερικό για θερμοκαταστροφή.

10.6 ΣΗΜΕΙΑ ΥΠΑΡΞΗΣ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΠΟΥ ΑΝΑΚΑΛΥΦΘΗΚΑΝ ΠΡΟΣΦΑΤΑ

Πρόσφατα έγινε γνωστό ότι μετασχηματιστές που περιέχουν το τοξικό και επικίνδυνο υγρό Clophen, λειτουργούν σε νοσοκομεία της Θεσσαλονίκης.

Σύμφωνα με στοιχεία του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., στα νοσοκομεία της Θεσσαλονίκης ΑΧΕΠΑ, Θεαγένειο, Άγος Παύλος και Άγιος Δημήτριος λειτουργούν μετασχηματιστές με το επικίνδυνο υλικό. Η ίδια κατάσταση επικρατεί και σε πολλά κτίρια του ΟΤΕ.

Σύμφωνα με πρόσφατα δημοσιεύματα του Τύπου, υποσταθμοί με παρόμοιο εξοπλισμό λειτουργούν σε κεντρικές εγκαταστάσεις του ΟΤΕ σε Θεσσαλονίκη, Αθήνα, Πάτρα, Κοζάνη και στο δορυφορικό σταθμό των Θερμοπυλών.

Clophen υπάρχει επίσης στο παλαιό αεροδρόμιο του Ελληνικού και στο δικό μας, «Μακεδονία».

Η ΔΕΗ δεν είναι ο αποκλειστικός κάτοχος ηλεκτρικών συσκευών (μετασχηματιστών και πυκνωτών) με πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) στην Ελλάδα. Πολλοί ιδιώτες, ανάμεσά τους μεγάλες δημόσιες επιχειρήσεις, τράπεζες αλλά και ο Ελληνικός Στρατός, είναι κάτοχοι τέτοιων συσκευών.

Στις εγκαταστάσεις της πρώην Πειραϊκής - Πατραϊκής στην Πάτρα υπάρχουν ποσότητες αποβλήτων Clophen. Τα PCB εντοπίστηκαν σε εκατοντάδες μετασχηματιστές που παρέμειναν στις εγκαταστάσεις της Πειραϊκής - Πατραϊκής μετά την οριστική διακοπή της δραστηριότητάς της. Μάλιστα, ύστερα από τη δημοσιοποίηση του θέματος οι αρμόδιοι της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης προγραμμάτισαν άμεσο και λεπτομερή έλεγχο στις εγκαταστάσεις.

Δυόμισι χιλιάδες περίπου συσκευές, κυρίως μετασχηματιστές και πυκνωτές, που περιέχουν Clophen, εντόπισαν συνεργεία ελέγχου της Διεύθυνσης Προστασίας Περιβάλλοντος της Νομαρχίας Θεσσαλονίκης.

Σύμφωνα με στοιχεία που αποκάλυψε ο προϊστάμενος της διεύθυνσης, οι συσκευές με την επικίνδυνη τοξική ουσία εντοπίστηκαν σε 640 επιχειρήσεις, βιομηχανικές μονάδες και νοσοκομεία στο νομό Θεσσαλονίκης, χωρίς να υπολογιστούν και οι υποσταθμοί της ΔΕΗ που διαθέτουν συσκευές με Clophen.

Η καταμέτρηση των βιομηχανικών μονάδων του νομού, που διαθέτουν τις επικίνδυνες για τη δημόσια υγεία συσκευές, έγινε με πρωτοβουλία της Νομαρχίας, παρά το γεγονός ότι πολλοί εκπρόσωποι φορέων και κρατικών υπηρεσιών αρνούνται να δώσουν στις υπηρεσίες της νομαρχίας στοιχεία για την πλήρη καταγραφή των συσκευών με Clophen που βρίσκονται σε ολόκληρο το νομό.

11. ΣΧΕΔΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

11.1 ΒΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΑΚΟΛΟΥΘΗΘΟΥΝ

Για να αναπτυχθεί σωστά ένας ολοκληρωμένος τρόπος καταστροφής των PCB στην Ελλάδα θα πρέπει να ακολουθηθούν συγκεκριμένα βήματα. Παραθέτονται τα 7 βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν [58].

1. Απόφαση – Διακήρυξη Εναρμόνισης με την Κοινοτική Οδηγία

↓

2. Καταγραφή ΟΛΩΝ των Ποσοτήτων PCB στην Ελλάδα – Συλλογή Καταλόγων

↓

3. Ανάλυση των Καταλόγων

↓

4. Επιλογή της Στρατηγικής που θα Ακολουθηθεί

↓

5. Ορθολογική Οργάνωση

↓

6. Επιλογή Τεχνολογίας

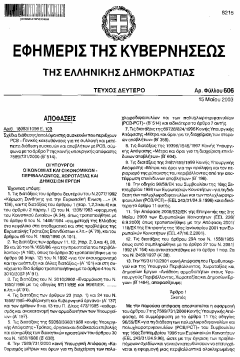
↓

7. Εφαρμογή

Στη συνέχεια ακολουθεί λεπτομερής ανάλυση των παραπάνω βημάτων.

12. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ CLOPHEN ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

12.1 ΑΠΟΦΑΣΗ – ΔΙΑΚΗΡΥΞΗ ΕΝΑΡΜΟΝΙΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΟΔΗΓΙΑ



ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ

ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ Αρ. Φύλλου 606

10 Μαΐου 2003

ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ

Όταν μια χώρα αποφασίσει ότι θα πρέπει να συλλέξει και να καταστρέψει τα PCB, κυρώνεται με κυβερνητική απόφαση και έτσι ξεκινάει η όλη διαδικασία για τη διάθεση των PCB και την εναρμόνιση με την Κοινοτική Οδηγία.

Τα σημαντικά βασικά ζητήματα στα οποία πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην άρση αποφάσεων και στη διαμόρφωση του νομοθετικού πλαισίου είναι:

- η δήλωση των ορίων διάθεσης των αποβλήτων,
- ο περιορισμός ότι μόνο κυβερνητικές αντιπροσωπείες θα έχουν το απόθεμα PCB, συμπεριλαμβάνοντας ίσως και ιδιωτικές ή δημόσιες επιχειρήσεις,
- η επίλυση του ζητήματος «αποθεμάτων PCB χωρίς ιδιοκτήτες» και τρόπος χρηματοδότησής του., και
- η θέσπιση και η περιγραφή κανόνων που θα αφορούν το τέλος του κύκλου ζωής του εξοπλισμού που περιέχει ή έχει ρυπανθεί με PCB.

Η δήλωση της διάθεσης πρέπει να είναι σύντομη, σαφής και συνοπτική ως προς τα όρια του προγράμματος. Χωρίς μια σαφή δήλωση θα είναι δύσκολο να καθοριστούν τα αποθέματα που πρόκειται να υποστούν επεξεργασία και αυτό θα οδηγήσει σε πολλά προβλήματα στα υπόλοιπα βήματα και στην υλοποίησή τους.

Η χώρα μας με την απόφαση **18083/1098/2003** (ΦΕΚ 606/15-5-2003 που βρίσκεται στο 1^{ο} παράρτημα) αποσκοπεί στην εφαρμογή του άρθρου 7 της 7589/731/2000 Κοινής Υπουργικής Απόφασης – σε συμμόρφωση με το άρθρο 11 της Οδηγίας 96/59/ΕΚ «για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων και πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT)» του Συμβουλίου της 16^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (EEL 243/31/24-9-96) – ώστε με την έγκριση των προβλεπόμενων σχεδίων και γενικών κατευθύνσεων να επιτυγχάνεται η εφαρμογή μιας περιβαλλοντικά ολοκληρωμένης διαχείρισης των PCB/PCT με τελικό στόχο την πλήρη εξάλειψή τους.

Η απόφαση αυτή αναλύεται στην παράγραφο 10.1.3 και παραθέτεται στο 1^{ο} παράρτημα.

Έτσι μπορούμε να πούμε ότι η χώρα μας έχει πραγματοποιήσει με επιτυχία το πρώτο αυτό βήμα, από τα μέσα του 2003, δίνοντας σαφείς οδηγίες για το τι πρέπει να γίνει στον Ελλαδικό χώρο.

12.2 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ PCB ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ – ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΟΓΩΝ

Το επόμενο βήμα για μια επιτυχή εφαρμογή στην επεξεργασία των αποβλήτων Clophen είναι το στάδιο καταλόγων, το οποίο θα μας βοηθήσει να επιλέξουμε την κατάλληλη τεχνολογία καταστροφής ή απολύμανσης σε συνδυασμό με το πρώτο στάδιο (ελληνική νομοθεσία). Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι ολόκληρη η διαδικασία καταστροφής ή απολύμανσης εξαρτάται εξ ολοκλήρου από την ποσότητα και την ποιότητα των αποβλήτων, πληροφορίες οι οποίες θα ληφθούν κατά τη διάρκεια της φάσης των καταλόγων. Μόνο αν το στάδιο καταλόγων είναι αυστηρό και λεπτομερές, μόνο τότε είναι δυνατό να επιλεγεί σωστά η κατάλληλη τεχνολογία.

Το πεδίο καταγραφής των καταλόγων καθορίζεται από τις εξής προτεινόμενες τεχνικές:

1. Σαφής καθορισμός των περιοχών που απογράφονται.
2. Εντοπισμός των περιοχών όπου πιθανώς βρίσκονται PCB.
3. Κατάλληλη διαίρεση των περιοχών σε λογικές μονάδες για την απογραφή.

Επιλογή των εγκαταστάσεων για απογραφή:

- Καταρχήν επιλογή των εγκαταστάσεων που ξέρουμε ότι έχουν αποθέματα PCB.
- Εξέταση εκείνων που θεωρούμε ότι έχουν διευθετήσει ανεπαρκώς τις ποσότητες PCB.

Για την επιλογή πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι κύριες εγκαταστάσεις που έχουν PCB είναι οι ηλεκτρικές εγκαταστάσεις, οι επιχειρήσεις ηλεκτρισμού, τα εργοστάσια που επεξεργάζονται πετροχημικά, οι σιδηροδρομικές εγκαταστάσεις, οι επιχειρήσεις εξόρυξης μεταλλευμάτων και οι εταιρίες επισκευής μετασχηματιστών.

Άλλες εγκαταστάσεις που μπορεί να έχουν μεγάλες ποσότητες PCB είναι εργαστήρια έρευνας, βιομηχανικές δραστηριότητες – εγκαταστάσεις, εγκαταστάσεις κατασκευής, στρατιωτικές εγκαταστάσεις, χωματερές και άλλες.

Επιλογή του εξοπλισμού που απογράφεται

- Πρέπει οπωσδήποτε να απογραφούν:
  - Μετασχηματιστές
  - Πυκνωτές
- Οφείλουν να απογραφούν:
  - Υδραυλικά ρευστά
  - Καλώδια γεμάτα με λάδι
- Συγκέντρωση πληροφοριών για:
  - Απόβλητα που περιέχουν PCB
  - Πιθανή ρύπανση του εδάφους

Προσδιορισμός του εξοπλισμού που περιέχει PCB

- Έλεγχος στις ετικέτες του κατασκευαστή
- Εντοπισμός καταχώρησης ή/και πληροφοριών για τον εξοπλισμό

Εφαρμογή των κανόνων υπόθεσης

Κανόνες υπόθεσης

i. Μετασχηματιστές και πυκνωτές χωρίς πληροφορίες → Υποθέτουμε PCB
ii. Μετασχηματιστές με τα διηλεκτρικά ρευστά ορυκτελαίου και καμία άλλη πληροφορία → Υποθέτουμε ρυπασμένα με PCB
iii. Διακόπτες κυκλωμάτων, ρυθμιστές τάσεως, σταθεροποιητές τάσεως φθορισμού και καμία άλλη πληροφορία → Υποθέτουμε ρυπασμένα με PCB

Επιθεώρηση στα αρχεία συντήρησης

- Έρευνα εάν ο εξοπλισμός έχει υποστεί Retro-filling
- Αν με το Retro-filling επιτεύχθηκαν τα επιθυμητά επίπεδα συγκέντρωσης

Δειγματοληψία και ανάλυση

- Άμεση δειγματοληψία με διηλεκτρικά ρευστά
  - από τα δοχεία του εξοπλισμού κλπ.

Έλεγχος για PCB

- απλές διαγνωστικές εξετάσεις (γίνονται on site χρησιμοποιώντας ειδικά kit)
  - συγκέντρωσης
  - περιεκτικότητας σε χλώριο

Εργαστηριακός Έλεγχος

- Αέρια χρωματογραφία

Επικοινωνία με τη διαχείριση της εγκατάστασης

- συνεργασία με τους διευθυντές της εγκατάστασης πριν γίνει η καταγραφή στους καταλόγους
- επεξήγηση του λόγου για τον οποίο συλλέγονται τα στοιχεία
- προγραμματισμός της επίσκεψης για την καταγραφή
- συζήτηση για τις θέσεις εξοπλισμού, εάν είναι εφικτό
- αναζήτηση πληροφοριών για τις διαδικασίες ασφάλειας εγκαταστάσεων

Διαδικασία καταγραφής

- είσοδος στο συγκρότημα
- συνάντηση με τους διευθυντές του συγκροτήματος πριν την έναρξη καταγραφής
- επιλογή του εξοπλισμού που απογράφεται
- συνεργασία με τους διευθυντές συγκροτήματος για την επαφή με τις εγκαταστάσεις που θα γίνει η καταγραφή
- απογραφή των περιεκτών PCB
- δειγματοληψία και ανάλυση
- συμπλήρωση του εντύπου καταλόγων
- σύσκεψη μετά τη συμπλήρωση των καταλόγων

Η συλλογή δεδομένων καταλόγων πρέπει να είναι αρκετά λεπτομερής ώστε να παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες. Καθώς γίνεται η συλλογή των στοιχείων για τον κατάλογο PCB, τέσσερα θεμελιώδη ζητήματα πρέπει να λαμβάνουν απάντηση:

- Τι είναι;
- Πού είναι;
- Πόσο υπάρχει;
- Σε ποιόν ανήκει;

Αυτές οι ερωτήσεις δύναται να παίρνουν απάντηση από τη διάταξη των ποσοτήτων ως

- Ενεργοί μετασχηματιστές
- Ανενεργοί μετασχηματιστές
- Ενεργοί πυκνωτές
- Ανενεργοί πυκνωτές
- Δεξαμενές μαζικής αποθήκευσης, μεταλλικά βαρέλια και εμπορευματοκιβώτια

Στην παράγραφο 10.2 υπάρχει σχετική ανάλυση της καταγραφής που γίνεται (δεν έχει τελειώσει) από το Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. για τις ποσότητες PCB που έχουμε στην Ελλάδα.

Όπως παρατηρούμε, οι καταγεγραμμένες συσκευές που περιέχουν τα απόβλητα και γνωρίζουμε τις ποσότητες που περιέχονται είναι πολύ λίγες, ενώ με αυτά τα στοιχεία μπορούμε να υποθέσουμε ότι δεν έχει γίνει συστηματική καταγραφή.
Γενικότερα, εκτός του ότι δεν περιέχονται όλες οι συσκευές στον κατάλογο, για αυτές που έχουν καταγραφεί δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία.

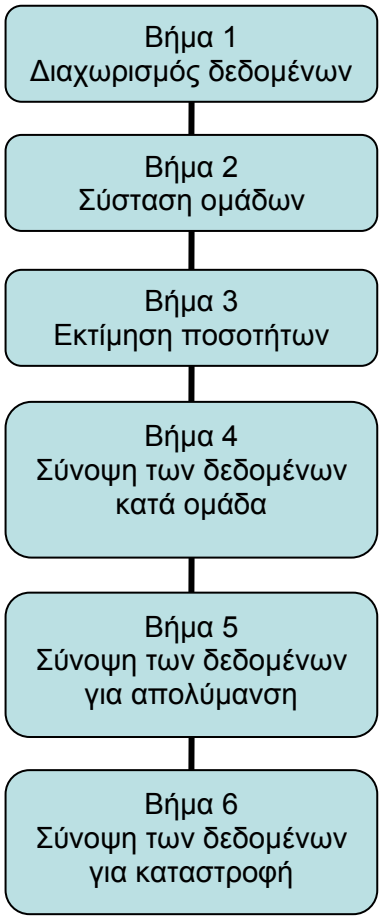
Για μια σωστή επιλογή στρατηγικής, θα πρέπει να υφίστανται λεπτομερείς πληροφορίες για κάθε περιέκτη των αποβλήτων Clophen.

Αφενός μεν θα πρέπει να γίνει πλήρης και εκτεταμένη ενημέρωση του κοινού, αφετέρου δε μεγάλη προσπάθεια για τις το δυνατόν ιδανικότερες και σωστότερες καταγραφές των αποβλήτων.

ΕΙΚΟΝΑ 10: Καταγραφή αποθηκευμένων βαρελιών με PCB

12.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΓΩΝ

Με τις πληροφορίες που περιλαμβάνονται στην ανάλυση καταλόγων μπορεί πια να ξεκινήσει ο προγραμματισμός που απαιτείται για να επιλεγεί η σωστή στρατηγική καταστροφής και απολύμανσης. Σε αυτή τη φάση ακολουθούνται τα εξής βήματα.



Βήμα 1ο – Διαχωρισμός δεδομένων

Μετά τη συλλογή των στοιχείων κατά τη φάση καταλόγων, απαιτείται ένας σημαντικότατος διαχωρισμός πληροφοριών. Αυτός ο διαχωρισμός έχει σαν σκοπό να γίνει ταξινόμηση κατά ποσότητες, κατά μεγέθη και κατά τη φύση των αποβλήτων, οπότε οι ομάδες που δημιουργούνται να παρέχουν τα στοιχεία με τέτοιο τρόπο ώστε να βοηθήσουν στην επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας – τεχνολογίας που θα εφαρμοστεί. Εκεί τελικά υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες:

- ✓ υλικά προς απολύμανση, και
- ✓ υλικά προς καταστροφή.

Για τους μετασχηματιστές όμως είναι απαραίτητο να είναι γνωστά τα ποσά και οι συγκεντρώσεις του PCB, δεδομένου ότι αυτό θα έχει επίδραση στην τεχνολογία που θα επιλεγεί, είτε για να απολυμάνει το μετασχηματιστή, είτε για να τον απορρίψει προς καταστροφή.

Βήμα 2ο – Σύσταση Ομάδων

Προτείνεται η σύσταση των παρακάτω ομάδων:

ΠΙΝ. 9: Προτεινόμενη Σύσταση Ομάδων ανά Μέγεθος και Περιεχόμενο PCB

Α/Α ΟΜΑΔΑΣ	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ
1	Εν ενεργεία μετασχηματιστές (όλα τα μεγέθη) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB
2	Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB
3	Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB
4	Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB
5	Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB
6	Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50.000-900.000 ppm PCB
7	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (όλα τα μεγέθη) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB
8	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB
9	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB
10	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50.000-900.000 ppm PCB
11	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB
12	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB
13	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB
14	Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50.000-900.000 ppm PCB
15	Άδειοι εκτός λειτουργίας μετασχηματιστές
16	Εν ενεργεία πυκνωτές
17	Εκτός ενεργείας πυκνωτές
18	Δεξαμενές αποθήκευσης με έλαια που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB
19	Δεξαμενές αποθήκευσης με έλαια που περιέχουν περισσότερο από 50 ppm PCB

Πηγή: [59]

Η κατηγοριοποίηση σε ομάδες αναρτάται σε ένα πίνακα με τις «ποσότητες από τους καταλόγους» και έπειτα ο πίνακας χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα, που είναι η επιλογή στρατηγικής για την καταστροφή των αποβλήτων Clophen.

Βήμα 3ο – Εκτίμηση ποσοτήτων

Σε αυτό το βήμα γίνεται η εκτίμηση των ποσοτήτων του ελαίου που περιέχει PCB και των ρυπασμένων με PCB υλικών.

Βήμα 4ο – Σύνοψη των δεδομένων κατά ομάδα

Κατά τη σύνοψη των δεδομένων κατά ομάδα, προκύπτει νέα ανακατανομή σε υποομάδες, όπου νέες συγκεκριμένες πληροφορίες και δεδομένα δεικνύουν σαφώς τον τρόπο επεξεργασίας τους (απολύμανση ή καταστροφή).

Βήμα 5ο – Σύνοψη των δεδομένων για απολύμανση

Σε αυτό το βήμα συλλέγονται όλες οι ποσότητες που θα επεξεργαστούν με τη διαδικασία της απολύμανσης.

Βήμα 6ο – Σύνοψη των δεδομένων για καταστροφή

Σε αυτό το βήμα συλλέγονται όλες οι ποσότητες που θα επεξεργαστούν με τη διαδικασία της καταστροφής.

ΕΙΚΟΝΑ 11: Δειγματοληψία και ανάλυση σε βαρέλια με PCB

12.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗΣ ΠΟΥ ΘΑ ΑΚΟΛΟΥΘΗΘΕΙ

Η ποιότητα της ανάλυσης καταλόγων είναι πολύ σημαντική σε αυτή τη φάση, για να γίνει η σωστή επιλογή τεχνολογίας, όπως προαναφέρθηκε. Χρησιμοποιείται ο πίνακας του προηγούμενου σταδίου (παράγραφος 12.3) και περιλαμβάνει στοιχεία που συλλέχθηκαν κατά τα στάδια 1,2 και 3.

Επισημαίνεται ότι ο συνδυασμός τεχνολογίας που θα επιλέξουμε ασφαλώς σχετίζεται και με την ομαδοποίηση που έχει γίνει. Εξάλλου, εάν υπάρχουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από μια ομάδα σε σχέση με μια άλλη, η στρατηγική που θα ακολουθηθεί για να καλύψει όλη την ποσότητα θα επιλεγεί με βάση την ομάδα που έχει μεγαλύτερο πρόβλημα.

Η χώρα μας με την απόφαση **18083/1098/2003** (ΦΕΚ 606/15-5-2003 που βρίσκεται στο 1^{ο} παράρτημα), έχει καταλήξει σε γενικές γραμμές στην παρακάτω στρατηγική (πιν.10).

ΠΙΝ. 10: Προτεινόμενες Δράσεις Σύμφωνα με την Απόφαση 18083/1098/2003 (ΦΕΚ 606/15-5-2003)

Υλικά που περιέχουν PCB	Απαιτούμενη Δράση
Αποθηκευμένα υλικά και υγρά που περιέχουν PCB, καθώς και χρησιμοποιημένα PCB	Διάθεση το ταχύτερο δυνατόν
Συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μεγαλύτερο των 5 dm^3 (5 lt)	Διάθεση ή απολύμανση το ταχύτερο δυνατόν και πάντως το αργότερο μέχρι το τέλος του 2010
Συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μικρότερο των 5 dm^3 (5 lt) και αποτελούν μέρος άλλου εξοπλισμού	Χωριστή συλλογή και μετέπειτα διάθεση στο τέλος της ωφέλιμης ζωής του εξοπλισμού
Συσκευές που περιέχουν όγκο PCB μικρότερο των 5 dm^3 (5 lt) και αποτελούν ανεξάρτητα μέρη	Διάθεση το αργότερο μέχρι το τέλος του 2010
Συσκευές που περιέχουν υγρά μολυσμένα με PCB, σε ποσοστό κ.β. πάνω από 0,005 % (50 ppm) [εξαιρούνται οι πιο κάτω αναφερόμενοι μετασχηματιστές]	Όπως παραπάνω
Μετασχηματιστές (Μ/Σ) που περιέχουν υγρά μολυσμένα από PCB, σε ποσοστό κ.β. που κυμαίνεται μεταξύ 0,05% (500 ppm) και 0,005% (50 ppm)	Απολύμανση ή διάθεση στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους
Συσκευές που έχουν απολυμανθεί [ώστε να περιέχουν PCB σε ποσοστό όχι μεγαλύτερο των 0,005% κ.β. (50 ppm)]	Διάθεση στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους

Πηγή: Απόφαση 18083/1098/2003 (ΦΕΚ 606/15-5-2003)

Προτείνεται να ακολουθηθεί μια πιο λεπτομερή στρατηγική, η οποία βέβαια χρειάζεται και την ανάλογη προεργασία (στα προηγούμενα στάδια). Λεπτομερέστερα, η επιλογή των τεχνολογιών για τα PCB, θα πρέπει να γίνει κατά ομάδα (για τις ομάδες που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο βήμα), όπως φαίνεται παρακάτω:

Ομάδα 1: *Εν ενεργεία μετασχηματιστές (όλα τα μεγέθη) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB*

Γενικά, οι εν ενεργεία μετασχηματιστές (όλα τα μεγέθη) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB μπορούν να παραμείνουν σε λειτουργία.

Το Retro-filling είναι πιθανόν, όμως έτσι λαμβάνουμε ποσότητες από ελαφρά ρυπασμένο έλαιο.

Στις περισσότερες χώρες θεωρούν «μη ύπαρξη PCB» για περιεκτικότητα <50 ppb στους Μ/Σ. Αν δούμε το θέμα αντικειμενικά, αυτή διαφαίνεται και η καλύτερη λύση.

Ομάδα 2: *Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB*

Για τους εν ενεργεία μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB το Retro-filling είναι σχετικά οικονομικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τέτοιου μεγέθους μετασχηματιστές.

Ομάδα 3: *Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB*

Το Retro-filling χρησιμοποιείται με in-situ επεξεργασία συνδυασμένο με διαλυτική πλύση ή βιο-αντίδραση και στίλβωση της κυκλοφορίας με Perchloroethylene. Ακόμα αν το κόστος είναι μεγάλο μπορεί να θεωρηθεί πιθανή λύση και η αντικατάσταση.

Ομάδα 4: *Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB*

Το Retro-filling με in-situ επεξεργασία είναι μια καλή λύση λόγω του μεγέθους του μετασχηματιστή και της χωρητικότητας. Το λάδι που ανακτάται με τις διηθήσεις μπορεί να είναι 2 φορές της χωρητικότητας του μετασχηματιστή και πρέπει να καταστραφεί. Η λύση της αντικατάστασης είναι καλή σε αυτή την περίπτωση, καθώς ούτως ή άλλως θα έχουμε μεγάλο κόστος κεφαλαίου.

Ομάδα 5: *Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB*

Χρήση του Retro-filling με in-situ επεξεργασία για διήθηση των καταλοίπων. Το ρυπασμένο λάδι που ανακτάται πρέπει να καταστραφεί.

Ομάδα 6: *Εν ενεργεία μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50.000-900.000 ppm PCB*

Το έλαιο οδηγείται για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής για απορρύπανση και ανακύκλωση μετά από αποστείρωση.

Ομάδα 7: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (όλα τα μεγέθη) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB*

Το λάδι οδηγείται για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ή να ανακυκλωθεί.

Ομάδα 8: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB*

Το λάδι οδηγείται για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής για διαλυτική πλύση και επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση.

Ομάδα 9: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB*

Εισρόφηση του ελαίου με αντλία (άντληση) και μεταφορά του για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής μεταφέρεται για αποστείρωση, διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

ΕΙΚΟΝΑ 12: Αποθηκευμένα κατά ομάδα βαρέλια με PCB

Ομάδα 10: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μικρότεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50.000-900.000 ppm PCB*

Άντληση του ελαίου για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής μεταφέρεται για αποστείρωση, διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

Ομάδα 11: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB*

Άντληση του ελαίου για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής μεταφέρεται για αποστείρωση, διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

Ομάδα 12: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50-5.000 ppm PCB*

Άντληση του ελαίου για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής μεταφέρεται για αποστείρωση, διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

Ομάδα 13: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 5.000-50.000 ppm PCB*

Άντληση του ελαίου για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής για αποστείρωση, διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

Ομάδα 14: *Εκτός ενεργείας μετασχηματιστές (μεγαλύτεροι από 500KVA) που περιέχουν από 50.000-900.000 ppm PCB*

Άντληση του ελαίου για καταστροφή, ο δε μετασχηματιστής οδηγείται για αποστείρωση, διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

Ομάδα 15: *Άδειοι εκτός λειτουργίας μετασχηματιστές*

Μεταφέρονται προς αποστείρωση ή/και διαλυτική πλύση και ανακύκλωση.

Ομάδα 16: *Εν ενεργεία πυκνωτές*

Απενεργοποιούνται, αφαιρούνται και οδηγούνται για τεμαχισμό και καταστροφή ή αποστείρωση.

Ομάδα 17: *Εκτός ενεργείας πυκνωτές*

Μεταφέρονται προς τεμαχισμό και αποστείρωση ή καταστροφή.

Ομάδα 18: *Δεξαμενές αποθήκευσης με έλαια που περιέχουν λιγότερο από 50 ppm PCB*

Καμία δράση.

Ομάδα 19: *Δεξαμενές αποθήκευσης με έλαια που περιέχουν περισσότερο από 50 ppm PCB*

Απόρριψη του λαδιού προς καταστροφή, το δε δοχείο μεταφέρεται για διαλυτική πλύση.

ΕΙΚΟΝΑ 13: Βαρέλια με PCB έτοιμα για μεταφορά

12.5 ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΟΡΓΑΝΩΣΗ

Όταν υπάρχουν πλέον οι ακριβείς ποσότητες ανά ομάδα PCB που θέλουμε να διαθέσουμε, γεννώνται οι εξής εναλλακτικές στρατηγικές:

- Η Ελλάδα ίσως θα πρέπει να εισάγει την τεχνολογία για να καταστρέψει τα έλαια με κάποιο σύστημα φορητής αποτέφρωσης.
- Λόγω ύπαρξης μικρών ποσοτήτων, ίσως θα πρέπει να εξάγει τα PCB σε άλλη χώρα που να διαθέτει ήδη εγκαταστάσεις αποτέφρωσης.
- Ίσως να είναι εφικτό να εισάγουμε κάποια τεχνολογία (π.χ. τόξο πλάσματος) και να τα καταστρέψουμε εντός της χώρας.
- Ίσως η μακροχρόνια αποθήκευση να αποτελέσει σωστή επιλογή, ώστε όταν διαθέτουμε μια καλύτερη και πιο φθηνή τεχνολογία να επεξεργαστούν.
- Θα μπορούσε η χώρα μας να εισάγει τεχνολογίες αποχλωρίωσης, διαλυτικής πλύσης, κλίβανους αποστείρωσης ή ακόμα και βιο-τεχνολογίες για να απορρυπάνει τον ρυπασμένο με PCB εξοπλισμό.
- Οι εταιρίες ανακύκλωσης ίσως να μπορούν να αναλάβουν τη διαχείριση των υλικών που εξάγονται από τη διαδικασία αποστείρωσης.

Αυτές οι αποφάσεις εξαρτώνται από:

1. τη ποσότητα του υλικού,
2. τη συγκέντρωση σε PCB του υλικού,
3. την υποδομή που έχει η χώρα, και
4. το αν υπάρχει το αναγκαίο λογιστικό πλαίσιο για να αντεπεξέλθει στο οργανωμένο σχέδιο.

Τα στάδια που περιλαμβάνονται στη διαδικασία ορθολογικής οργάνωσης είναι τα ακόλουθα:

- Μετά την επιλογή της βασικής στρατηγικής, ο πίνακας ανανεώνεται για να φαίνονται οι πραγματικές ποσότητες των υλικών που θα είναι διαθέσιμες για κάθε τμήμα της στρατηγικής.
- Πρέπει να γίνει κατάλληλη ορθολογική οργάνωση του πίνακα, ώστε να επιλέγονται οι σωστές διαδικασίες, εξετάζοντας περαιτέρω σε ποια ομάδα βρίσκεται το κύριο μέρος των υλικών και να καθοριστεί πότε μια ιδιαίτερη ομάδα μπορεί να συνδυάζεται με άλλη ομάδα όσον αφορά την επεξεργασία.

- Λήψη αποφάσεων για το σημείο διάθεσης των αποβλήτων. Για να γίνει αυτό πρέπει να εξεταστούν οι απαιτήσεις της περιβαλλοντικά υγιούς διαχείρισης. Οι αποφάσεις σε αυτό το βήμα μπορούν να περιλαμβάνουν:
    - Εξαγωγή όλων ή μέρος των PCB.
    - Κατασκευή ή εισαγωγή τεχνολογιών καταστροφής ή απορρύπανσης για τα PCB.
    - Αφαίρεση του ρυπασμένου με PCB εξοπλισμού ή επεξεργασία του in-situ.

Όλα αυτά τα ερωτήματα και οι αποφάσεις πρέπει να πλαισιώνονται εντός της υγιούς περιβαλλοντικής διαχείρισης, της ελάττωσης των διασυνοριακών μετακινήσεων, της δυνατότητας στήριξης της απόφασης και της οικονομικής ευχέρειας της χώρας.

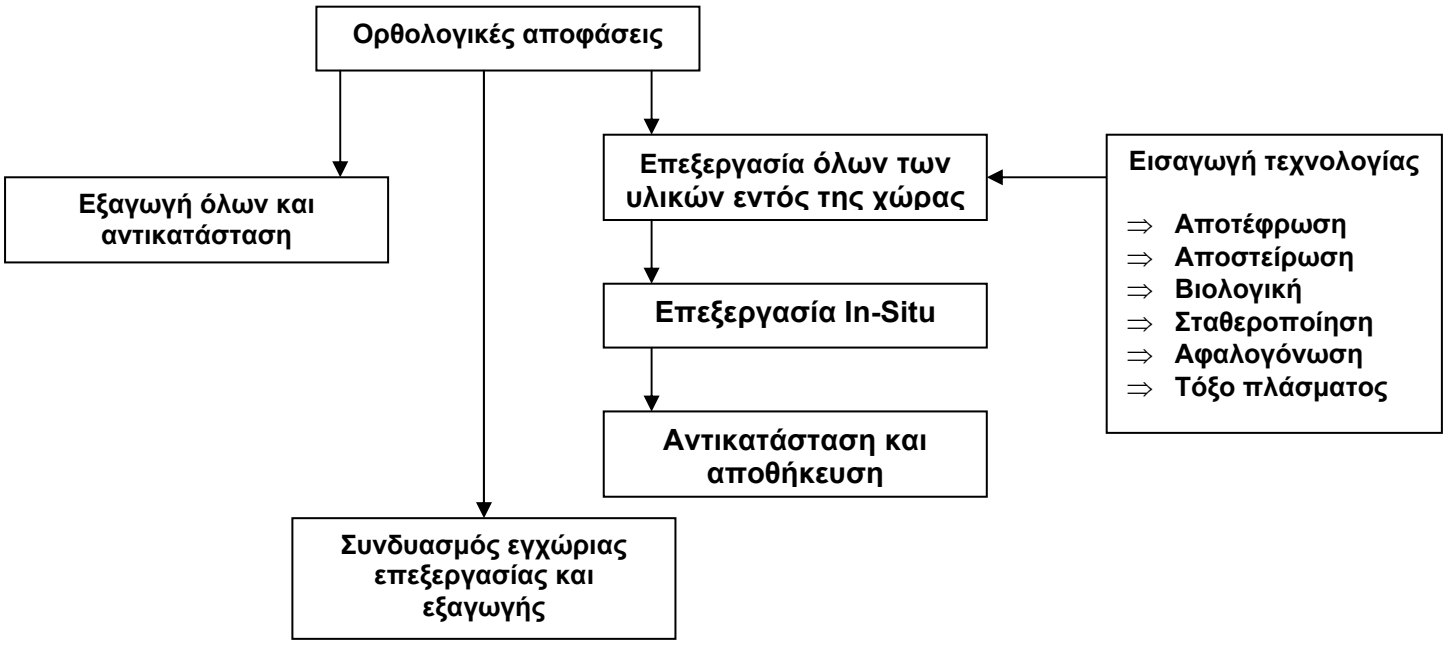
Πρέπει να επιτευχθεί μια ισορροπία που να παρέχει μια βέλτιστη λύση για όλα τα στοιχεία που περιγράφονται. Το πιο πιθανό είναι να μη μπορούν να ικανοποιηθούν όλες οι προϋποθέσεις.

Ίσως η καλύτερη περιβαλλοντικά λύση να περιλαμβάνει την εξαγωγή όλων των ποσοτήτων των αποβλήτων, εφόσον η ορθολογική ανάλυση δείξει ότι δεν είναι ούτε τεχνολογικά, ούτε οικονομικά δυνατόν να αναπτυχθεί μια εγχώρια τεχνολογία ή να εισαχθεί μια τεχνολογία για τη διάθεση μικρών ποσοτήτων.

Από την άλλη πλευρά, ίσως να είναι εφικτό να εισαχθούν συστήματα αποστείρωσης για την απορρύπανση των άδειων μετασχηματιστών, ενώ το ρυπασμένο έλαιο να εξαχθεί προς καταστροφή.

Όλες αυτές οι αποφάσεις μπορούν να ληφθούν μετά τη πλήρη διαδικασία οργάνωσης, η οποία εξαρτάται από τη σωστή και ακριβή ανάλυση των δεδομένων των καταλόγων.

Μπορούμε να συνοψίσουμε τα παραπάνω με το εξής **διάγραμμα**:



Αυτό που προέχει, είναι να διασφαλιστεί η ελαχιστοποίηση των διασυνοριακών μετακινήσεων των επικίνδυνων αποβλήτων και άλλων αποβλήτων, καθώς με αυτόν τον τρόπο προστατεύεται η ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, ενάντια στα δυσμενή αποτελέσματα που μπορεί να έχουμε από τέτοιες μετακινήσεις.
Αν γίνει εξαγωγή, τότε επιβάλλεται να γίνει πολύ προσεκτική επιλογή της χώρας που θα σταλούν και η μεταφορά θα πρέπει να γίνει με μέγιστη ασφάλεια, από εξειδικευμένες εταιρίες.

Για τα οργανωμένα σχέδια που αναφέρονται σε επικίνδυνα απόβλητα χρειάζεται να πραγματοποιηθεί πρόγραμμα εφαρμογής των στρατηγικών που επιλέγονται. Για μια επιτυχή ολοκλήρωση του σχεδίου, υπάρχουν 5 ευδιάκριτα πεδία τα οποία έχουν ανάγκη από σωστή διαχείριση.

Αυτά τα πέντε πεδία είναι τα ακόλουθα:

- ✓ *Διαχείριση πεδίου*
- ✓ *Διαχείριση οργάνωσης προγράμματος*
- ✓ *Διαχείριση ποιότητας*
- ✓ *Διαχείριση κόστους*
- ✓ *Διαχείριση χρόνου*

Πριν εξεταστούν αυτά τα στοιχεία πρέπει να διατυπωθεί το οργανωμένο σχέδιο. Ο καθορισμός του σχεδίου θα καθορίσει τα αντικείμενα, τα οποία θα απασχολούν τις ανάλογες διοικητικές ενέργειες.

12.5.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΩΝ

- ✓ ***Διαχείριση πεδίου***

Σκοπός της διαχείρισης πεδίου είναι η διασφάλιση των παρακάτω:

- ❖ Γίνεται σωστή δουλειά.
- ❖ Η δουλειά που γίνεται είναι συγκεκριμένη και όχι περιττή.
- ❖ Ο σκοπός του οργανωμένου σχεδίου επιτυγχάνεται.

Υπάρχουν πέντε στάδια της διαχείρισης πεδίου

- ❖ Ανάπτυξη του «αντικειμένου», μέσα από το σκοπό του σχεδίου
- ❖ Αποτελεσματική δουλειά, μέσω της «κατάτμησης της δουλειάς»[6] που γίνεται
- ❖ Έγκριση και εκτέλεση των εργασιών
- ❖ Επίβλεψη και έλεγχος της προόδου
- ❖ Θέτει σε λειτουργία το σχέδιο και είναι υπεύθυνη για τα οφέλη

Το σχέδιο είναι καθορισμένο σε στρατηγικά επίπεδα μέσω:

- ➢ του σκοπού,
- ➢ των συνυπολογισμών και αποκλεισμών της σφαίρας επέμβασης, και
- ➢ των στόχων.

Σε στρατηγικό επίπεδο τα κύρια σημεία του σχεδίου:

- ➢ *δείχνουν το ποσοστό επίτευξης του τελικού στόχου,*
- ➢ *θέτουν ένα σταθερό πλαίσιο, και*
- ➢ *ελέγχουν την έκβαση και τον εκφυλισμό της διαχείρισης του πεδίου.*

Ένας καλός σχεδιασμός κύριων σημείων:

- ➢ *Είναι ξεκάθαρος, απλός και συνοπτικός.*
- ➢ *Επιλέγει επιτυχώς τα κύρια σημεία.*
- ➢ *Δίνει μια επισκόπηση του σχεδίου.*

---

[6] *Η κατάτμηση της δουλειάς είναι μια διαδικασία με την οποία η δουλειά υποδιαιρείται σε:*

- ✓ Διαχείριση,
- ✓ έλεγχο σκοπών, και
- ✓ λογική διευθέτηση των σκοπών.

Υπάρχουν έξι βήματα στο σχεδιασμό κύριων σημείων:

- *Συμφωνία για το τελικό κύριο σημείο,*
- *Καταιγισμός ιδεών για τα κύρια σημεία,*
- *Επανέλεγχος της λίστας,*
- *Δοκιμές με τις πορείες αποτελέσματος,*
- *Σχεδιασμός των λογικών εξαρτήσεων, και*
- *Κατασκευή του τελικού σχεδίου.*

Τα σχέδια στο χαμηλότερο επίπεδο περιλαμβάνουν:

- *Θυγατρικά σχέδια των κύριων σημείων,*
- *Πακέτα εργασίας δηλώσεων πεδίου, και*
- *Σχέδια δραστηριοτήτων συνεχώς αναπτυσσόμενα.*

✓ ***Διαχείριση οργάνωσης προγράμματος***

Ο σκοπός της διαχείρισης οργάνωσης προγράμματος είναι:

- Η συγκέντρωση επαρκών πόρων,
- Η σωστή εκτέλεση της δουλειάς, και
- Η διασφάλιση της επιτυχής έκβασης.

Τα κύρια στοιχεία της διαχείρισης οργάνωσης προγράμματος είναι:

- Οι συμβάσεις μεταξύ των ενδιαφερομένων,
- Η οργανωτική δομή που πλαισιώνει την εργασιακή δομή, και
- Τα διαγράμματα ευθύνης.

Υπάρχουν δύο κρίσιμα στοιχεία όταν γίνεται επιλογή της οργανωτικής δομής:

- Ο τύπος οργανωτικής δομής
- Η θέση των πόρων

- ✓ ***Διαχείριση ποιότητας***

Υπάρχουν 5 στοιχεία που πλαισιώνουν τη διαχείριση ποιότητας του σχεδίου:

- ❖ Ποιότητα σχεδιασμού,
- ❖ Ποιότητα των διοικητικών διαδικασιών,
- ❖ Διαβεβαίωση ποιότητας,
- ❖ Έλεγχος ποιότητας, και
- ❖ Σωστή τοποθέτηση.

Η βεβαίωση της ποιότητας του σχεδίου περιλαμβάνει:

- ➢ Σαφείς προδιαγραφές,
- ➢ Χρήση καθορισμένων προτύπων,
- ➢ Ιστορική εμπειρία,
- ➢ Κατάλληλοι πόροι,
- ➢ Αμερόληπτες αναθεωρήσεις σχεδίου, και
- ➢ Έλεγχος αλλαγής.

Ο έλεγχος της ποιότητας του σχεδίου πρέπει να είναι:

- ➢ Σχεδιασμένος,
- ➢ Ελεγμένος,
- ➢ Καταγραμμένος,
- ➢ Αναλυμένος, και
- ➢ Αυτόνομος.

Βεβαιώνοντας την ποιότητα της διαδικασίας διαχείρισης, απαιτούνται καθορισμένες διαδικασίες για τη διαχείριση των προγραμμάτων, τα οποία εφαρμόζονται πλήρως.
Αυτές οι διαδικασίες μπορούν έπειτα να χρησιμοποιηθούν για να γίνουν λογιστικοί έλεγχοι, που θα ελέγχουν την ποιότητα της διαδικασίας διαχείρισης.
Για τα σχέδια απορρύπανσης επικίνδυνων αποβλήτων πρέπει να χρησιμοποιούνται συστήματα διαχείρισης ποιότητας με ISO 9001.

- ✓ ***Διαχείριση κόστους***

Ένας προϋπολογισμός δαπανών προετοιμάζεται:

- ❖ Ως βάση για τον έλεγχο,
- ❖ Για να εκτιμηθούν οι διάρκειες, και
- ❖ Για να προετοιμαστούν οι προσφορές.

Γενικά, η δομή προϋπολογισμού δαπανών είναι:

- ➢ Εκτίμηση προτάσεων,
- ➢ Εκτίμηση προϋπολογισμών,
- ➢ Εκτίμηση κυρώσεων – ποινών, και
- ➢ Εκτίμηση ελέγχου.

- ✓ ***Διαχείριση χρόνου***

Πρόγραμμα καταμερισμού χρόνου.

Είναι απαραίτητο να οριστεί χρονικά η δομή εργασιών. Αυτό το πρόγραμμα κατασκευάζεται με αρχείο πρόβλεψης για τον αναμενόμενο χρόνο που θα χρειαστεί η κάθε εργασία και το πότε θα ξεκινήσει.

Σκοπός του προγράμματος.

Οι σκοποί της αρχειοθέτησης των ημερομηνιών και των χρόνων της εργασιακής δομής, είναι οι ακόλουθοι:

- ➢ Η εξασφάλιση ότι τα οφέλη του σχεδίου λαμβάνονται σε ένα χρονικό διάστημα που δικαιολογεί τις δαπάνες,
- ➢ Ο συντονισμός των πόρων,
- ➢ Η διασφάλιση της διαθεσιμότητας των πόρων όταν πραγματικά χρειάζονται,
- ➢ Η παραχώρηση άδειας για πόρους, και
- ➢ Η επίτευξη της ημερομηνίας λήξης.

Η ανάλυση των παραπάνω θα μπορούσε να είναι ολόκληρη ερευνητική εργασία. Η σωστή, συντονισμένη και συνεργατική λειτουργία των παραπάνω διοικητικών πεδίων μας οδηγεί στην επίτευξη του στόχου μας, έχοντας τον πλήρη έλεγχο.

12.6 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Μετά την ολοκλήρωση του βήματος της ορθολογικής οργάνωσης, όπου οι βασικοί πλέον τομείς της καταστροφής και της απολύμανσης είναι γνωστοί, μπορεί να αρχίσει το στάδιο της επιλογής της τεχνολογίας.

Όταν η φύση και η ποσότητα του υλικού που έχουμε να επεξεργαστούμε είναι απολύτως σωστά κατανεμημένα και αναλυμένα στα προηγούμενα στάδια, εξετάζουμε τις διαθέσιμες τεχνολογίες και έπειτα επιλέγουμε την πιο κατάλληλη τόσο από περιβαλλοντική, όσο και από οικονομική άποψη.

Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες επεξεργασίας για να επιλεχθούν, είτε εντός χώρας είτε εκτός. Η επιλογή για το που θα γίνει η επεξεργασία εξαρτάται από την ορθολογική οργάνωση (Βήμα 5) και αυτή η απόφαση βασίζεται πρωτίστως στην καλύτερη από περιβαλλοντικής άποψης λύση, που ταιριάζει καλύτερα στη φύση και την ποσότητα των PCB που διαθέτουμε.

Για την καταστροφή των PCB υπάρχουν πολλές δυνατότητες και η επιλογή πρέπει να ταιριάζει με την απαιτήσεις που θα έχει η απολύμανση.

Έτσι μετά από την ορθολογική οργάνωση, εφαρμόζεται η επιλογή τεχνολογίας.

Υπάρχουν αποφάσεις που πρέπει να παρθούν και αφορούν την καταλληλότητα της τεχνολογίας, περιβαλλοντικά υγιείς αρχές διαχείρισης, οικονομικές παραμέτρους και ικανότητα εφαρμογής των.

Ακολουθεί αποτύπωση των περισσοτέρων τεχνολογιών, ώστε να μπορεί να γίνει επιλογή των πιο εφαρμόσιμων στην Ελλάδα.

12.6.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ

Η ρύθμιση κριτηρίων αξιολόγησης είναι χρήσιμη, απαραίτητη, και ενίοτε υποχρεωτική. Εντούτοις μερικά κριτήρια μπορούν να είναι ακούσια παραπλανητικά, μη εφαρμόσιμα ή ξεπερασμένα. Για παράδειγμα αναφέρονται τα ακόλουθα [9]:

I. Ικανότητα επεξεργασίας ποικίλων αποβλήτων με διάφορα συστατικά, με ελάχιστη προεπεξεργασία ή χαρακτηρισμό,
II. Δευτεροβάθμιοι όγκοι ρευμάτων αποβλήτων που είναι σημαντικά μικρότεροι από τους αρχικούς όγκους ρευμάτων αποβλήτων και δεν περιέχουν κανένα τοξικό υποπροϊόν αντίδρασης,
III. Πλήρης μεταλλοποίηση των οργανικών μολυσματικών παραγόντων,
IV. Δευτεροβάθμια σύνθεση αποβλήτων,
V. Κόστος, και
VI. Κίνδυνος.

Η μεταβλητότητα στο σημείο (I) είναι απαραίτητη όταν "επεξεργάζονται μικτά απόβλητα" [9]. Η επεξεργασία με προηγμένες τεχνολογίες μπορεί να είναι αποτελεσματικότερη για μια ορισμένη ποικιλία ρυπογόνων παραγόντων κατά την εξέταση πολλών δραστηριοτήτων επανόρθωσης, σε περίπτωση καταστροφής αποθεμάτων PCB ή ουσιαστικά μόνο ρυπασμένων αποβλήτων με PCB.

Αν και αυτή η διάκριση εμφανίζεται καθαρώς θεωρητική, απεικονίζει την ανάγκη στις επαρκείς τεχνολογικές λύσεις, να παρουσιαστεί συνεπώς η επιστημονική γνώση. Τα PCB δεν είναι συντεθειμένα στη φύση, αλλά συλλήφθηκαν και παρήχθησαν ευρέως ως **βιομηχανικά** προϊόντα.

Η απαγόρευση παραγωγής και χρήσης, παρ' όλες τις αποτελεσματικές ιδιότητές τους (σταθερότητα, αγωγιμότητα), δεν υπονοεί απαραιτήτως ότι οι τεχνολογίες καταστροφής παρόμοιες με χαρακτηριστικές τεχνολογίες "αποβλήτων" (όπως διάθεση και αποτέφρωση) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα PCB. Συγκεκριμένες ιδιότητες των PCB όπως η αντίσταση στην υψηλή θερμοκρασία, η τοξικότητα (εγγενείς και δυνατότητα για μερική οξείδωση), κ.λπ. μπορούν να απαιτήσουν εξαιρετικά υψηλές αποδοτικότητες, οι οποίες δεν είναι πάντα διαθέσιμες όταν παράλληλα απαιτείται ικανότητα ευελιξίας στην τεχνολογία.

Κατά την επεξεργασία των γενικών αποβλήτων, ο στόχος είναι μια αβλαβής μείωση *όγκου* ή/και η απομόνωση ανεπιθύμητων μαζών. Στην καταστροφή των PCB αυτό που θέλουμε να επιτύχουμε είναι ο μετασχηματισμός των χημικών ουσιών, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε πιθανή τοξική επίδραση.

Το κριτήριο (ΙΙ) πραγματικά αποκλείει την αποτέφρωση, εκτός αν το καθαρό οξυγόνο χρησιμοποιείται αντί του αέρα. Στην περίπτωση των PCB, η αύξηση της τοξικότητας με την οξείδωση απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή.
Όσον αφορά τα PCB, η μετατροπή αλογόνου από το αέριο / δευτεροβάθμια σύνθεση ρευμάτων *πρέπει* να διευκρινιστεί ποσοτικά.
Τέτοιες αναλύσεις πρέπει να γίνονται υποχρεωτικά σε υπανάπτυκτες ή αναδυόμενες τεχνολογικά χώρες, όπου ο εξοπλισμός και η τεχνογνωσία μπορεί να μην είναι διαθέσιμα. Επομένως, ο μόνος πιθανός τρόπος να εξεταστούν κατάλληλα οι τεχνολογικές επιλογές και να εφαρμοστεί η επαρκής συμμόρφωση, είναι η διεθνής συνεργασία και υποστήριξη.

12.6.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Περισσότερες από 100 εθνικές κυβερνήσεις συμφώνησαν με ένα καθολικό πρόγραμμα δράσης, το οποίο στοχεύει να καταργήσει σταδιακά τα PCB. Έχει υπολογιστεί ότι 31% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής PCB (370.000 τόνοι) έχουν απελευθερωθεί ήδη στο περιβάλλον. Περισσότερο από 60% παραμένουν σε χρήση ή στην αποθήκευση, ενώ μόνο το 4% έχει καταστραφεί [8].
Όπως αναμένεται από αυτούς τους αριθμούς, υπάρχει μια σημαντική αντιπαράθεση που περιβάλλει την καλύτερη επιλογή της τεχνολογίας, για την καταστροφή τεράστιων ποσοτήτων PCB που είναι αποθηκευμένα.
Η μέθοδος καταστροφής περιλαμβάνει την αποτέφρωση υψηλής θερμοκρασίας και τις διάφορες χημικές μεθόδους. Η καλύτερη τεχνολογία για την καταστροφή PCB δεν έχει καθοριστεί ακόμα και πιθανότατα μπορεί να μην υπάρξει μια μοναδική καλύτερη λύση. Στην πραγματικότητα, στις περισσότερες περιπτώσεις η φυσική μορφή των αποβλήτων, καθορίζει τη δυνατότητα εφαρμογής μιας ιδιαίτερης επεξεργασίας [10].

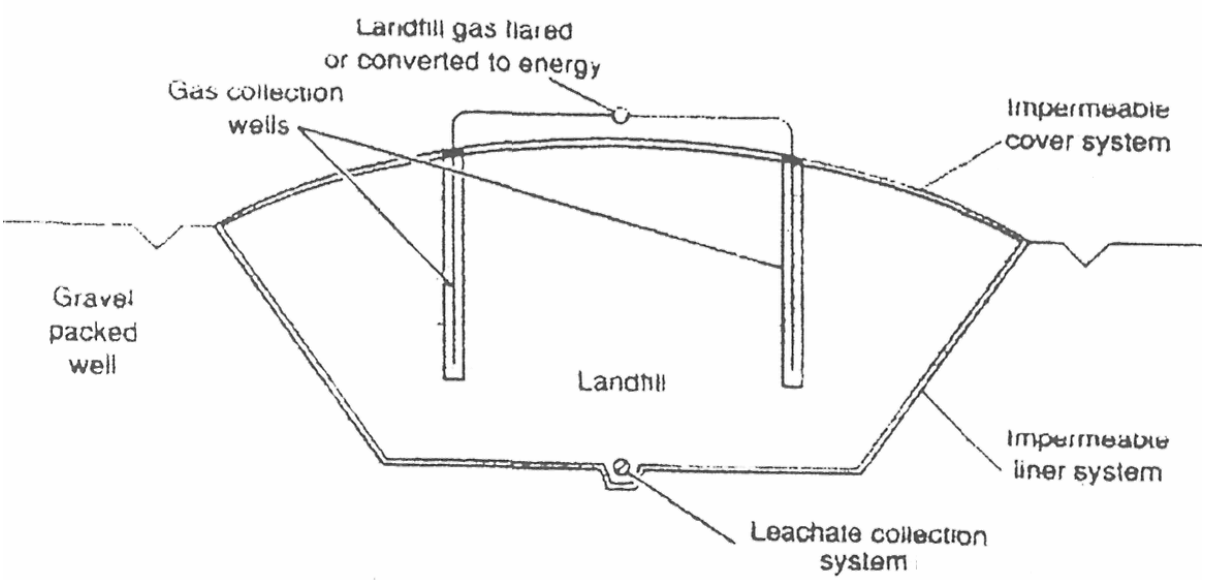
Σε πολλές περιπτώσεις τα βήματα "διαχωρισμού", πριν και μετά από τη διαδικασία μετασχηματισμού, μπορούν να είναι περισσότερο επιζήμια από την ίδια τη διαδικασία.

Στη συνέχεια, ακολουθούν οι διάφορες κατηγορίες καταστροφής των PCB και έλεγχος αυτών για το αν είναι εφαρμόσιμες, σύμφωνα με τις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

❖ ΑΡΧΙΚΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Στο παρελθόν, τα PCB και άλλα υλικά που καταστρέφονται δύσκολα κατέληγαν στην αποθήκευση, τον ενταφιασμό ή/και το κάψιμο σε συστήματα καύσης (π.χ. αποτεφρωτήρες, βιομηχανικοί λέβητες ή κλίβανοι τσιμέντου).
Μερικά κράτη επιτρέπουν ακόμα την έγχυση σε βαθιά φρεάτια.
Από αυτές τις τεχνικές, μόνο τα συστήματα καύσης ολοκληρώνουν κάποιο βαθμό καταστροφής.

♦ ΧΥΤΑ Επικινδύνων Αποβλήτων



Σχήμα 3. Τρόπος κατασκευής ενός ΧΥΤΑ Επικινδύνων Αποβλήτων

Η κάλυψη επικινδύνων αποβλήτων είναι μια από τις πιο συνηθισμένες τεχνολογίες αποκατάστασης. Χρησιμοποιείται για να καλύψει τα θαμμένα απόβλητα και να αποτρέψει την επαφή με το περιβάλλον, κάνοντας αποτελεσματική διαχείριση στους ανθρώπινους και οικολογικούς κινδύνους, που συνδέονται με μια περιοχή αποκατάστασης.
Το σχέδιο των καλυμμάτων είναι συγκεκριμένο και εξαρτάται από τις προοριζόμενες λειτουργίες του συστήματος. Τα κρισιμότερα συστατικά υλικών κάλυψης είναι το στρώμα εμποδίων και το στρώμα αποξηράνσεων. Τα καλύμματα μπορούν να κυμανθούν από ένα σύστημα ενός στρώματος μέχρι το χώμα, έως και ένα σύνθετο πολυστρωματικό σύστημα χωμάτων και γαιοσυνθετικών υλικών. Γενικά, στα ξηρά κλίματα απαιτούνται λιγότερο σύνθετα συστήματα, ενώ στα υγρά κλίματα απαιτούνται πιο σύνθετα

συστήματα. Η πολυπλοκότητα των συστημάτων εξαρτάται επίσης από τον τύπο των αποβλήτων (φύση των επικίνδυνων αποβλήτων) [14].

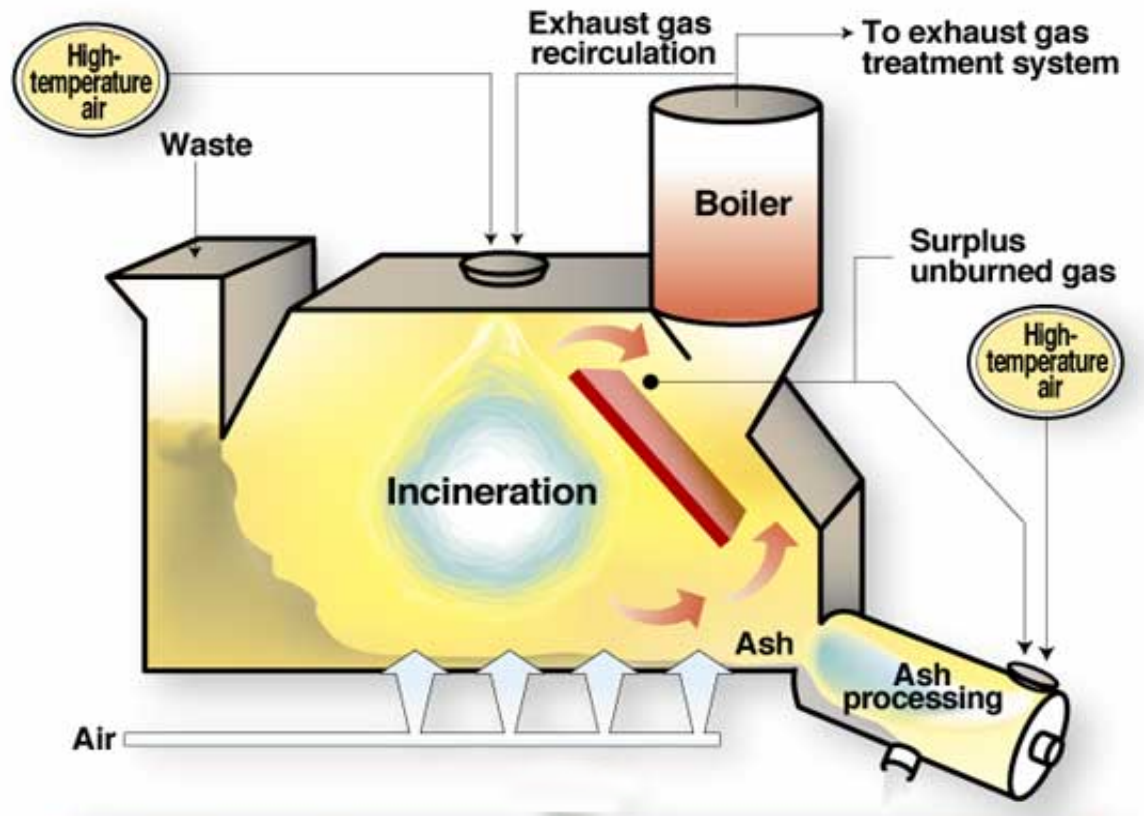
Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της κάλυψης των επικινδύνων αποβλήτων, περιλαμβάνουν χαμηλής και υψηλής διαπερατότητας χώματα και γαιοσυνθετικά προϊόντα χαμηλής διαπερατότητας. Τα στραγγίσματα συλλέγονται και απομακρύνονται.

Οι ΧΥΤΑ επικινδύνων αποβλήτων μπορούν να είναι προσωρινοί ή μόνιμοι. Τα προσωρινά καλύμματα μπορούν να εγκατασταθούν πριν από το μόνιμο κλείσιμο για να ελαχιστοποιήσουν την παραγωγή των διηθημάτων, έως ότου επιλεγεί μια καλύτερη τεχνολογία. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε μια σταθερότερη βάση για την τελική κάλυψη, που μειώνει το κόστος της συντήρησης μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΑ. Η διάθεση σε ΧΥΤΑ δεν προτείνεται ως μέθοδος για τα υγρά ή τα ιδιαίτερα κινητά απόβλητα. Βέβαια πριν από τη διάθεση σε ΧΥΤΑ μπορεί να εφαρμοστεί η σταθεροποίηση, όταν αυτό είναι εφικτό [11].

Για τις επίμονες ουσίες, όπως π.χ. το PCB ο ενταφιασμός σε ΧΥΤΑ δεν αποτελεί μια τεχνολογία καταστροφής, είναι μόνο μια μέθοδος συγκράτησης. Ακόμα, τα PCB είναι γνωστά για την ικανότητά τους να δραπετεύουν από τα ΧΥΤΑ με την εξάτμιση στον περιβάλλοντα αέρα [12] και είναι γνωστά για τη γρήγορη εξάτμισή τους με την αυξανόμενη υγρασία στα χώματα, ιζήματα, ακόμη και με την αυξανόμενη σχετική υγρασία του αέρα [13].

Η τεχνολογία αυτή δεν αποτελεί λύση για την Ελλάδα, καθώς πρόκειται για λύση αποθήκευσης και όχι για λύση καταστροφής. Επομένως απορρίπτεται

- **Αποτέφρωση Υψηλής Θερμοκρασίας**



Σχήμα 4. Μονάδα Αποτέφρωσης Υψηλής Θερμοκρασίας

Αυτή είναι μια από τις πιο εφαρμοσμένες τεχνολογίες επεξεργασίας των PCB και ποικίλων άλλων ρυπογόνων πηγών, όπως φυτοφαρμάκων και εκρηκτικών υλών. Αναπτύσσεται υψηλή θερμοκρασία (870 ^{o}C με 1200 ^{o}C) εκτός πεδίου των αποβλήτων και το απόβλητα τροφοδοτούνται στον αποτεφρωτήρα, υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι υψηλές θερμοκρασίες παρουσία του οξυγόνου εξατμίζουν και καίνε τους ρυπογόνους παράγοντες σε αβλαβείς ουσίες. Αν και υπάρχει διαθέσιμη ποικιλία σχεδίων οι περισσότεροι αποτεφρωτήρες που εγκαθίστανται είναι περιστροφικοί κλίβανοι, αίθουσες καύσης που εξοπλίζονται με μετακαυστήρα και πύργους ψύξης, και παρακολουθούνται από ένα σύστημα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Εφικτό είναι περισσότερο από 99,99% DRE. Για τα PCB και τις διοξίνες οι αποτεφρωτήρες υψηλής θερμοκρασίας μπορούν να επιτύχουν DRE μέχρι 99,9999% [15].

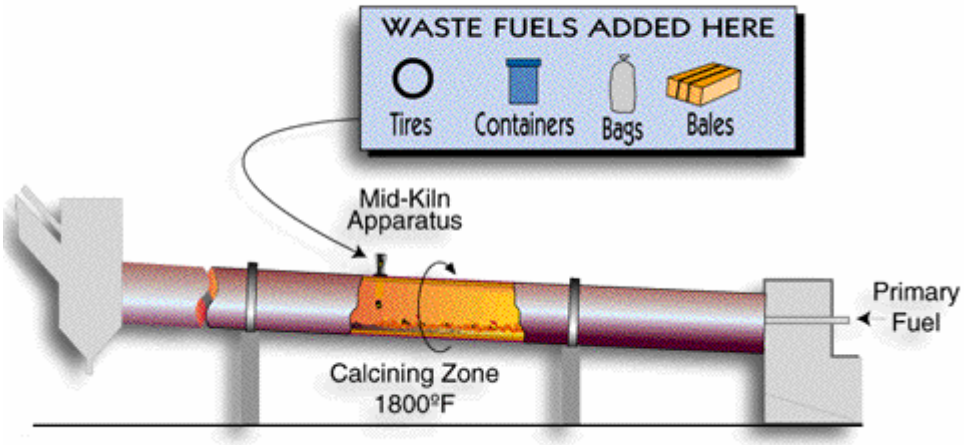
Οι σύγχρονοι αποτεφρωτήρες καταστρέφουν PCB, φυτοφάρμακα και παρόμοιες χημικές ουσίες πολύ αποτελεσματικά. Εντούτοις, οι πρόσφατες δοκιμές δείχνουν ότι οι αποτεφρωτήρες επιτυγχάνουν DRE που είναι χαμηλότερα από εκείνα που επιτυγχάνονται από ορισμένες τεχνολογίες μη-καύσης. Επιπλέον, μερικοί αποτεφρωτήρες που καίνε POP (φυτοφάρμακα και PCB) και άλλα απόβλητα, συνδέονται με τη διάδοση και τη διαμόρφωση άλλων POPs (διοξίνες και φουράνια) στο περιβάλλον, που

ρυπαίνουν τον αέρα, το χώμα, τη βλάστηση, την άγρια φύση και τους ανθρώπινους πληθυσμούς [16].

Η EPA έχει εγκρίνει τους αποτεφρωτήρες υψηλής αποδοτικότητας, για να καταστρέψουν τα PCB με συγκεντρώσεις πάνω από 50 ppm. Οι αποτεφρωτήρες που καταστρέφουν τα υγρά PCB πρέπει να καλύπτουν τις τεχνικές απαιτήσεις, όπως χρόνο παραμονής 2 δευτερολέπτων σε 1200 ^{o}C και 3% περίσσεια οξυγόνου ή εναλλακτικά χρόνο παραμονής 1,5 δευτερολέπτων σε 1600 ^{o}C και 2% περίσσεια οξυγόνου στα αέρια της καμινάδας. Η αποδοτικότητα καταστροφής και αφαίρεσης (DRE) για μη-υγρά PCB πρέπει να είναι ανάλογη με 99,9999% (λιγότερο από 1 ppm).

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Κλίβανοι Τσιμέντου

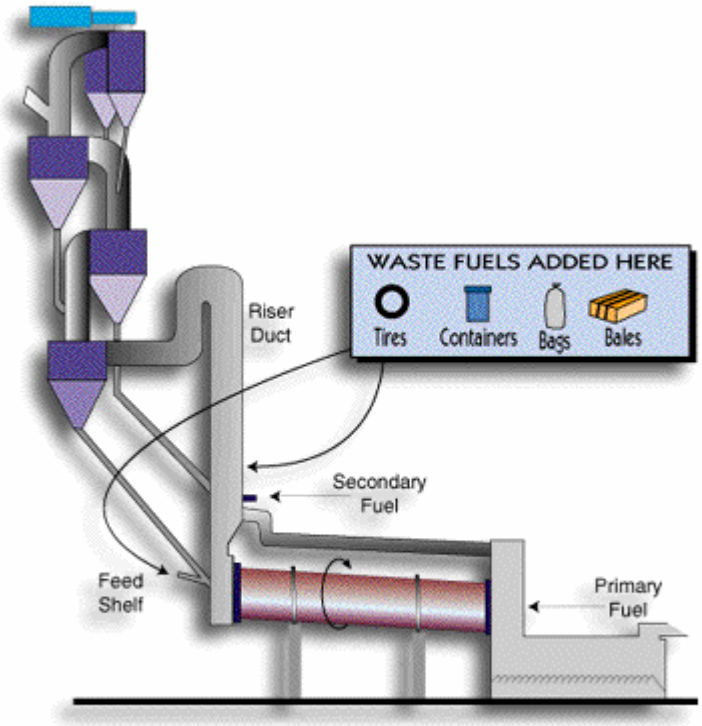


Σχήμα 5. Μονάδα Κλίβανου Τσιμέντου με τροφοδοσία στο κέντρο

Οι κύριες διαδικασίες που υιοθετούνται στην παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου μπορούν να ταξινομηθούν ως "υγρές" ή ως "ξηρές", ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για να προετοιμαστεί η τροφοδοσία των κλιβάνων. Στην υγρή διαδικασία η τροφοδοσία είναι σε μορφή λάσπης και τροφοδοτείται άμεσα στον κλίβανο. Στην ξηρά διαδικασία τα αέρια εξάτμισης κλιβάνων χρησιμοποιούνται για να ξεράνουν την πρώτη ύλη ενώ αλέθεται.

Στην πολύ υψηλή θερμοκρασία του κλιβάνου τσιμέντου, και με το μεγάλο χρόνο παραμονής, είναι δυνατή η πολύ υψηλή αποδοτικότητα καταστροφής για τα επιβλαβή απόβλητα. Οι ιδιαίτερα αλκαλικές συνθήκες σε έναν κλίβανο τσιμέντου είναι ιδανικές για την αποσύνθεση των χλωριωμένων οργανικών αποβλήτων. Τα χλωριωμένα υγρά, το χλώριο και το θείο εξουδετερώνονται υπό μορφή χλωριδίων και θειικών αλάτων.

Οι ποσότητες των ανόργανων και ορυκτών στοιχείων που προστίθενται στην επεξεργασία των χλωριωμένων αποβλήτων είναι περιορισμένες (συνήθως είναι ένα μικρό μέρος της μεγάλης απαίτησης τροφοδοσίας ενός εμπορικού κλιβάνου). Κανένα υγρό ή στερεό υπόλειμμα που απαιτεί τη διάθεση δεν παράγεται, δεδομένου ότι όλα τα υπολείμματα είναι συνδεδεμένα μέσα στο προϊόν.



Σχήμα 6. Μονάδα Κλίβανου Τσιμέντου με τροφοδοσία στην άκρη

Τα πιο κατάλληλα απόβλητα για διάθεση στους κλιβάνους τσιμέντου είναι εκείνα που παρέχουν την πρόσθετη ενεργειακή αξία ως υποκατάστατα καυσίμων ή την υλική αξία ως υποκατάστατο μέρους της πρώτης ύλης (π.χ. ασβέστιο, πυρίτιο, θείο, αλουμίνα ή σίδηρος). Τα υγρά απόβλητα ή τα απόβλητα εναπομένουσας τέφρας είναι σχετικά εύκολο να καούν στους κλιβάνους τσιμέντου. Το υλικό τροφοδοτείται σε ξηρή μορφή ή σε μορφή πηλού (ειδικά για την «υγρή» διαδικασία), ή ως συμπλήρωμα καυσίμων για τον κλίβανο. Σε αυτήν την ζώνη, η θερμοκρασία 1450 ^{o}C είναι σε θέση να πετύχει υψηλή αποδοτικότητα καταστροφής, καθώς το αέριο περνά μέσα από τον κλίβανο.

Η τροφοδοσία των αποβλήτων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο πρώτος αφορά την τροφοδότηση του στερεού υλικού στη μέση του κλιβάνου μέσω μιας ειδικά σχεδιασμένης χοάνης, όπου η θερμοκρασία στο σημείο αυτό είναι περίπου 1100 ^{o}C και αυξάνεται καθώς τα υλικά προχωράνε μέσα στον κλίβανο. Για να γίνει αυτό χρειάζεται μια σημαντική τροποποίηση στον περιστροφικό κλίβανο. Απαιτείται ένας έλεγχος και μια

επαλήθευση ότι η πλήρης καταστροφή των σταθερών χλωριωμένων ενώσεων όπως το PCB εμφανίζεται με την επιθυμητή αποδοτικότητα [17].

Ο δεύτερος τρόπος περιλαμβάνει μια προγενέστερη επεξεργασία των στερεών αποβλήτων (π.χ. θερμική εκρόφηση, μια μέθοδος που υιοθετείται κυρίως στα συστήματα καταλυτικής αφαλογόνωσης). Μετά από τέτοια επεξεργασία, το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο πρώτης ύλης, και το συμπύκνωμα μπορεί να ενσωματωθεί στο υγρό ρεύμα τροφοδοσίας.

Όταν χρησιμοποιείται κατάλληλα, η καταστροφή των χλωριωμένων ενώσεων στους κλιβάνους τσιμέντου μπορεί να είναι >99.00 % ολοκληρωμένη, χωρίς τη δυσμενή συνέπεια στην ποιότητα των απαερίων [18].

Πολλοί από τους παλαιότερους τύπους κλιβάνων τσιμέντου δεν είναι κατάλληλοι. Μόνο μερικοί από τους κλιβάνους τσιμέντου στις αναπτυσσόμενες χώρες καλύπτουν τις τεχνικές απαιτήσεις και, σε γενικές γραμμές, θα ήταν κατάλληλοι για την αποτέφρωση μόνο ορισμένων ομάδων PCB.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις τελευταίες απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί. Επομένως απορρίπτεται.

❖ ΠΡΩΤΟΠΟΡΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

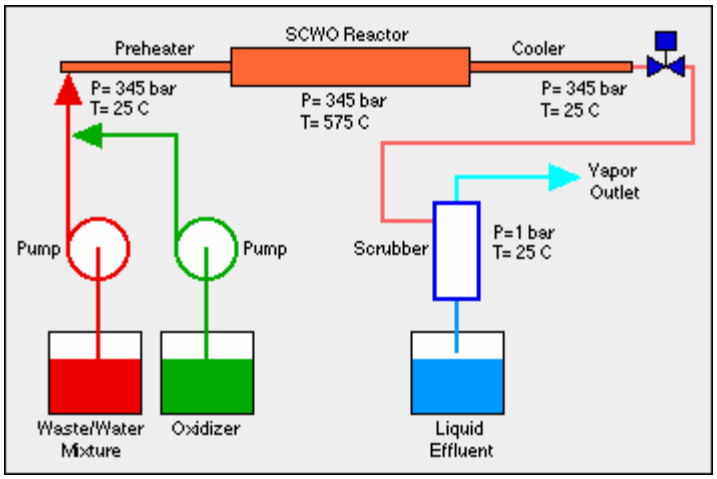
Τα στοιχεία των επιδράσεων των αποτεφρωτήρων, των κλιβάνων τσιμέντου και των παρόμοιων συστημάτων καύσης στο περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, δεν ήταν ενθαρρυντικά και προκάλεσαν την αντίδραση του κόσμου.

ΕΙΚΟΝΑ 14: Άνθρωποι που διαδηλώνουν κατά της αποτέφρωσης επικινδύνων αποβλήτων

Αυτό, σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες ανάγκες υποδομής, ιδιαίτερα αυτής που σχετίζεται με τη διαχείριση των αερίων εκπομπών και άλλων υπολειμμάτων, έχουν ενθαρρύνει την ανάπτυξη διαφορετικών τεχνολογιών καταστροφής.

Η Αυστραλία έχει μια κυρίαρχη θέση στη χρήση τεχνολογιών που δε χρησιμοποιούν καύση για την καταστροφή των επίμονων αποβλήτων. Κατά συνέπεια, η Αυστραλία με τις δοκιμές της έχει αξιολογήσει ένα ευρύ φάσμα αυτών των νεώτερων τεχνολογιών.

- Υπερ-Κρίσιμη Οξείδωση



Σχήμα 7. Επεξήγηση λειτουργίας μονάδας Υπερ-Κρίσιμης Οξείδωσης

Κατά την ProChemTech η διαδικασία της υπερ-κρίσιμης οξείδωσης εμφανίστηκε να προσφέρει τα καλύτερα μέσα για την επεξεργασία των ρευστών αποβλήτων [10].

Η υπερ-κρίσιμη οξείδωση ύδατος (SCWO) είναι μια τεχνολογία υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης που χρησιμοποιεί τις ιδιότητες της διαλυτότητας του υπερ-κρίσιμου ύδατος στην καταστροφή των οργανικών ενώσεων και των τοξικών αποβλήτων. Στην κρίσιμη κατάσταση, με την προσθήκη ενός κατάλληλου οξειδωτικού (που μπορεί να είναι είτε οξυγόνο, είτε υπεροξείδιο του υδρογόνου, είτε ένας συνδυασμός και των δύο, ή του νιτρικού άλατος ή οποιουδήποτε οξειδωτικού που περιέχει άνθρακα) ο άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο σε νερό, τα άτομα χλωρίου που προέρχονται από τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις σε ιόντα χλωρίου, οι νιτρο-ενώσεις σε νιτρικά άλατα, το θείο σε θειικά άλατα και ο φώσφορος σε φωσφορικό άλας.

Οι μοναδικές ιδιότητες του υπερ-κρίσιμου ύδατος είναι το κλειδί στη λειτουργία αυτής της διαδικασίας. Τα αέρια, συμπεριλαμβανομένου του οξυγόνου και οι οργανικές ουσίες είναι απολύτως διαλυτά στο υπερ-κρίσιμο ύδωρ, ενώ το ανόργανο άλας μειώνει πολύ τη διαλυτότητα κατά τη διαδικασία. Οι οργανικές ουσίες διαλύονται στο υπερ-κρίσιμο ύδωρ και το οξυγόνο και μετατρέπονται σε γνωστές αβλαβείς, μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις σε θερμοκρασίες και μοριακές πυκνότητες που επιτρέπουν στις συμβατικές αντιδράσεις οξείδωσης να προχωρήσουν γρήγορα προς την ολοκλήρωση.

Τα υπολείμματα διαδικασίας περιλαμβάνονται και αποτελούνται από ύδωρ, αέριο και στερεά εάν τα απόβλητα περιέχουν ανόργανα άλατα ή οργανικά με αλογόνα, θείο ή φωσφορικά. Τα αέρια που παίρνουμε δεν περιέχουν κανένα οξείδιο του αζώτου ή των όξινων αερίων όπως υδροχλώριο ή οξείδιο θείου. Στη διαδικασία έχει μετρηθεί λιγότερο από 10 ppm μονοξείδιο του άνθρακα [10].

Δεδομένου ότι ο εξοπλισμός δεν υπήρξε για να εφαρμόσει αυτήν την τεχνολογία στο ποσοστό ροής που απαιτήθηκε, η *ProChemTech* προχώρησε στο σχεδιασμό και την

κατασκευή μιας πρότυπης υπερ-κρίσιμης μονάδας οξείδωσης. Οι παράμετροι σχεδιασμού ήταν λειτουργία σε εύρος πίεσης 200 έως 270 ατμόσφαιρες στις θερμοκρασίες μεταξύ 370 και 480 °C, με την ικανότητα να υποβληθούν σε επεξεργασία μέχρι και 24 kg/h ρευστών αποβλήτων που περιέχει 15 – 25% μικτούς οργανικούς ρύπους.

Η μονάδα πρωτοτύπων εγκαταστάθηκε και δούλεψε τον Ιούλιο του 1993. Μετά από σχεδόν 100 ώρες λειτουργίας, επιτεύχθηκαν τα ακόλουθα αποτελέσματα. Οι ρύποι που υπήρχαν στα μη επεξεργασμένα απόβλητα καταστράφηκαν συνολικά στην υπερ-κρίσιμη διαδικασία οξείδωσης, ενώ τα προϊόντα της καταστροφής ήταν διοξείδιο του άνθρακα, ύδωρ, και ένα περιορισμένο ποσό ορυκτών οξέων, βασισμένα στο αλογονομένο διάλυμα των αποβλήτων.

Το Εθνικό Ερευνητικό Συμβούλιο (National Research Council – NRC) έχει επισημάνει ότι αυτό το σύστημα πρέπει να κατασκευαστεί με υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση που προκαλείται από τα ιόντα αλογόνου. Επίσης σημειώνουν ότι η καθίζηση των αλάτων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στις συνδέσεις του συστήματος [19,20].

DRE μεγαλύτερου από 99% έχει αναφερθεί για την επεξεργασία των πολυάριθμων επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, με χρήση SCWO. Παραδείγματος χάριν, οι δοκιμές κλίμακας σε πάγκους έχουν παρουσιάσει DRE 99,999% ή υψηλότερα για τους χλωριωμένους διαλύτες, τα PCB και τα φυτοφάρμακα, και > 99,99994% για MEK (μεθυλική αιθυλική κετόνη) μολυσμένη με διοξίνη [20].

Κανένα στοιχείο δεν έχει βρεθεί ακόμα που να επιτρέπει να καθοριστούν οι αποδοτικότητες καταστροφής αυτής της τεχνολογίας δηλ., οι συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών στα υπολείμματα διαδικασίας δεν έχουν αναφερθεί για τα υπολείμματα διαδικασίας, εκτός από τις αέριες εκπομπές. Ομοίως, κανένα στοιχείο δεν παρουσιάστηκε περιγράφοντας τις συγκεντρώσεις σε όλα τα υπολείμματα διαδικασίας διοξινών και των PCB.

Σημειώνεται ότι τα τελικά προϊόντα όπως η τέφρα και η άλμη απαιτούν διάθεση. Η αντιπροσωπεία επίσης διαπιστώνει ότι η τεχνολογία περιορίζεται στην επεξεργασία των αποβλήτων που είναι υγρή ή έχει ένα μέγεθος μορίων λιγότερο από 200 μm, και αυτό ισχύει στα απόβλητα με ένα οργανικό περιεχόμενο λιγότερο από 20% [21]. Η SCWO έχει εφαρμοστεί σε μια ευρεία σειρά υλικών, π.χ., ρεύματα υδάτινων αποβλήτων, λάσπες, ρυπασμένα χώματα, βιομηχανικές οργανικές χημικές ουσίες, πλαστικά, συνθετικά προϊόντα, χρώματα και παρεμφερή προϊόντα, βιομηχανικές οργανικές ουσίες, γεωργικές χημικές ουσίες, εκρηκτικές ύλες, προϊόντα πετρελαίου και άνθρακα, και λαστιχένια και πλαστικά προϊόντα. Ισχύει για επεξεργασία μιας σειράς μολυσματικών παραγόντων συμπεριλαμβανομένου των αποβλήτων ύδατος ακρυλονιτρίλιου, των

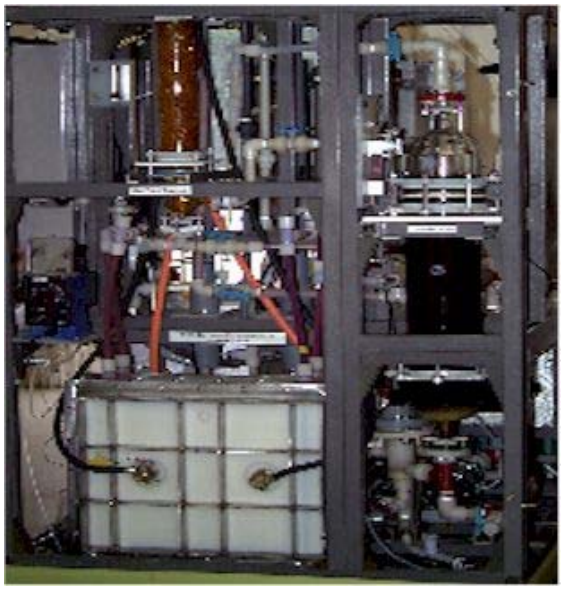
αποβλήτων ύδατος κυανιδίου, των αποβλήτων ύδατος φυτοφαρμάκων, PCB, αλογονομένων αλειφατικών και αρωματικών ουσιών, αρωματικών υδρογονανθράκων, ΜΕΚ και οργανικών ενώσεων αζώτου [10].

Λόγω των υψηλών πιέσεων / σχετικά υψηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται για να αποκτηθούν οι εξαιρετικά κρίσιμες ιδιότητες, έχει προταθεί μια ενδιαφέρουσα τεχνολογική λύση, η οποία είναι ο αντιδραστήρας βαθιών φρεατίων. Μια μονάδα επίδειξης, που αποτελείται από έναν, κάτω από την επιφάνεια, σωληνοειδή αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα Φ250 που φθάνει σε ένα βάθος περίπου 1.600 m παρουσιάστηκε στο Κολοράντο, που είχε ασήμαντη διάβρωση. Υποστηρίζεται ότι, εφ' όσον ήδη υπάρχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες στην τροφοδοσία των αποβλήτων, δεν απαιτείται καμία ενεργειακή εισαγωγή για να θερμάνει την τροφοδοσία, ώστε να φτάσει στην υπερ-κρίσιμη θερμοκρασία.

Επομένως, είναι εφικτή η λειτουργία του συστήματος με πολύ χαμηλές λειτουργικές δαπάνες, 100 € έως 120 € ανά ξηρό τόνο, που υποθέτει κάποια προεπεξεργασία και ορισμένους όρους λειτουργίας [10].

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Ηλεκτροχημική Οξείδωση



ΕΙΚΟΝΑ 15: Μονάδα Ηλεκτροχημικής Οξείδωσης

Αυτή η τεχνολογία αρχικά αναπτύχθηκε για την υψηλής απόδοσης μετατροπή ενός μεγάλου φάσματος ραδιενεργών οργανικών αποβλήτων, σε περιβαλλοντικά αποδεκτά ρεύματα αποβλήτων. Στις δοκιμές με ουσίες χημικού πολέμου, αυτή η διαδικασία,

μερικές φορές καλούμενη ως μεσολαβούσα ηλεκτροχημική οξείδωση (ΜΕΟ), ήταν επιτυχής στην καταστροφή μιας οργανοφωσφορικής ουσίας που επηρέαζε τα νεύρα σε μη εντοπίσιμα επίπεδα μετά από μια ώρα και μία οργανοχλωριακή ένωση που είναι γνωστή και ως αέριο μουστάρδας, μετά από δύο ώρες [10]. Ένα ηλεκτροχημικό κύτταρο χρησιμοποιείται για να παραγάγει τα είδη οξείδωσης στην άνοδο σε ένα διάλυμα οξέος, που συνήθως είναι νιτρικό οξύ. Αυτά τα οξειδωτικά και το οξύ επιτίθενται σε οποιεσδήποτε οργανικές ενώσεις, μετατρέποντας τις περισσότερες σε διοξείδιο του άνθρακα, σε ύδωρ και ανόργανα ιόντα, σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (< 80 °C) και ατμοσφαιρικής πίεσης. Το οργανικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας, που μπορεί να είναι διαλυτά ή αδιάλυτα οργανικά υγρά ή στερεά, μπορεί να ποικίλει μεταξύ 5 και 100 τοις εκατό χωρίς να έχει αδικαιολόγητες επιπτώσεις στη διαδικασία. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε ύδωρ των αποβλήτων μπορεί να έχει ένα ευρύ φάσμα. Οι ενώσεις που έχουν καταστραφεί με αυτήν την διαδικασία περιλαμβάνουν αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φαινόλες, οργανικές ενώσεις με θείο και φώσφορο, και χλωριωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις.

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Τεχνολογία Ηλεκτρονίων της SOLV™

ΕΙΚΟΝΑ 16: Μονάδα διαδικασίας SOLV™

Η διαδικασία της SOLV™ εξουδετερώνει τις αλογονομένες ενώσεις (εκείνες που περιέχουν χλώριο, φθόριο, βρώμιο ή ιώδιο) με την έκθεση τους σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια είναι ο ισχυρότερος γνωστός παράγοντας μείωσης. Η διαδικασία SoLV™ του Commodore, αντιπροσωπεύει την πρώτη σημαντική εμπορική χρήση των ελεύθερων ηλεκτρονίων για λόγους αποκατάστασης.

Γενικά, η διαδικασία SoLV™ λειτουργεί ως εξής:

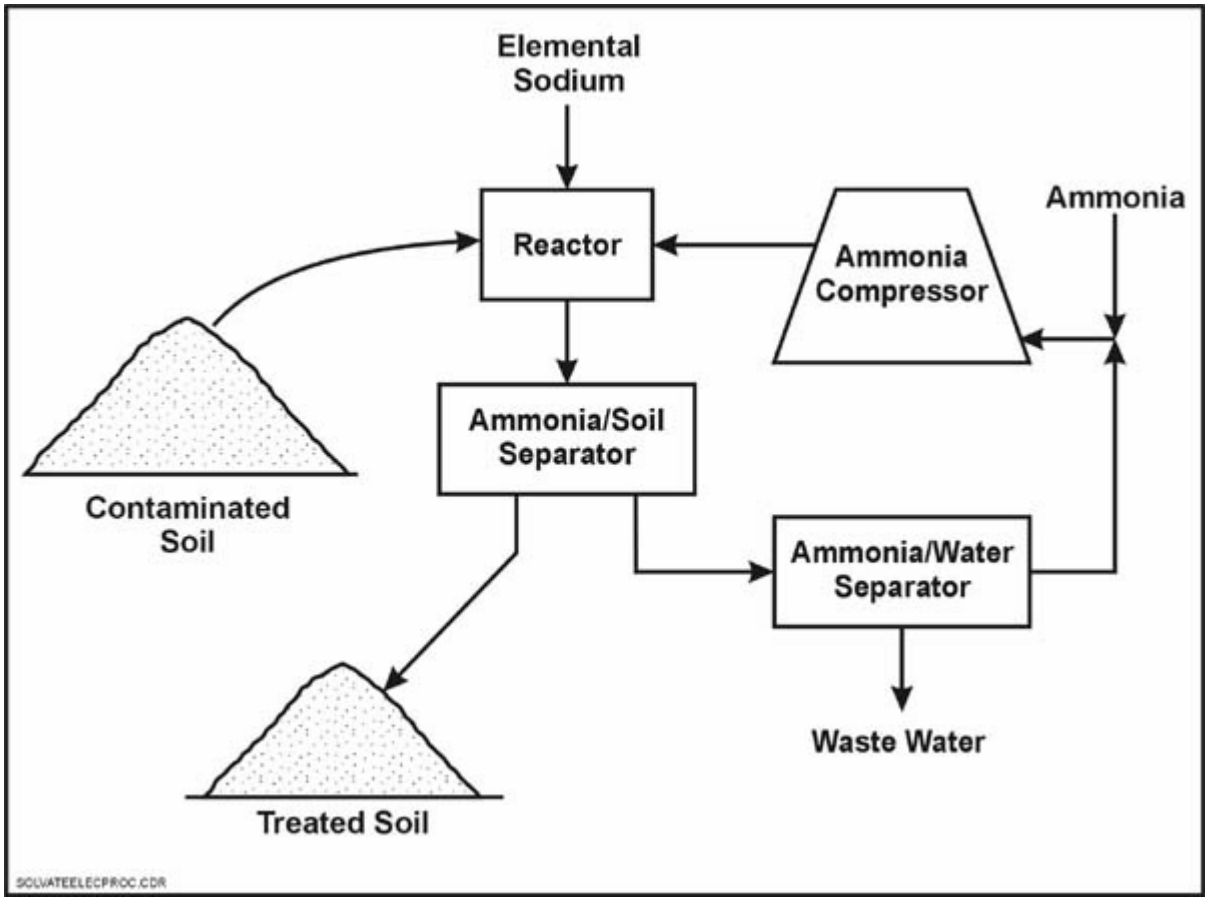
Ένα μέταλλο βάσεων, συνήθως νάτριο, αλλά μερικές φορές ασβέστιο ή λίθιο εισάγεται στην υγρή άνυδρη (water-free) αμμωνία και αρχίζουν αμέσως να διαλύουν. Το διάλυμα γίνεται μπλε καθώς τα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται. Οι αλογονομένες ενώσεις, που έλκουν ισχυρά τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, αναμιγνύονται με το διάλυμα και εξουδετερώνονται στιγμιαία. Για τα PCB, τα ιόντα του χλωρίου συνδυάζονται με τα ιόντα του νατρίου, και διαμορφώνεται χλωριούχο νάτριο, καταστρέφοντας πλήρως την τοξική ουσία. Ακόμα μπορεί να επεξεργαστεί ρυπασμένο χώμα (που δεν έχει άλλο ρυπογόνο παράγοντα όπως βαριά μέταλλα) και όχι μόνο καθαρίζεται αλλά και εμπλουτίζεται με άζωτο από την αμμωνία.

Η τεχνολογία ηλεκτρονίων της SOLV™ έχει αναπτυχθεί από Commodore Applied Technologies Inc., η οποία έχει καταλήξει σε ένα ιδιόκτητο αντιδραστήριο γνωστό ως Agent 313 [10]. Η τεχνολογία έχει επιδειχθεί για την καταστροφή μιας μεγάλης ποικιλίας αλογονομένων οργανικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένου των PCB, των διοξινών, των φυτοφαρμάκων, των χλωροφλωρανθράκων (CFCs) και των ουσιών χημικού πολέμου (π.χ., MB, HD, VX και Lewisite) [10]. Τα PCB έχουν αντιμετωπιστεί κατά ομάδες και τα υπολείμματα επεξεργασίας τους, καθώς και η τύχη εκείνων των υπολειμμάτων, δίνονται κατωτέρω στον επόμενο πίνακα.

ΠΙΝ. 11: Υλικά που Αντιμετωπίζονται με την Τεχνολογία Ηλεκτρόνιων και Τύχη των Εναπομενόντων Υλικών

Α/Α	Υλικό που αντιμετωπίζεται	Προϊόντα	Επιλογές διάθεσης
1.	Συγκεντρωμένο PCB	Διφαινύλιο, υδροξείδιο ασβεστίου, χλωρίδιο ασβεστίου	Συλλογή των αλάτων και διάθεση τους σε ΧΥΤΑ
2.	PCB σε χώματα	Διφαινύλιο, υδροξείδιο ασβεστίου, χλωρίδιο ασβεστίου, καθαρό χώμα	Επιστροφή χώματος στο έδαφος
3.	PCB σε επιφάνειες	Διφαινύλιο, υδροξείδιο ασβεστίου, χλωρίδιο ασβεστίου.	Συλλογή των αλάτων και διάθεση τους σε ΧΥΤΑ
4.	PCB σε διαλύματα ελαίων	Διφαινύλιο, υδροξείδιο ασβεστίου, χλωρίδιο ασβεστίου, λάδι.	Επαναχρησιμοποίηση λαδιού και διάθεση των αλάτων σε ΧΥΤΑ

Πηγή: [22]



Σχήμα 8. Διάγραμμα λειτουργίας της Τεχνολογίας SOLV™

Τα απολυμασμένα χώματα θεωρούνται κατάλληλα για επιστροφή στην περιοχή από όπου τα πήραμε ή αλλού, καθώς εμπλουτίζονται με άζωτο από τα ίχνη υπολειπόμενης αμμωνίας.

Έχουν επιτευχθεί αποδοτικότητες καταστροφής 100 % για οργανοχλωρικά φυτοφάρμακα όπως το DDT και το dieldrin. Με μερικά φυτοφάρμακα - carbaryl, paraquat, PMA, και zineb επιτεύχθηκαν αποδοτικότητες καταστροφής έως 86 % [10].

Είναι σημαντικό ότι δεν έχουμε λεπτομερείς πληροφορίες που να περιγράφουν τις συγκεντρώσεις στα υπολείμματα διαδικασίας για διοξίνες και άλλα POP που μπορούν ενδεχομένως να διαμορφωθούν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί, καθώς ενδέχεται να διαμορφωθούν POP κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Επομένως απορρίπτεται.

- Διαδικασία Χημικής Μείωσης Αέριας Φάσης

ΕΙΚΟΝΑ 17: Μονάδα Χημικής Μείωσης Αέριας Φάσης

Η διαδικασία ECO LOGIC περιλαμβάνει τη χημική μείωση αέριας φάσης των οργανικών ενώσεων, από το υδρογόνο, σε θερμοκρασίες 850 °C ή μεγαλύτερες. Οι οργανικές ενώσεις μειώνονται τελικά σε μεθάνιο, υδροχλώριο και ελάχιστες ποσότητες υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους (βενζόλη και αιθυλένιο). Το υδροχλωρικό οξύ εξουδετερώνεται με την προσθήκη καυστικού νατρίου, κατά τη διάρκεια της αρχικής ψύξης του αερίου διαδικασίας. Οι αρχικές χημικές αντιδράσεις που εμφανίζονται στη διαδικασία ECO LOGIC είναι περιοριστικές και περιλαμβάνουν τη διάσπαση της δομής των υδρογονανθράκων και την υδρογόνωση του άνθρακα που βρίσκεται στα προϊόντα για να διαμορφώσουν το μεθάνιο. Ο ατμός από την αντίδραση του ύδατος, χρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα διαδικασίας για τη μεταφορά θερμότητας.

Η διαδικασία είναι αμερόληπτη για οργανικά μόρια όπως PCB, PAH, χλωροφαινόλες, διοξίνες, μονοχλωροβενζόλια, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα. Περίπου 40% του μεθανίου που παράγεται μπορεί να μετατραπεί στη συνέχεια σε υδρογόνο, μέσω της αντίδρασης μετατόπισης ύδατος, και το υπόλοιπο μεθάνιο μετατρέπεται σε υδρογόνο εντός του καταλυτικού μεταρρυθμιστή ατμού. Κατά συνέπεια, η διαδικασία μπορεί να λειτουργήσει χωρίς εξωτερικό ανεφοδιασμό υδρογόνου. Για τα απόβλητα σε μεγάλες συγκεντρώσεις (π.χ. καθαρό Askarel), η διαδικασία παράγει περίσσεια μεθανίου.

Επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται σε μια ατμόσφαιρα όπου δεν έχουμε παροχή οξυγόνου, η πιθανότητα σχηματισμού διοξινών και φουρανίου είναι ελάχιστη. Η διατήρηση του υδρογόνου σε ποσοστά μεγαλύτερα από 50 τοις εκατό (ξηρή βάση) μπορεί να αποτρέψει το σχηματισμό των PAH [10].

Στις εμπορικού επιπέδου δοκιμές απόδοσης στον Καναδά, η διαδικασία χημικής μείωσης αέριας φάσης έδωσε μεγάλες αποδοτικότητες καταστροφής και DRE με τα υψηλής αντοχής έλαια με PCB και τα χλωροβενζόλια. Οι διοξίνες που ήταν παρούσες ως ρυπογόνοι παράγοντες στο PCB καταστράφηκαν, με αποδοτικότητες που κυμαίνονται από 99.999 έως 99.9999 τα τοις εκατό [9]. Όταν οι χημικές συγκεντρώσεις στα αέρια και άλλα υπολείμματα μειώνονται κάτω από τα όρια της ανίχνευσης, αναφέρονται όπως "λιγότερο από" τιμές, όχι ως μηδέν. Κατά συνέπεια, τιμές που υπολογίζονται για την προσέγγιση αποδοτικότητας καταστροφής, προσεγγίζουν, αλλά ποτέ δε φτάνουν, το μηδέν. Με άλλα λόγια, η διαδικασία χημικής μείωσης αέριας φάσης μπορεί να επιτύχει αποδοτικότητες καταστροφής 100 %.

Τα υπολείμματα που παράγονται με τη διαδικασία περιλαμβάνουν τα αέρια προϊόντων από τον αντιδραστήρα, το υπολειπόμενο υγρό και τη λάσπη από την επεξεργασία αερίου προϊόντων, καθώς και μικρές ποσότητες τρίμματος από τον αντιδραστήρα. Το αέριο προϊόντων είτε μεταρρυθμίζεται καταλυτικά για να ανακτήσει το υδρογόνο, είτε καίγεται ως καύσιμο σε ένα ή περισσότερα από τα βοηθητικά συστήματα - λέβητας, καταλυτικός μεταρρυθμιστής και αλληλουχία ατμοποιητών batch [10]. Κατά τη διάρκεια των χαρακτηριστικών διαδικασιών, 30 έως 50 τοις εκατό του αερίου των προϊόντων καίγεται ως καύσιμο για το λέβητα ή άλλες βοηθητικές μονάδες [23]. Εάν είτε το αέριο προϊόντων, είτε ο περιβαλλοντικός αέρας που χρησιμοποιείται για τον αέρα καύσης του λέβητα και παρόμοιων μονάδων, περιέχουν υδροχλώριο και άλλα χλωριωμένα είδη κατά τη διάρκεια της καύσης μπορούν να παραχθούν διοξίνες.

Προκειμένου να ικανοποιηθούν τα θεμελιώδη τεχνικά κριτήρια για την καταστροφή των PCB, το αέριο προϊόντων και ο αέρας καύσης πρέπει να επεξεργαστούν για να απομακρύνουν τους χορηγούς χλωρίου και να αποτρέψουν έτσι το σχηματισμό διοξινών.

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

❖ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΑΦΑΛΟΓΟΝΩΣΗΣ

Η χημική αφαλογόνωση (ή dechlorination) είναι μια χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται για να αφαιρέσει τα αλογόνα (συνήθως χλώριο) από έναν χημικό μολυσματικό παράγοντα με το υδρογόνο ή μια ρίζα – δότη υδρογόνου. Παραδείγματα της άμεσης χημικής αφαλογόνωσης είναι οι διεργασίες APEG και BCD.

Μια άλλη αφαλογονωτική διαδικασία είναι η διαδικασία χημικής μείωσης αέριας φάσης, στην οποία η κύρια διαφορά είναι η χημική ουσία που χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο. Η περαιτέρω ανάπτυξη της διαδικασίας BCD, ενσωμάτωσε ένα αλκαλικό αντιδραστήριο γλυκόλης-πολυαιθυλενίου (APEG) (π.χ., γλυκόλη πολυαιθυλενίου καλίου) ως βάση. Το αντιδραστήριο APEG αφαλογονώνει το μολυσματικό παράγοντα για να σχηματίσει τον αιθέρα γλυκόλης ή/και μια υδροξυλική ένωση και ένα άλας αλκαλικών μετάλλων. Οι αποδοτικότητες καταστροφής περιγράφονται "όχι όσο και υψηλές" σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες [24].

Παραδείγματος χάριν, η διαδικασία APEG-PLUS χρησιμοποιεί το υδροξείδιο καλίου (KOH) ως αντιδραστήριο μείωσης σε ένα μίγμα γλυκόλης πολυαιθυλενίου (PEG) και διμεθυλοθειοξείδιο. Στην περίπτωση της αποχλωρίωσης με καταλυτική βάση, το κλειδί της διαδικασίας είναι ένας δότης υδρογόνου, με αρκετά χαμηλό δυναμικό οξείδωσης, ικανό να παραγάγει πυρηνόφιλο υδρογόνο παρουσία της βάσης Na^+ σε χαμηλή θερμοκρασία. Από την άλλη, για τη διαδικασία Eco-Logic το αντιδραστήριο για να καταστρέψει τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις είναι το αέριο υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία.

Οι χημικές τεχνολογίες αφαλογόνωσης (BCD και APEG) ισχύουν για αλογονωμένες αρωματικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των PCB, PCDD, PCDF, μονοχλωροβενζόλια, χλωριωμένες φαινόλες, οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, αλογονωμένα ζιζανιοκτόνα, και ορισμένα αλογονωμένα αλειφατικά (π.χ. αιθυλικό διβρωμίδιο, τετραχλωράνθρακας, χλωροφόρμιο, και διχλωρομεθάνιο). Εάν άλλοι πτητικοί οργανικοί, ημιπτητικοί οργανικοί, ή ρυπογόνοι παράγοντες μετάλλων είναι παρόντες, η χημική αφαλογόνωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί από κοινού με άλλες τεχνολογίες, όπως η χαμηλής θερμοκρασίας θερμική εκρόφηση, η διαλυτική εξαγωγή, ή η βιοδιάσπαση.

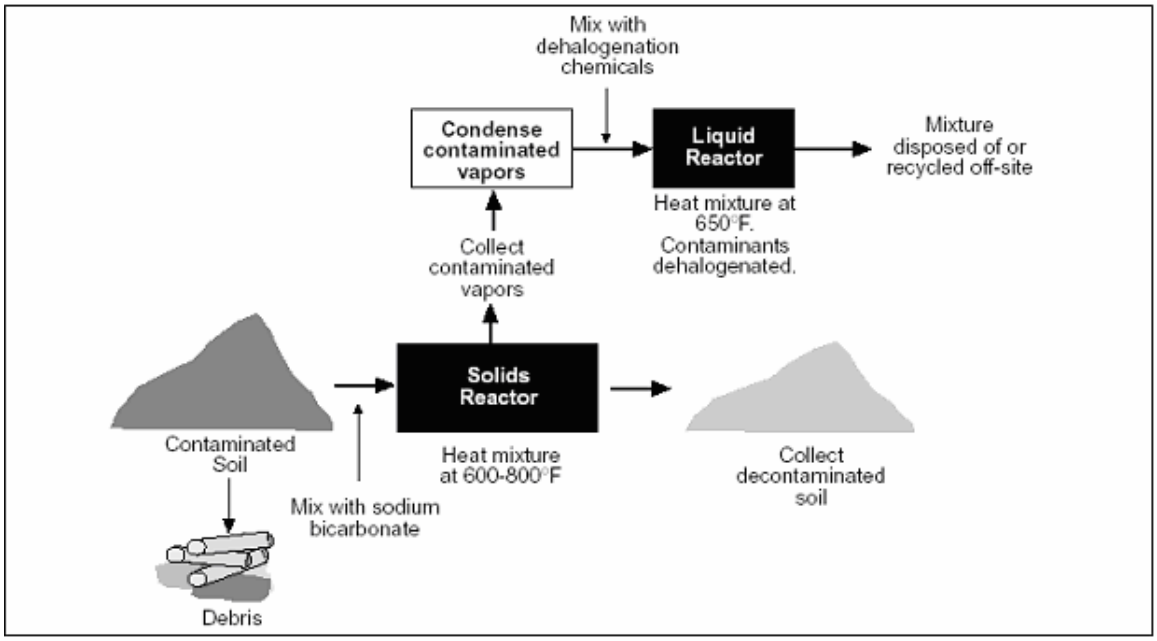
Παρακάτω, θα παρουσιαστούν οι τεχνολογίες BCD και οι APEG-PLUS σύμφωνα με τις ανάγκες που έχουν καθοριστεί για την αξιολόγηση τεχνολογιών επεξεργασίας PCB. Και στις δύο περιπτώσεις, αλλά ειδικά στη διαδικασία BCD, η απουσία ενός σημαντικού αριθμού περιπτώσεων μελετών που να παρέχουν αναλυτικά στοιχεία, καθιστούν δύσκολο τον καθορισμό απόδοσης της τεχνολογίας. Ακόμα και όταν έχουμε μια εκτενή

έκθεση συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων δαπανών και απόδοσης της εφαρμογής διαδικασίας APEG, οι πληροφορίες δεν είναι αρκετές για να ολοκληρώσουν την αξιολόγηση δαπανών.

Η διαδικασία BCD/APEG παρουσιάστηκε επιτυχώς στη περιοχή Wide Beach Superfund το 1991, όπου περίπου 42.000 τόνοι του συσσωρευμένου χώματος ρυπασμένο με PCB, κυρίως Arochlor 1254, στις συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 5.000 mg/kg, αντιμετωπίστηκαν. Οι αέριες εκπομπές, που είναι πολύ μικρές έναντι των συστημάτων καύσης [10], αντιμετωπίστηκαν με κυκλώνες, ειδικά σακόφιλτρα, παγίδες όξινου αερίου, και προσρόφηση ενεργού άνθρακα.

- Αποσύνθεση Με Βάση-Καταλύτη (BCD)

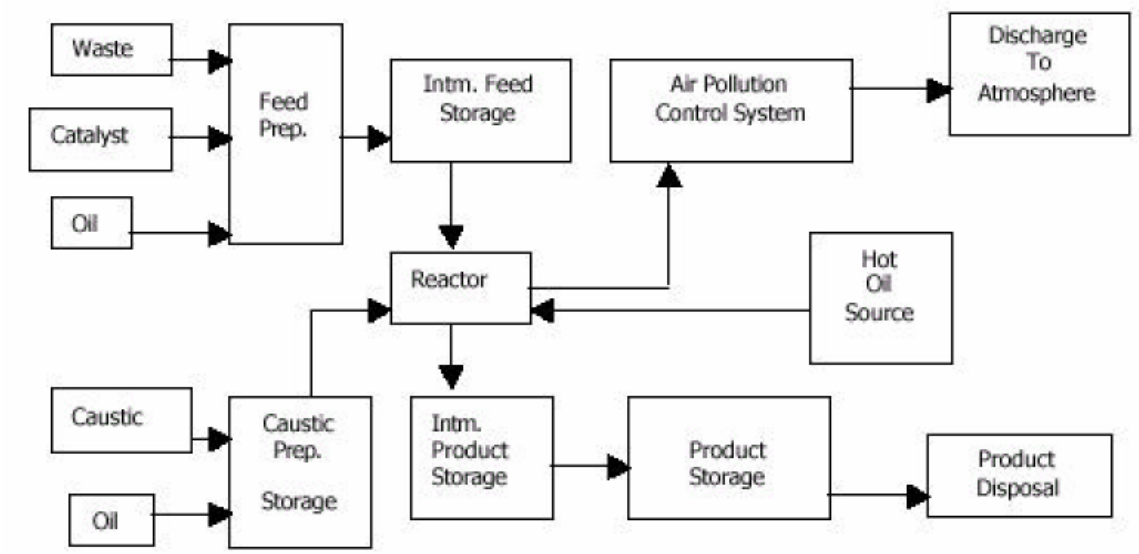
Αυτή η διαδικασία αναπτύχθηκε από το εργαστήριο εφαρμοσμένης μηχανικής μείωσης κινδύνου EPA, σε συνεργασία με το εθνικό κέντρο μηχανικών υπηρεσιών εγκαταστάσεων (NFESC) για την αποκατάσταση στα υγρά, στα χώματα, στη λάσπη και στα ιζήματα που ρυπάνθηκαν με τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις και ειδικά PCB, διοξίνες, και φουράνια. Στη διαδικασία BCD, το ρυπασμένο χώμα ανασκάπτεται και καλύπτεται, για να αφαιρεθούν τα μεγάλα κομμάτια, κατόπιν συντρίβεται και αναμιγνύεται με το διττανθρακικό άλας νατρίου (διττανθρακικό άλας νατρίου ενός μέρους σε δέκα εδαφολογικά μέρη). Αυτό το μίγμα θερμαίνεται σε 200-400 °C σε έναν περιστροφικό αντιδραστήρα.



Σχήμα 9. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας BCD

Η θερμότητα χωρίζει τις αλογονωμένες ενώσεις από το χώμα με την εξάτμιση. Οι εξατμισμένοι ρυπογόνοι παράγοντες συλλέγονται, συμπυκνώνονται και αντιμετωπίζονται χωριστά. Το χώμα που μένει πίσω αφαιρείται από τον αντιδραστήρα και μπορεί να επιστραφεί στην περιοχή. Τα μολυσμένα αέρια, που συμπυκνώνονται σε μια υγρή μορφή, περνούν σε έναν αντιδραστήρα υγρής φάσης [20].

Η αντίδραση αφαλογόνωσης εμφανίζεται όταν αναμιγνύονται διάφορες χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου του υδροξειδίου του νατρίου (βάση), με τους συμπυκνωμένους ρυπογόνους παράγοντες και θερμαίνονται στον αντιδραστήρα. Το προκύπτον υγρό μίγμα μπορεί να αποτεφρωθεί ή να αντιμετωπιστεί από άλλες τεχνολογίες και να ανακυκλωθεί. Η διαδικασία BCD εξαλείφει την ανάγκη να αφαιρεθούν τα αντιδραστήρια από το επεξεργασμένο χώμα, όπως συμβαίνει σε άλλες διαδικασίες αφαλογόνωσης.



Σχήμα 10. Διεργασία BCD για επεξεργασία ελαίου που περιέχει PCB

Η διεργασία BCD είναι διαδικασία αποσύνθεσης που αναπτύχθηκε αρχικά για το ρυπασμένο με PCB χώμα, αλλά δείχθηκε ότι ισχύει επίσης για χώμα που είναι ρυπασμένο, τόσο για χλωριωμένες, όσο και για μη χλωριωμένες οργανικές ουσίες.

Η τεχνολογία έχει τα ακόλουθα σημαντικά χαρακτηριστικά:

- ✓ Προσθήκες διττανθρακικού άλατος νατρίου για την προώθηση της εκρόφησης χαμηλότερης θερμοκρασίας και της μερικής καταστροφής των χλωριωμένων οργανικών ουσιών.
- ✓ «Σκούπισμα» ατμού για να δημιουργηθεί μια αδρανή ατμόσφαιρα επάνω από το καυτό χώμα. Το αδρανές αέριο καταστέλλει το σχηματισμό των οξειδωτικών προϊόντων καύσης, όπως τη διοξίνη, και αποβάλλει τη δυνατότητα της καύσης που εμφανίζεται εντός του περιστροφικού αντιδραστήρα.

- ✓ Νέο σύστημα ελέγχου για λειτουργία του συστήματος χωρίς τον κίνδυνο πυρκαγιάς ή έκρηξης.

Το NFESC και η EPA έχουν αναπτύξει τη διαδικασία BCD από το 1990. Η διαδικασία BCD έχει λάβει έγκριση από το γραφείο τοξικών ουσιών της EPA, για την επεξεργασία των PCB. Οι πλήρεις πληροφορίες σχεδίου είναι διαθέσιμες από το NFESC. Η δοκιμή ολοκληρώθηκε στο ναυτικό σταθμό επικοινωνιών Stockon τον Νοέμβριο του 1991. Τα στάδια έρευνας, ανάπτυξης, δοκιμής και αξιολόγησης αναπτύχθηκαν για την περιοχή του Γκουάμ.

Τα τμήματα της τεχνολογίας BCD μεταφέρονται εύκολα και παράλληλα χρησιμοποιούνται ακίνδυνα. Η διαδικασία χρησιμοποιεί εξοπλισμό που απαιτεί ελάχιστο χρόνο και διάστημα για να κινηθεί, να εγκατασταθεί, και να απορρυπάνει μια περιοχή (πολύ λιγότερο από τη διαδικασία αποτέφρωσης).

Άλλα πλεονεκτήματα της διαδικασίας BCD είναι ότι χρησιμοποιεί χαμηλού κόστους αντιδραστήρια σε μικρά ποσά (1 έως 5 % κατά βάρος της ποσότητας που αντιμετωπίζεται), τα οποία δεν είναι απαραίτητο να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Στην περιοχή του Γκουάμ, το σύστημα λειτούργησε με ρυθμό μεγαλύτερο από δύο tn ανά ώρα. Το BCD πετυχαίνει εύκολα τη συνολική συγκέντρωση PCB κάτω από 2 ppm στο επεξεργασμένο χώμα. Το σύστημα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης (APCS) έδειξε ότι η καταστροφή των PCB ήταν 99.999 τοις εκατό και τα επίπεδα των άλλων οργανικών ουσιών στο σωρό ήταν πολύ χαμηλά. Ο μέσος συνδυασμένος όρος της διοξίνης και του φουρανίου ήταν 32 ng ανά κυβικό μέτρο.

Ένας δεύτερος εναέριος έλεγχος εκτελέσθηκε αφότου εγκαταστάθηκε όλος ο APCS εξοπλισμός (συμπεριλαμβανομένου του WESP). Οι εκπομπές PCB μειώθηκαν κατά 99.99999 τοις εκατό και οι μέσες συγκεντρώσεις διοξινών και φουρανίου στο σωρό μειώθηκαν σε 3,6 ng ανά κυβικό μέτρο. Ο αυτόματος έλεγχος εξασφαλίζει τη χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (χαμηλότερη από 10 τοις εκατό) στο WESP.

Οι ενώσεις όπως το PCB, που μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες για να σχηματίσουν ακόμη και τις πιο επικίνδυνες ενώσεις, όπως οι διοξίνες, ταιριάζουν ειδικά στο BCD. Το σύστημα που υπάρχει για να φιλτράρει τον αέρα συλλαμβάνει και αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος του οξυγόνου. Το διττανθρακικό άλας νατρίου χωρίζεται, απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα και ύδωρ, για να δώσει πρόσθετα αδρανή αέρια στο σύστημα.

Η απόδοση του συστήματος ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης (apcs) εξαρτάται από τη φύση του οργανικού που αφαιρείται. Τα οργανικά με υψηλό σημείο βρασμού, όπως τα PCB, αφαιρούνται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη συμπύκνωση και συλλαμβάνονται είτε

στο WESP είτε τον εξολοθρευτή υδρονέφωσης υψηλής αποδοτικότητας. Οι ημι-πτητικές υδροδιαλυτές οργανικές ουσίες συλλαμβάνονται στο ύδωρ λόγω υδροδιαλυτότητας. Ο ενεργός άνθρακας στο τέλος του συστήματος αέρα συλλαμβάνει τους πτητικούς οργανικούς μη υδατοδιαλυτούς και εναπομείναντες ατμούς PCB .

Το κόστος για την πραγματικού μεγέθους λειτουργία υπολογίζεται για να είναι $270 ανά μετρικό τόνο και δεν περιλαμβάνει την ανασκαφή, το ξαναγέμισμα και τη διάθεση υπολειμμάτων. Ο χρόνος επεξεργασίας είναι σύντομος, οι ενεργειακές ανάγκες είναι μέτριες και οι δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης είναι σχετικά χαμηλές.

Η τεχνολογία BCD μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταχειριστεί τα ρυπασμένα χώματα, τις λάσπες και τα κέικ φίλτρων που περιέχουν επικίνδυνες οργανικές ενώσεις, όπως διοξίνες, φουράνια, PCB, και ορισμένα χλωριωμένα φυτοφάρμακα.

Οι συγκεντρώσεις PCB που έχουν αντιμετωπιστεί αναφέρονται να είναι υψηλές όπως 45.000 μέρη ανά εκατομμύριο, και μειώνονται σε λιγότερο από 2 ppm. Η τεχνολογία είναι κινητή, επομένως τα επιβλαβή απόβλητα δε χρειάζεται να μεταφερθούν [25-29].

Ακόμα, έχουν χρησιμοποιηθεί κάποιοι επιταχυντές διαδικασίας (Αυστραλία), όπου η φύση της αντίδρασης αλλάζει εντυπωσιακά, δεδομένου ότι τα χλωριωμένα οργανικά αποσυντίθενται εντελώς στον άνθρακα. Η αντίδραση, που πραγματοποιείται γρήγορα, μπορεί να εφαρμοστεί στις πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από τη συμβατική διαδικασία BCD και χωρίς την απαίτηση προσθήκης ελαίου [30].

Στις πρόσφατες δοκιμές στη Νέα Ζηλανδία, τα στερεά υπολείμματα ανατροφοδοτήθηκαν στο σύστημα. Αυτό οδήγησε σε μια μείωση των επιπέδων διοξινών από ένα αρχικό επίπεδο 1.280 ppb TEQ σε μια τιμή κάτω από 0,1 ppb TEQ.

Η διαδικασία BCD προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα πέρα από τις υπάρχουσες χημικές μεθόδους αποχλωρίωσης, συμπεριλαμβανομένης της δυνατότητας για σημαντική μείωση κόστους. Οι λειτουργικές δαπάνες ενός πραγματικού μεγέθους συστήματος BCD προβάλλονται για να είναι λιγότερο από ένα τέταρτο των λειτουργικών δαπανών της αποτέφρωσης, η οποία αυτήν την περίοδο είναι η πιο κοινή διαδικασία καταστροφής.

Ενώ θεωρείται γενικά μια τεχνολογία χαμηλού κινδύνου, εγκαταστάσεις BCD στη Μελβούρνη καταστράφηκαν ολοσχερώς από μια πυρκαγιά το 1995. Η πυρκαγιά έβλαψε το σύστημα επεξεργασίας και την οικοδόμηση. Η πυρκαγιά προέκυψε από έναν συνδυασμό παραγόντων. Ως αποτέλεσμα το αυτόματο σημείο ανάφλεξης του καυτού πετρελαίου ήταν χαμηλότερο από το αναμενόμενο και ξεπεράστηκε [31].

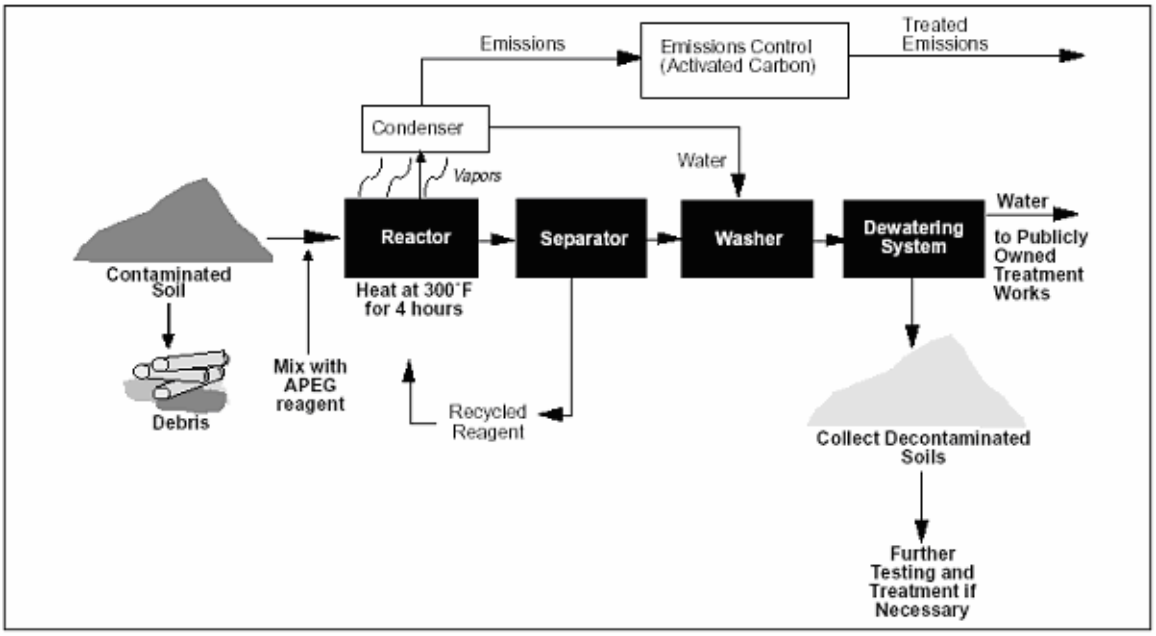
Δεδομένου ότι η διαδικασία BCD περιλαμβάνει ουσιαστικά την αφαίρεση του χλωρίου από την ένωση αποβλήτων, η διαδικασία επεξεργασίας μπορεί να οδηγήσει σε μια αυξανόμενη συγκέντρωση χαμηλότερων χλωριωμένων ειδών [10]. Αυτός είναι λόγος

πιθανής ανησυχίας στην επεξεργασία των διοξινών και των φουρανίων, όπου τα χαμηλότερα συζυγή είναι σημαντικά τοξικότερα από τα υψηλότερα.

Είναι σημαντικός ο κατάλληλος έλεγχος που να εξασφαλίζει ότι η αντίδραση συνεχίζεται μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- APEG PLUS (Διαδικασία Αφαλογόνωσης GLYCOLATE) [32-37]



Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας APEG PLUS

Η διαδικασία APEG PLUS χρησιμοποιεί ένα χημικό αντιδραστήριο που καλείται APEG. Το APEG αποτελείται από 2 μέρη: ένα υδροξείδιο αλκαλικών μετάλλων (το "A" στο APEG) και γλυκόλη πολυαιθυλενίου (PEG). Το υδροξείδιο νατρίου και το υδροξείδιο καλίου (KPEG) είναι 2 συνήθη υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων. Μια παραλλαγή αυτού του αντιδραστηρίου είναι η χρήση υδροξειδίου του καλίου ή υδροξείδιο του νατρίου / τετρααιθυλική γλυκόλη, αναφερόμενο ως ATEG, που είναι αποτελεσματικότερο στις αλογονομένες αλειφατικές ενώσεις.

Η διαδικασία APEG αποτελείται από τη μίξη και τη θέρμανση των μολυσμένων χωμάτων με το αντιδραστήριο APEG. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, το υδροξείδιο αλκαλικών μετάλλων αντιδρά με το αλόγονο από το μολυσματικό παράγοντα στον αιθέρα γλυκόλης ή/και με μια υδροξειλική ένωση και ένα άλας αλκαλικών μετάλλων, τα οποία είναι υδροδιαλυτά υποπροϊόντα. Αυτή η επεξεργασία μετατρέπει χημικά τα τοξικά σε μη τοξικά υλικά.

Η διαδικασία αφαλογόνωσης αποτελείται από πέντε βήματα: προετοιμασία, αντίδραση, χωρισμός, πλύση, και απομάκρυνση νερού όπως φαίνεται στο σχήμα. Κατά τη διάρκεια του βήματος προετοιμασιών, τα ρυπασμένα απόβλητα (π.χ. χώμα) ανασκάπτονται και κοσκινίζονται για να αφαιρεθούν τα συντρίμμια και τα μεγάλα αντικείμενα όπως λίθοι και κούτσουρα. Έπειτα, στο βήμα αντίδρασης, τα μολυσμένα χώματα και το αντιδραστήριο APEG συνδυάζονται σε ένα μεγάλο περιέκτη - αντιδραστήρα, που θερμαίνεται για τέσσερις ώρες. Οι ατμοί που προέρχονται από τη διαδικασία θέρμανσης συλλέγονται. Ο ατμός είναι χωρισμένος στο ύδωρ και τους αεριώδεις μολυσματικούς παράγοντες με τη βοήθεια ενός συμπυκνωτή. Το ύδωρ μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια ενός πιο πρόσφατου βήματος στη διαδικασία και οι αεριώδεις μολυσματικοί παράγοντες περνούν μέσω των ενεργοποιημένων φίλτρων άνθρακα για να συλλεχθούν οι μολυσματικοί παράγοντες.

Το μίγμα χώμα-APEG, μετά από την επεξεργασία στον αντιδραστήρα, πηγαίνει στο διαχωριστή, όπου το αντιδραστήριο APEG χωρίζεται από το χώμα και ανακυκλώνεται για μελλοντική χρήση στο σύστημα. Το επεξεργασμένο χώμα περιέχει προϊόντα της επεξεργασίας (αντίδραση αφαλογόνωσης), που είναι λιγότερο τοξικές χημικές ουσίες. Αυτά τα νέα χημικά προϊόντα είναι ένα μη τοξικό άλας και μια λιγότερο τοξική, μερικώς αφαλογονωμένη ένωση.

Ειδικότερα, το αντιδραστήριο APEG αφαλογώνει το ρύπο και σχηματίζει αιθέρα γλυκόλης ή/και μια υδροξυλική ένωση και ένα άλας αλκαλικών μετάλλων, τα οποία είναι υδροδιαλυτά παραπροϊόντα.

Το χώμα περνά από το βήμα χωρισμού σε ένα πλυντήριο, όπου προστίθεται το ύδωρ που συλλέγεται στο προηγούμενο βήμα αντίδρασης. Τα τελευταία ίχνη υπόλοιπου αντιδραστηρίου APEG εξάγονται από το χώμα και ανακυκλώνονται. Το χώμα προχωρά σε μια φάση απομάκρυνσης νερού, όπου το ύδωρ και το χώμα χωρίζονται. Το ύδωρ αντιμετωπίζεται για να αφαιρεθούν οι ρυπογόνοι παράγοντες πριν από τη διάθεση σε ένα δημοτικό σύστημα κατεργασίας ύδατος ή σε άλλες κατάλληλες περιοχές διάθεσης. Το χώμα επανελέγχεται για τις συγκεντρώσεις ρυπογόνων παραγόντων. Εάν περιέχει ακόμα τους ρυπογόνους παράγοντες, επάνω από τις συγκεντρώσεις που θέλουμε, ανακυκλώνεται μέσω της διαδικασίας ή τίθεται σε ΧΥΤΑ επικίνδυνων αποβλήτων. Εάν το χώμα είναι καθαρό, μπορεί να επιστραφεί στην αρχική θέση του στην περιοχή.

Η διαδικασία APEG έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την επεξεργασία ρυπογόνων παραγόντων PCB από λιγότερο από 2 ppm έως και 45.000 ppm. Αυτή η τεχνολογία έχει λάβει την έγκριση από το γραφείο τοξικών ουσιών της EPA. Υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με την απόδοση της διαδικασίας APEG, για τον καθαρισμό των ρυπασμένων με PCB χωμάτων, σε τρία πεδία που χρησιμοποιήθηκε.

Σημαντικές πρόοδοι γίνονται αυτήν την περίοδο στην τεχνολογία APEG. Γίνεται προσπάθεια για να αντικαταστήσει το ύδωρ το δαπανηρό υγρό PEG, για τη μίξη με το χώμα. Αυτό οδηγεί σε συντομότερους χρόνους αντίδρασης και μικρότερη ανάγκη ενέργειας, που ενισχύουν τα οικονομικά της διαδικασίας. Πρόσθετες πληροφορίες δεν είναι διαθέσιμες για την εκτίμησή της.

Η τεχνολογία επεξεργασίας APEG μπορεί να παραγάγει επεξεργασμένα απόβλητα που συναντούν τα επίπεδα που έχει θέσει η καλύτερα καταδειγμένη διαθέσιμη τεχνολογία (BDAT), αλλά δε φτάνει σε αυτά τα επίπεδα επεξεργασίας σε όλες τις περιπτώσεις.

Υπάρχουν τρία κύρια ρεύματα αποβλήτων που παράγονται από αυτήν την τεχνολογία:

- ✓ το επεξεργασμένο χώμα,
- ✓ το ύδωρ πλυσίματος, και
- ✓ οι εκπομπές αερίων.

Το επεξεργασμένο χώμα πρέπει να αναλυθεί εάν καλύπτει τις ρυθμιστικές απαιτήσεις για την περιοχή, προτού να μπορέσει να γίνει η τελική διάθεση. Το pH στα χώματα πρέπει να ρυθμιστεί πριν από τη διάθεση. Η χημεία αυτής της τεχνολογίας είναι συγκεκριμένη για τις αλογονωμένες οργανικές ουσίες. Το ύδωρ πλυσίματος αποβλήτων περιέχει ποσά ιχνών μολυσματικών παραγόντων και αντιδραστηρίων και συνήθως ανταποκρίνεται στα πρότυπα απαλλαγής. Οι πτητικές εκπομπές αερίων μπορούν να απελευθερωθούν λόγω της θέρμανσης και της μίξης που εμφανίζονται στη διαδικασία. Συλλέγονται συνήθως από τη συμπύκνωση ή/και στον ενεργοποιημένο άνθρακα. Ο ρυπασμένος άνθρακας συνήθως αποτεφρώνεται.

Οι ακόλουθοι παράγοντες μπορούν να περιορίσουν τη δυνατότητα εφαρμογής και την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας:

- Η τεχνολογία εφαρμόζεται γενικά ως μαζική επεξεργασία και δεν είναι οικονομικώς αποδοτική για τους μεγάλους όγκους αποβλήτων.
- Μέση περιεκτικότητα στο ύδωρ επάνω από 20% PCB απαιτεί τον υπερβολικό όγκο αντιδραστηρίων.
- Συγκεντρώσεις των χλωριωμένων οργανικών ουσιών μεγαλύτερων από 5% απαιτούν τους μεγάλους όγκους του αντιδραστηρίου.
- Η αναγέννηση και η επαναχρησιμοποίηση των αντιδραστηρίων μπορούν να είναι δύσκολες.

Το απορρυπασμένο χώμα μπορεί να περιέχει υποπροϊόντα αντιδραστηρίων και επεξεργασίας τα οποία θα απαιτείται να αφαιρεθούν πριν την τελική διάθεση. Η επεξεργασία ορισμένων χλωριωμένων αλειφατικών σε υψηλές συγκεντρώσεις με APEG μπορεί να παραγάγει ενώσεις που είναι ενδεχομένως εκρηκτικές ή/και προκαλούν κίνδυνο πυρκαγιάς.

Οι ατμοί από τη θέρμανση των ελαιούχων χωμάτων, που είναι συχνά η μήτρα στην οποία βρίσκονται τα PCB, μπορούν επίσης να δημιουργήσουν τέτοια προβλήματα, όπως πυρκαγιές και επιβλαβείς καπνούς. Η λήψη κατάλληλων διορθωτικών μέτρων κατά τη διάρκεια της ανυψωμένης επεξεργασίας θερμοκρασίας μπορεί συχνά να λύσει αυτά τα προβλήματα.

Οι μονάδες APEG μεταφέρονται από ρυμουλκά. Επομένως, απαιτούνται δρόμοι πρόσβασης για να φτάσει η μονάδα στην περιοχή. Οι ενεργειακές ανάγκες περιλαμβάνουν τη θέρμανση του αντιδραστήρα και την αφαίρεση του ύδατος για την αεριοποίηση. Για τον αντιδραστήρα απαιτούνται τριφασικές ηλεκτρικές εγκαταστάσεις, μαζί με μια εγκατάσταση diesel παραγωγής ατμού. Μια τυπική δημοτική παροχή νερού, ή κάτι ανάλογο, είναι επαρκές για αυτήν την διαδικασία.

Το κόστος στην επεξεργασία χρήσης APEG κυμαίνεται από 180 € έως 500 € ανά tn. Εντούτοις, όπως προαναφέρθηκε γίνεται προσπάθεια για να βελτιωθεί οικονομικά η διαδικασία.

Για τα PCB που έχουν αντιμετωπιστεί αναφέρεται ότι τα 45.000 ppm μειώθηκαν σε λιγότερο από 2 μέρη ανά εκατομμύριο, ανά μεμονωμένο συζυγές PCB. Τα PCDD και τα PCDF έχουν αντιμετωπιστεί μέχρι τα μη εντοπίσιμα επίπεδα (μέρος ανά τρισεκατομμύριο). Η διαδικασία έχει καταστρέψει επιτυχώς PCDDs και PCDFs που περιλαμβάνονται σε ρυπασμένο έλαιο πενταχλωροφαινολών.

Η αποτελεσματικότητα APEG στις γενικές ομάδες ρυπογόνων παραγόντων παρουσιάστηκε για:

- PCB (ιζήματα, πετρέλαια, χώμα και λάσπη),
- φυτοφάρμακα που αλογονούνται (πετρέλαια και χώμα), και
- διοξίνες/φουράνια (ιζήματα, πετρέλαια, χώμα και λάσπη).

Η αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας για μια ιδιαίτερη περιοχή δεν εξασφαλίζει ότι θα είναι αποτελεσματική σε όλα τα μέρη.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί, καθώς δε παρουσιάζει την απαιτούμενη σταθερότητα που απαιτείται. Επομένως απορρίπτεται.

- Πυρόλυση Τηγμένων Μέταλλων (MMT)

Η καταλυτική διαδικασία εξαγωγής (CEP) είναι μια καινοτόμος και κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας τεχνολογία στην οποία το τηγμένο μέταλλο ενεργεί και ως διαλύτης και ως καταλύτης. Αναπτύσσεται από την Inc. MMT στο Walham, Μασαχουσέτη. Χρησιμοποιεί το λιωμένο σίδηρο και άλλα μέταλλα για να μετατρέψει τα επιβλαβή απόβλητα στα χρήσιμα υλικά, σταθεροποιεί επίσης και μειώνει τα χαμηλού επιπέδου ραδιενέργειας απόβλητα, σε ένα μέρος του αρχικού όγκου τους που διευκολύνει τη διάθεσή τους.

Στο CEP, τα διάφορα βιομηχανικά απόβλητα είναι διοχετευμένα με σωλήνες σε ένα σφραγισμένο λουτρό του τηγμένου μετάλλου (χαρακτηριστικά σίδηρος), που θερμαίνεται από 2400 F σε 3000 F. Οι καταλυτικές ιδιότητες του μετάλλου υψηλής θερμοκρασίας χωρίζουν τις χημικές ενώσεις των αποβλήτων στα αρχικά στοιχεία τους. Αυτά τα στοιχεία εξάγονται ως αέρια, κεραμικό υλικό, και κράματα με την προσθήκη των επίλεκτων χημικών ουσιών και των υλικών, όπως το οξυγόνο και η αλουμίνα.

Από την τεχνολογία έχουμε τα εξής:

1) ένα προϊόν μετάλλων που μπορεί να ανακυκλωθεί,

2) λάσπη που περιέχει οξειδωμένα μέταλλα,

3) αέρια που αποτελούνται από τα προϊόντα αεριοποίησης, οξείδωσης και αποσύνθεσης, και

4) μόρια και μέταλλα που παρασύρονται εκτός του αέρα.

Υπάρχουν υγρά απόβλητα μόνο εάν οι ¨σκούπες¨ χρησιμοποιούνται για να ελέγξουν τις εκπομπές αερίων [9].

Η επιχείρηση έχει πραγματοποιήσει επεξεργασία διάφορων τύπων αποβλήτων σε εμπορικό επίπεδο συμπεριλαμβανομένων των χρησιμοποιημένων μετάλλων / ηλεκτρονικών συστατικών, χλωριωμένων ρευμάτων αποβλήτων και βιοστερεών από επεξεργασία ρευστών αποβλήτων [9].

Επιτεύχθηκε DRE μεγαλύτερο από 99.9999 % με συγκεκριμένες χημικές ουσίες [38].

Τα αρχικά προϊόντα του CEP περιγράφονται ως εξής:

1. αέρια, που αποτελούνται πρώτιστα από υδρογόνο, μονοξείδιο άνθρακα και μέχρι 1 % αιθυλενίου, καθώς και μικρότερα ποσά άλλων ελαφριών υδρογονανθράκων,
2. κεραμική φάση σκουριάς που αποτελείται από χλωρίδιο πυριτίου, αλουμίνας και ασβεστίου, το οποίο ξαφρίζεται από την κορυφή του «λουτρού», και
3. υποπροϊόντα μετάλλων.

Οι διοξίνες και τα φουράνια αναφέρθηκαν ως μη εντοπίσιμες ουσίες στα αέρια προϊόντων 0.1 ng TEQ/Nm^3 [39]. Τα αέρια, όπως η μεθανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη σύνθεση των οργανικών χημικών ουσιών. Τα κεραμικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ή να θαφτούν σε ΧΥΤΑ, ενώ τα υποπροϊόντα μετάλλων, που παραμένουν ως σιδηρόκραμα, μπορούν να ανακτηθούν για χρήση. Εντούτοις, το Εθνικό Ερευνητικό Συμβούλιο έχει παρατηρήσει τα εξής [39]:

Ο φούρνος μετάλλων δεν εξαλείφει την ανάγκη για μια διαδικασία καύσης, ενώ τα αέρια προϊόντων θα οξειδώνονταν σε μια χωριστή μονάδα. Αυτά τα αέρια θα ήταν πιθανώς πολύ ρυπασμένα, περιέχοντας αιθάλη από την πυρόλυση μετάλλων και ενδεχομένως κάποιο μοριακό θέμα σκουριάς. Θα απαιτηθεί καθαρισμός του αερίου προτού να απελευθερωθεί. Στην αξιολόγηση αυτής της τεχνολογίας τους, το DOE προειδοποιεί ότι, με τη θέρμανση επαγωγής του λουτρού μετάλλων, η μέθοδος που χρησιμοποιείται προφανώς από την MMT, πρέπει να ελεγχθεί προσεκτικά για να αποτραπεί η ζημία εξοπλισμού και η πιθανή έκρηξη.

Πρόσφατα, η USEPA αναγνώρισε τη διαδικασία MMT ως επίτευξη της καλύτερα καταδειγμένης διαθέσιμης τεχνολογίας (BDAT) για τα απόβλητα επεξεργασίας, για τα οποία η αποτέφρωση ήταν προηγουμένως η μόνη εγκεκριμένη μέθοδος επεξεργασίας [9].

Το DOE υπολόγισε τις κύριες δαπάνες για μια χαρακτηριστική δυνατότητα MMT για να κυμανθεί από $15 έως $50 εκατομμύρια, σε αμερικάνικα δολάρια, ανάλογα με τον όγκο και τη σύνθεση του ρεύματος αποβλήτων. Παραδείγματος χάριν, η μονάδα MMT στα καθαρά λιμάνια, που έχει μια ικανότητα 30.000 τόνων των αποβλήτων ετησίως, υπολογίζεται για να κοστίσει μεταξύ $25 και $35 εκατομμυρίων [40].

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Οξείδωση Τηγμένου Άλατος

ΕΙΚΟΝΑ 18: Μονάδα Οξείδωσης Τηγμένου Άλατος

Η διαδικασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί σε μικρή κλίμακα από το 1950 [9]. Κατά τη διαδικασία, ένα στρώμα αλκαλικού τηγμένου άλατος, συνήθως ανθρακικό άλας νατρίου, οξειδώνει τα οργανικά υλικά σε μια θερμοκρασία από 900 ως 1000°C. Το χλώριο, το θείο, τα φωσφορούχα, ή τα προϊόντα τέφρας στην τροφοδοσία, μετατρέπονται σε ανόργανα άλατα και διατηρούνται στο στρώμα αλάτων. Αυτή η διαδικασία δεν μπορεί να μεταχειριστεί χώματα και άλλα υλικά με υψηλό περιεχόμενο αδρανών υλικών [20].

Με τα συστήματα πάγκων και πειραματικής κλίμακας, το υγρό 1,2,4-τριχκωροβενζένιο (χλώριο 58,6 τοις εκατό κατά βάρος) καταστράφηκε σε λιωμένο ανθρακικό άλας νατρίου / χλωριούχου νατρίου με αποδοτικότητες 99,9999970 και 99,9999932 % στις θερμοκρασίες στρωμάτων 900°C και 1.000°C αντίστοιχα. Ανάλογα αποτελέσματα είχαν και άλλες ουσίες που δοκιμάστηκαν.

Ένας κίνδυνος της διαδικασίας είναι πιθανές εκρήξεις από υπερβολική θέρμανση ατμού όταν εισάγονται τα υγρά απόβλητα. Οι αεριώδεις εκπομπές μπορεί να χρειαστούν φιλτράρισμα λόγω της παράσυρσης των πολύ λεπτών μορίων του άλατος, και το συνολικό άλας που απαιτείται να διατεθεί, μπορεί να είναι αρκετές φορές το βάρος των αποβλήτων που καταστρέφονται [10].

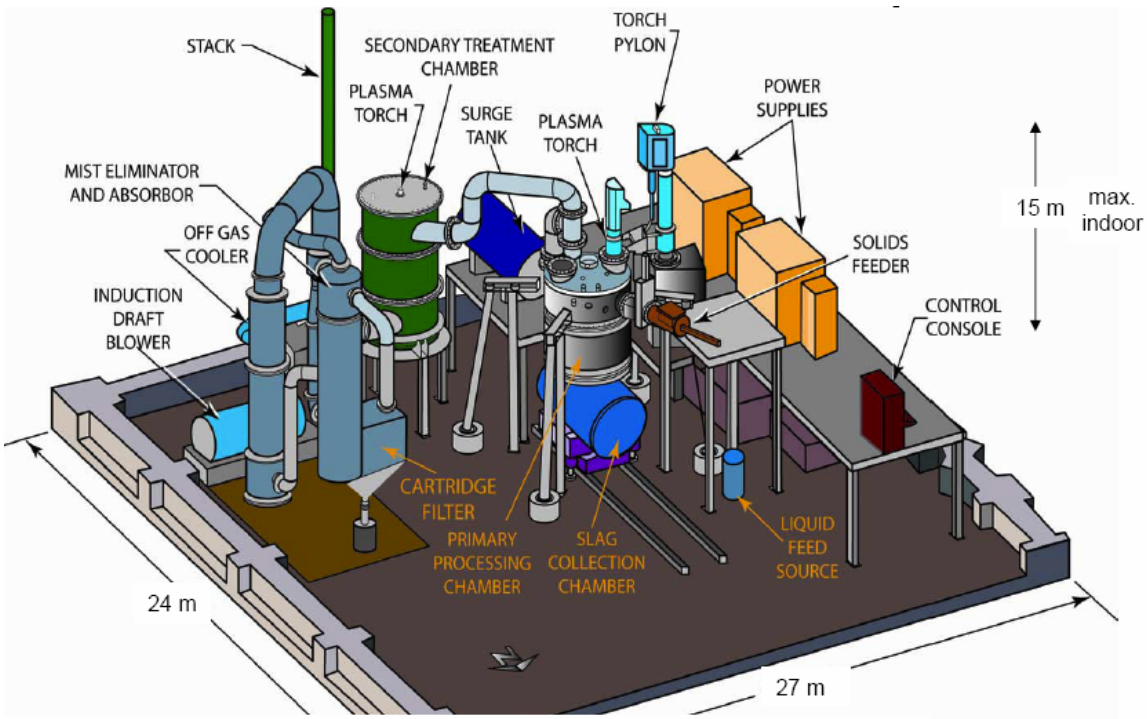
Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χλώριο, καθώς επίσης και την ικανότητα της μονάδας, το κόστος (σε αυστραλιανά δολάρια) της επεξεργασίας των οργανοχλωρικών αποβλήτων ποικίλλει από $1.200 έως $2.000 ανά τόνο. Τα υπόλοιπα από τη διαδικασία δεν είναι χρήσιμα, και πρέπει να διατεθούν κατάλληλα σε ΧΥΤΑ επικινδύνων αποβλήτων. Για ένα ποσοστό τροφοδοσίας 1.000 kg/h, το κόστος είναι της τάξεως $1.150/tn. Οι ανωτέρω δαπάνες δεν περιλαμβάνουν τα έξοδα δαπανών επεξεργασίας

αποβλήτων αποχέτευσης, μεταφοράς υπολοίπων και εξόδων αποστολής αποβλήτων χειρισμού και τις δαπάνες αποκατάστασης περιοχών [20].

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί λόγω της αυξημένης επικινδυνότητας κατά την επεξεργασία και των πολλών επικινδύνων αποβλήτων που προκύπτουν. Επομένως απορρίπτεται.

- Τόξο Πλάσματος [56]

Στο τόξο πλάσματος η επεξεργασία που κατευθύνει ένα ηλεκτρικό ρεύμα μέσω ενός χαμηλής πιέσεως ρεύματος αερίου δημιουργεί έναν θερμικό τομέα πλάσματος. Οι τομείς τόξων πλάσματος μπορούν να φθάσουν από 5.000 έως 15.000°C. Η έντονη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χωρίσει τα απόβλητα στα ατομικά στοιχεία τους, με την έγχυση των αποβλήτων στο πλάσμα ή με τη χρησιμοποίηση του τόξου πλάσματος ως πηγή θερμότητας για καύση ή πυρόλυση [10]. Το εθνικό ερευνητικό Συμβούλιο (1993) περιέγραψε τα ρεύματα αποβλήτων από την καταστροφή τόξων πλάσματος των αποβλήτων ως "ουσιαστικά ίδιο αποτέλεσμα με την αποτέφρωση..." όσον αφορά τα παραπροϊόντα και τα άλατα καύσης [20].



Σχήμα 12. Σχηματική αναπαράσταση της εγκατάστασης Τόξου Πλάσματος

Διάφοροι αντιδραστήρες πλάσματος έχουν αναπτυχθεί για τη θερμική καταστροφή επιβλαβών αποβλήτων. Στην Αυστραλία εξετάστηκαν δύο διαθέσιμα συστήματα πλάσματος για την καταστροφή των επιβλαβών αποβλήτων.

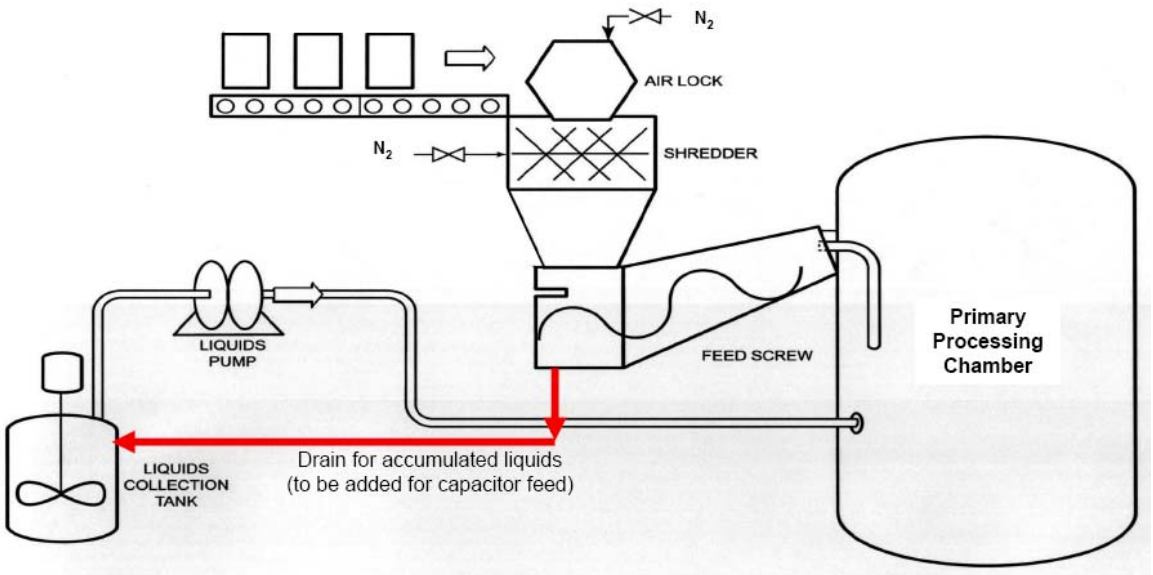
Αυτά τα συστήματα είναι τα εξής:

PACT (Φυγοκεντρική επεξεργασία τόξων πλάσματος)

PLASCON (Εν πτήση σύστημα τόξων πλάσματος)

PACT: Η φυγοκεντρική διαδικασία επεξεργασίας τόξων πλάσματος (PACT), που αναπτύσσεται από τη Retech, χρησιμοποιεί τη θερμότητα που παράγεται από έναν φανό πλάσματος για να λειώσει και να υαλοποιήσει το στερεό υλικό της τροφοδοσίας, συμπεριλαμβανομένων των ρυπασμένων χωμάτων. Τα οργανικά συστατικά ατμοποιούνται και αποσυντίθενται από την έντονη θερμότητα του πλάσματος και ιονίζονται στον αέρα τα οποία χρησιμοποιούνται ως αέριο πλάσματος, πριν περάσουν στο αναερόβιο σύστημα επεξεργασίας. Τα στερεά που φέρουν μέταλλα υαλοποιούνται σε μια μονολιθική μη-διηθήσιμη μάζα. Τα αέρια περνάνε μέσω της δευτεροβάθμιας αίθουσας καύσης και έπειτα από μια σειρά συσκευών ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης [20].

Τόσο οι υγρές, όσο και οι στερεές οργανικές ενώσεις μπορούν να επεξεργαστούν από αυτήν την τεχνολογία, ενώ είναι κατάλληλη και για την επεξεργασία δύσκολα καταστρεφόμενων οργανικών ενώσεων και αποβλήτων που περιέχουν μέταλλα. Οι DRE για τις οργανικές ενώσεις είναι μεγαλύτερες από 99,99%.



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας Τόξου Πλάσματος (PACT-8)

Εντούτοις, πτητικά μέταλλα και προϊόντα της ατελούς καύσης (PIC) μπορούν να παραχθούν και πρέπει να μπορούν να απομακρυνθούν από έναν κατάλληλο συλλέκτη [10]. Εκτός από τις αέριες εκπομπές δε βρέθηκε κανένα στοιχείο που να περιγράφει τις συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών στα υπολείμματα διαδικασίας. Κατά συνέπεια, οι αποδοτικότητες καταστροφής που επιτυγχάνονται από αυτήν την τεχνολογία είναι μέχρι τώρα άγνωστες. Ομοίως, δεν βρέθηκε κανένα στοιχείο που να περιγράφει τις συγκεντρώσεις διοξινών στα υπολείμματα διαδικασίας και των άλλων POP που μπορούν ενδεχομένως να διαμορφωθούν με αυτήν την διαδικασία.

Το σύστημα μπορεί να δουλεύει κάτω από πυρολυτικές συνθήκες με μια μειωμένη ατμόσφαιρα για να αποφύγει ή να ελαχιστοποιήσει το σχηματισμό διοξινών στην αρχική αίθουσα και ο όγκος των αερίων που παράγονται στη διαδικασία έχει υπολογιστεί να είναι τόσο μικρός όπως 2 % του όγκου ενός αποτεφρωτήρα ισοδύναμης ικανότητας. Εντούτοις, είναι συνηθισμένο να ακολουθηθεί η αρχική καύση από τη δευτεροβάθμια καύση, όπου μπορούν να διαμορφωθούν διοξίνες. Δεδομένου ότι οι συνολικοί όγκοι εκπομπής αερίων είναι μικρότεροι από τις συμβατικές διαδικασίες καύσης, οι εκπομπές αναμένεται να είναι χαμηλότερες. Τα επεξεργασμένα χώματα και άλλα υλικά μετατρέπονται γενικά σε τέφρα και μπορούν υπό αυτήν τη μορφή να επιστραφούν στην αρχική τους περιοχή [10].

Το σύστημα PACT μπορεί να αναμένεται να έχει ένα σχετικά υψηλό κόστος εγκατάστασης καθώς και υψηλή λειτουργική δαπάνη ($4.000 - $8.000 ανά τόνο) [10].

PLASCON: Στο σύστημα PLASCON, ένα υγρό ή αεριώδες ρεύμα αποβλήτων εγχέεται άμεσα σε ένα τόξο πλάσματος μαζί με το στοιχείο αργό. Οι οργανικές χημικές ουσίες στα απόβλητα διαχωρίζονται στα στοιχειώδη ιόντα και άτομα, που επανασυνδυάζονται στον πιο δροσερό τομέα της διεργασίας. Τα τελικά προϊόντα περιλαμβάνουν αέρια και ένα υδατικό διάλυμα ανόργανων αλάτων νατρίου [10].

Το PLASCON δεν διαμορφώνεται αυτήν την περίοδο για να επεξεργαστεί επικίνδυνα απόβλητα (π.χ., ρυπασμένο χώμα, πυκνωτές, κ.λπ.). Εντούτοις, αν χρησιμοποιηθεί από κοινού με κατάλληλη προεπεξεργασία (π.χ., θερμική εκρόφηση) οι δυνατότητες της εφαρμογής διευρύνονται. Τα DRE που επιτεύχθηκαν στις δοκιμές κυμαίνονταν από 99.9999 έως 99.999999 %.

Όπως και στην άλλη διαδικασία τόξων πλάσματος, κανένα στοιχείο δεν βρέθηκε για τις συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών στα υπολείμματα διαδικασίας εκτός από τις αεριώδεις εκπομπές, έτσι η αποδοτικότητα καταστροφής παραμένει άγνωστη. Εντούτοις, οι διοξίνες βρέθηκαν να εμφανίζονται στο υπολειμματικό ρευστό και στα απαέρια σε μέρη ανά τρισεκατομμύριο [10].

Το σύστημα PLASCON έχει λειτουργήσει στο Nufarm, μια εργασία κατασκευής ζιζανιοκτόνου στο Laverton, Βικτώρια, Αυστραλία, από τις αρχές του 1992. Τα συνολικά οργανικά απόβλητα που περιέχουν ποικίλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις επεξεργάζονται σε μια μικρή εγκατάσταση. Χαρακτηριστικά, τα απόβλητα υπολογίζεται ότι έχουν κατά μέσο όρο 30% w/w χλώριο. Μια δεύτερη μονάδα PLASCON έχει χρησιμοποιηθεί για να αντιμετωπίσει την απόδοση εγκαταστάσεων (σύστημα 200 kW). Αυτό το σύστημα χρησιμοποιείται αυτήν την περίοδο για να καταστρέψει συσσωρευμένα CFCs [10].

Οι λειτουργικές δαπάνες, συμπεριλαμβανομένης της εργασίας, ποικίλλουν ανάλογα με τη ρύπανση που αντιμετωπίζεται και τη θέση της περιοχής. Αυτές οι δαπάνες, σε αυστραλιανά δολάρια, υπολογίζονται να είναι περίπου $3.000/tn [10].

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Καταλυτική Υδρογόνωση

Η πιθανή καταστροφή των χλωριωμένων αποβλήτων από υδρογόνωση σε καταλύτες ευγενών μετάλλων έχει αναγνωριστεί εδώ και πολλά έτη [10]. Εντούτοις, οι ευγενείς καταλύτες μετάλλων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στη δηλητηρίαση από μια σειρά στοιχείων που βρίσκονται στις καταστάσεις του πραγματικού κόσμου, το οποίο αποτελεί περιοριστικό παράγοντα εφαρμογής της τεχνολογίας.

Το CSIRO έχει αναπτύξει μια διαδικασία για την αναγέννηση των ρευστών από μετασχηματιστές PCB χρησιμοποιώντας υδρογόνωση με καταλύτες βασισμένους στα σουλφίδια μετάλλων, τα οποία είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στα περισσότερα δηλητήρια καταλυτών [41]. Η διαδικασία θεωρείται επίσης ότι καταστρέφει ένα ευρύ φάσμα χλωριωμένων υδρογονανθράκων, τα οποία παράγουν υδροχλώριο και ελαφριούς υδρογονάνθρακες ως υποπροϊόντα.

Στις πρόσφατες δοκιμές, οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις καθαρών ενώσεων POP αντιμετωπίστηκαν σε έναν διαλύτη υδρογονανθράκων και όλες καταστράφηκαν σε μεγάλο βαθμό (κάτω από το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης), όπως φαίνεται στον κάτωθι πίνακα:

ΠΙΝ. 12: Υλικά που Αντιμετωπίζονται με την Τεχνολογία της Καταλυτικής Υδρογόνωσης

Ένωση	Συγκέντρωση τροφοδοσίας (mg/kg)	Συγκέντρωση προϊόντος (mg/kg)	Αποτελεσματικότητα καταστροφής, %
PCB	40.000	<0,027	>99,99993
DDT	40.000	<0,004	>99,99999
PCP	30.000	<0,003	>99,99999
HCB	1.340	<0,005	>99,9996
1,2,3,4-TCDD	46	<0,000004	>99,99999

Υποστηρίζεται ότι οι παραλλαγές στις αποδοτικότητες καταστροφής απεικονίζουν τις διαφορές στα όρια της ανίχνευσης και όχι τις πραγματικές διαφορές στην έκταση της καταστροφής [42].

Τα περισσότερα αέρια απόβλητα που διαφεύγουν ανακυκλώνονται μέσω του αντιδραστήρα, αν και τα αέρια εκκαθαρίσεων περνάνε από διεργασία καταλυτικής καύσης. Καμία διοξίνη ή φουράνιο δεν έχει ανιχνευθεί μετά τη διεργασία καταλυτικής καύσης στις αέριες εκπομπές και τα PCB ήταν λιγότερο από 15 ng/m^3.

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Υπερηχητική Διαδικασία

Οι ερευνητές της ANL αναπτύσσουν μια καινοτόμο υπερηχητική διαδικασία αποτοξίνωσης που θα μπορούσε τελικά να χρησιμοποιηθεί για να απορρυπάνει τα ρυπασμένα χώματα και τα υπόγεια νερά on site. Η ANL, είναι από τις πρώτες ερευνητικές ομάδες, που χρησιμοποίησαν την υπερηχητική τεχνολογία για την απορρύπανση του μολυσμένου χώματος και του υπόγειου νερού. Συστήματα batch και συνεχούς ροής έχουν οργανωθεί σε εργαστήρια. Τα αποτελέσματα των αρχικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε Argonne επιβεβαίωσαν ότι η υπερηχητική διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τις συγκεντρώσεις CCl_4 στο ύδωρ (σε λιγότερο από 2 ppb) και στο χώμα (σε λιγότερο από 1 ppm). Πλέον, υπάρχουν κατασκευαστικές περιβαλλοντικές εταιρίες που αναλαμβάνουν την κατασκευή μιας τέτοιας μονάδας.

ΕΙΚΟΝΑ 19: Μονάδα Υπερηχητικής Διαδικασίας

Εκτός από την καταστροφή των οργανικών ενώσεων, αυτή η διαδικασία είναι ενδεχομένως ικανή να αφαιρέσει ραδιενεργές ενώσεις από την εδαφολογική μήτρα, ενώ τα μέταλλα στη συνέχεια μπορούν να ανακτηθούν.

Οι προκαταρκτικοί προϋπολογισμοί δαπανών της τεχνολογίας έδειξαν ότι θα ήταν λιγότερο δαπανηρό από την αποτέφρωση για τη μεταχείριση των χωμάτων και των λασπών μολυσμένων με PCB [43].

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

❖ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ [44]

Οι προηγμένες οξειδωτικές διαδικασίες (AOP) περιλαμβάνουν τη χρήση του O_2, του H_2O_2, του TiO_2, της ακτινοβολίας UV, των ηλεκτρονίων, του σιδήρου ή άλλων οξειδωτικών ενώσεων για να διασπάσουν τις πτητικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν PCB (VOCs). Τα AOP χρησιμοποιούν αυτούς τους φορείς οξείδωσης για να παράγουν τις ελεύθερες ρίζες, οι οποίες καταστρέφουν αδιακρίτως την οργανική ουσία. Το ακόλουθο σύνολο αντιδράσεων (***σχέδιο 1***), επεξηγεί διάφορες αντιδράσεις που μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ελεύθερων ριζών (OH).

Σχέδιο 1: Παραγωγή ελεύθερων ριζών $\cdot OH$

Οζόνωση:

$$O_3 + OH \underset{\text{Μερικά στάδια}}{\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow} \cdot OH + \cdot OH$$

Υπεροξείδωση UV:

$$H_2O_2 + photon \rightarrow \cdot OH + \cdot OH$$

Αντιδραστήριο Fenton:

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + \cdot OH$$

Φωτοκατάλυση με TiO_2:

$$TiO_2 + photon \rightarrow hole^+ + electron^-$$

$$hole^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \cdot OH$$

Ηλεκτροχημική Υπεροξείδωση:

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + \cdot OH$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + \cdot OH$$

Η ηλεκτροχημική υπεροξείδωση (ECP) είναι μια προηγμένη οξειδωτική διαδικασία που αναπτύσσεται από τους ερευνητές της SUNY στο Oswego, η οποία χρησιμοποιεί την ηλεκτρική ενέργεια, τα ηλεκτρόδια χάλυβα, και το υπεροξείδιο για να υποβιβάσει τα PCB και γενικότερα τα VOCs. Ο κυρίαρχος μηχανισμός αυτής της διαδικασίας είναι το αντιδραστήριο Fenton, που ενισχύεται από ηλεκτρική ενέργεια. Το αντιδραστήριο του Fenton δημιουργεί ελεύθερες ρίζες, οι οποίες μπορούν να συμμετέχουν στις αντιδράσεις και οξειδώνουν αδιακρίτως τη διαθέσιμη οργανική ουσία. Η ακόλουθη σειρά αντιδράσεων επεξηγεί τις διαδικασίες (***σχέδιο 2***).

Σχέδιο 2: Ηλεκτροχημική αντίδραση υπεροξείδωσης

Το αντιδραστήριο Fenton δημιουργεί ελεύθερες ρίζες $^{\bullet}OH$

Αντίδραση 1: $Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + {}^{\bullet}OH$

Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται μπορούν να πάρουν μέρος στις αντιδράσεις και να οξειδώσουν όλη τη διαθέσιμη οργανική ύλη

Αντίδραση 2: $RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + R^{\circ}$

Οι οργανικές ρίζες R° μπορούν να οξειδωθούν, να διαχωριστούν ή να μειωθούν, δίνοντας μια ποικιλία από πιθανά μονοπάτια αντιδράσεων και προϊόντων

Αντίδραση 3: $R^{\circ} + Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ + οξειδωμένο προϊόν

Αντίδραση 4: $2R^{\circ} \rightarrow$ *Διμερές προϊόν*

Αντίδραση 5: $R^{\circ} + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + RH$

Η αντίδραση 3 αναπαράγει Fe^{+2} από Fe^{+3} παράγοντας αλυσιδωτές αντιδράσεις οξειδαναγωγής. Στην περίπτωσή μας το RH είναι προφανώς ο οργανικός ρύπος.

Τα ECP μπορούν να επεξεργαστούν αποτελεσματικά και οικονομικά χαμηλές συγκεντρώσεις PCB στο χώμα, στα ιζήματα, και στην εκβαθυμένη ιλύς. Τα ECP έχουν μειώσει το χρόνο επεξεργασίας για PCB στο ίζημα και το ύδωρ από ώρες σε λεπτά. Οι ερευνητές σε Oswego έχουν πραγματοποιήσει μια σειρά πειραμάτων ECP σε ίζημα ρυπαμένο με περίπου 65 ppm PCB από την περιοχή Superfund της Massena.

Οι ερευνητές έχουν πραγματοποιήσει επίσης εργαστηριακά πειράματα, που καταστρέφουν περισσότερο από 95% των PCB στα υγρά και 68% των PCB στους πηλούς από μια υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης (SST). Αυτές οι σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν σε μεγαλύτερη κλίμακα και χρησιμοποιήθηκαν για 200 L του SST ύδατος, όπου οδήγησαν σε μείωση toy PCB της τάξης του 85%.

Άλλες εφαρμογές της ηλεκτροχημικής υπεροξείδωσης είναι η απολύμανση επιφανειών PCB, η αποχλωρίωση χρωστικών ουσιών, η καταστροφή του βενζολίου, του τολουολίου και του ξυλολίου στο υπόγειο νερό, ταυτόχρονη αφαίρεση μετάλλων και οργανική καταστροφή, επεξεργασία φάσης ατμού και επεξεργασία αποβλήτων ύδατος.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί. Επομένως απορρίπτεται

- Διαλυτική Εξαγωγή – Χημική Αφαλογόνωση – Ραδιολυτική Μείωση

Η φυσικοχημική αυτή ex-situ διεργασία μειώνει τον όγκο του ρύπου που πρέπει να καταστραφεί. Η τεχνολογία χρησιμοποιεί ένα εκχύλισμα χημικής ουσίας για να διαλύσει τους ρυπογόνους παράγοντες, που θέλουμε να καταστρέψουμε από τα χώματα, οδηγώντας την επεξεργασία σε ένα τελικό διάλυμα, το οποίο επεξεργάζεται για να ανακτηθεί ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε. Αυτή η διαδικασία παράγει χώμα ή ίζημα που μπορεί να επιστραφεί στην αρχική περιοχή ή να διατεθεί σε ΧΥΤΑ. Σε μερικές εφαρμογές, πριν από τη διαλυτική εξαγωγή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια φυσική τεχνική διαχωρισμού για να ξεχωρίσει τα χώματα σε χονδροειδή και λεπτά μέρη, για να διευκολυνθεί η διαδικασία εξαγωγής.

Η τεχνολογία διαλυτικής εξαγωγής μπορεί να εφαρμοστεί σε χώματα που ρυπαίνονται με πτητικές και ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις και άλλες υψηλότερου σημείου βρασμού σύνθετες οργανικές ουσίες, όπως πολυπηρυνικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), υδρογονάνθρακες πετρελαίου, φυτοφάρμακα/εντομοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB), διοξίνες, και πενταχλωροφαινόλη (PCP).

Οι πρόσφατες ρυθμιστικές οδηγίες της EPA επιτρέπουν την εδαφολογική εξαγωγή με μη-επιβλαβείς διαλύτες για την αφαίρεση PCB. [45].

Οι τεχνικές διαλυτικής εξαγωγής είναι οικονομικώς αποδοτικές μέθοδοι για την επεξεργασία των PCB και άλλων χλωριωμένων ενώσεων. Ο κύριος περιορισμός είναι οι μολυσματικοί παράγοντες που μεταφέρονται σε άλλες φάσεις και πρέπει να καταστραφούν μέσω μιας δευτεροβάθμιας μεθόδου. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις που συνδυάζουν τη διαλυτική εξαγωγή με άλλες τεχνικές, όπως χημική αφαλογόνωση με ακινητοποιημένα αντιδραστήρια (CDP) και ακτινοβολία ακτινών γ. Οι πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι η συγκέντρωση του PCB στα λάδια των μετασχηματιστών μειώθηκε από 700 ppm σε μη εντοπίσιμα επίπεδα σε λιγότερο από 5 λεπτά χρησιμοποιώντας τη χημική αφαλογόνωση. Τα αποτελέσματα για την ραδιολυτική καταστροφή έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των PCB μειώθηκαν με δόση ακτινών-γ (σχεδόν 60 μέγα rads) και επιτεύχθηκε καταστροφή των PCB από 300ppm σε 1ppm σε χώμα διαποτισμένο με διαλύτη [46].

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Ηλιακή Αποτοξίνωση – Φωτοχημική Μείωση

Η ενέργεια φωτός του ήλιου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση των οργανικών ενώσεων, συνθετικής και φυσικής προέλευσης. Τα βραχέα μήκη κύματος (295 – 400 nm) του ηλιακού φάσματος αποδυναμώνονται πολύ από την ατμόσφαιρα. Η ακτινοβολία που φτάνει στη γη είναι σε θέση να παραγάγει άμεσες και έμμεσες φωτολυτικές διαδικασίες, που μπορούν να υποβιβάσουν φυτοφάρμακα και PCB που ρυπαίνουν τα χώματα και τα επιφανειακά ύδατα. Δεδομένου ότι τα αναφερθέντα μήκη κύματος μειώνονται εντονότερα από τα μακρύτερα – ορατά – μήκη κύματος, το ποσοστό φωτόλυσης των ρυπογόνων παραγόντων εξαρτάται ιδιαίτερα από το γεωγραφικό πλάτος, την εποχή και άλλες μετεωρολογικές συνθήκες. Έτσι, στις τροπικές περιοχές, οι φωτοχημικές διαδικασίες είναι ένας βασικός παράγοντας για την αξιολόγηση της μοίρας τέτοιων ρύπων [47].

ΕΙΚΟΝΑ 20: Ηλιακοί συλλέκτες μονάδας Ηλιακής Αποτοξίνωσης

Η ηλιακή ενέργεια χρησιμοποιείται για να μειώσει τις επικίνδυνες οργανικές χημικές ουσίες με την απευθείας θερμική αποσύνθεση ή με τη φωτοχημική αντίδραση. Μερικά πλεονεκτήματα είναι:

- ✓ η μείωση χρήσης καυσίμων,
- ✓ η βελτιωμένη θερμική καταστροφή των ρυπογόνων παραγόντων, και
- ✓ η μείωση των όγκων αερίου εξάτμισης, συμπεριλαμβανομένου των PICs (προϊόντα της ελλιπούς καύσης).

Αυτές οι διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιήσουν είτε θερμική ενέργεια, είτε μια σειρά φωτοχημικών αντιδράσεων.

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά η ηλιακή ενέργεια απαιτείται η συγκέντρωση της ηλιακής ακτινοβολίας για την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών και την αποσύνθεση ή καταστροφή των μολυσματικών παραγόντων. Η ηλιακή ακτινοβολία απεικονίζεται από τους καθρέφτες (ηλιοστάτες) και απορροφάται από έναν δέκτη που φθάνει σε θερμοκρασίες μέχρι 2.300 ^{o}K. Δεν απαιτείται κανένα βοηθητικό καύσιμο και η τεχνολογία έχει αποδειχτεί ότι είναι βελτιωμένη όσον αφορά την αποδοτικότητα καταστροφής και αφαίρεσης (DRE) των οργανικών ουσιών, κατά έναν παράγοντα 100 ή και παραπάνω σε σχέση με τις συμβατικές θερμικές τεχνολογίες. Οι υψηλές αποδοτικότητες καταστροφής μπορούν να επιτευχθούν σε μια θερμοκρασία 750 ^{o}C που είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία που απαιτείται για τη θερμική αποτέφρωση.

Οι κύριες φωτοχημικές διαδικασίες που βοηθούν τη θερμική επεξεργασία στην ηλιακή αποτοξίνωση περιλαμβάνουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το διοξείδιο τιτανίου (TiO_2). Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται για να προωθήσει μια αντίδραση οξείδωσης κατά τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, σε συνδυασμό με έναν καταλύτη όπως TiO_2 παρουσία οξυγόνου. Οι αντιδράσεις των ριζών οξυγόνου που παράγονται με το βομβαρδισμό ακτινών ορατού φωτός παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, είναι άμεσες. Τα αντενεργά προϊόντα μπορούν έπειτα να αντιδράσουν με τα μόρια των ρυπογόνων παραγόντων στα απόβλητα.

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

❖ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Οι βιολογικές τεχνικές πραγματοποιούνται συνήθως με τους γηγενείς μικροοργανισμούς δεδομένου ότι αυτοί παρουσιάζουν την ανώτερη απόδοση λόγω των καλύτερων ποσοστών επιβίωσης, έναντι των συνθηκών που υφίστανται στις γεωγραφικά διαφορετικές θέσεις (μη-γηγενή εμβόλια).
Εντούτοις, μερικές μελέτες έχουν διευκρινίσει ότι η χρήση των γηγενών μικροοργανισμών για τη βιοθεραπεία, ως οικοδεσπότες για την ανάπτυξη των γενετικά κατασκευασμένων οργανισμών, δεν παρέχει πλεονέκτημα σε δυναμικά και ιδιαίτερα ανταγωνιστικά περιβάλλοντα. Κατά συνέπεια, η έρευνα συστήνει ότι η περιοχή πρέπει να κατασκευαστεί για να παρέχει τα χρονικά πλεονεκτήματα προσαρμογής για τους μη-γηγενείς μικροοργανισμούς ή τα γνωστά εμβόλια πρέπει να είναι σε θέση να επεξεργαστούν μια συγκεκριμένη περιοχή καλύτερα από τους εγγενής μικροοργανισμούς [50].

♦ Bioslurry

Αυτό είναι μια κατάλληλη τεχνική για περιοχές που απαιτούν μεγαλύτερο έλεγχο διεργασίας, πληρέστερα και γρηγορότερα ποσοστά υποβάθμισης. Τα μολυσμένα χώματα αναμιγνύονται με το ύδωρ για να διαμορφώσουν έναν πηλό, προκειμένου να επιτραπεί η επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και των ρυπογόνων παραγόντων. Κατόπιν ο πηλός τροφοδοτείται σε ένα βιολογικό αντιδραστήρα όπου παρέχεται ένα ελεγχόμενο ποσό αέρα για τη μίξη και τον αερισμό. Ο εμβολιασμός μπορεί να εκτελεσθεί για να ενισχύσει την επεξεργασία. Εάν οι όροι (θερμοκρασία, θρεπτική συγκέντρωση και κατάλληλος αερισμός) βελτιστοποιούνται, οι διαδικασίες πηλού είναι γρηγορότερες από άλλες βιολογικές διαδικασίες. Ο απορρυπασμένος πηλός είναι κατάλληλος για την άμεση εφαρμογή εδάφους, παρόμοια με τα λιπασμένα χώματα [51].
Ο χρόνος καθαρισμού είναι λιγότερο από δώδεκα μήνες. Οι βιολογικοί αντιδραστήρες Bioslurry χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση σε χώματα και λάσπη που ρυπαίνονται με εκρηκτικές ύλες, υδρογονάνθρακες πετρελαίου, πετροχημικά, διαλύτες, φυτοφάρμακα και άλλες οργανικές χημικές ουσίες. Το Bioslurry ευνοείται πέρα από τις κανονικές βιολογικές τεχνικές για τα ετερογενή χώματα, τα χώματα χαμηλής διαπερατότητας και τις περιοχές όπου τα υπόγεια νερά είναι δύσκολο να αιχμαλωτιστούν.
Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί. Επομένως απορρίπτεται

- Ενισχυμένη Βιοαποκατάσταση

Η ενισχυμένη βιοαποκατάσταση, είναι μια διαδικασία αύξησης του ποσοστού βιοδιάσπασης του ρυπασμένου χώματος με την προσθήκη θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου.

Η δραστηριότητα της μικροχλωρίδας και πανίδας μπορεί να υποκινηθεί με την κυκλοφορία των διαλυμένων σε νερό διαλυμάτων, μέσω των ρυπασμένων χωμάτων ή/και της προσθήκης των γηγενών / εμβολιασμένων μικροοργανισμών των κατασκευασμένων μικροβιακών ειδών ή της σποράς με τα μολυσματικά βακτηρίδια υποβάθμισης, ώστε να ενισχυθούν η βιολογική υποβάθμιση των μολυσματικών παραγόντων και η ακινητοποίηση των ανόργανων ρυπογόνων παραγόντων [51]. Αν και θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με αναερόβιους όρους, είναι καλύτερα όταν δεν περιορίζεται το οξυγόνο, προκειμένου να αποτραπεί ο σχηματισμός των επίμονων υποπροϊόντων όπως το βινυλοχλωρίδιο που παράγεται κατά την αναερόβια καταστροφή του τριχλωροαιθυλενίου.

Αυτή η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί in-situ για να μεταχειριστεί τα ρυπασμένα χώματα με διάφορους ρύπους όπως PCB, υδρογονάνθρακες πετρελαίου, διαλύτες, φυτοφάρμακα, ξύλινα συντηρητικά ή/και νιτροτολουόλη.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί. Επομένως απορρίπτεται

❖ ΕΝΣΩΜΑΤΩΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

Παρουσιάζονται οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούν τη θερμική εκρόφηση ως τεχνολογία καταστροφής.

♦ Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση

Αυτό το σύστημα αποτελείται από ένα θερμικό σύστημα εκρόφησης που συνδέεται με ένα σύστημα αποσύνθεσης με βάση-καταλύτη (BCD) για την αποχλωρίωση. Το σύστημα χρησιμοποιεί ένα έμμεσα θερμαινόμενο θερμικό σύστημα εκρόφησης για να χωρίσει τις οργανικές ενώσεις από τους ρυπογόνους παράγοντες [48]. Ο σχεδιασμός γίνεται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται στα υλικά τροφοδοσίας θερμοκρασία μέχρι 510 ^{o}C επιτρέποντας μια αποτελεσματική επεξεργασία των χωμάτων και της λάσπης, που ρυπαίνονται με ένα ευρύ φάσμα χαμηλών και υψηλών σημείου βρασμού ενώσεων. Το σύστημα ισχύει για υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα, PCB, υποπροϊόντα άνθρακα, διοξίνες και φουράνια. Τα αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αντιμετωπίζονται από ένα σύστημα αποκατάστασης ατμού που περιλαμβάνει venturi ελαίου, διαχωριστή ελαίου, διαχωριστή ύδατος, μονάδα συμπύκνωσης και μονάδα προσρόφησης ατμών άνθρακα.

Οι ρυπογόνοι παράγοντες και η υγρασία που εξατμίζονται από το μολυσμένο υλικό παρασύρονται από τον ατμό και συμπυκνώνονται/ανακτώνται από τους συλλέκτες/ συμπυκνωτές.

Το συμπυκνωμένο μίγμα είναι χωρισμένο και οι οργανικοί ρυπογόνοι παράγοντες συλλέγονται μέσω της διαλυτικής αποκατάστασης και πάνε για ανακύκλωση, αντικατάσταση καυσίμων ή επεξεργασία χρησιμοποιώντας τη διαδικασία BCD. Το διαχωρισμένο ύδωρ μπορεί να αντιμετωπιστεί με προσρόφηση υγρής φάσης άνθρακα και διήθηση σε άμμο. Το μεγαλύτερο μέρος του επεξεργασμένου ύδατος μπορεί να ανακυκλωθεί πίσω στη διαδικασία για χρήση στους συλλέκτες και ψύξη του μεταφορέα.

Η τεχνολογία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί.

- Θερμική Εκρόφηση – Πυρόλυση

Η τεχνολογία PCS (Product Control Soméus) είναι βασισμένη στη θερμική εκρόφηση, συνδυασμένη με την τεχνική στιγμιαίας πυρόλυσης, και ακολουθείται από καύση.

Οι κύριες λειτουργικές μονάδες του συστήματος περιλαμβάνουν τον έμμεσα θερμαινόμενο περιστροφικό αντιδραστήρα, το έμμεσα δροσισμένο δοχείο ψύξης στερεού υλικού, το σύστημα συλλεκτών venturi, την αίθουσα καύσης αερίου πυρόλυσης, το σύστημα κατεργασίας ύδατος, το βοηθητικό εξοπλισμό και την αυτόματη λειτουργία με συνεχή έλεγχο.

Ο περιστροφικός αντιδραστήρας είναι το η κύρια μονάδα του συστήματος. Τα απόβλητα ατμοποιούνται μερικώς σε ένα περιοριστικό περιβάλλον υπό συνθήκες κενού (0 έως 50 Pa). Ο αντιδραστήρας είναι κυλινδρικός στη μορφή, τοποθετείται οριζόντια και περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του.

Η λειτουργούσα θερμοκρασία στον αντιδραστήρα κυμαίνεται από 450 έως 800 ^{o}C. Τα απόβλητα μπορούν να εισαχθούν άμεσα, ή μετά από ξήρανση σε προθάλαμο. Εάν είναι απαραίτητο, τα απόβλητα αλέθονται σε έναν μύλο προκειμένου να ομογενοποιηθούν σε ένα μέγεθος λιγότερο από 5 mm. Έπειτα, αποσυντίθενται σε φάσεις στερεών και ατμού που περιλαμβάνουν ύδωρ με βαριά μέταλλα σε αδιάλυτη μορφή, οργανικές ουσίες με υψηλό σημείο βρασμού σε στερεά φάση, πτητικές οργανικές ενώσεις, πτητικά βαριά μέταλλα και αλόγονα σε φάση ατμού.

Μετά από την πυρόλυση, η φάση ατμού καίγεται και ψύχεται γρήγορα. Το ρεύμα αερίου καθαρίζεται σε έναν σύστημα συλλογής και επεξεργασίας υγρού αερίου πριν διατεθεί. Αν και τα αέρια διοξινών και φουρανίου δεν διαμορφώνονται γενικά σε ένα περιοριστικό περιβάλλον, θα μπορούσαν να διαμορφωθούν μετά από το βήμα καύσης. Επομένως, μετά από την καύση, τα προκύπτοντα αέρια πρέπει να αντιμετωπιστούν με σύστημα καθαρισμού. Το εναπομείναν ύδωρ της διαδικασίας καθαρισμού περνάει από διαδικασία καθαρισμού και εξουδετέρωσης, ώστε να διανεμηθεί εκ νέου.

Οι εφαρμογές της διαδικασίας περιλαμβάνουν τη μετατροπή σε ενέργεια, αποβλήτων όπως στερεά επιβλαβή απόβλητα, χώμα ρυπασμένο με PCB, χώμα ρυπασμένο με υδράργυρο, απόβλητα νοσοκομείων, δημοτικά στερεά απόβλητα, ιλύς αστικών λυμάτων και άνθρακα. Εκτός αυτού, η τεχνολογία μπορεί να μεταχειριστεί μια πλήρη σειρά χλωριωμένων υδρογονανθράκων, οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, όλων των οργανικών ή/και ανόργανων υλικών με συνδυασμένη ρύπανση οργανικών ουσιών, των αλόγονων και των βαριών μετάλλων.

Αν και αυτή η τεχνολογία δεν ισχύει για επεξεργασία υγρών (ύδωρ, εύφλεκτα υγρά και διαλύτες), εκρηκτικών υλών ή/και υλικών με υψηλά οξειδωτική φύση κάτω από θερμική επεξεργασία και υλικών που δεν αποσυντίθενται με θερμική επεξεργασία σε 600 ^{o}C.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί. Επομένως απορρίπτεται

- Θερμική Εκρόφηση – Σύστημα Αποστακτήρα

Αυτή η τεχνολογία προσαρμόζεται για να μεταχειριστεί ρυπασμένα χώματα που περιέχουν πτητικές ή ημιπτητικές οργανικές ενώσεις.

Το σύστημα περιλαμβάνει ένα έμμεσο σύστημα θέρμανσης που χρησιμοποιείται για να αφαιρέσει τα πτητικά υλικά μέσω μιας μακράς διεξόδου, αφήνοντας το επεξεργασμένο χώμα ικανό ακόμα και για επιστροφή στην αρχική περιοχή του. Η διέξοδος λειτουργεί σε συνεχή βάση με αρνητική πίεση και υπό ουδέτερες συνθήκες (δηλ. ούτε οξειδωτικές, ούτε περιοριστικές), με συνέπεια στον αέρα του συστήματος να υπάρχει διαρροή. Το επεξεργασμένο χώμα μετά το δοχείο υποδοχής μπαίνει σε ένα πλυντήριο υπερχείλισης από όπου μεταφέρεται σε αποθηκευτικό χώρο.

Το περιεχόμενο του συστήματος υποδοχής θερμαίνεται έμμεσα. Μια αίθουσα καύσης περιβάλλει το χώρο και τα συστατικά αρχικά φτάνουν μέχρι τη λειτουργούσα θερμοκρασία με τη θέρμανση του αδρανούς υλικού εντός του batch. Όταν αυτή η μάζα φτάσει στην κατάλληλη θερμοκρασία αρχίζει η τροφοδοσία. Οι θερμοκρασίες των στρωμάτων ελέγχονται για να εξασφαλιστεί ότι διατηρείται η τροφοδοσία και οι θερμοκρασίες φτάνουν τους 400 – 700 ^{o}C ανάλογα με το χρόνο παραμονής που απαιτείται, τον τύπο ρυπογόνου παράγοντα και τις εδαφολογικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά, στη μεταχείριση των ρυπασμένων με οργανοχλωριακά φυτοφάρμακα χωμάτων, το σύστημα υποδοχής λειτουργεί με μια θερμοκρασία στρωμάτων 450 έως 500 ^{O}C [49].

Μέσα στο σύστημα υποδοχής οι ρύποι είναι εξατμισμένοι ή/και αποσυνθεμένοι και χωρίζονται εκτός του αερίου. Τα απαέρια οδηγούνται από έναν ανεμιστήρα μέσω ενός καυτού συστήματος διήθησης αερίου, που αφαιρεί τα μόρια και επιτρέπει στα καθαρισμένα αέρια να πάνε σε μετακαυστήρα για την καταστροφή των υπόλοιπων οργανικών ουσιών. Ο μετακαυστήρας σχεδιάζεται για να λειτουργήσει σε 1.100 ^{O}C με έναν χρόνο παραμονής 2 sec. Από το μετακαυστήρα, τα αέρια αποσβήνονται για να ελαχιστοποιήσουν το σχηματισμό διοξινών ή/και φουρανίου.

Η διαδικασία του συστήματος υποδοχής είναι μόνο ικανή να μεταχειριστεί τα στερεά και τη λάσπη, αν και τα υγρά (π.χ. σχηματισμοί φυτοφαρμάκων) θα μπορούσαν να αντιμετωπιστούν αν πρώτα περνούσαν από προεπεξεργασία, ώστε έρθουν σε μορφή πηλού.

Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί. Επομένως απορρίπτεται

- Υαλοποίηση

Το χώμα επεξεργάζεται με υψηλή θερμοκρασία για να προκαλέσει ένα τηγμένο μέταλλο και να διαμορφωθεί ένα γυαλί όταν δροσιστεί. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε in-situ είτε ex-situ. Συνίσταται από την εισαγωγή ηλεκτροδίων γραφίτη στην περιοχή προς υαλοποίηση που ενεργοποιείται μια υψηλή ηλεκτρική αντίσταση που παρέχει θερμότητα (περισσότερο από 1.700 ^{o}C) για να λειώσει το χώμα. Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία οργανικών ουσιών (συμπεριλαμβανομένων των φυτοφαρμάκων και των PCB), ανόργανων και ραδιονουκλεϊδίων [60].
Οι οργανικοί μολυσματικοί παράγοντες θα καταστραφούν κανονικά, ενώ το ανόργανα θα παγιδευτούν στην υαλοποιημένη μήτρα. Η φυγοκεντρική επεξεργασία τόξων πλάσματος (PACT) που προαναφέρθηκε είναι ένας συνδυασμός τεχνολογιών τόξου πλάσματος και υαλοποίησης [49].
Η τεχνολογία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις που έχουν θεσπιστεί, καθώς θέλουμε να καταστρέψουμε τα απόβλητα Clophen και όχι να το αποθηκεύσουμε. Επομένως απορρίπτεται.

Μετά την ανάλυση των τεχνολογιών, επιλέγονται οι παρακάτω τεχνολογίες, οι οποίες ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των αυστηρών ορίων που έχουν θεσπιστεί:

- ✓ Αποτέφρωση Υψηλής Θερμοκρασίας
- ✓ Υπερ-κρίσιμη Οξείδωση
- ✓ Ηλεκτροχημική Οξείδωση
- ✓ Διαδικασία Χημικής Μείωσης Αέριας Φάσης
- ✓ Αποσύνθεση με βάση – καταλύτη
- ✓ Πυρόλυση Τηγμένων Μετάλλων
- ✓ Τόξο Πλάσματος
- ✓ Καταλυτική Υδρογόνωση
- ✓ Υπερηχητική Διαδικασία
- ✓ Διαλυτική Εξαγωγή
- ✓ Ηλιακή Αποτοξίνωση
- ✓ Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση

12.6.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΕΦΑΡΜΟΣΤΟΥΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Παρόλο που οι τεχνολογίες που επιλέχθηκαν στην παράγραφο 12.6.2 ανταποκρίνονται στα αυστηρά όρια που έχουν θεσπιστεί, η εφαρμογή κάποιων από αυτών στην Ελλάδα είτε δεν προτείνεται, είτε είναι ανέφικτη.

Ακολουθεί μια σύντομη ανάλυση των τεχνολογιών αυτών.

- ✓ ***Αποτέφρωση Υψηλής Θερμοκρασίας***

Η αποτέφρωση υψηλής θερμοκρασίας έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές στο παρελθόν. Πρόκειται για μια τεχνολογία υψηλού κόστους. Δυστυχώς, η εφαρμογή της δεν είναι τόσο αθώα όσο παρουσιάστηκε αρχικά, καθώς μετά από μακροχρόνια χρήση της, διαπιστώθηκε ότι η συνολική αποδοτικότητά της δεν είναι πολύ υψηλή. Ενώ το DRE φτάνει σε μέγιστες τιμές, τόσο τα παραπροϊόντα καύσης (διφαινύλια και φουράνες), όσο και η υπολειπόμενη τέφρα χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Τέλος, οι ποσότητες των PCB στην Ελλάδα δεν είναι αρκετές ώστε, από καθαρά οικονομική άποψη, η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής να είναι αποδοτική. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Υπερ-κρίσιμη Οξείδωση***

Η υπερ-κρίσιμη οξείδωση είναι μια αναδεικνυόμενη και καινοτόμος τεχνολογία, που όμως δεν μπορεί να επεξεργαστεί όλο το φάσμα των PCB που έχουμε στον ελληνικό χώρο (όπως PCB σε στερεά μορφή). Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας απαιτείται να συνοδευτεί από άλλες (π.χ. Πυρόλυση Τηγμένων Μετάλλων) που να επεξεργάζονται συμπληρωματικά το υπόλοιπο φάσμα των PCB. Ο συνδυασμός 2 ή περισσότερων τεχνολογιών για την καταστροφή των αποβλήτων κρίνεται ως αντιοικονομικός. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Ηλεκτροχημική Οξείδωση***

Η ηλεκτροχημική οξείδωση πληροί όλες τις προϋποθέσεις για να εφαρμοστεί στην Ελλάδα και να αναλάβει την επεξεργασία των αποβλήτων Clophen.
Πρόκειται για μια πρωτοπόρα τεχνολογία η οποία είναι πολλά υποσχόμενη και στις παρουσιάσεις που έχουν γίνει έχει εντυπωσιάσει με την ευελιξία της (καταστρέφει απόβλητα με οργανικό περιεχόμενο, που μπορεί να είναι διαλυτά ή αδιάλυτα οργανικά

υγρά ή στερεά. Το οργανικό κλάσμα μπορεί να ποικίλει μεταξύ 5 και 100 % χωρίς να επηρεάζει την απόδοση της διαδικασίας. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε ύδωρ των αποβλήτων μπορεί να έχει ένα ευρύ φάσμα).

Εξάλλου, η τεχνολογία αυτή εάν επιλεγεί για την Ελλάδα, θα μπορέσει να αντιμετωπίσει αποτελεσματικά οποιοδήποτε άλλα επικίνδυνα απόβλητα.

Οι συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (<80 °C) και ατμοσφαιρικής πίεσης κατά την επεξεργασία διασφαλίζουν την ομαλή λειτουργία της και τη χαμηλή επικινδυνότητα για τους εργαζόμενους.

Η Ηλεκτροχημική Οξείδωση προτείνεται επίσης, γιατί μπορεί να αναλάβει την αποτελεσματική καταστροφή όλου του φάσματος των PCB που υπάρχουν στον ελληνικό χώρο.

- ✓ ***Διαδικασία Χημικής Μείωσης Αέριας Φάσης***

Το υπερβολικά υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας καθιστά αυτή την τεχνολογία πολύ ακριβή για να εφαρμοστεί στην Ελλάδα, καθώς δε θα εκπληρούσε το κριτήριο που ακολουθεί (συμφερότερη οικονομικότερη λύση), για την επιλογή της τεχνολογίας επεξεργασίας των αποβλήτων Clophen στην Ελλάδα. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Αποσύνθεση με βάση – καταλύτη***

Η Αποσύνθεση με βάση – καταλύτη δεν μπορεί να επεξεργαστεί όλο το φάσμα των PCB που έχουμε στον ελληνικό χώρο (όπως PCB σε υγρή μορφή). Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας απαιτείται να συνοδευτεί από άλλες (π.χ. Υπερ-κρίσιμη Οξείδωση) που να επεξεργάζονται συμπληρωματικά το υπόλοιπο φάσμα των PCB. Ο συνδυασμός 2 ή περισσότερων τεχνολογιών για την καταστροφή των αποβλήτων κρίνεται ως αντιοικονομικός. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Πυρόλυση Τηγμένων Μετάλλων***

Πρόκειται για μια τεχνολογία οικονομικά ασύμφορη, καθώς οι ποσότητες των PCB στην Ελλάδα δεν είναι αρκετές ώστε από καθαρά οικονομική άποψη, η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής να είναι αποδοτική. Ακόμα πρόβλημα δημιουργεί η πιθανότητα έκρηξης και ζημιών εξοπλισμού. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Τόξο Πλάσματος***

Το υπερβολικά υψηλό κόστος της εγκατάστασης (διπλάσιο από το κόστος της αποτέφρωσης) και λειτουργίας, καθιστά αυτή την τεχνολογία πολύ ακριβή για να εφαρμοστεί στην Ελλάδα, καθώς δε θα εκπληρούσε το κριτήριο που ακολουθεί (συμφερότερη οικονομικότερη λύση) για την επιλογή της τεχνολογίας επεξεργασίας των αποβλήτων Clophen στην Ελλάδα. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Καταλυτική Υδρογόνωση***

Παρόλο που πληροί τις προϋποθέσεις για εφαρμογή της στην Ελλάδα, είναι πολύ καινούρια τεχνολογία. Έτσι, δεν έχουμε τις απαραίτητες πληροφορίες που χρειάζονται για την ανάλυσή της (όπως κόστος εγκατάστασης, λειτουργικό, προηγούμενη εμπειρία από εφαρμογή της κλπ.). Ίσως στο μέλλον να είναι μια ικανοποιητική λύση, προς το παρόν αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Υπερηχητική Διαδικασία***

Η υπερηχητική διαδικασία πληροί όλες τις προϋποθέσεις για να εφαρμοστεί στην Ελλάδα και να αναλάβει την επεξεργασία των αποβλήτων Clophen.
Η σταθερή αποδοτικότητα και η αποτελεσματική επεξεργασία που παρέχει, έχουν εκτιμηθεί και την έχουν καθιερώσει ως τεχνολογία καταστροφής επικινδύνων αποβλήτων. Εξάλλου, πολλές κατασκευαστικές εταιρίες αναλαμβάνουν την κατασκευή της.
Πρόκειται για μια τεχνολογία αφαλογόνωσης, η οποία είναι πολλά υποσχόμενη και στις παρουσιάσεις που έχουν γίνει έχει εντυπωσιάσει με την αποτελεσματικότητά της, καθώς μπορεί να μειώσει το ρύπο σε συγκεντρώσεις έως και 2 ppb.
Οι συνθήκες λειτουργίας κατά την επεξεργασία διασφαλίζουν την ομαλή λειτουργία της και τη χαμηλή επικινδυνότητα για τους εργαζόμενους, ενώ ποτέ δεν παρατηρήθηκε κάποιο ατύχημα ή δυσλειτουργία στο παρελθόν.
Η Υπερηχητική Διαδικασία προτείνεται επίσης. γιατί μπορεί να αναλάβει την αποτελεσματική απομάκρυνση των PCB από χώματα που έχουν ρυπανθεί με αυτό.
Τέλος το κόστος επεξεργασίας και εγκατάστασης χαρακτηρίζεται λογικό.

- ✓ ***Διαλυτική Εξαγωγή***

Η υπερ-κρίσιμη οξείδωση δε μπορεί να επεξεργαστεί όλο το φάσμα των PCB που έχουμε στον ελληνικό χώρο (όπως PCB σε στερεά μορφή). Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας απαιτείται να συνοδευτεί από άλλες (π.χ. Πυρόλυση Τηγμένων Μετάλλων) που να επεξεργάζονται συμπληρωματικά το υπόλοιπο φάσμα των PCB. Ο συνδυασμός 2 ή περισσότερων τεχνολογιών για την καταστροφή των αποβλήτων κρίνεται ως αντιοικονομικός. Επομένως αυτή η τεχνολογία απορρίπτεται.

- ✓ ***Ηλιακή Αποτοξίνωση***

Η ηλιακή αποτοξίνωση πληροί όλες τις προϋποθέσεις για να εφαρμοστεί στην Ελλάδα και να αναλάβει την επεξεργασία των αποβλήτων Clophen.
Η σταθερή αποδοτικότητα και η αποτελεσματική επεξεργασία που παρέχει, έχει εκτιμηθεί από τον κόσμο και την έχει καθιερώσει ως τεχνολογία καταστροφής επικινδύνων αποβλήτων.
Πρόκειται για μια τεχνολογία προηγμένης οξειδωτικής διαδικασίας, η οποία είναι πολλά υποσχόμενη και στις έως τώρα εφαρμογές της έχει εντυπωσιάσει με την αποτελεσματικότητά της, καθώς επιτυγχάνονται θερμοκρασίες μέχρι 2.300 ^{o}K χωρίς να απαιτείται κανένα βοηθητικό καύσιμο.
Ποτέ δεν παρατηρήθηκε κάποιο ατύχημα ή δυσλειτουργία αυτής της τεχνολογίας στο παρελθόν.
Η Ηλιακή Αποτοξίνωση προτείνεται επίσης, γιατί μπορεί να αναλάβει την αποτελεσματική καταστροφή και άλλων επικινδύνων αποβλήτων εκτός των PCB.
Τέλος, το κόστος επεξεργασίας είναι σχετικά χαμηλό, και η εγκατάσταση μιας τέτοιας μεθόδου καταστροφής στην Ελλάδα θα μπορούσε να διασφαλίσει την ανέξοδη καταστροφή ανεπιθύμητων ρύπων τα επόμενα χρόνια.

- ✓ ***Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση***

Η θερμική εκρόφηση – καταλυμένη αφαλογόνωση πληροί όλες τις προϋποθέσεις για να εφαρμοστεί στην Ελλάδα και να αναλάβει την επεξεργασία των αποβλήτων Clophen.
Η σταθερή αποδοτικότητα και η αποτελεσματική επεξεργασία που παρέχει, έχουν εκτιμηθεί και την έχουν καθιερώσει ως τεχνολογία καταστροφής επικινδύνων αποβλήτων.

Πρόκειται για μια τεχνολογία που χρησιμοποιεί τη θερμική εκρόφηση για την καταστροφή των αποβλήτων. Είναι πολλά υποσχόμενη και στις έως τώρα εφαρμογές της έχει εντυπωσιάσει με την αποτελεσματικότητά της.
Η λειτουργία της Θερμικής Εκρόφησης – Καταλυμένης Αφαλογόνωσης θεωρείται ασφαλής για τους εργαζόμενους και ποτέ δεν παρατηρήθηκε κάποιο ατύχημα ή δυσλειτουργία αυτής της τεχνολογίας στο παρελθόν.
Η Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση προτείνεται επίσης, γιατί μπορεί να αναλάβει την αποτελεσματική καταστροφή και άλλων επικινδύνων αποβλήτων εκτός των PCB.

Έτσι μετά από την επανεξέταση των τεχνολογιών που ανταποκρίνονταν στο κριτήριο των προϋποθέσεων καταστροφής, αποδείχτηκε τεκμηριωμένα ότι κάποιες από τις τεχνολογίες αυτές, μη εκπληρώνοντας βασικά κριτήρια, δε θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην Ελλάδα.

Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω, οι τεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν στην Ελλάδα και να αναλάβουν εξολοκλήρου την επεξεργασία των αποβλήτων Clophen είναι οι ακόλουθες:

1. **Ηλεκτροχημική Οξείδωση**

2. **Υπερηχητική Διαδικασία**

3. **Ηλιακή Αποτοξίνωση**

4. **Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση**

Ακολουθεί πίνακας αξιολόγησης των τεχνολογιών με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

Α – Δημόσια Αποδοχή του έργου
Β – Περιβαλλοντικές Επιδράσεις και Επιπτώσεις
Γ – Τεχνολογική Ωριμότητα
Δ – Γενικό Κόστος Εγκατάστασης και Λειτουργίας

Η αξιολόγηση γίνεται με κλίμακα 1-5, όπου ισχύει:
1-άριστη, **2**- καλή, **3**-αποδεκτή, **4**-προβληματική και **5**-πολύ προβληματική,

ΠΙΝ. 13: Αξιολόγηση των Τεχνολογιών

Τεχνολογίες	Αξιολόγηση		
	Κριτήρια	**Βαθμολ.**	**Παρατηρήσεις**
Ηλεκτροχημική Οξείδωση	Α	1	Η τεχνολογία αυτή καθαυτή δεν αναμένεται να προκαλέσει τη δυσαρέσκεια του κόσμου, καθώς στο παρελθόν δεν έχει παρουσιάσει ατυχήματα ή περιβαλλοντικά προβλήματα στις εγκαταστάσεις της.
	Β	2	Καμία τεχνολογία δεν έχει την ικανότητα ολικής καταστροφής των Clophen, όμως το προσεγγίζει αποδεκτά (>99,9999%) χωρίς να παράγει τοξικά παραπροϊόντα.
	Γ	2	Η τεχνολογία αυτή έχει δοκιμαστεί και εφαρμοστεί στο παρελθόν με επιτυχία. Πρόκειται για αναδεικνυόμενη τεχνολογία.
	Δ	2	Συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες καταστροφής των αποβλήτων Clophen, το γενικό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικού χαρακτηρίζεται καλό (μικρότερο από το μέσο όρο).
Υπερηχητική Διαδικασία	Α	1	Η τεχνολογία αυτή καθαυτή δεν αναμένεται να προκαλέσει τη δυσαρέσκεια του κόσμου, καθώς στο παρελθόν δεν έχει παρουσιάσει ατυχήματα ή περιβαλλοντικά προβλήματα στις εγκαταστάσεις της.
	Β	2	Καμία τεχνολογία δεν έχει την ικανότητα ολικής καταστροφής των Clophen, όμως το προσεγγίζει αποδεκτά (>99,9999%) χωρίς να παράγει τοξικά παραπροϊόντα.
	Γ	2	Η τεχνολογία αυτή έχει δοκιμαστεί και εφαρμοστεί στο παρελθόν με επιτυχία. Πρόκειται για αναδεικνυόμενη τεχνολογία.
	Δ	3	Συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες καταστροφής των αποβλήτων Clophen, το γενικό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικού χαρακτηρίζεται μέτριο (κοντά στο μέσο όρο).
Ηλιακή Αποτοξίνωση	Α	1	Η τεχνολογία αυτή καθαυτή δεν αναμένεται να προκαλέσει τη δυσαρέσκεια του κόσμου, καθώς στο παρελθόν δεν έχει παρουσιάσει ατυχήματα ή περιβαλλοντικά προβλήματα στις εγκαταστάσεις της.
	Β	2	Καμία τεχνολογία δεν έχει την ικανότητα ολικής καταστροφής των Clophen, όμως το προσεγγίζει αποδεκτά (>99,9999%) χωρίς να παράγει τοξικά παραπροϊόντα.
	Γ	1	Η τεχνολογία αυτή έχει δοκιμαστεί και εφαρμοστεί στο παρελθόν με επιτυχία. Πρόκειται για μια τεχνολογία που έχει εφαρμοστεί σε αρκετές χώρες.
	Δ	2	Συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες καταστροφής των αποβλήτων Clophen, το γενικό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικού χαρακτηρίζεται καλό (μικρότερο από το μέσο όρο).

Τεχνολογίες	Αξιολόγηση		
	Κριτήρια	**Βαθμολ.**	**Παρατηρήσεις**
Θερμική Εκρόφηση – Καταλυμένη Αφαλογόνωση	Α	2	Στο παρελθόν δεν έχει παρουσιάσει ατυχήματα ή περιβαλλοντικά προβλήματα στις εγκαταστάσεις της. Η τεχνολογία αυτή, επειδή είναι θερμική και ο δεν είναι γνωστή, ίσως ο κόσμος πιστέψει ότι θα έχει προβλήματα ανάλογα της αποτέφρωσης.
	Β	3	Καμία τεχνολογία δεν έχει την ικανότητα ολικής καταστροφής των Clophen, όμως το προσεγγίζει αποδεκτά (>99,9999%) χωρίς να παράγει τοξικά παραπροϊόντα. Κάποια παράγωγα της διαδικασίας χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία.
	Γ	2	Η τεχνολογία αυτή έχει δοκιμαστεί και εφαρμοστεί στο παρελθόν με επιτυχία. Πρόκειται για αναδεικνυόμενη τεχνολογία.
	Δ	2	Συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες καταστροφής των αποβλήτων Clophen, το γενικό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικού χαρακτηρίζεται καλό (μικρότερο από το μέσο όρο).

Το γενικό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, ουσιαστικά θα εξαρτηθεί από το χρονικό διάστημα που θα χρειαστεί η κάθε μέθοδος για να καταστρέψει τα απόβλητα.

Αφού οι τέσσερις αυτές τεχνολογίες πληρούν όλες τις προϋποθέσεις για να εφαρμοστούν στην Ελλάδα, για να γίνει επιλογή της συμφερότερης από αυτές, προτείνεται να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο που ακολουθεί για την εύρεση της οικονομικότερης λύσης, το οποίο είναι εξειδικευμένο για την περίπτωση της επεξεργασίας των αποβλήτων Clophen στην Ελλάδα.
Στο 3^{ο} παράρτημα παρατίθεται ένα αναλυτικό παράδειγμα με υποθετικές τιμές για την καλύτερη κατανόηση χρήσης του προγράμματος.

12.6.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΤΕΡΗΣ ΛΥΣΗΣ

❖ **ΘΕΩΡΙΑ – ΑΛΥΣΙΔΕΣ MARKOV [53, 54]**

- *Γενικά περί αλυσίδων Markov*

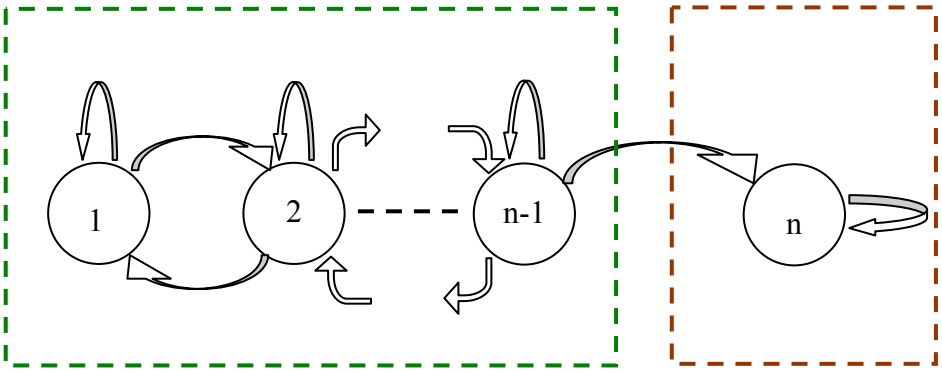
Οι αλυσίδες Markov είναι στοχαστικές διαδικασίες διακεκριμένων καταστάσεων και διακεκριμένου χρόνου.

- *Ανάπτυξη θεωρίας*

Κατά τη θεωρία των αλυσίδων Markov μια επικοινωνούσα κλάση λέγεται **μεταβατική** αν από αυτή μπορούμε να φτάσουμε σε κάποια κλάση έξω από αυτή και από εκεί δεν μπορούμε να επιστρέψουμε στην αρχική κλάση, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.
Οι επικοινωνούσες κλάσεις καταλήγουν **πάντα** σε μια κλειστή κλάση και άρα κάθε αλυσίδα Markov έχει τουλάχιστον μια κλειστή κλάση.

Ισχύει ότι σε κάθε αλυσίδα Markov η πιθανότητα να βρεθούμε τελικά σε μια κλειστή επικοινωνούσα κλάση ισούται με 1.
Η κλειστή κλάση λέγεται και απορροφητική και αν συνίσταται από μια κατάσταση τότε η κατάσταση λέγεται απορροφητική, όπως φαίνεται να είναι στο παρακάτω σχήμα. Όπως είναι προφανές, από την απορροφητική κατάσταση δεν μπορούμε να επιστρέψουμε στη μεταβατική.

- *Μορφή αλυσίδας Markov όπου φαίνονται οι κλάσεις και οι κόμβοι*

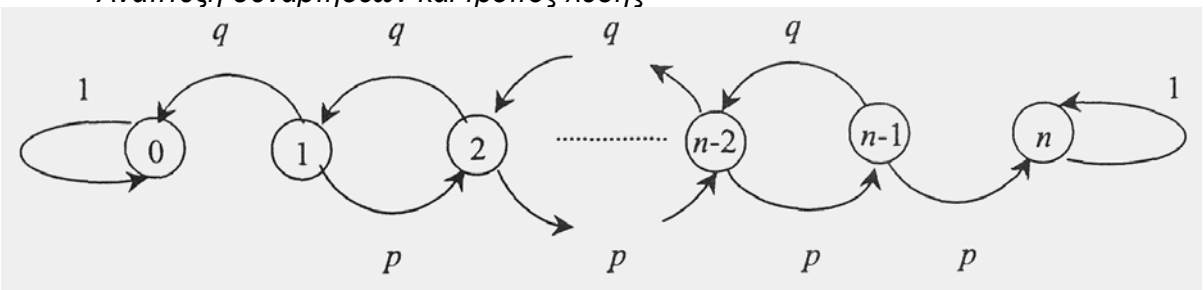


Σχήμα 14. Μορφή αλυσίδας Markov με τη μεταβατική κλάση να καταλήγει σε μια απορροφητική κλάση

Ανάλυση:

- Πρόκειται για την επικοινωνούσα κλάση (*ή μεταβατική κλάση*)
- Πρόκειται για την κλειστή κλάση (*ή απορροφητική κλάση*)

- *Ανάπτυξη συναρτήσεων και τρόπος λύσης*



Σχήμα 15. Γενική περίπτωση αλυσίδας Markov

θεωρώντας το παραπάνω σχήμα (το οποίο αναφέρεται και ως η καταστροφή του χαρτοπαίκτη, γιατί έχει 2 τελικές καταστάσεις μία που κερδίζει – επίτευξη στόχου – και μία που χάνει – καταστροφή), προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις από τις κλειστές καταστάσεις:

$P_{k+1}(0) = Pk(0) + qP_k(1)$ (11-1)

$P_{k+1}(1) = qP_k(2)$ (11-2)

$P_{k+1}(2) = pP_k(1) + qP_k(3)$ (11-3)

……..

$P_{k+1}(n-2) = pP_k(n-3) + qP_k(n-1)$ (11-4)

$P_{k+1}(n-1) = pP_k(n-2)$ (11-5)

$P_{k+1}(n) = pP_k(n) + pP_k(n-1)$ (11-6)

Τώρα αναδιατάσσουμε τα στοιχεία του διανύσματος P_k έτσι ώστε <u>οι απορροφητικές κλάσεις να είναι στην αρχή</u> ήτοι,

$$P_k = [\ P_k(0)\quad P_k(n)\quad P_k(1)\quad P_k(2)\quad P_k(3) \ldots P_k(n-1)\ ]^T \qquad (11\text{-}7)$$

Έτσι οι προηγούμενες εξισώσεις γράφονται ως εξής:

$$P_{k+1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & | & q & 0 & 0 & 0 & & 0 \\ 0 & 1 & | & 0 & 0 & 0 & & & p \\ - & - & | & - & - & - & - & - & - \\ 0 & 0 & | & 0 & q & 0 & 0 & & 0 \\ 0 & 0 & | & p & 0 & q & & & 0 \\ 0 & 0 & | & 0 & p & 0 & & & \\ 0 & 0 & | & 0 & & & & q & 0 \\ 0 & 0 & | & & & & p & 0 & q \\ 0 & 0 & | & 0 & 0 & & 0 & p & 0 \end{bmatrix} \qquad (11\text{-}8)$$

Γενικά ο πίνακάς μας μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$A = \begin{bmatrix} P & | & R \\ --- & | & --- \\ 0 & | & Q \end{bmatrix} \qquad (11\text{-}9)$$

Όπου για το συγκεκριμένο παράδειγμα ο A είναι (n+1) X (n+1), και ο Q είναι (n-1) X (n-1) και

$$Q = \begin{bmatrix} 0 & q & 0 & . & . & . & 0 \\ p & 0 & q & . & . & . & 0 \\ 0 & p & 0 & q & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & . & . & p & 0 & q \\ 0 & 0 & . & . & 0 & p & 0 \end{bmatrix} \qquad (11\text{-}10)$$

Ο Q προκύπτει από τον A αν αφαιρέσουμε τις απορροφητικές καταστάσεις. Ο Q δεν είναι στοχαστικός και έτσι λέγεται **υποστοχαστικός**.

Ο πίνακας αυτός αρκεί για τη μοντελοποίηση των μεταβατικών καταστάσεων. Πράγματι, έστω ότι ξεκινάμε από την κατάσταση S_i και θέλουμε την πιθανότητα στο βήμα k να είμαστε στην κατάσταση S_j (πάντα μέσα στη μεταβατική κλάση). Ως γνωστόν, αυτή η πιθανότητα είναι το στοιχείο του πίνακα A^k που αντιστοιχεί στην πιθανότητα μετάβασης από την i στη j.

Μπορεί να αποδειχθεί ότι ο πίνακας A^k έχει την ακόλουθη μορφή:

$$A^k = \begin{bmatrix} P^k & | & R \\ --- & | & --- \\ 0 & | & Q^k \end{bmatrix} \qquad (11\text{-}11)$$

για κάποιον πίνακα X (δε μας ενδιαφέρει), οπότε το στοιχείο που ζητάμε ισούται με το στοιχείο $q_{ij}^{(k)}$ του πίνακα $(Q^T)^k$. Παρατηρούμε ότι, για k=0, $(Q^T)^0=1$ δηλαδή έχει όλα τα

διαγώνια στοιχεία ίσα με 1 και τα υπόλοιπα 0. Αυτό επαληθεύει το ότι η πιθανότητα σε 0 βήματα να πάμε στη j είναι 1 μόνον όταν i = j.

Επίσης, το μέσο πλήθος των φορών που θα βρεθούμε στην S_j για k = 0,1,2,… έχοντας ξεκινήσει από την S_i είναι:

1xP (να πάμε στην S_j στο βήμα k = 0) + 1xP (να πάμε στην S_j στο βήμα k = 1) + …

$$= q_{ij}^0 + q_{ij}^1 + \cdots + q_{ij}^k + \cdots \qquad (11\text{-}12)$$

που είναι το στοιχείο (ij) του πίνακα

$$I + Q^T + \cdots + \left(Q^T\right)^k + \cdots \qquad (11\text{-}13)$$

αλλά μπορεί εύκολα να δειχθεί ότι

$$M = \left(I - Q^T\right)^{-1} = I + Q^T + \ldots \left(Q^T\right)^2 + \ldots \qquad (11\text{-}14)$$

Ισχύει ότι το μέσο πλήθος των φορών που η αλυσίδα, πριν απορροφηθεί, θα βρίσκεται στην κατάσταση S_j, δοθέντος ότι άρχισε από την S_i, είναι ίσο με το στοιχείο m_{ij} του πίνακα M.

Τώρα το συνολικό μέσο πλήθος των φορών που η αλυσίδα αρχίζει από την κατάσταση S_i και πηγαίνει σε μεταβατικές καταστάσεις S_1, S_2, … , είναι ίσο με το άθροισμα των όρων της γραμμής i του M. Δηλαδή ο μέσος αριθμός επισκέψεων προς όλες τις μεταβατικές καταστάσεις προτού η αλυσίδα απορροφηθεί, έχοντας αρχίσει από την S_i, ισούται με το στοιχείο i του διανύσματος $M \cdot 1$ όπου 1 είναι το διάνυσμα με όλα τα στοιχεία ίσα με 1.

❖ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΓΙΑ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ

- *Υπόθεση*

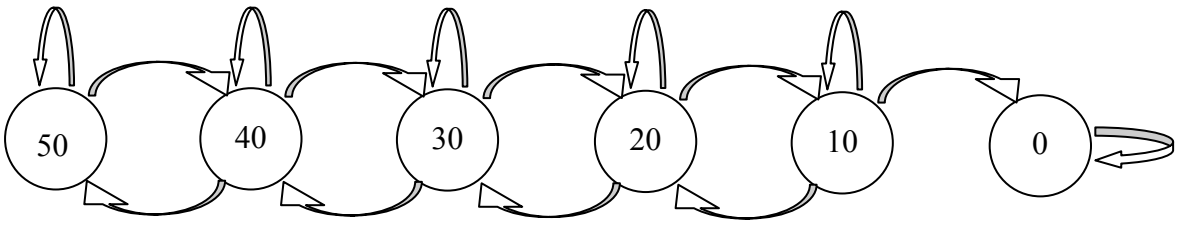
Έστω ότι έχουμε για καταστροφή 50 tn Clophen στην Ελλάδα. Αν υποθέσουμε ότι το εργοστάσιο μπορεί να καταστρέψει 10 tn το χρόνο, λογικά θα λέγαμε ότι θέλει 5 χρόνια για να επιτευχθεί ο στόχος μας ($\frac{50tn}{10tn/year} = 5years$).

- *Πιθανές συγκυρίες που μπορούν να καθυστερήσουν τη διαδικασία*

Βέβαια τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά, η πείρα έχει δείξει ότι πρέπει να λαμβάνουμε σοβαρά υπόψη τον απρόσμενο παράγοντα. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα μπορεί να έχουμε ως απρόσμενο παράγοντα περισσότερη ποσότητα Clophen από την αρχική που του δώσαμε καθώς λαμβάνει χώρα η διαδικασία καταστροφής, προβλήματα στη μέθοδο καταστροφής, αστοχίες, ατυχήματα κ.ά.
Σε αυτό το σημείο έρχεται η θεωρία των αλυσίδων Markov να μας δώσει την απάντηση που θέλουμε, για το πόσο δηλαδή χρόνο θα χρειαστεί η εγκατάστασή μας να μας δώσει το επιθυμητό αποτέλεσμα, εάν υποθέσουμε κάποια μικροπροβλήματα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας.

- *Αλυσίδα Markov – πραγματικός χρόνος*

Για να λύσουμε το παραπάνω πρόβλημα, αρχικά θα κατασκευάσουμε την αλυσίδα Markov.

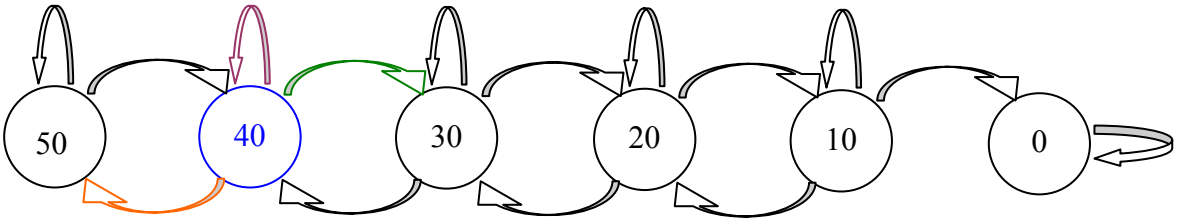


Σχήμα 16. Αλυσίδα Markov που αναπαριστά το πρόβλημα

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι σε κάθε κόμβο (στο παράδειγμά μας κάθε κόμβος αντιστοιχεί στους υπολειπόμενους tn του ρύπου Clophen για καταστροφή), έχουμε τρεις δυνατές μεταβάσεις:

- Να πορευτεί προς την καταστροφή άλλων 10 tn Clophen, που εξηγείται ως η ομαλή πορεία της εγκατάστασης που εξετάζουμε
- Να επιστρέψει προς τον εαυτό του που ρξηγείται είτε ως πρόβλημα στην εγκατάσταση, είτε ως εύρεση νέων ποσοτήτων του ρύπου, είτε και τα δύο
- Να επιστρέψει πίσω, δηλ. σε μεγαλύτερη ποσότητα ρύπου, που μπορεί να εξηγηθεί ως προβληματική λειτουργία της εγκατάστασης ή/και αύξηση του αποθηκευμένου Clophen

Σχηματική επεξήγηση:



Σχήμα 17. Σχήμα κατανόησης των πιθανών πορειών που υφίστανται σε κάθε κόμβο της μεταβατικής κλάσης

- *Εισαγωγή στοιχείων*

Προφανώς τα στοιχεία που εισάγουμε (όπως φαίνεται και στη θεωρία των αλυσίδων Markov στην αρχή της παραγράφου 11.6.3) είναι πιθανότητες και αφού έχουμε συγκεκριμένες εναλλακτικές λύσεις πρέπει κάθε φορά το άθροισμά τους να μας δίνει τη μονάδα.

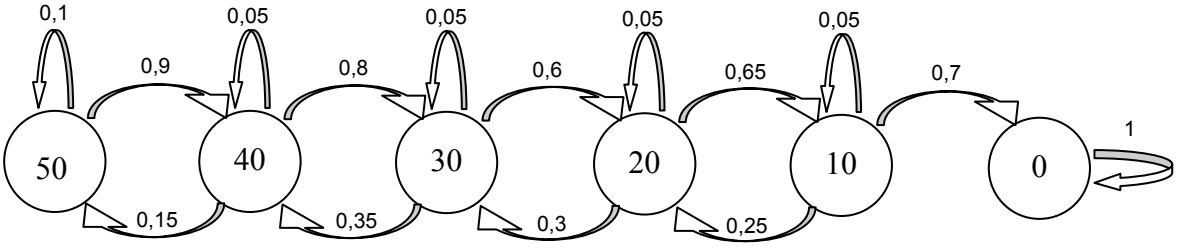
Έτσι, στον πίνακα που ακολουθεί, επιλέγουμε τις πιθανότητες της κάθε εκδοχής, οι οποίες με τη βοήθεια της θεωρίας των αλυσίδων Markov θα μας δώσουν τη μέση διάρκεια που θα έχει η καταστροφή του Clophen με τη συγκεκριμένη εγκατάσταση.

ΠΙΝ. 14: Τιμές Πιθανοτήτων που υποθέτουμε για το πρόβλημα

Τόνοι PCB	Πιθανότητα			Επαλήθευση
	καταστροφή	σταθεροποίηση	αύξηση	
50	0.9	0,1	-	1
40	0,8	0,05	0,15	1
30	0,6	0,05	0,35	1
20	0,65	0,05	0,30	1
10	0,7	0,05	0,25	1
0	-	1	-	1

Όπως παρατηρούμε σε όλους τους κόμβους της αλυσίδας το σύνολο των πιθανοτήτων μας δίνει μονάδα.

Σχηματικά ο παραπάνω πίνακας μεταφράζεται ως εξής:



Σχήμα 18. Αλυσίδα Markov όπου αναγράφονται οι πιθανότητες

Έχοντας εισάγει τις πιθανότητες (τυχαία στο παράδειγμά μας) λύνουμε ως εξής:

$$A = \left[\begin{array}{c|ccccc} 1 & 0,7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0,05 & 0,65 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,25 & 0,05 & 0,6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,3 & 0,05 & 0,8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,35 & 0,05 & 0,9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,15 & 0,1 \end{array}\right] \qquad (11\text{-}15)$$

Παρατηρούμε ότι το άθροισμα όλων των στηλών είναι μονάδα. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη διάταξη $A = \left[\begin{array}{c|c} P & R \\ \hline 0 & Q \end{array}\right]$

Έπειτα κάνουμε την πράξη πινάκων $M=(I - Q^T)^{-1}$, όπου ο I είναι ο μοναδιαίος πίνακας.

Το αποτέλεσμα της πράξης $M \cdot 1$ όπου ο πίνακας 1 είναι το διάνυσμα με όλα του τα στοιχεία 1 είναι το εξής: $M \cdot 1 = \begin{bmatrix} 2,39 \\ 5,09 \\ 7,61 \\ 9,07 \\ 10,18 \end{bmatrix}$ (11-16)

Το διάνυσμα αυτό μας δείχνει ουσιαστικά το μέσο χρόνο που θα χρειαστεί η εγκατάσταση για να καταστρέψει ολοκληρωτικά το Clophen (απορροφητική κατάσταση).

Ουσιαστικά η επεξήγηση του πίνακα $M \cdot 1$ είναι η ακόλουθη

- Από την έναρξή της (50 tn), η εγκατάσταση θα χρειαστεί 10,18 έτη για να καταστρέψει ολόκληρο το ρύπο.
- Από τους 40 tn, η εγκατάσταση θα χρειαστεί 9,07 έτη για να καταστρέψει ολόκληρο το ρύπο.
- Από τους 30 tn, η εγκατάσταση θα χρειαστεί 7,61 έτη για να καταστρέψει ολόκληρο το ρύπο.
- Από τους 20 tn, η εγκατάσταση θα χρειαστεί 5,09 έτη για να καταστρέψει ολόκληρο το ρύπο.
- Από τους 10 tn, η εγκατάσταση θα χρειαστεί 2,39 έτη για να καταστρέψει ολόκληρο το ρύπο.

Επομένως, η απάντηση στο παράδειγμά μας είναι ότι η εγκατάσταση θα χρειαστεί κατά μέσο όρο 10,18 έτη για να καταστρέψει πλήρως το ρύπο Clophen.

❖ ΣΧΟΛΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ MARKOV

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη του μοντέλου που παρατίθεται στην επόμενη ενότητα, έχει κάποια μειονεκτήματα, όπως το ότι η είσοδος των πιθανοτήτων είναι «παρακινδυνευμένη» από την άποψη του ότι μία άστοχη πρόβλεψη μπορεί να επηρεάσει το αποτέλεσμα αρκετά και οι προβλέψεις δεν είναι εύκολο να γίνουν με απόλυτη επιτυχία.

Βέβαια, με την κατάτμηση των βημάτων αυτό εξομαλύνεται, όμως απαιτείται περισσότερος χρόνος για την εισαγωγή στοιχείων.

Το καλό με αυτή τη μέθοδο είναι ότι μπορεί να συνδυαστεί με οικονομικά στοιχεία, γεγονός που πραγματοποιείται με το μοντέλο της παρακάτω παραγράφου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της βέλτιστης μεθόδου καταστροφής των αποβλήτων Clophen που είναι και ο απώτερος στόχος αυτής της εργασίας.

❖ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΕ

Το μοντέλο αυτό όπως προαναφέρθηκε έχει ως στόχο την εύρεση της καλύτερης οικονομικά τεχνολογίας που μπορεί να επιλεγεί στην Ελλάδα για την καταστροφή του ρύπου Clophen.

Γι' αυτό το λόγο το μοντέλο, που δημιουργήθηκε στο Matlab, έχει φτιαχτεί να δίνει ως έξοδο (εισάγοντας τα κατάλληλα δεδομένα) τα εξής:

- Τους μήνες κατά μέσο όρο που θα χρειαστεί η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για να καταστρέψει όλα τα απόβλητα Clophen,
- Το συνολικό κόστος εγκατάστασης – λειτουργίας έως ότου καταστραφεί όλο το απόθεμα των αποβλήτων Clophen στην Ελλάδα, το οποίο εξαρτάται από τους μήνες που θα δουλεύει το εργοστάσιο, και
- Το πιθανό πρόστιμο που θα επιβαρύνει την ελληνική οικονομία σύμφωνα με τη νομοθεσία 96/59/ΕΚ αν ξεπεραστεί η προθεσμία του 2010.

Παρατίθεται το πρόγραμμα και στην επόμενη παράγραφο ακολουθεί η ανάλυσή του.

ΜΟΝΤΕΛΟ – ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MATLAB[7]

```
clear
%Βοηθεια για το προγραμμα που γραφτηκε απο τον Εμμανουηλ Αστρακιανακη
%τον Ιουνιο του 2005 για την επιλογη της οικονομικοτερης τεχνολογιας για την
%αντιμετωπιση του ρυπου Clophen στον ελληνικο χωρο.
%
%Το προγραμμα, δινοντας του τα στοιχεια (οπως φαινονται στις ερωτησεις),
%χρησιμοποιωντας τη μεθοδο των αλυσιδων Markov (στοχαστικες διαδικασιες)
```

[7] Το πρόγραμμα δε δίνει τη δυνατότητα να μπουν τόνοι στις λέξεις

```
%επιστρεφει το μεσο χρονο που θα κανει η τεχνολογια να απομακρυνει το ρυπο
%απο τον ελληνικο χωρο καθως και το συνολο των  χρηματων που θα χρειαστουν
%για την υλοποιηση της.
%Οταν το προγραμμα τρεξει για ολες τις τεχνολογιες τοτε κανει αυτοματα
%συγκριση και επιλεγει την καλυτερη.
%Λογω του προστιμου που ενδεχεται να επιβαρυνει την Ελλαδα συμφωνα με την
%κοινοτικη οδηγια 96/59/ΕΚ το προγραμμα εχει περιλαβει στις εισοδους και
%στα επιμερους αποτελεσματα και αυτη την παραμετρο.
%Για περαιτερω πληροφοριες - αναλυση του προγραμματος, μπορειτε να διαβασετε
%την παραγραφο Χ στη διπλωματικη με τιτλο "ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ
%ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ CLOPHEN ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ".
%
%Καλα αποτελεσματα!!!
disp('Final version')

disp(' ')
disp(' ')

pcb=-1;
timeprostimo=-1;
xrimata=-1;
methodoi=-1;
%δεδομενα εισοδου του προγραμματος
while pcb<0
   pcb=input('Δωσε ποσοτητα σε tn του PCB που εχουμε προς επεξεργασια : ');
end
while timeprostimo<0
   timeprostimo=input(['Δωσε τους μηνες που μενουν εως την εναρξη του προστιμου : ']);
end
while xrimata<0
   xrimata=input(['Δωσε την πιθανη τιμη του προστιμου σε €/μηνα : ']);
end
while methodoi<0
   methodoi=input(['Αριθμος μεθοδων που θελουμε να συγκρινουμε : ']);
   disp('.................................................................................................................')
end
%Πινακες που χρειαζονται
   ce=zeros(1,methodoi);
   egatastasi=zeros(1,methodoi);
   leitourgia=zeros(1,methodoi);
   rithmos=zeros(1,methodoi);
   komvoi=zeros(1,methodoi);
   kostos=zeros(1,methodoi);
   xronospcb=zeros(1,methodoi);

   for i=1:methodoi

      ce(i)=-1;
      egatastasi(i)=-1;
      leitourgia(i)=-1;
      rithmos(i)=-1;
      metavoles(i)=-1;

   %Δεδομενα εισοδου για καθε τεχνολογια
   disp(' ')
   disp('Δεδομενα Εισοδου')
   disp(' ')
   while ce(i)<0
      ce(i)=input(['Δωσε το κοστος εγκαταστασης τεχνολογιας ', num2str(i), ' σε € : ']);
```

```
   end
   while egatastasi(i)<0
      egatastasi(i)=input(['Δωσε το χρονο που θα χρειαστει η υλοποιηση της εγκατασταση της τεχνολογιας ',
num2str(i), ' σε μηνες : ']);
   end
   while leitourgia(i)<0
      leitourgia(i)=input(['Δωσε το κοστος λειτουργιας τεχνολογιας ανα μηνα για τη μεθοδο ', num2str(i), ' σε €:
']);
   end
   while rithmos(i)<0
      rithmos(i)=input(['Δωσε το ρυθμο καταστροφης PCB που θα μπορει να επιτευχθει με τη μεθοδο ',
num2str(i) ' σε tn/μηνα: ']);
   end
   komvoi(i)=(pcb/rithmos(i)); %Αριθμος κομβων της αλυσιδας Markov
   f1=komvoi(i);
   while f1<3

disp('.....')
      disp('ΠΡΟΣΟΧΗ!!!')
      disp('Η διαιρεση pcb/ρυθμος καταστροφης πρεπει να ειναι μεγαλυτερος η ισος με 3')
      disp('Παρακαλω προσπαθηστε παλι')
      disp(' ')
      disp(' ')
      rithmos(i)=-1;

   while rithmos(i)<0
      rithmos(i)=input(['Δωσε το ρυθμο καταστροφης PCB που θα μπορει να επιτευχθει με τη μεθοδο ',
num2str(i) ' σε tn/μηνα: ']);
   end
   komvoi(i)=(pcb/rithmos(i)); %Αριθμος κομβων της αλυσιδας Markov
   f1=komvoi(i);
   end

   x=round(komvoi(i));

   Q=zeros(x);
   Q1=zeros(1);

   Katastaseis=sprintf('Το μοντελο θα δουλεψει για %d διακριτες καταστασεις', x) %Αριθμος καταστασεων που
θα εχουμε στο μοντελο - διασταση πινακα Q (n X n)
   disp(' ')

   Q(x,x)=-1;

   %Συμπληρωση του πινακα Q
            while Q(x,x)<0 | Q(x,x)>1
disp(' ----------------------------------------------------------------------------')
disp(' Ξεκιναει η δομηση του πινακα Q.')
                disp(' Υπενθυμιζω οτι οι πιθανοτητες ειναι μη αρνητικες τιμες, και ')
                disp(' δεν πρεπει να ξεπερνανε τη μοναδα (1=100%).                  ')
                disp(' ----------------------------------------------------------------------------')
                disp(' ')
                disp(' Η διαδικασια περιλαμβανει την εισαγωγη των τιμων ομαλης μεταβασης και σταθεροποιησης
καθε καταστασης. ')
                disp(' Η τριτη τιμη (τιμη επαναφορας στην προηγουμενη κατασταση) τυπωνεται καθε φορα που
χρειαζεται')
                disp(' ')
                Q(x,x)=input(['*Πιθανοτητα σταθεροποιησης στους ',num2str(pcb) 'tn : ' ]);
            end
```

```
        h=0;
        k1=komvoi(i);
  while x>1
        h=h+1;

        y1=(k1)*rithmos(i);
        y2=(k1-1)*rithmos(i);
        k1=k1-1;
        x=x-1;
        Q(x,x+1)=-1;
        Q(x,x)=-1;
        f1=f1-1;
        %Καταχωρηση της πιθανοτητας μεταβασης στον επομενο κομβο της
        %αλυσιδας Markov και πιθανοτητας σταθεροποιησης

        while Q(x,x+1)<0 | Q(x,x+1)>1
           Q(x,x+1)=input(['Πιθανοτητα ομαλης μεταβασης απο τους ',num2str(y1) ' tn στους ',num2str(y2) ' tn :
']);
        end

        while Q(x,x)<0 | Q(x,x)>1
           Q(x,x)=input(['Πιθανοτητα σταθεροποιησης στους ',num2str(y2) ' tn : ']);
        end
       Qx=Q(x,x)+Q(x,x+1);

       while Qx>1 %Προστασια του χρηστη του προγραμματος για να μην υπερβει σε καμια περιπτωση
                  %τον περιορισμο του 1 (=100%)

       disp(' Προσοχη!!! Οι τιμες των πιθανοτητων δεν μπορουν να υπερβαινουν στο αθροισμα τους τη
μοναδα ')
       disp(' ')
       disp(' ')
       disp(' Παρακαλω ξαναδωστε σωστα τις τελευταιες 2 τιμες και συνεχιστε τη διαδικασια.')

disp('.....................................................................................................................................
.........................')
       disp(' ')
       disp(' ')
       Q(x,x+1)=-1;
       Q(x,x)=-1;

        while Q(x,x+1)<0 | Q(x,x+1)>1
           Q(x,x+1)=input(['Πιθανοτητα ομαλης μεταβασης απο τους ',num2str(y1) 'tn στους ',num2str(y2) 'tn :
']);
        end

        while Q(x,x)<0 | Q(x,x)>1
           Q(x,x)=input(['Πιθανοτητα σταθεροποιησης στους ',num2str(y2) 'tn : ']);
           Qx=Q(x,x)+Q(x,x+1);
        end

        end

        Qxx=1-Q(x,x+1)-Q(x,x);
        Epanafora=sprintf('Η πιθανοτητα επαναφορας στους %dtn ειναι %s',y1,Qxx)
    end

  Q1(1,1)=-1;
```

```
mm=pcb-rithmos(i)*h;
while Q1(1,1)<0 | Q1(1,1)>1
   Q1(1,1)=input(['*Πιθανοτητα τελικης ομαλης μεταβασης απο τους ', num2str(mm) 'tn στους 0tn : ' ]);
end

x=round(komvoi(i));
Q(2,1)=1-Q1(1,1)-Q(1,1);

   while x>2
      Q(x,x-1)=1-Q(x-1,x-1)-Q(x-2,x-1);
      x=x-1;
   end

   disp('_____________________________________________________________________________')
   disp(' ')
   disp('Τελος εισοδου πιθανοτητων, ακολουθουν τα αποτελεσματα της τρεχουσας μεθοδου')
   disp(' ')
   disp('ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ:')
   disp(' ')
x=round(komvoi(i));

%Υπολογισμος του πινακα M
M=inv(eye(x)-Q');

mines1=zeros(x,1);

%Υπολογισμος του πινακα M.1
mines1=M*ones(x,1);

Mines_leitourgias=sprintf('Η εγκατασταση θα δουλευει συμφωνα με τις αλυσιδες MARKOV %f μηνες',
mines1(x,1))

 %Υπολογισμοι κοστους
 cost1(i)=(mines1(x,1)-timeprostimo+egatastasi(i))*xrimata;

      while cost1(i)<0
         cost1(i)=0;
      end
cost2=ce(i)+(leitourgia(i)*mines1(x,1));
scost(i)=ce(i)+(leitourgia(i)*mines1(x,1))+cost1(i);


 %Απαντησεις
  Prostimo_apo_EU=sprintf('Το συνολικο ποσο του προστιμου που θα εχουμε απο την ΕΕ ανερχεται στο
ποσο των %d €', cost1(i))
  Kostos_xwris_prostimo=sprintf('Αν δεν ειχαμε προστιμο το συνολικο μας κοστος θα ηταν %d €', cost2)
  Synolliko_kostos_texnologias=sprintf('Το συνολικο κοστος αυτης της τεχνολογιας θα ανερθει στο ποσο
των %d €', scost(i))

  %Καταχωρησεις τιμων σε πινακα για συγκριση τεχνολογιων
  xronospcb(i)=mines1(x,1);
  kostos(i)=scost(i);
  end

  %Τελικη συγκριση
  [P,L]=min(kostos);
  disp(' ')
  disp(' ')
```

```
disp('*****************************************************************************************************************
****** ')


    %Τελικη απαντηση
    sprintf(' Η τεχνολογια που μας συμφερει οικονομικα ειναι η %d, \n \n θα χρειαστει κατα μεσο ορο %f μηνες
για την πληρη καταστροφη του ρυπου, και \n θα κοστισει %f€, \n \n \n Ευχαριστω που χρησιμοποιησατε το
προγραμμα ', L,xronospcb(L),P )

disp('*****************************************************************************************************************
****** ')
disp(' ')
```

- **ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ**

Όπως αναφέρεται και στο help του προγράμματος, δίνοντάς του τα τις κατάλληλες εισόδους οι οποίες είναι:

- Για όλες τις τεχνολογίες
  - Ποσότητα σε tn του PCB που έχουμε προς επεξεργασία,
  - Μήνες που μένουν ως την έναρξη του προστίμου, και
  - Πιθανή τιμή του προστίμου σε €/μήνα.

Αφού εισάγουμε τον αριθμό των μεθόδων που θέλουμε να συγκρίνουμε, το πρόγραμμα μας ζητάει πληροφορίες για την κάθε τεχνολογία ξεχωριστά. Οι πληροφορίες που μας ζητάει είναι οι εξής:

  - Κόστος εγκατάστασης τεχνολογίας,
  - Χρόνος που θα χρειαστεί η εγκατάσταση της τεχνολογίας,
  - Κόστος λειτουργίας τεχνολογίας ανά μήνα για τη μέθοδο, και
  - Ρυθμός καταστροφής PCB που θα μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο.

Στη συνέχεια, το πρόγραμμα δίνει ως έξοδο τον αριθμό των καταστάσεων που θα έχουμε, ώστε να ξέρουμε και των αριθμό των πιθανοτήτων που θα δώσουμε για να συμπληρώσουμε τον πίνακα Q (βλ. παρ. 11.6.4 – «ΘΕΩΡΙΑ – ΑΛΥΣΙΔΕΣ MARKOV») όπου θα είναι διαστάσεων n X n (όπου n ο αριθμός των καταστάσεων).

Έπειτα, καλείται ο χρήστης να συμπληρώσει τον πίνακα Q. Το πρόγραμμα υπολογίζει τις ποσότητες και τις αντιστοιχεί στους ανάλογους κόμβους, κάνοντας πιο εύκολη την εισαγωγή τους, προστατεύοντας παράλληλα το χρήστη από λάθη όπως εισαγωγή

αρνητικού αριθμού ή και εισαγωγή πιθανοτήτων με άθροισμα μεγαλύτερο της μονάδας ανά κόμβο. Επειδή το άθροισμα των πιθανοτήτων που εξέρχονται από κάθε κόμβο είναι 1 (=100%), ο χρήστης δεν υποχρεούται να υπολογίσει την τρίτη πιθανότητα ούτε να την εισάγει καθώς το πρόγραμμα την υπολογίζει αυτόματα και την τυπώνει στην οθόνη.
Συνοψίζοντας για τον πίνακα Q,

- Ο χρήστης δίνει την πιθανότητα καταστροφής για κάθε ποσότητα και την πιθανότητα σταθεροποίησης σε αυτή την κατάσταση για κάθε μήνα, και
- Το πρόγραμμα του επιστρέφει την πιθανότητα η ποσότητα του PCB να επιστρέψει στην προηγούμενη κατάσταση.

Αφού ο χρήστης δώσει ξεχωριστά τις πιθανότητες σταθεροποίησης στην αρχική κατάσταση καθώς και την πιθανότητα ομαλής μετάβασης από την τελευταία κατάσταση (προ της ολικής καταστροφής) στη μηδενική κατάσταση (απορροφητική κατάσταση) το πρόγραμμα υπολογίζει τους πίνακες **M** και **M·1**, καθώς και τους μήνες λειτουργίας της τεχνολογίας, το κόστος προστίμου και το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της τεχνολογίας, οπότε και τυπώνει στην οθόνη για το χρήστη:

- Το συνολικό ποσό του προστίμου που θα έχουμε από την Ε.Ε.
- Το κόστος της τεχνολογίας χωρίς το πρόστιμο
- Το συνολικό κόστος που θα έχει η τεχνολογία

Αυτές οι τιμές καταχωρούνται σε πίνακες και έπειτα το πρόγραμμα ζητάει τα απαραίτητα δεδομένα για τις επόμενες τεχνολογίες. Αφού τελειώσει η εισαγωγή των δεδομένων, το πρόγραμμα κάνει μια συνολική σύγκριση και μας δίνει την τελική απάντηση όπου φαίνεται ποια τεχνολογία είναι η οικονομικά[8] συμφερότερη, πόσο χρόνο (κατά μέσο όρο) θα χρειαστεί αυτή για να καταστρέψει τα απόβλητα Clophen και το συνολικό της κόστος.

Έτσι, αφού πλέον έχουμε φτάσει στο στάδιο επιλογής λύσης για την εγχώρια καταστροφή των αποβλήτων Clophen, η αρμόδια υπηρεσία του ελληνικού κράτους θα πρέπει να ζητήσει τις τιμές εγκατάστασης και το λειτουργικά κόστη για τις τεχνολογίες που έχουν επιλεγεί. Εισάγοντας τα δεδομένα στο μοντέλο θα ληφθεί η βέλτιστη λύση.

Η επιλογή της τεχνολογίας πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή. Αν λόγου χάρη δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο DRE μπορεί κάποιος να κινηθεί προς την αποτέφρωση, ενώ η συνολική καταστροφή των αποβλήτων μπορεί να είναι μικρότερη από ότι σε άλλες τεχνολογίες (διοξίνες, φουράνες, υπολοιπόμενη τέφρα). Αυτό υποδεικνύει ότι πρέπει να

[8] Μια τεχνολογία οικονομική που θα κάνει περισσότερο καιρό από μια άλλη για να λύσει το πρόβλημα των αποβλήτων Clophen στην Ελλάδα, μπορεί να χρειαστεί περισσότερα χρήματα λόγω καταβολής προστίμου.

γίνεται ακριβή καταγραφή όλων των προϊόντων – παραπροϊόντων είτε αφορά αυτά του αέρα, είτε αυτά που πηγαίνουν για διάθεση σε κάποιο ΧΥΤΑ, είτε αυτά που φεύγουν σε υγρή μορφή.

Προφανώς, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο περιβάλλον εργασίας για τους εργάτες που θα δουλεύουν στην επιλεγμένη τεχνολογία.

Παρατίθενται κάποια κριτήρια που θα βοηθούσαν στο να επιλεγεί η καλύτερη τεχνολογία:

- ✓ Χαμηλή θερμοκρασία – πίεση.
  Εκτός του ότι οι χαμηλές τεχνολογίες αποτρέπουν το σχηματισμό τοξικών ουσιών (όπως διοξίνες), αποτρέπουν και τους εργάτες από το να έρθουν σε επαφή με τοξικά απόβλητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα οι εργάτες στις τεχνολογίες αποτέφρωσης εισέρχονται σε δωμάτια όπου δρουν χημικά αντιδραστήρια και οι θερμοκρασίες των δωματίων αυτών είναι αρκετά μεγάλες, ώστε να καθιστούν αναποτελεσματικά τα ρούχα προστασίας που φοράνε.
- ✓ Επιλογή για λειτουργία με τηλεχειρισμό, αφού όσο πιο μακριά βρίσκονται οι εργάτες από τα απόβλητα τόσο το καλύτερο.
- ✓ Χρήση λίγων έως καθόλου υλικών που διαβρώνονται με τις διαδικασίες.
  Κάποιες τεχνολογίες χρειάζονται διαβρωτικά χημικά για να διασπάσουν τους ρύπους (όπως αμμωνία), τα οποία μπορούν να αυξήσουν τους κινδύνους υγείας για τους εργάτες που είναι υπεύθυνοι διαχείρισης αυτών των χημικών.
- ✓ Πραγματικού χρόνου έλεγχος για τοξικά.
  Όλες οι τεχνολογίες πρέπει να διαθέτουν σύστημα monitoring της ποιότητας αέρα σε όλη την εγκατάσταση, ώστε να γίνεται άμεσα αντιληπτό όταν κάποιος εκτίθεται σε επικίνδυνα για την υγεία χημικά. Επιπλέον, οι εργάτες πρέπει να έχουν εύκολη πρόσβαση σε επιτόπια αντιμετώπιση του χημικού, μόλις εκτεθούν σε αυτό.

Τέλος, θα πρέπει να γίνονται ειδικά σεμινάρια για τους εργάτες που δουλεύουν και σωστή εκπαίδευση πριν ξεκινήσουν να δουλεύουν, ώστε να αποκτήσουν την απαραίτητη γνώση.

12.7 ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Αφού έχει πλέον επιλεγεί η τεχνολογία που θα αναλάβει την καταστροφή των αποβλήτων Clophen στην Ελλάδα, αυτό που μένει είναι η πλήρης εφαρμογή. Θα πρέπει να εκπονηθεί περιβαλλοντική μελέτη και εκτίμηση επικινδυνότητας για να επιλεχθεί σωστά η θέση (ή οι θέσεις αν έχουμε περισσότερες από μία εγκαταστάσεις) της εγκατάστασης της τεχνολογίας, προκειμένου να αποφευχθούν ή να ελεγχθούν κατά το δυνατόν πιθανές εκπομπές Clophen, κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της εκάστοτε τεχνολογίας.

Μετά την επιλογή της θέσης(-ων) εγκατάστασης, θα πρέπει να γίνει επιλογή θέσεων συλλογής και προσωρινής αποθήκευσης του Clophen. Η επιλογή της θέσης(-ων) εγκατάστασης πρέπει να γίνει με χρήση ενός προγράμματος βελτιστοποίησης ώστε να βρεθεί η θέση που απαιτεί τις ελάχιστες μεταφορές των ποσοτήτων Clophen για τη μείωση της πιθανότητας ατυχημάτων κατά τη μεταφορά, αλλά και του κόστους.

Προτείνεται:

1. Να κατασκευαστούν τοπικοί σταθμοί συλλογής (collection stations) από τις δημοτικές αρχές (σύμφωνα με τους κανονισμούς που διέπουν τους χώρους αποθήκευσης).
2. Εγκαταστάσεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης στις Περιφέρειες, όπου θα μεταφέρονται οι ποσότητες που συλλέγονται από τις δημοτικές αρχές.
3. Μία ή περισσότερες μονάδες επεξεργασίας των αποβλήτων Clophen, όπου θα μεταφέρεται και θα καταστρέφεται όλη η ποσότητα που έχει αποθηκευτεί στις εγκαταστάσεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης.

Προς επιλογήν όμως τόσο των καταλληλότερων χώρων, όσο και της καταλληλότερης τεχνολογίας επεξεργασίας των αποβλήτων τα οποία περιέχουν ή αποτελούνται από Clophen ή έχουν ρυπανθεί με Clophen, απαιτείται να εξεταστούν διάφορα σημαντικότερα κριτήρια.

Μεταξύ των σχετικών κριτηρίων συμπεριλαμβάνονται:

- Η δημόσια αποδοχή του έργου και οι περιβαλλοντικές επιδράσεις και επιπτώσεις.
- Η εξάρτηση κυρίως από τη συγκεκριμένη περιοχή, όπου πρόκειται να εγκατασταθεί η μονάδα.

Άλλα κριτήρια – τα οποία έχουν να κάνουν με την αυτή καθαυτή εφαρμογή τεχνολογίας – έγκεινται:

- στη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου (σε σχέση πάντα με την τεχνολογική ωριμότητά της),
- στην ελάχιστη επιτεύξιμη συγκέντρωση των ρύπων Clophen,
- στον απαιτούμενο χρόνο καθαρισμού, και
- στη δυνατότητα να ξαναχρησιμοποιηθεί το ρυπασμένο έδαφος ή ο εξοπλισμός μετά το πέρας της επεξεργασίας.

Όλα αυτά τα κοινωνικά, περιβαλλοντικά, τεχνικά και οικονομικά κριτήρια πρέπει να μελετηθούν και να εξεταστούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επιλογής της τεχνολογίας.

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα μια κριτική – αν και όχι εξαντλητική λόγω έλλειψης περισσοτέρων και εμπεδωμένων πληροφοριών – καταγραφή των αποβλήτων Clophen στον ελληνικό χώρο και μια παράθεση των βασικών σημείων και χαρακτηριστικών των κυριότερων τεχνολογιών (με έμφαση των καινοτόμων), οι οποίες έχουν να κάνουν με την επεξεργασία και διαχείριση των αποβλήτων Clophen.
Τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την παρούσα εργασία είναι τα ακόλουθα:

Α. Κατάσταση στην Ελλάδα

Επισημαίνεται ότι τα στάδια της διαχείρισης, συλλογής, συσκευασίας, σήμανσης, μεταφοράς και αποθήκευσης των αποβλήτων Clophen είναι λίαν σημαντικά καθότι ο κίνδυνος ακούσιου χυσίματος, διαρροής ή πυρκαγιάς κατά τη διάρκειά των είναι ίσος ή μεγαλύτερος από αυτόν ο οποίος διατρέχεται κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας και χρήσης του ρυπασμένου με Clophen εξοπλισμού.
Τα στάδια αυτά στον ελληνικό χώρο δυστυχώς είναι ελλιπή ή λείπουν εντελώς.
Συγκεκριμένα:

- ✓ <u>Στάδιο Διαχείρισης</u>

  Από τη συνιστώμενη πρακτική διαχείρισης λείπουν τα κάτωθι προτεινόμενα μέτρα:

  - ❖ Σχολαστική εξέταση των περιεχόντων τα απόβλητα δοχείων (containers) για τυχόν διαρροές, τρύπες, σκουριές και εμφάνιση υψηλών θερμοκρασιών.
  - ❖ Η διαχείριση των αποβλήτων Clophen θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες < 25 ^{o}C λόγω μεγαλύτερης εξάτμισης των αποβλήτων αυτών σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
  - ❖ Τοποθέτηση πλαστικής κάλυψης ή απορροφητικού υφασμάτινου καλύμματος κάτω από τα δοχεία που περιέχουν τα απόβλητα πριν το άνοιγμά των.
  - ❖ Χρησιμοποίηση αντλιών, σωληνώσεων και δοχείων – τα οποία δεν χρησιμοποιούνται για οποιονδήποτε άλλο σκοπό – για τη μεταφορά των υγρών αποβλήτων Clophen.
  - ❖ Καθαρισμός τυχόν διαρροών Clophen με κατάλληλα υφάσματα ή απορροφητικά μέσα (adsorbents).
  - ❖ Επεξεργασία των ανωτέρω προαναφερθέντων πλαστικών επικαλύψεων, υφασμάτων, καλυμμάτων, απορροφητικών μέσων, καθώς και του προστατευτικού ρουχισμού του προσωπικού ως απόβλητα τα οποία περιέχουν ή αποτελούνται από Clophen ή έχουν ρυπανθεί με Clophen.

✓ Στάδιο Συλλογής

Ένα σημαντικό ποσοστό συνολικών αποβλήτων Clophen βρίσκεται στην κατοχή απλών πολιτών (π.χ. σε λαμπτήρες φθορισμού, θερμαντήρες, μικρές ηλεκτρικές συσκευές). Τα απόβλητα αυτά ίσως είναι εξαιρετικά δυσχερές να διατεθούν με τον πλέον κατάλληλο και ενδεδειγμένο τρόπο.

Επομένως:

- Λείπουν οι τοπικοί σταθμοί συλλογής (collection stations) από τις δημοτικές ή περιφερειακές αρχές, οι οποίοι δεν πρέπει να μετατραπούν σε εγκαταστάσεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης αποβλήτων Clophen.
- Λείπει η ξεχωριστή συλλογή των αποβλήτων, τα οποία περιέχουν ή αποτελούνται από Clophen ή έχουν ρυπανθεί με Clophen από όλους τους υπόλοιπους τύπους αποβλήτων.

✓ Στάδιο Συσκευασίας

Τα απόβλητα Clophen απαιτείται να συσκευάζονται πριν από την αποθήκευση ή τη μεταφορά τους. Επίσης οι κανονισμοί οι οποίοι διέπουν τη μεταφορά τους, απαιτούν συχνά τη χρήση δοχείων καθορισμένης ποιότητας (π.χ. βαρέλια (drums) από χάλυβα με ειδική εσωτερική επικάλυψη).

Επομένως:

- Τα χρησιμοποιούμενα για την αποθήκευση των αποβλήτων Clophen δοχεία δεν καλύπτουν τις ειδικές προδιαγραφές που απαιτούνται.
- Δε γίνεται κανονική χρήση απορροφητικού υλικού για μικρά κομμάτια εξοπλισμού, είτε αποστραγγισμένα, είτε όχι, που τοποθετούνται (αν αυτό γίνεται) σε βαρέλια.

✓ Σήμανση

Όλα τα βαρέλια, τα δοχεία και ο εξοπλισμός που περιέχουν ή που είναι ρυπασμένα με Clophen θα πρέπει να χαρακτηρισθούν και σημανθούν με ετικέτα προειδοποίησης κινδύνου και με ετικέτα η οποία θα δίδει ακριβείς λεπτομέρειες όσον αφορά το συγκεκριμένο εξοπλισμό ή το δοχείο.

✓ Μεταφορά

- Υπάρχουν ελλιπή στοιχεία στη διακίνηση και μεταφορά επικινδύνων με Clophen αποβλήτων, η οποία διέπεται στις περισσότερες χώρες από ειδικές ρυθμίσεις, ενώ η διασυνοριακή μεταφορά των διέπεται ειδικότερα από τη Συνθήκη της Βασιλείας (Basel Convection) και τη Συνθήκη του Ρότερνταμ

(Rotterdam Convection) και επομένως πρέπει να δίδεται «προγενέστερη ενημερωμένη συγκατάθεση» (prior informed consent) πριν από κάθε διασυνοριακή μεταφορά των [62].

- ❖ Ελλιπής πιστοποίηση και κατάλληλα "εκπαιδευμένο και εξειδικευμένο προσωπικό" σε ελληνικές εταιρίες, οι οποίες διακινούν επικίνδυνα απόβλητα εντός των ορίων της χώρας.

✓ Αποθήκευση

Όσον αφορά την αποθήκευση των αποβλήτων Clophen δεν ακολουθούνται οι ισχύουσες διατάξεις.

Β. Επιλογή Τεχνολογιών

Η καταστροφή του Clophen θεωρείται γενικά να είναι πλήρης κατά 99,9999% ή να έχουμε ένα de minimus επίπεδο ρυπογόνου παράγοντα στο υπόλειμμα. Οι τεχνολογίες που αφαιρούν τους ρυπογόνους παράγοντες από απόβλητα, εκτός της καταστροφής και μετάλλαξή τους, αναμένονται να επιτυγχάνουν ένα ορισμένο (de minimus) επίπεδο ρυπογόνου παράγοντα στο υπόλοιπο υλικό και δεν αρκεί η επίτευξη ενός 99,9999% DRE.

- ♦ Καλά εξοπλισμένοι και λειτουργούντες αποτεφρωτές επιτυγχάνουν αποτελεσματικότητα καταστροφής 99,9999% των αποβλήτων Clophen. (Το ισοδύναμο επίπεδο για τη διοξίνη / φουράνιο που λαμβάνεται στα αέρια απόβλητα είναι χαμηλότερο του 0,1 TEQ / m^3, θεσπισθέν ως το υποχρεωτικό όριο εκπομπής για αποτεφρωτές που λειτουργούν στην Ε.Ε.).
- ♦ Η διαφορά μεταξύ των τεχνολογιών που διαχωρίζουν μόνο ή/και συγκεντρώνουν τους επικίνδυνους ρύπους (π.χ. θερμική εκρόφηση) και εκείνων που καταστρέφουν το ρυπογόνο παράγοντα (π.χ. αποστείρωση, οξείδωση και βιοαποδόμηση) θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη όταν τίθενται οι εκάστοτε στόχοι όσον αφορά την επεξεργασία αποβλήτων Clophen ή την αποκατάσταση ρυπασμένου με Clophen εδαφών.
- ♦ Από την παρούσα εργασία καταδείχθηκε, επίσης, ότι η επεξεργασία επιμολυσμένων με Clophen αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί με πολυάριθμες μεθόδους. Οι διαθέσιμες και οι ήδη εφαρμόσιμες τεχνολογίες αποτελούνται από ποικίλες (υψηλής θερμοκρασίας) θερμικές διαδικασίες και όχι μόνο. Οι καινοτόμες τεχνολογίες (και ειδικά για τον ελληνικό χώρο) έχουν ελεγχθεί, ενώ

πολλές απαιτούν περαιτέρω ανάπτυξη και μελέτη, πριν εφαρμοστούν πλήρως στην πράξη.

- Επειδή οι διαδικασίες αιτιολόγησης της εφαρμογής των καινοτομικών τεχνολογιών είναι εκτενείς και χρονοβόρες και η δημόσια αντιπαράθεση για τις τεχνολογίες αποτέφρωσης είναι συχνά ιδιαίτερα έντονη, η περαιτέρω δοκιμή και ανάπτυξη των εναλλακτικών τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων Clophen κρίνεται αναγκαία.
- Η θερμική αποδόμηση δύο φάσεων (αρχικά σε αποτεφρωτή απουσία O_2 και εν συνεχεία σε θερμικό οξειδωτήρα) μειγμάτων Clophen είναι η πιο ολοκληρωμένη λύση ιδιαίτερα όταν το προϊόν είναι περιορισμένου όγκου σε μορφή ψυκτικών και μονωτικών υλικών.
- Σε περιπτώσεις ρύπανσης εδαφών ή υπογείων και επιφανειακών υδάτων με Clophen μεγάλης έκτασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μικροβιακή εξυγίανση, αν και λόγω των πολλών διαφορετικών παραγώγων, είναι δύσκολο πολλές φορές να διαπιστωθεί η ολική βιοαποικοδόμηση ή η βιοσυσσώρευση αυτών.
- Επίσης, ορισμένα ατυχήματα και έρευνες στον ελληνικό χώρο έχουν δείξει ότι η ρύπανση από Clophen είναι σαφέστατα υπαρκτή, ενώ δεν προκύπτει καν να υπάρχει συστηματική προσπάθεια για τον εντοπισμό και την καταστροφή των πηγών ρύπανσης, αλλά και την αξιολόγηση της επικινδυνότητάς της. (Το ατύχημα που συνέβη προ ετών στην Κοζάνη με την πρόκληση πυρκαγιάς και την έκρηξη σε μετασχηματιστές της ΔΕΗ που περιείχαν Aroclor 1232, κατέδειξε τις χρόνιες αδυναμίες του συστήματος στη στρατηγική περιορισμού ρύπανσης από το Clophen).

ΕΙΚΟΝΑ 21: Βαρέλια με PCB πεταγμένα σε κάποια έρημο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. "Persistent Organic Pollutants: Criteria and procedure for adding new substances to the global POPs treaty" WWF Paper presented for delegates 'Consideration at POPs INC3. Available at www.worldwildlife.org/toxics.
2. UNEP Inventory of World-wide PCB Destruction Capacity – December 1998
3. UNEP Guidelines for the Identification of PCB and Materials Containing PCB – August 1999.
4. UNEP Inventory of Information Sources on Chemicals Persistent Organic Pollutants – November 1999.
5. UNEP Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies – August 2000.
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1996. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (update), Atlanta, GA; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
7. a). Ahlborg et al.- Toxic equivalency factor for dioxin-like PCB (1994) Chemosphere 28 (6) 1049-1079. b). U.S. EPA Estimating exposure to dioxin-like compounds (1994). c). PCB Risk assessment review guidance document – January 12,2000 – Versar Inc. - Interim Draft. d). The Inventory of Sources of Dioxin in the United States – EPA/600/P-98/002a – April 1998 – External Review Draft.
8. S. Tanabe, PCB problems in the future: foresight from current knowledge, Environmental Pollution, 50, 5-28, 1988.
9. Schwinkendorf, W., McFee, J., Devarakonda, M., Nenninger, L., Fadullon, F., Donaldson, T., and Dickerson, K., 1995. Alternatives to Incineration: Technical Area Status Report. Prepared for the Mixed Waste Integrated Program, U.S. Department of Energy, Office of Technology Development, Washington, D.C., April 1995.
10. Environment Australia, Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes, Review Report Number 4 - November 1997. Available at www.environment.gov.au.
11. USEPA, 1999. Pesticide use and disposal, Technical Information Packages.

12. Bracewell, J., Hepburn, A., and Thomson, C., Levels and distribution of polychlorinated biphenyls on the Scottish land mass, Chemosphere 1993, 27:1657-1667.
13. Chiarenzelli, J., Scrudato, R., Bush, B., Carpenter, D., and Bushart, S. Do large-scale remedial and dredging events have the potential to release significant amounts of semivolatile compounds to the atmosphere?, Environ. Health Persp. 1998, 106: 47-49.
14. United Nations Food and Agriculture Organization, 1996.
15. OHM Remediation Service, 1995. Trial Burn Report for the Baird & McGuire Superfund Site. Contract No. DACW45-92-C-0047 Holbrook, Massachusetts.
16. Costner, P., 1998. Technical Criteria for The Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants, Third Meeting of the Intersessional Group Intergovernmental Forum on Chemical Safety, Yokohama, Japan.
17. Hansen E., 1992. Burning Solid Waste in Cement Kilns. Proceedings Kilburn ‘92, Brisbane.
18. Benestad C., Incineration of Hazardous Waste in Cement Kilns. Waste Management and Research, 7, 351, 1989.
19. Thomason T.B., Hong, G.T., Swallow, K.C. & Modell, M., 1990. The MODAR supercritical oxidation process.” In: Freeman, H.M. (ed). Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series. Volume 1: Thermal Processes. Technomic Publishing Inc.
20. National Research Council, 1993. Alternative technologies for the Destruction of Chemical agents and Munitions. Washington, D.C.: National Academy of Sciences.
21. US Congress, 1991, cited in Environment Australia, 1997.
22. U.S. Environmental Protection Agency, 1997.
23. ELI Eco Logic, International, Inc., 1995. Permit Application: PCB Treatment Using the ECO LOGIC Process at General Electric Canada, Inc., Davenport Facility. Toronto, Canada, 15 December 1995.
24. U.S. Army Environmental Center, 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 3rd Edition, Report No. SFIM-AEC-ET-CR-97053, October 1997.

25. EPA, 1996. A Citizen's Guide to Chemical Dehalogenation, EPA/542-F-96-004.
26. EPA, 1997. Office of Research and Development (ORD). Document: Dehalogenation (Base Catalyzed decomposition, BCD).
27. S. Terres, W. Niederhut and W. Gallagher. "Base-Catalyzed Decomposition Proven on Guam". Pollution Engineering, April 1997.
28. Environment Australia, 1997. Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled wastes. Review Report number 4.
29. EPA, 1992. Chemical Dehalogenation Treatability Studies under CERCLA: An overview. Office of Emergency and Remedial Reponse Hazardous Site Control Division, EPA/540/R-92/013b.
30. U.S. EPA Risk Reduction Engineers Laboratory, 1993. Draft Applications Analysis Report for the SoilTech Anaerobic Thermal Processor at the Wide Beach Development and Waukegan Harbor Superfund Sites, Cincinnati, Ohio, May 1993.
31. New Zealand Ministry for the Environment, 1997.
32. P. Tundo, S. Facchetti, W. Tumiatti and U. Fortunati. Chemical Degradation of 2,3,7,8-TCDD by means of Polyethyleneglycols in the presence of weak bases and an oxidant, Chemosphere, 14 (5) 403-410, 1985.
33. EPA, 1997. Office of Research and Development (ORD). Document: Dehalogenation (Glycolate).
34. EPA, 1990. Chemical Dehalogenation Treatment: APEG Treatment, Engineering Bulletin, EPA, OERR and ORD, Washington, DC, EPA/540/2-90/015.
35. EPA, 1996. A Citizen's Guide to Chemical Dehalogenation, EPA/542-F-96-004.
36. EPA, 1995. Thermal Desorption/Dehalogenation at the Wide Beach Development Superfund site Brant, New York. Cost and Performance Report.
37. EPA, 1992. Chemical Dehalogenation Treatability Studies under CERCLA: An overview. Office of Emergency and Remedial Reponse Hazardous Site Control Division, EPA/540/R-92/013b.

38. Mather, R., Steckler, D., Kimmel, S., and Tanner, A., 1995. Integrated Recycling of Industrial Waste Using Catalytic Extraction Processing at a Chemical Manufacturing Site. Presented at the Spring National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Houston, Texas, March 23, 1995.
39. Chanenchuk, C., Protopapas, A., and Alexopoulos, G., 1994. Catalytic extraction process application to chlorinated waste streams. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Atlanta, Georgia, September 19-21, 1994.
40. Molten Metal Technology, 1996. News release: “EPA Grants Molten Metal Technology Best Demonstrated Available Technology Status for All Wastes Previously Requiring Incineration,” Waltham, Massachusetts, March 12, 1996.
41. Musoke, G., Roberts D., and Cooke, M. 1982. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 28: 467
42. Duffy, G., and Fookes, C., 1997. Development of a catalytic process for the regeneration of transformer oils and the destruction of chlorinated hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.
43. Argonne National Laboratory, Industrial Technology Development Center, IL 60439.
44. Environmental Research Center, SUNY College, Oswego, Ny 13126.
45. USEPA, 1998. New Protocol on Persistent Organic Pollutants Negotiated under the UN Economic Commission for Europe, Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution.
46. Nam, P. et al, 1999. Assessment of Radiolysis and Chemical Dehalogenation for decontamination of PCB and PCDDs in soil, 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Dioxin 99, Venice, Italy.
47. Plimmer, J., 1998. Pesticides: Environmental Impacts, Pesticide Formulation, UNIDO, New Age International Publishers, Vienna.
48. Sheih, Y., 1994. Therm-O-Detox - A Thermal Separation System. Proceedings 13th International Incineration Conference, Houston, Texas.

49. CMPS&F - Environment Australia, 1997. Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes - Pretreatment Technologies, Review Report Num. 4. http://www.environment.gov.au/epg/swm/swtt/contents.html
50. Blumenroth, P. and Wagner-Dobler, I., 1998. Survival of Inoculants in Polluted Sediments: Effect of Strain origin and Carbon Source Competition, Microbal Ecology 35, 279.
51. Freeman, H., 1997. Hazardous Waste Treatment and Disposal. Emerging bioprocesses. Mc Graw Hill, 9.47.
52. Άρθρο του Νίκου Χαραλαμπίδη, διευθυντή του ελληνικού γραφείου της Greenpeace
53. Διδακτικές σημειώσεις Στοχαστικών Διαδικασιών Γ. Φίλης
54. A. Papoulis, Probability, Random Variables and Stochastic Processes, McGraw-Hill, 3d Ed., New York 1991
55. European Commission 2004
56. Secretariat Of The Arctic Monitoring And Assessment Programme Ministry Of Industry, Science And Technologies Of The Russian Federation Ministry Of Natural Resources Of The Russian Federation Center For International Projects (CIP)
57. Inventory of Worldeide PCB Destruction Capacity
58. A Training Manual for Hazardous Waste Project Managers, Secretariat of the Basel Convention
59. Δελτίο Π.Σ.Δ.Μ.-Η. Ενημέρωση-Κίνδυνοι και προστασία από τα PCB's (Αύγουστος – Σεπτέμβριος 1993)
60. Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies (April 2000) and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs (May 2000)
61. Άρθρα από τις εφημερίδες «Ελευθεροτυπία» και «Το Βήμα».
62. Δημητρακάκης Ε., Διαχείριση και Επεξεργασία Αποβλήτων PCB, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005
63. Άρθρο από το ιατρικό επιστημονικό περιοδικό Lancet, Τεύχος Μαΐου 2000
64. Άρθρο από την εφημερίδα «Ελευθεροτυπία» (22/2/2002 – ΓΙΑΝΝΗΣ ΛΥΒΙΑΚΗΣ)
65. Άρθρα της εφημερίδας «Ελευθεροτυπία» τον 6^{ο} του 2003

66. Άρθρο από την εφημερίδα «Ελευθεροτυπία» (24/1/2002 – ΣΠΥΡΟΣ ΚΟΥΤΑΒΑΣ)
67. Άρθρο από την εφημερίδα «Ελευθεροτυπία» (22/3/2001 – Χ.ΤΖ. – Λ.Σ.)
68. Άρθρο από την εφημερίδα «Τα Νέα» (23/3/2001)

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

69. www.scirus.com
70. www.sciencedirect.com
71. www.eco-logic-intl.com
72. www.ecocrete.gr
73. www.hri.org

ΣΥΝΗΜΜΕΝΑ

- ✓ Παράρτημα 1: Νομοθεσία
- ✓ Παράρτημα 2: Στοιχεία Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. για Clophen στην Ελλάδα
- ✓ Παράρτημα 3: Εφαρμογή – Παράδειγμα Μοντέλου
- ✓ Παράρτημα 4: Εγκαταστάσεις Τεχνολογιών Καταστροφής PCB στον Κόσμο