



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ  
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΒΡΩΜΙΟΥΧΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΦΛΟΓΑΣ ΑΠΟ ΠΛΑΣΤΙΚΑ  
ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛΙΑ ΚΑΛΦΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2005

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	4
Abstract .....	5
Συνοτομογραφίες .....	6
Εισαγωγή (εισηγητική έκθεση νόμου).....	9
1. Εισαγωγή .....	13
2. Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας .....	14
2.1. Εισαγωγή .....	14
2.2. Παραγωγή βρωμίου και εφαρμογές.....	14
2.3. Παραγωγή βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας.....	15
2.4. Κατηγορίες βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας .....	17
2.5. Δράση των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας .....	21
2.6. Υλικά και συσκευές όπου χρησιμοποιούνται επιβραδυντές φλόγας.....	24
3. Περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με το τέλος της ζωής πλαστικών με ΒΕΦ.....	28
3.1. Αναγνώριση κινδύνου για την υγεία.....	29
3.1.1. Εισαγωγή .....	29
3.1.2. Δεδομένα για τους ανθρώπους .....	30
3.1.3. Έρευνες σε ζώα.....	32
3.1.4. Έρευνες σε τεχνητό περιβάλλον ( in vitro studies).....	32
3.1.5. Σχέσεις δομής δραστηριότητας.....	33
3.2. Απόκριση σε δόση .....	38
3.3. Εκτίμηση έκθεσης.....	38
3.3.1. Εισαγωγή .....	38
3.3.2. Πηγές εκπομπής βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας στο περιβάλλον .....	39
3.3.3. Συνθήκες έκθεσης.....	40
3.3.4. Ανθρώπινη έκθεση στους PBDEs μέσω της διατροφής .....	41
3.3.5. Έκθεση στον εργασιακό χώρο .....	43
3.3.6. Συμπεράσματα .....	45
3.4. Χαρακτηρισμός της επικινδυνότητας και συνέπειες για την διαχείρισή της....	46
4. Σχηματισμός PBDDs/Fs σε θερμικές διεργασίες .....	46
4.1. Εισαγωγή .....	46
4.2. Θερμική πίεση-καταπόνηση .....	47
4.3. Πυρόλυση/ αεριοποίηση .....	53
4.4. Ατελής καύση .....	54
4.5. Ελεγχόμενη καύση.....	54
4.6. Συμπεράσματα .....	55
5. Μέθοδοι ταυτοποίησης των ΒΕΦ σε διάφορα δείγματα .....	57
5.1. Εισαγωγή .....	57
5.2. Σύγχρονες μέθοδοι.....	57
5.3. Εξελίξεις στις εργαστηριακές μεθόδους .....	66
5.4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές.....	70
6. Μέθοδοι ανακύκλωσης των ΒΕΦ .....	71
6.1. Εισαγωγή .....	71
6.2. Σύγχρονες πρακτικές.....	71
6.3. Μηχανική ανακύκλωση .....	72
6.4. Ανακύκλωση με θερμική επεξεργασία .....	82
6.4.1. Καύση (παράδειγμα σε πιλοτικές εγκαταστάσεις) .....	82
6.4.2. Χημική επεξεργασία βρωμίου μετά την θερμική επεξεργασία .....	91

6.4.3. Πυρόλυση .....	93
6.5. Εργαστηριακές έρευνες .....	105
6.6. Μέθοδοι επεξεργασίας των ΑΗΗΕ με δυνατότητες εφαρμογής .....	111
6.7. Συμπεράσματα .....	113
6.8. Εξελίξεις στην τεχνολογία των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας.....	118
6.8.1. Τάσεις .....	120
7. Διαχειριστικές προτάσεις για πλαστικά από ΑΗΗΕ.....	120
7.1. Εισαγωγή .....	120
7.2. Μέταλλα στα απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών.....	121
7.3. Πλαστικά στα απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών.....	121
7.4. Διαχείριση βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας.....	124
7.5. Δυνατότητες διαχείρισης των ΒΕΦ στον ελληνικό χώρο.....	125
7.5.1. Διαχειριστικό μοντέλλο .....	125
7.5.2. Υπολογισμός του ποσού των πλαστικών με ΒΕΦ από ΑΗΗΕ που παράγεται στην Ελλάδα .....	128
7.6. Προυποθέσεις και στοιχεία για την εφαρμογή των εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας.....	128
7.6.1. Έλεγχος αερίων εκπομπών .....	129
7.7. Υλοποίηση της εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα .....	130
7.8. Συμπεράσματα .....	132
Αναφορές .....	133
Παράρτημα .....	140
i. Δράση εταιριών για την προστασία του περιβάλλοντος και την ανακύκλωση 140	
ii. Ανακύκλωση μεμονωμένων συσκευών ή εξαρτημάτων .....	147
iii. Ανακύκλωση πλαστικών από στερεά δημοτικά απορρίμματα .....	152
iv. Επιπλέον πληροφορίες για βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας.....	153
v. ΑΗΗΕ που απορρίπτονται ετησίως στην Ελλάδα .....	159
vi. Διαχειριστικά μοντέλα και προβλήματα για ΑΗΗΕ.....	163

## Περίληψη

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι η παρουσίαση των εναλλακτικών μεθόδων ανακύκλωσης των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας που περιέχονται σε πλαστικά από απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών και ο καθορισμός των δυνατοτήτων εφαρμογής των συγκεκριμένων διεργασιών. Μελετήθηκαν τα αποτελέσματα από πειραματικές και πιλοτικές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για αυτό τον σκοπό. Η συν-καύση των πλαστικών με βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας στις εγκαταστάσεις καύσης στερεών δημοτικών απορριμμάτων επιλέχθηκε ως βέλτιστη μέθοδος για την επεξεργασία τους στην ΕΕ, ως περιβαλλοντικά ασφαλής μέθοδος, που παρέχει την δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας αλλά και ελαχιστοποίησης των υπολειμμάτων που θα διατεθούν σε κατάλληλους χώρους μετά την επεξεργασία. Επιπλέον η δυνατότητα των σύγχρονων εγκαταστάσεων για έλεγχο και αποτελεσματικό περιορισμό των αερίων εκπομπών ήταν ένα σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου.

Η συγκεκριμένη μέθοδος ωστόσο δεν κρίθηκε κατάλληλη για την εφαρμογή της στον ελληνικό χώρο, λόγω οικονομικών περιορισμών και λειτουργικών δυσκολιών. Η παρούσα πρακτική στην Ελλάδα είναι η συλλογή των ηλεκτρικών αποβλήτων από τους δήμους και η μεταφορά τους σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης και ελέγχου. Προτείνεται η διαλογή, η επαναχρησιμοποίηση των συσκευών ή τμημάτων αυτών, η αποσυναρμολόγηση τους, ο διαχωρισμός τους σε κλάσματα και η ανακύκλωση του κλάσματος των πλαστικών από τις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών. Εναλλακτικά προτείνεται η αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου των πλαστικών σε εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου ή σε χυτήρια. Γίνεται αναφορά στους περιορισμούς και τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης μεθόδου.

Εκτός από τις μεθόδους ανακύκλωσης, εκτεταμένη αναφορά γίνεται και στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των σημαντικότερων ομάδων των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας, από άποψη παραγωγής. Η ανησυχία για αυτά τα συστατικά οφείλεται στο ότι έχουν εντοπιστεί σε αρκετά περιβαλλοντικά διαμερίσματα αλλά και σε δείγματα από ανθρώπινο ορό, λιπώδεις ιστούς και μητρικό γάλα. Με βάση τα δεδομένα αυτά, αλλά και δεδομένα από τις συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών στον εργασιακό χώρο και στα τρόφιμα, έγινε μια εκτίμηση των οδών έκθεσης του ανθρώπου στα χημικά αυτά, εν αναμονή της ολοκλήρωσης της ανάλυσης επικινδυνότητας από την ΕΕ στο τέλος του έτος 2005.

Έγινε επίσης συνοπτική αναφορά στις σύγχρονες και εξελιγμένες μεθόδους ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας σε διάφορα δείγματα. Αυτές οι μέθοδοι θα αποτελέσουν χρήσιμα εργαλεία τόσο για την εκτίμηση της διασποράς των συγκεκριμένων χημικών στο περιβάλλον αλλά και για τον έλεγχο της ποιότητας των συσκευών που παράγονται στη βιομηχανία των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης για τον έλεγχο της έκθεσης των εργαζομένων σε βρωμιούχες ενώσεις, σε εγκαταστάσεις παραγωγής ή ανακύκλωσης πλαστικών.

## **Abstract**

The purpose of this assay is the presentation of the alternative methods for the recycling of brominated flame retardants (BFRs), from plastics that contained waste electrical and electronic equipment (WEEE). Several thermal processes are suitable for this purpose and are already being implemented in pilot scale facilities in European countries. In Greece, WEEE is being collected, sorted out and dismantled from municipal authorities. The processing of hazardous substances will be handled from private companies.

The environmental impact from the production and use of BFRs is also stressed out, due to their significant distribution in environmental matrices and their detection in human samples. A European risk assessment for two types of BFRs will be finalized by the end of this year, while the use of PBBs, penta-BDEs and octa-BDEs has already been banned in the European Union.

Finally, several methods for the analysis and detection of BFRs in environmental and human samples are mentioned. These methods will be useful for estimating the distribution of these chemicals in the environment and the examination of the quality of equipment produced by the industry of electric and electronic devices.

## Συντομογραφίες

ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene		ακρυλονιτρώδες-βουταδιένιο-στυρένιο
APME	Association of plastics manufacturers in Europe		Σύνδεσμος κατασκευαστών πλαστικών στην Ευρώπη
BFRs	Brominated flame retardants	ΒΕΦ	Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας
CRTs	Cathode-ray tubes		Λυχνίες καθοδικών ακτίνων
DBB	Decabromobiphenyl		Δεκαβρωμοδιφαινύλιο
Deca-BDE	Decabromodiphenyl ether		Δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρας
DLCs	Dioxin like compounds		Συστατικά παρόμοια με διοξίνες
ECH	Electrocatalytic hydrogenolysis		Ηλεκτροκαταλυτική υδρογονόλυση
EDXRF	Energy dispersive X-ray fluorescence analysis		Ανάλυση φθορισμού ενεργειακής διασποράς ακτίνων X
EHC	Environmental health criteria		Περιβαλλοντικά κριτήρια υγείας
ECN	Energy research centre of the Netherlands		Ενεργειακό κέντρο ερευνών της Ολλανδίας
GPC	Gel permeation chromatography		Χρωματογραφία διείσδυσης κολλοειδούς
HBCDD	Hexabromocyclododecane		Εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο
HPLC	High performance liquid chromatography		Υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία
HIPS	High impact polystyrene		Πολυστυρένιο υψηλής απόδοσης
HRGC-LRMS	High resolution gas chromatography – low resolution mass spectroscopy		Αέρια χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης-φασματοσκοπία μάζας χαμηλής ανάλυσης
HRGC/MS	High resolution gas chromatography/ mass spectrometry		Μέθοδος υψηλής ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας/ υψηλής ανάλυσης φασματομετρίας μάζας
IPCS	International program for chemical safety		Διεθνές πρόγραμμα για την ασφάλεια των χημικών
IR	Infrared spectroscopy		Υπέρυθρη φασματοσκοπία

LCDs	Liquid crystal displays		Οθόνες υγρών κρυστάλλων
LOAEL	Lowest observed adverse effect level		Το χαμηλότερο επίπεδο, όπου παρατηρείται αρνητική επίδραση
NCI	Negative chemical ionization		Αρνητικός χημικός ιονισμός
ND	Non detected		Μη ανιχνεύσιμο
NOAEL	No observed adverse effect level		Επίπεδο, όπου δεν παρατηρείται αρνητική επίδραση
OBB	Octabromobiphenyl		Οκταβρωμοδιφαινύλιο
OECD	Organization for Economic Corporation and Development	ΟΟΣΑ	Οργανισμός για Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη
Octa-BDE	Octabromodiphenyl ether		Οκταβρωμοδιφαινυλαιθέρας
PBBs	Polybrominated biphenyls		Πολυβρωμιούχα διφαινύλια
PBDDs/DFs	Polybrominated, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans		Πολυβρωμιούχες διβενζο-π-διοξίνες και διβενζοφουράνια
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers		Πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες
PBP	Pentabromophenyl		Πενταβρωμοφαινύλιο
PBTs	Persistent bioaccumulative toxic substances		Βιοσυσσωρευόμενες τοξικές ουσίες μεγάλης διάρκειας
PC	Polycarbonate		Πολυανθρακικό οξύ
PCBs	Polychlorinated biphenyls		Πολυχλωριούχα διφαινύλια
Penta-BDE	Pentabromodiphenyl ether		Πενταβρωμοδιφαινυλαιθέρας
PET	Polyethylene terephthalate		Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο
POCs	Organophosphoric compounds		Οργανοφωσφορικές ενώσεις
POPs	Persistent organic pollutants		Οργανικοί ρυπαντές μεγάλης διάρκειας
PPO	Polyphenylene oxides		Οξείδια πολυφαινυλίου
PS-HI	High-impact polysterene		Υψηλής απόδοσης πολυστυρένιο
PXDDs/DFs	Mixed brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans		Μικτές βρωμιούχες/χλωριούχες διβενζο-π-διοξίνες και διβενζοφουράνια
RDF	Refuse derived fuel		Καύσιμα που έχουν εξαχθεί από απορρίμματα

Rsd	Relative standard deviation		Σχετική σταθερή απόκλιση
SFE	Supercritical fluid extraction		Υπερκρίσιμη εκχύλιση υγρού
SPLE	Selective pressurized liquid extraction		Εκλεκτική εκχύλιση υγρού υπό πίεση
SPME	Solid phase microextraction		Μικροεξαγωγή στερεάς φάσης
TBBPA	Tetrabromobisphenol A		Τετραβρωμοδιφαινόλη Α
TBPE	1,2-bis(tribromophenoxy)ethane		1,2-δι(τριβρωμοφαινοξυ)αιθάνιο
TDI	Total daily intake		Ολική ημερήσια πρόσληψη
	UV spectroscopy		Φασματοσκοπία υπεριώδους
AHHE	Waste electrical and electronic equipment	AHHE	Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
WHO	World health organisation		Παγκόσμιος οργανισμός υγείας



## Εισαγωγή (εισηγητική έκθεση νόμου)

### Α. Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/96/EC για τα ΑΗΗΕ [1] ορίζει ότι τα κράτη μέλη πρέπει να ενθαρρύνουν τον σχεδιασμό και την παραγωγή του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, με στόχο την αποσυναρμολόγηση και ανάκτηση, και ειδικά την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, των εξαρτημάτων και υλικών τους. Επιπλέον τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για την εξασφάλιση της ύπαρξης εγκαταστάσεων συλλογής, στις οποίες θα είναι εύκολη η πρόσβαση, ανάλογα με την πυκνότητα του πληθυσμού.

Όσον αφορά την επεξεργασία των ΑΗΗΕ, πρέπει να διασφαλιστεί ότι οι παραγωγοί ή αντιπρόσωποί τους θα οργανώσουν συστήματα για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ, με χρήση της καλύτερης δυνατής επεξεργασίας, ανάκτησης και τεχνικών ανακύκλωσης. Η επεξεργασία πρέπει να περιλαμβάνει τουλάχιστον την απομάκρυνση όλων των υγρών και μια επιλεκτική επεξεργασία, για ορισμένα εξαρτήματα και υλικά των συσκευών αυτών, όπως τα πλαστικά που περιέχουν βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας.

Ιδιαίτερη σημασία για την οργάνωση συστημάτων διαχείρισης και ανάκτησης τέτοιων συσκευών διαδραματίζει το γεγονός ότι κάθε συσκευή που τοποθετείται στην αγορά μετά τον Αύγουστο του έτους 2005 οφείλει να φέρει σημάδι από τον κατασκευαστή. Για αυτό τον σκοπό θα αναπτυχθούν ευρωπαϊκά κριτήρια ποιότητας.

Δέκα από τα δεκαπέντε μέλη της ΕΕ έχουν ήδη υλοποιήσει ή σκοπεύουν να υλοποιήσουν στο προσεχές μέλλον σχέδια για ξεχωριστή συλλογή και ανακύκλωση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Έχει τεθεί ως αρχικός στόχος η συλλογή 1.5 εκατομμυρίων τόνων ετησίως ΑΗΗΕ, για το έτος 2006 (4 kg ΑΗΗΕ κατά μέσο όρο ανά κάτοικο ετησίως [1]). Με υποθετική αύξηση του περιεχόμενου πλαστικού στον εξοπλισμό της τάξεως του 20% κατά βάρος, αυτό συνεπάγεται 300 000 τόνους πλαστικών από ΑΗΗΕ και αντιπροσωπεύει περίπου το μισό της ετήσιας παραγωγής των πλαστικών από ΑΗΗΕ, όπως υπολογίστηκε από τον συνεταιρισμό APME [2].

Η Οδηγία 2002/95/EC της ΕΕ για τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικινδύνων ουσιών στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό [3] προτείνει την κατάργηση της χρήσης των PBBs και των PBDEs στα ΑΗΗΕ, ώστε και να γίνει πιο εύκολη η ανακύκλωση των εξαρτημάτων που τα περιέχουν και να μην απειλείται η υγεία των εργαζομένων σε εργοστάσια ανακύκλωσης. Εξαιρείται από την απαγόρευση ο deca-BDE, για τον οποίο η ανάλυση επικινδυνότητας βρίσκεται εν εξελίξει [4]. Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/1/EC απαγορεύει την διανομή προϊόντων που περιέχουν octa-BDE και penta-BDE σε επίπεδα μεγαλύτερα του 1% [5]. Η χρήση του penta-BDE έχει αποσυρθεί εθελοντικά και από την αγορά της Ιαπωνίας [4].

Η επεξεργασία των πλαστικών από ΑΗΗΕ διαφέρει σημαντικά από την επεξεργασία πλαστικών που προέρχονται από οικιακά απορρίμματα. Στην πρώτη περίπτωση τα πλαστικά περιέχουν επικίνδυνες ουσίες που πρέπει να απομακρυνθούν ή να καταστραφούν αλλά και πολύτιμα μέταλλα, τα οποία πρέπει να ανακτηθούν. Οι

διαδικασίες πυρόλυσης και αεριοποίησης παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον ως εναλλακτικές της καύσης απορριμμάτων.

Η Οδηγία της ΕΕ (1999/31/EC) για τους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων έχει θέσει στόχους για την μείωση της εναπόθεσης βιοδιασπώμενων απορριμμάτων στους συγκεκριμένους χώρους και μεταξύ άλλων την ανάκτηση ενέργειας. Οι σύγχρονες εγκαταστάσεις καύσης δημοτικών στερεών αποβλήτων μπορούν να συμμορφωθούν με τα πιο αυστηρά όρια για εκπομπές. Η Οδηγία για την αποτέφρωση (2000/76/EC) έχει θέσει πιο αυστηρά όρια για τις εκπομπές και απαιτεί τα καινούργια εργοστάσια να έχουν εγκαταστάσεις ανάκτησης ενέργειας [2].

Με τις πρόσφατες πολιτικές της και οδηγίες, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει μια ιεραρχική σειρά προτίμησης για της επιλογές διαχείρισης των αποβλήτων. Ανάμεσα στις επιλογές της Ε.Ε. ξεχωρίζουν η αποφυγή, πρόληψη ή ελαχιστοποίηση παραγωγής αποβλήτων, με ενθάρρυνση της μείωσης δημιουργίας αποβλήτων. Ενθαρρύνεται η επαναχρησιμοποίηση υλικών, η ανακύκλωση υλικών και η ανάκτηση ενέργειας σε ειδικές εγκαταστάσεις καύσης με παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η διάθεση των υπολοίπων αποβλήτων σε ΧΥΤΑ [6].

Η Γερμανική Διάταξη Απαγόρευσης (*Chemikalienverbotsverordnung, ChemVV*) καθορίζει αυστηρά ανώτατα επίπεδα για PBDD/F, που έχει αποδειχτεί ότι υπερβαίνονται από κλασικά πολυμερή προϊόντα μηχανικής ανακύκλωσης που παράχθηκαν από απόβλητα πολυμερών που περιείχαν PBB, PBDE και/ ή TBPE. Ωστόσο, λόγω των υψηλών αναλογιών ανακύκλωσης που απαιτούνται από την Οδηγία για τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα, πραγματοποιούνται προσπάθειες για την υλοποίηση της ανακύκλωσης πολυμερών με επιβραδυντές φλόγας.

Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, όπως προβλέπεται από την αντίστοιχη Οδηγία της ΕΕ, βασίζεται στην εμπειρία ορισμένων ευρωπαϊκών χωρών, όπου οργανισμοί που διαχειρίζονται εθελοντικώς συστήματα ανάκτησης εκ μέρους των παραγωγών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού ήταν υπεύθυνοι για την συλλογή και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ [5].

Θεωρείται επομένως βασικής σημασίας η χρήση αυτής της εμπειρίας και των ερευνητικών αποτελεσμάτων για την διαμόρφωση ολοκληρωμένων συστημάτων ανάκτησης και ανακύκλωσης των αποβλήτων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Για την επιτυχία αυτών των συστημάτων απαιτείται ο διαχωρισμός και η κατάλληλη επεξεργασία των επικινδύνων ουσιών.

## **Β. Ελληνική νομοθεσία**

Η εναλλακτική διαχείριση ΑΗΗΕ [7] περιλαμβάνει την συλλογή, παραλαβή, μεταφορά, προσωρινή αποθήκευση, επαναχρησιμοποίηση και αξιοποίηση των ΑΗΗΕ, ώστε μετά την επαναχρησιμοποίηση ή την επεξεργασία τους αντίστοιχα να επιστρέφουν στο ρεύμα της αγοράς. Ο καθορισμός των επικινδύνων ουσιών και των κριτηρίων επεξεργασίας γίνεται από κοινού, από τα Υπουργεία Ανάπτυξης, ΠΕΧΩΔΕ και τον ΕΟΕΔΣΑΠ (Εθνικός Οργανισμός Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων).

Σύμφωνα με το νόμο (Π.Δ. 117/2004, ΦΕΚ 82/Α`/5.3.2004) οι παραγωγοί ΗΗΕ είναι υποχρεωμένοι να οργανώνουν ατομικά συστήματα συλλογής/ επιστροφής ή να συμμετέχουν σε αντίστοιχα συλλογικά.

Παραγωγός ΗΗΕ θεωρείται κάθε πρόσωπο το οποίο ανεξάρτητα από ποια τεχνική πωλήσεων χρησιμοποιεί :

- α) κατασκευάζει και πωλεί ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό με τη μάρκα του,
- β) μεταπωλεί με τη μάρκα του εξοπλισμό παραγόμενο από άλλους προμηθευτές,
- γ) εισάγει κατ' επάγγελμα ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.

Τα συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ προϋποθέτουν την επιστροφή ή και συλλογή των ΑΗΗΕ από τον τελικό χρήστη ή τον καταναλωτή ή από την ροή αποβλήτων, με στόχο την διοχέτευση τους προς τις ενδεδειγμένες λύσεις διαχείρισης. Επίσης περιλαμβάνουν την επαναχρησιμοποίηση ή αξιοποίηση (συμπεριλαμβανομένου της ανακύκλωσης) των συλλεγμένων ΑΗΗΕ, με χρήση καθαρών τεχνολογιών.

Επιβάλλεται η ξεχωριστή συλλογή των ΑΗΗΕ σε ειδικούς χώρους συλλογής που φέρουν ανάλογη σήμανση. Κατάλληλοι χώροι θεωρούνται τα δημοτικά σημεία συλλογής, που καθορίζονται από τον ΟΤΑ σε συνεργασία με τα εναλλακτικά συστήματα διαχείρισης, τα καταστήματα λιανικού εμπορίου ή και τα εξειδικευμένα καταστήματα και super market που διακινούν ΗΗΕ.

Η επιλογή των σημείων επιστροφής ΑΗΗΕ πρέπει να γίνεται με βάση την πληθυσμιακή πυκνότητα, ώστε οι τελικοί κάτοχοι των προϊόντων να μπορούν να τα επιστρέψουν χωρίς οικονομική επιβάρυνση. Οι παραγωγοί κατά την πώληση ενός νέου προϊόντος οφείλουν να παραλαμβάνουν ένα αποσυρόμενο προϊόν ισοδύναμης λειτουργίας. Το αργότερο μέχρι τις 31 Δεκεμβρίου 2006 πρέπει να επιτευχθεί ξεχωριστή συλλογή τουλάχιστον 4 Kg ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης, ανά κάτοικο, ανά έτος.

Οι ποσοτικοί στόχοι για την ανακύκλωση και την αξιοποίηση που καθορίστηκαν στο Π.Δ. αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα, ανάλογα με τις κατηγορίες των συσκευών.

Κατηγορίες ΑΗΗΕ (Παράρτημα ΙΑ)	Ανακύκλωση (μέσο βάρος/ συσκευή)	Αξιοποίηση (μέσο βάρος/ συσκευή)
1 & 10	75	80
3 & 4	65	75
2, 5, 6 , 7 & 9	55	70
Λαμπτήρες εκκένωσης αερίου	80	-

Πίνακας 1. Ποσοτικοί στόχοι ανάλογα με τις κατηγορίες των συσκευών [7]

Κατηγορίες ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, στις οποίες αναφέρεται το παράρτημα ΙΑ του Π.Δ. :

1. Μεγάλες οικιακές συσκευές, όπως τα ψυγεία και τα πλυντήρια.

2. Μικρές οικιακές συσκευές (ηλεκτρικές σκούπες, τοστιέρες κ.α.).
3. Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (προσωπικοί υπολογιστές και υπολογιστές μεγάλης ισχύος, περιφερειακά υπολογιστών και τηλέφωνα, μηχανήματα φαξ κ.α.)
4. Καταναλωτικά είδη (τηλεοράσεις, ραδιόφωνα κ.α.)
5. Φωτιστικά είδη
6. Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (τρυπάνια, μηχανές ραπτικής κ.α.)
7. Παιχνίδια, εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού
8. Ιατροτεχνολογικές συσκευές (εξοπλισμός ραδιοθεραπείας, μηχανήματα αιμοδιάλυσης)
9. Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου
10. Συσκευές αυτόματης διανομής

## 1. Εισαγωγή

Τα πλαστικά από δημοτικά στερεά απορρίμματα είναι ένα μείγμα από μη αλογονωμένα και αλογονωμένα θερμοπλαστικά όπως το πολυστυρένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το PET. Τα απορρίμματα από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό κυρίως αποτελούνται από HIPS ή ABS και αυτά τα πλαστικά περιέχουν διάφορα πρόσθετα, όπως οι επιβραδυντές φλόγας [8]. Τα πλαστικά από ΑΗΗΕ έχουν πολύ πιο πολύπλοκη σύνθεση από τα πλαστικά των δημοτικών απορριμμάτων, εξαιτίας των διαφόρων πρόσθετων που περιέχουν. Για αυτό το λόγο, η επεξεργασία και διάθεση τους είναι πιο απαιτητική διαδικασία από ότι για τα δημοτικά απορρίμματα.

Για την υλοποίηση της οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την διαχείριση των απορριμμάτων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών (ΑΗΗΕ) θα απαιτηθεί αλλαγή κατεύθυνσης από τους χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) και η υλοποίηση συγκεκριμένων στόχων ανακύκλωσης και ανάκτησης.

Σε αρκετές περιπτώσεις, η μηχανική διαλογή των ΑΗΗΕ δεν είναι αποδοτική οικολογικά λόγω των συνθηκών στις διάφορες τοπικές αγορές και λόγω των περιβαλλοντικών απαιτήσεων [2]. Εναλλακτικές διεργασίες που έχουν παρουσιάσει πολύ ευνοϊκά αποτελέσματα για την ανακύκλωση πλαστικών από WEE είναι: η πυρόλυση/ αεριοποίηση και η αποτέφρωση.

Τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε πιλοτικό επίπεδο, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας μπορούν να εφαρμοστούν με επιτυχία για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ. Υπάρχουν ωστόσο αρκετές εναλλακτικές μέθοδοι για την διαχείριση των ΑΗΗΕ, των οποίων η δυναμικότητα και η προσαρμογή στις τοπικές συνθήκες εξετάζεται στην παρούσα εργασία.

Η εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων έχει σαν στόχο τον περιορισμό της εξάπλωσης αυτών των ρύπων στο περιβάλλον και τη μείωση των συγκεντρώσεών τους στα διαμερίσματα που έχουν ανιχνευτεί. Για την εκτίμηση της διασποράς των ΒΕΦ στο περιβάλλον λήφθηκαν υπόψη οι ιδιότητες των συγκεκριμένων χημικών και των παραγώγων τους, αλλά και η παρόμοια δομή των τελευταίων με ορισμένες οργανοχλωριούχες ενώσεις.

## 2. Βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας

### 2.1. Εισαγωγή

Η πρόοδος στην επιστήμη των πολυμερών τα τελευταία πενήντα χρόνια οδήγησε στην εισαγωγή ενός μεγάλου αριθμού πολυμερών με διαφορετικές χρήσεις και εφαρμογές. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει μεγάλη ποικιλία πολυμερών στα ρούχα, έπιπλα, ηλεκτρονικά, οχήματα και στους υπολογιστές. Στην πράξη, τα σύγχρονα αυτοκίνητα περιλαμβάνουν πάνω από εκατό κιλά διαφόρων πολυμερών. Τα περισσότερα από αυτά τα πολυμερή βασίζονται στο πετρέλαιο και επομένως είναι εύφλεκτα. Για να τηρηθούν οι κανονισμοί ασφαλείας φωτιάς, εφαρμόζονται επιβραδυντές φλόγας στα εύφλεκτα υλικά, όπως τα πλαστικά, το ξύλο, το χαρτί και τα υφάσματα. Οι επιβραδυντές φλόγας είναι υλικά που προσθέτονται ή εφαρμόζονται σε κάποιο προϊόν για να αυξήσουν την αντίσταση του στην φωτιά [4].

Η ιδέα για υλικά που δρουν ως επιβραδυντές φλόγας για πρώτη φορά υλοποιήθηκε το 450 π.Χ. όταν οι Αιγύπτιοι χρησιμοποίησαν στυπτηρία για να μειώσουν την ευφλεκτότητα του ξύλου. Οι Ρωμαίοι, περίπου το 200 π. Χ. χρησιμοποιούσαν ένα μείγμα από ξύδι και στυπτηρία για τον ίδιο λόγο. Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 175 χημικά που ταξινομούνται ως επιβραδυντές φλόγας [4].

### 2.2. Παραγωγή βρωμίου και εφαρμογές

Το βρώμιο ανήκει στην ομάδα VII των στοιχείων (αλογόνα) και ανακαλύφθηκε το 1826 από τον Antoine Balard. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι ένα πυκνό, καστανέρυθρο υγρό. Όπως άλλα στοιχεία της VII ομάδας, έχει υψηλή αντιδραστικότητα, συνεπώς βρίσκεται περισσότερο σε μορφή ανόργανων αλάτων αλκαλικών υλικών και αλκαλικών μετάλλων κυρίως στα θαλάσσια νερά, σε αλμυρές λίμνες και στον εξωτερικό φλοιό της γης. Επομένως το βρώμιο εξάγεται από αλυκές σε όλον τον κόσμο. Η παραγωγή του ξεκινά με την οξείδωση του βρωμίου με χλώριο και στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της απορρόφησης και του εξευγενισμού. Επί του παρόντος, υπάρχει περιορισμένος αριθμός από αλυκές παγκοσμίως που έχουν αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις βρωμίου για να είναι αυτή η διαδικασία εμπορικά εφαρμόσιμη. Τα πηγάδια στις αλυκές του Arkansas με συγκέντρωση βρωμίου 0.38-0.5% είναι η κύρια πηγή βρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες, με παραγωγό εταιρία την *Great Lakes Chemicals and Albemarle Corporation*. Η ετήσια παραγωγή βρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες το έτος 2000 ήταν 229 000 τόνοι. Η Νεκρά Θάλασσα με συγκέντρωση βρωμίου 0.5% είναι μια βιώσιμη πηγή βρωμίου για τον οργανισμό *Dead Sea Bromine Corporation* στο Ισραήλ. Η ετήσια παραγωγή βρωμίου στο Ισραήλ ήταν 210 000 τόνοι το έτος 2000. Η Κίνα είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός βρωμίου στον κόσμο, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής βρωμίου σε χώρες της ΕΕ λαμβάνει χώρα στο Ηνωμένο Βασίλειο. Μία σύνοψη της παραγωγής βρωμίου στην παγκόσμια αγορά φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Λόγω της τάσης του να αντιδρά και της τοξικότητάς του, η μεταφορά του βρωμίου υπόκειται στην νομοθετική πράξη για την συνολική περιβαλλοντική ανταπόκριση, αποζημίωση και ευθύνη (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act, CERCLA*), που ρυθμίζει την μεταφορά επικινδύνων αγαθών, για αυτό η βιομηχανική

παραγωγή των οργανικών ενώσεων βρωμίου λαμβάνει χώρα σε περιοχές που γειτνιάζουν με τις τοποθεσίες παραγωγής [4].

	1976	1980	1986	1990	1995	2000
Ηνωμένες Πολιτείες	234	189	141	177	218	229
Ισραήλ	23,1	48,7	105	135	130	210
Ευρωπαϊκή Ένωση	55	49	48	50	31	32
Πρώην ΣΣΣΔ	70	74	65	60	5,1	5,2
Κίνα	-	<1	-	15	41	45
Ιαπωνία	13	13	15	15	15	20
Ινδία	0,5	0,4	1,2	1,3	1,5	1,5

Πίνακας 2.1. Ετήσια παγκόσμια παραγωγή βρωμίου μεταξύ των ετών 1976 και 2000 (όλες οι τιμές είναι μετρημένες ανά 1000 τόνους) [4]

Το βρώμιο σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω του χαμηλού σημείου ζέσεώς του, εκλύει καστανέρυθρους ατμούς. Η οσμή του είναι περισσότερο διαπεραστική από του χλωρίου και η επίδρασή του στα αναπνευστικά όργανα ακόμα και σε αραιώση 1 : 100.000 στον αέρα είναι σημαντική. Όταν η αραιώση είναι 1 : 10.000 μετά από πολύωρη εισπνοή επέρχεται θανατηφόρα διάβρωση των βρόγχων. Στο δέρμα σχηματίζονται αμέσως βαθιές επώδυνες εξελκώσεις [9].

Το βρώμιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο αριθμό από προϊόντα, όπως επιβραδυντές φλόγας, ζιζανιοκτόνα, πρόσθετα βενζίνης, υγρά γεώτρησης και βιοκτόνες ουσίες. Στις δεκαετίες του 1960 και 1970 το μεγαλύτερο μέρος της ζήτησης βρωμίου αφορούσε το διβρωμιούχο αιθυλένιο (*ethylene dibromide*), ένα πρόσθετο βενζίνης που χρησιμοποιείτο για να αποφεύγεται η ρύπανση του μολύβδου. Την δεκαετία του 60 τα πρόσθετα βενζίνης αντιστοιχούσαν στο 77% της κατανάλωσης βρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στα ζιζανιοκτόνα, το βρώμιο περιέχεται κυρίως ως βρωμιούχο μεθύλιο (*methyl bromide*), που χρησιμοποιείται για την παραγωγή καπνού και είναι περιορισμένο από το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ. Επί του παρόντος, το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του βρωμίου (38%) χρησιμοποιείται για την παραγωγή βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας. Τα υγρά άντλησης, οι βιοκτόνες ουσίες και οι υπόλοιπες χρήσεις του αντιστοιχούν στο 10%, 9% και 20% της παγκόσμιας παραγωγής βρωμίου το 2000 [4].

### 2.3. Παραγωγή βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας (ΒΕΦ) χρησιμοποιούνται σε μία πληθώρα από εμπορικά προϊόντα και αρκετά από αυτά παράγονται σε μεγάλες ποσότητες. Αυτά τα συστατικά έχουν ανιχνευτεί σε περιβαλλοντικά δείγματα, πιθανόν λόγω της χρήσης αυτών των συστατικών από τον άνθρωπο. Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας παράγονται μέσω απευθείας βρωμίωσης οργανικών μορίων ή μέσω προσθήκης βρωμίου σε αλκένια. ΒΕΦ που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες είναι: η τετραβρωμοδιφαινόλη Α (*Tetrabromobisphenol A*), τα πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (*polybrominated biphenyls*), οι πέντα-, όκτα-, δέκα-βρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες

(οξείδια) και το δεκαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο [4]. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή ΒΕΦ μεταξύ των ετών 1989 και 1999.

	<b>1989</b>	<b>1994</b>	<b>1999</b>
Ευρώπη	28,0	32,5	30,9
Ασία	28,7	38,5	113,9
Ηνωμένες Πολιτείες	50,0	65	58,7
Σύνολο	106,7	136	203,5

Πίνακας 2.2. Παγκόσμια παραγωγή των ΒΕΦ μεταξύ των ετών 1989 και 1999 (όλες οι τιμές είναι μετρημένες σε 1000 τόνους) [4]

Από το συνολικό ποσό ΒΕΦ που παράγεται, περίπου το ένα τρίτο αποτελείται από PBDEs, άλλο ένα τρίτο από την TBBPA και τα παράγωγά της και το τελευταίο τρίτο αποτελείται από διάφορα άλλα βρωμιούχα συστατικά, όπως λόγω χάρη το HBCD. Στην τελευταία ομάδα, η IPCS έχει καταγράψει πάνω από τριάντα βρωμιούχα συστατικά που έχουν φλογο-επιβραδυντική δράση. Η πλειοψηφία των συστατικών στην τελευταία ομάδα χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και λίγα είναι γνωστά για τις πιθανές επιπτώσεις τους σε βιολογικά συστήματα [10]. Περίπου το 75% της παγκόσμιας παραγωγής των PBDEs αποτελείται από το τεχνικό προϊόν deca-BDE, που περιέχει κατά 97-98% το συστατικό BDE209 [11].

Λόγω της αυξημένης χρήσης πολυμερών υλικών στις κατασκευές και στα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά μηχανήματα, η ζήτηση στην παγκόσμια αγορά για βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας συνεχίζει να αυξάνεται σημαντικά, για παράδειγμα η ζήτηση για βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας παγκοσμίως το 1990 ήταν 145 000 τόνοι και αυξήθηκε σε 310 000 τόνους το 2000, δηλαδή την τελευταία δεκαετία παρατηρήθηκε αύξηση της τάξης του 100% [4].

Μια λίστα της ετήσιας παραγωγής των σημαντικότερων πολυμερών μαζί με τους αντίστοιχους επιβραδυντές φλόγας που χρησιμοποιούνται συνήθως για να αυξήσουν την αντίσταση των πολυμερών στην φωτιά φαίνεται στον Πίνακα 3.3.

<b>Πολυμερές</b>	<b>Περιεχόμενο (%) σε ΒΕΦ</b>	<b>Τύπος ΒΕΦ</b>	<b>Παγκόσμια παραγωγή (επί 1000 τόνους ανά έτος)</b>
Αφρός πολυστυρένιου	0,8 - 4	HBCDD	600
Υψηλής απόδοσης πολυστυρένιο	11 - 15	Deca-BDE, Br PS	350
Εποξικές ρητίνες	19 - 33	TBBPA	300
Πολυαμίδια	13 - 16	Deca-BDE, Br PS	200
Πολυολεφίνες	5 - 8	Deca-BDE, DBS	200
Πολυουρεθάνη	10 - 18	Penta-BDE, Br polyols	150
Τερεφθαλικός εστέρας του πολυαιθυλενίου (Polyterephthalate)	8 - 11	Br PS, der-TBBPA	150



Ακόρεστοι πολυεστέρες	13 – 28	TBBPA	150
Πολυανθρακικό οξύ	4 – 6	Br PS, der-TBBPA	100
Συμπολυμερή στυρενίου	12 - 15	Octa-BDE, Br PS	100

der: παράγωγο (*derivative*), Br PS: βρωμιούχο πολυστυρένιο (*brominated polystyrene*), DBS: προπυλένιο διβρωμο στυρένιο (*propylene dibromo styrene*), Br polyols: εστέρες της TBBPA (*esters of TBBPA*)

Πίνακας 2.3. Παγκόσμια ετήσια παραγωγή πολυμερών το έτος 2000 και οι αντίστοιχοι ΒΕΦ που περιέχουν [4].

## 2.4. Κατηγορίες βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας

Οι τέσσερις κυριότερες ομάδες χημικών που δρουν ως επιβραδυντές φλόγας είναι: οι ανόργανοι, οι αλογονωμένοι οργανικοί, οι οργανοφωσφορικοί, και οι επιβραδυντές φλόγας με βάση το άζωτο, που αντιστοιχούν στο 50%, 25%, 20% και >5% της ετήσιας παραγωγής [4]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι οργανικοί επιβραδυντές φλόγας είναι οι πολυβρωμιούχοι και τα οργανοφωσφορούχα συστατικά. Ορισμένοι ΒΕΦ πωλούνται ως τεχνικοί σχηματισμοί που περιέχουν ένα μείγμα από μεμονωμένα συστατικά [12].

Στους αλογονωμένους επιβραδυντές φλόγας ανήκουν οι βρωμιούχοι, που μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (*aromatic carbon hydrogens*), όπου περιλαμβάνονται και οι: τετραβρωμοδιφαινόλη Α (TBBPA), πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs) και πολυβρωμιούχα διφαινύλια (PBBs) .
- Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (*aliphatic carbon hydrogens*), όπως η τριβρωμονοεπεντυλαλκοόλη (tribromoneopentylalcohol, TBNPA), που χρησιμοποιούνται γενικά σε σχετικά μικρές ποσότητες.
- Κυκλοαλειφατικοί υδρογονάνθρακες (*cycloaliphatic carbon hydrogens*), όπως το εξαβρώμοκυκλοδεκανίο (Hexabromocyclododecane) [13].

Διάφοροι τύποι ΒΕΦ [2] που έχουν χρησιμοποιηθεί στα πλαστικά των ΑΗΗΕ και ανήκουν στην πρώτη κατηγορία των ΒΕΦ είναι οι εξής:

- Τετραβρωμοδιφαινόλη-Α (TBBPA), που αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 50% κατά βάρος της αγοράς των ΒΕΦ
- Δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρας (Deca-BDE)
- Οκταβρωμοδιφαινυλαιθέρας (Octa-BDE)
- ΒΕΦ που αποτελούνται από πολυμερή με μικρή αλυσίδα

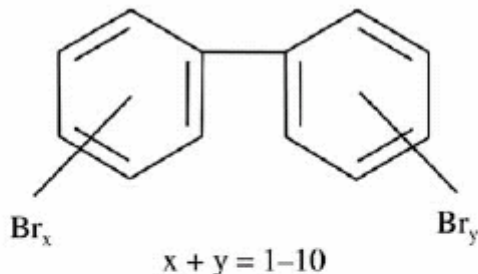
Οι ΒΕΦ, ανάλογα με τον τρόπο ενσωμάτωσής τους στα πολυμερή, χωρίζονται σε τρεις υποομάδες: βρωμιούχα μονομερή, αντιδραστικά (*reactive*) και πρόσθετα. Ένα βρωμιούχο μονομερές όπως το βρωμιούχο στυρένιο ή το βρωμιούχο βουταδιένιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή των βρωμιούχων πολυμερών, που μετά αναμειγνύονται με μη αλογονωμένα πολυμερή ή εισάγονται στο μείγμα τροφοδοσίας πριν τον πολυμερισμό, με αποτέλεσμα ένα πολυμερές που περιλαμβάνει και βρωμιούχα και μη βρωμιούχα πολυμερή. Οι πρόσθετοι επιβραδυντές φλόγας, στους οποίους περιλαμβάνονται οι πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες ( PBDEs ) και το

εξαβρωμοκυκλοωδεκάνιο ( HBCDD ), απλά αναμειγνύονται με τα πολυμερή και παρουσιάζουν μεγαλύτερη πιθανότητα να διηθηθούν έξω από τα προϊόντα [10].

Στη συνέχεια παρατίθενται συνοπτικά ορισμένα στοιχεία για την κυκλοφορία, παραγωγή και χρήση των ΒΕΦ με την μεγαλύτερη κατανάλωση (οι PBDE, η TBBPA και το HBCD) και για τα PBB για τα οποία είναι διαθέσιμα εκτεταμένα στοιχεία.

#### Πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (PBBs)

Τα πολυβρωμιούχα διφαινύλια χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά ως επιβραδυντές φλόγας στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Η εμπορική παραγωγή των PBBs στην μορφή του προϊόντος Firemaster<sup>®</sup> στις Ηνωμένες Πολιτείες συνεχίστηκε μέχρι το 1976 και περίπου 6071 τόνοι από PBBs παράχθηκαν κατά την διάρκεια αυτών των έξι χρόνων. Το 1973 το προϊόν Firemaster BP-6<sup>®</sup> και το FF-1<sup>®</sup> αναμίχθηκαν κατά λάθος σε τροφή βοδιών σε τοποθεσία παραγωγής και διανεμήθηκαν στο αγροτικό Μίσιγκαν. Η διασπορά της μόλυνσης στο Μίσιγκαν από προϊόντα που προήλθαν από αυτό το ατύχημα είχε ως αποτέλεσμα την απαγόρευση της κυκλοφορίας των εξαβρωμοδιφαινυλίων (*hexabromobiphenyl*) επιβραδυντών φλόγας στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1974. Παρόλα αυτά η παραγωγή των διαλυμάτων οκταβρωμοδιφαινυλιδίων (*octabromobiphenyl*) και των δεκαβρωμοδιφαινυλιδίων (*decabromobiphenyl*) συνεχίστηκε μέχρι το 1979. Στην Ευρώπη ένα μείγμα από PBBs με υψηλή περιεκτικότητα σε βρώμιο παραγόταν στην Γερμανία μέχρι το 1985 και στην Γαλλία το δέκαβρωμοδιφαινύλιο (Deca-BB) παραγόταν μέχρι το 2000 [10].



$x + y = 1$ Mono-BBs	$x + y = 6$ Hexa-BBs
$x + y = 2$ Di-BBs	$x + y = 7$ Hepta-BBs
$x + y = 3$ Tri-BBs	$x + y = 8$ Octa-BBs
$x + y = 4$ Tetra-BBs	$x + y = 9$ Nona-BBs
$x + y = 5$ Penta-BBs	$x + y = 10$ Deca-BBs

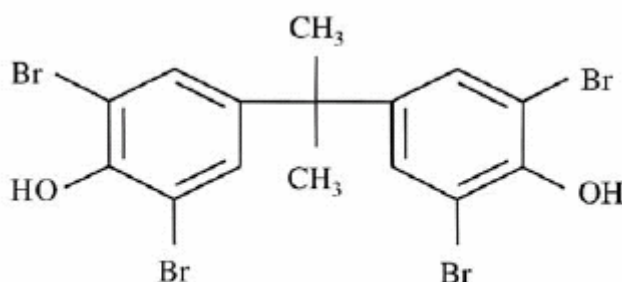
Σχήμα 2.1.α. Δομή των PBBs [41]

#### Τετραβρωμοδιφαινύλη Α (TBBPA)

Η τετραβρωμοδιφαινύλη Α είναι ένας αντιδρών επιβραδυντής φλόγας (συνδέεται με το πολυμερές με ομοιοπολικό δεσμό) με παγκόσμια κατανάλωση της τάξης των 210 000 τόνων, που σημαίνει ότι είναι ο επιβραδυντής φλόγας με την μεγαλύτερη ισχύ στην αγορά. Παράγεται μέσω βρωμίωσης της διφαινύλης Α σε οργανικό διάλυμα [10]. Η TBBPA εφαρμόζεται σε εποξικές ρητίνες, που χρησιμοποιούνται στην

κατασκευή τυπωμένων πλακετών κυκλωμάτων. Σήμερα η TBBPA αντιστοιχεί περίπου στο 50% της αγοράς των χρησιμοποιούμενων βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας [14].

Περίπου το 90% του TBBPA χρησιμοποιείται σαν αντιδρών ενδιάμεσος στην παραγωγή εποξικών και πολυανθρακικών ρητινών. Η κύρια εφαρμογή της εποξικής ρητίνης λαμβάνει χώρα στην κατασκευή τυπωμένων πλακετών ηλεκτρικών κυκλωμάτων που περιέχουν περίπου 20% βρώμιο. Το υπόλοιπο 10% του TBBPA μετασχηματίζεται σε παράγωγα όπως το διμεθυλιούχο TBBPA και χρησιμοποιείται ως πρόσθετος βρωμιούχος επιβραδυντής φλόγας σε ρητίνες από ακρυλονιτρώδες-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS) και σε πολυστυρένιο υψηλής αντοχής. Ένα άλλο παράγωγο του TBBPA είναι το δι(2-υδροξυαιθυλικός αιθέρας)TBBPA, που χρησιμοποιείται ως επιβραδυντής φλόγας για κόλλες χαρτιών και υφασμάτων [10].

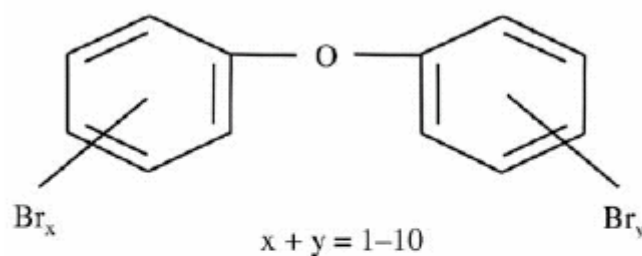


Σχήμα 2.1.β. Δομή του TBBPA [41]

#### Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs)

Τα εμπορικά προϊόντα PBDE αποτελούνται κυρίως από τα προϊόντα πέντα-, όκτα- και δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρες. Κάθε προϊόν αποτελείται από μια περιορισμένη σχετικά σειρά από συστατικά και παίρνει το όνομα του κυρίαρχου συστατικού σε σχέση με τη μορφή βρωμίωσης [10].

Οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες είναι προσθετικοί επιβραδυντές φλόγας και είναι η δεύτερη μεγαλύτερη σε παραγωγή ομάδα βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας που βρίσκονται εν χρήσει. Παράγονται με βρωμίωση των διφαινυλαιθέρων παρουσία καταλύτη *Friedel-Craft* σε διάλυμα όπως το διβρωμομεθάνιο (*dibromomethane*). Τα μόρια των διφαινυλαιθέρων περιέχουν περίπου δέκα άτομα υδρογόνου, οποιοδήποτε από τα οποία μπορεί να ανταλλαχθεί με βρώμιο, οπότε προκύπτουν 209 παρόμοιες ενώσεις. Η δομή των PBDEs είναι παρόμοια με αυτή των PCBs, έτσι η ονοματολογία που προτάθηκε από τους Ballschmiter και Zell χρησιμοποιείται επίσης για τα PBDEs. Οι συνθήκες αντίδρασης για την βρωμίωση των διφαινυλαιθέρων από διάφορους κατασκευαστές δεν έχουν αποκαλυφθεί. Παράγονται ωστόσο τυπικά με τρεις διαφορετικούς βαθμούς βρωμίωσης, δηλαδή πέντα-BDE, όκτα-BDE και δέκα-BDE και ταξινομούνται ανάλογα με το μέσο περιεχόμενό τους σε βρώμιο. Η παγκόσμια αγορά ζήτησης για δεκα-, όκτα-, και πεντα-BDEs το 1999 ήταν 54800, 3825 και 8500 τόνοι αντιστοίχως [4].



$x + y = 1$ Mono-BDEs	$x + y = 6$ Hexa-BDEs
$x + y = 2$ Di-BDEs	$x + y = 7$ Hepta-BDEs
$x + y = 3$ Tri-BDEs	$x + y = 8$ Octa-BDEs
$x + y = 4$ Tetra-BDEs	$x + y = 9$ Nona-BDEs
$x + y = 5$ Penta-BDEs	$x + y = 10$ Deca-BDEs

Σχήμα 2.1.γ. Δομή των PBDEs [41]

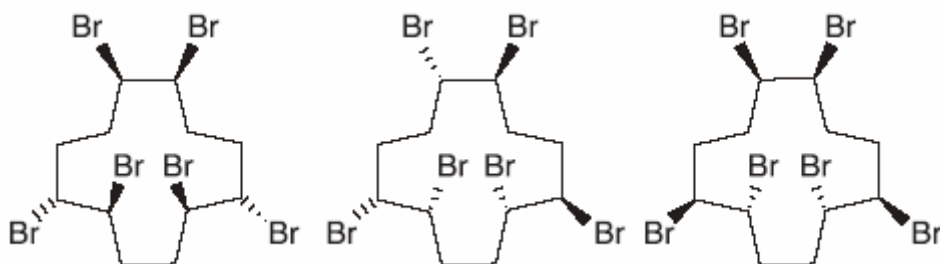
Το **δεκα-BDE** έχει την μορφή λευκής σκόνης με 83% περιεκτικότητα κατά βάρος σε βρώμιο. Αποτελείται κυρίως από BDE-209 (97-98%) με μια μικρή ποσότητα από εννεα-BDE (0.3-3%). Το δέκα-BDE είναι ένας επιβραδυντής φλόγας με γενική χρήση και χρησιμοποιείται ουσιαστικά σε κάθε τύπο πολυμερούς συμπεριλαμβανομένου και των: πολυανθρακικών, ρητινών πολυεστέρων, πολυολεφινίων, ABS, πολυαμιδίων, πολυβινυλοχλωριδίων (*polyvinyl chloride*) και των ελαστικών. Το δεκα-BDE σε συνδυασμό με οξείδιο του αντιμονίου (*antimony oxide*) χρησιμοποιείται σε διαδικασίες που απαιτούν επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες όπως το πολυστυρένιο υψηλής αντοχής που χρησιμοποιείται σε λυχνίες δεκτών τηλεόρασης και προσωπικών υπολογιστών [4].

Το **οκτω-BDE** είναι μία λευκή σκόνη που περιέχει 70% βρώμιο. Ο βαθμός της βρωμίωσης ελέγχεται μέσω της στοιχειομετρίας ή της κινητικής της αντίδρασης, με αποτέλεσμα η σύνθεση των προϊόντων να διαφέρει μεταξύ των παρτίδων παραγωγής. Το οκτω-BDE παράγεται σε μικρότερη ποσότητα και χρησιμοποιείται κυρίως σε ρητίνες ABS [4].

Το **πεντα-BDE** είναι ένα παχύρρευστο υγρό που περιέχει 70% βρώμιο κατά βάρος. Χρησιμοποιείται κυρίως στον αφρό πολυουρεθάνης και σε υφάσματα. Περιλαμβάνει τρία επικρατούντα συστατικά (BDE-47, -99, -100) [4].

#### Εξαβρωμοκυκλοδεκανίο (HBCDD)

Το εξαβρωμοδεκανίο (*hexabromocyclododecane*) είναι μία λευκή κρυσταλλική σκόνη που περιέχει βρώμιο σε ποσοστό 74%. Το HBCDD είναι ένα κυκλικό συστατικό που παράγεται από την βρωμίωση του κυκλοδεκατριενίου (*cyclododecatriene*) που οδηγεί στον σχηματισμό τριών ισομερών (α, β και γ) από τα οποία το γ ισομερές είναι το κυρίαρχο προϊόν. Η δομή των τριών ισομερών του HBCDD παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Τα HBCDDs είναι δεκτικά στην θερμική αποικοδόμηση. Η κύρια εφαρμογή του HBCDD είναι στον αφρό πολυστυρενίου που χρησιμοποιείται σε δομικά υλικά [4].



Σχήμα 2.1.δ. Η δομή των τριών ισομερών του HBCDD α, RR SR RS [134237-5-6] (αριστερά), β, RR RS RS [134237-51-7] (στο κέντρο) και γ, RS SS SR, [169102-57-2] (δεξιά) [4].

Διάφορα βρωμοφθοριομεθάνια (*bromofluoromethanes*), όπως το διβρωμοδιφθορομεθάνιο (*dibromodifluoromethane*) και το βρωμοτροφθοριομεθάνιο (*bromotrifluoromethane*) έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα κατάσβεσης φωτιάς [10].

## 2.5. Δράση των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας

Το φορτίο καυσίμου σε οικίες έχει διπλασιαστεί τα τελευταία πενήντα χρόνια σε τάξη της λίβρας (*round*) ανά κυβικό πόδι. Ο εξοπλισμός σε οικίες και επαγγελματικά γραφεία περιλαμβάνει συνήθως έπιπλα κατασκευασμένα από πετροχημικά (*petrochemicals*) που μπορούν να συμπεριφερθούν σε μία φωτιά σαν να περιέχουν ενσωματωμένους επιταχυντές και μπορούν να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες θερμότητας από ότι το ξύλο, το μαλλί, το βαμβάκι, το λινό και άλλα φυσικά υλικά. Οι σύγχρονες οικίες και τα κτήρια συμβάλλουν επίσης στην εξοικονόμηση ενέργειας, δηλαδή σε περίπτωση φωτιάς είναι μικρή η διασπορά θερμότητας στο περιβάλλον και η φωτιά καίει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι άνω τοίχοι και τα ταβάνια έχουν μικρότερη ικανότητα να άγουν την θερμότητα μακριά από το δωμάτιο φωτιάς, με αποτέλεσμα μια φωτιά υψηλότερης θερμοκρασίας στο δωμάτιο που δημιουργήθηκε. Οι υαλοπίνακες που εξοικονομούν ενέργεια έχουν μεγαλύτερη αντοχή θραύσης από ότι οι παλαιότεροι τύποι παραθύρων και είναι λιγότερο πιθανό να σπάσουν και να δώσουν δίοδο στην φωτιά προς τον εξωτερικό χώρο. Το τελικό αποτέλεσμα της αυξημένης εξοικονόμησης ενέργειας είναι ότι σε περίπτωση φωτιάς τα δωμάτια καίγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκρατούν καλύτερα την θερμότητα [15].

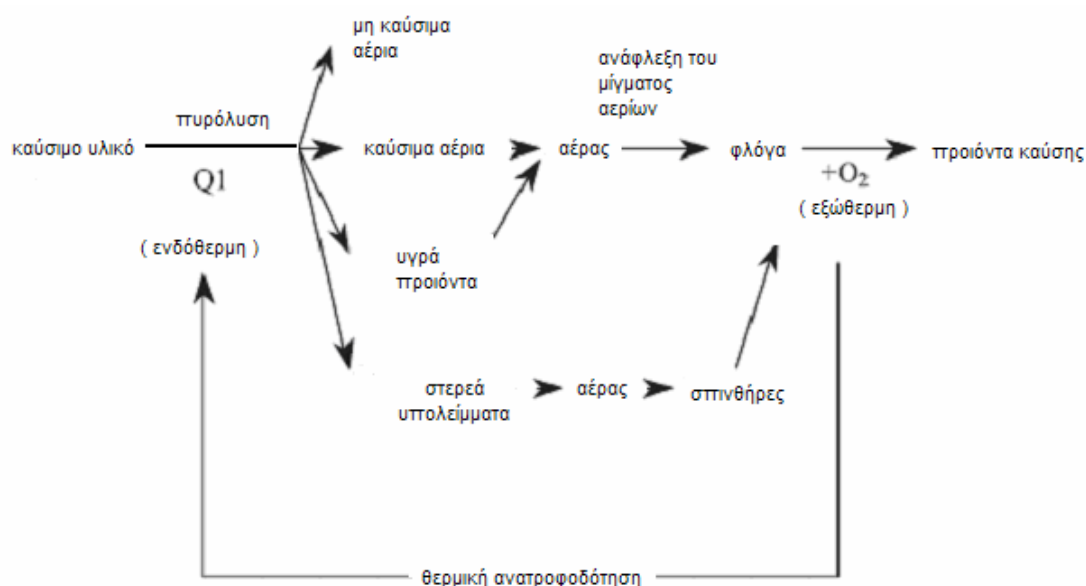
Αυτοί οι παράγοντες αυξάνουν την πιθανότητα ανάπτυξης σοβαρής φωτιάς εάν συμβεί ανάφλεξη. Επομένως, η πρόληψη της ανάφλεξης και η επιβράδυνση της εξάπλωσης της φλόγας είναι σημαντικοί παράγοντες στην ασφάλεια φωτιάς. Ο έλεγχος του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας και η μείωση της έντασης της φωτιάς είναι επίσης σημαντικά, όπως και τα προϊόντα που καίγονται αρκετά αργά, ώστε η φωτιά να μην αυξάνεται ταχέως σε απειλητικό μέγεθος, να μην ανάβει γειτονικά αντικείμενα και να μπορεί να εξαλειφθεί γρήγορα και αποτελεσματικά [15].

Η πρόληψη της ανάφλεξης και η επιβράδυνση της εξάπλωσης της φωτιάς είναι ο σκοπός των χημικών επιβραδυντών φλόγας. Προστίθενται τυπικά ή ενσωματώνονται σε ένα πολυμερές, ώστε να καθυστερηθεί ή να παρεμποδιστεί η ανάφλεξη ή η ανάπτυξη μιας φωτιάς, συνήθως σε χαμηλού έως μετρίου κόστους πολυμερή αγαθών.

Μία άλλη επιλογή για την παραγωγή αντικειμένων με μικρότερη τάση ανάφλεξης είναι η αξιοποίηση ενγενώς πιο σταθερών πολυμερών, ωστόσο αυτά τα πολυμερή είναι συνήθως βιομηχανικά πλαστικά (engineering plastics), τα οποία κοστίζουν περισσότερο και μπορεί να είναι ασταθή ή να παρουσιάζουν δυσκολίες στην επεξεργασία [15].

Οι επιβραδυντές φλόγας εμποδίζουν ή καθυστερούν την ανάφλεξη, μειώνουν τον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας, μειώνουν την ποσότητα των τοξικών αερίων που παράγονται και αυξάνουν τον διαθέσιμο χρόνο διαφυγής. Δοκιμές πλήρους κλίμακας έδειξαν ότι, συγκριτικά με τα απλά προϊόντα, τα προϊόντα που περιλαμβάνουν επιβραδυντές φλόγας απελευθερώνουν το ένα τέταρτο της θερμότητας και το ένα τρίτο της ποσότητάς των τοξικών αερίων, ενώ παράγουν ουσιαστικά την ίδια ποσότητα καπνού. Το πιο σημαντικό ωστόσο είναι ότι αυτά τα προϊόντα μπορούν να αυξήσουν τον χρόνο διαφυγής κατά 15 φορές [15].

Για την κατανόηση της δράσης των επιβραδυντών φλόγας είναι απαραίτητη η γνώση της διαδικασίας της καύσης. Η καύση είναι μια αντίδραση αέριας φάσης που περιλαμβάνει μια πηγή καυσίμου και οξυγόνο. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2, τα τέσσερα στάδια που συνθέτουν την διαδικασία της καύσης είναι η προθέρμανση, η εξαέρωση /αποσύνθεση, η καύση και η διασπορά (propagation).



Σχήμα 2.2. Τα τέσσερα στάδια της διαδικασίας της καύσης [4]

Ανάλογα με τον τρόπο δράσης οι επιβραδυντές φλόγας μπορούν να δράσουν σε οποιοδήποτε από τα τέσσερα στάδια της καύσης και να αποτρέψουν την πραγματοποίησή της. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C λαμβάνει χώρα η αφυδάτωση του υδροξειδίου του αλουμινίου, που είναι μία ενδόθερμη αντίδραση με αποτέλεσμα την διάλυση και την μείωση της θερμοκρασίας της φωτιάς.

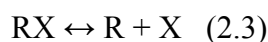
Μια άλλη αποτελεσματική μέθοδος είναι η παγίδευση των ελεύθερων ριζών (ισχυρά οξειδωτικά μέσα) που παράγονται κατά την διαδικασία της καύσης και είναι βασικά στοιχεία για την διασπορά της φλόγας. Οι αλογονωμένοι επιβραδυντές φλόγας

χρησιμοποιούνται στα πλαστικά εξαιτίας της αποδοτικότητάς τους και της συμβατότητάς τους με διάφορα είδη πλαστικών [2]. Και τα τέσσερα αλογόνα είναι αποτελεσματικά στην εξάλειψη των ελεύθερων ριζών και η απόδοση παγίδευσης αυξάνει με το μέγεθος των αλογόνων (δηλαδή,  $I > Br > Cl > F$ ). Επομένως όλες οι οργανικές ενώσεις αλογόνου είναι μία καλή μορφή αποθήκευσης και διανομής αλογόνων για να χρησιμοποιηθούν ως επιβραδυντές φλόγας. Ωστόσο, δεν είναι όλα τα αλογόνα κατάλληλα για χρήση ως επιβραδυντές φλόγας. Τα φθοριούχα συστατικά είναι πολύ σταθερά και διασπώνται σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτές στις οποίες καίγεται η οργανική ύλη, παραδίδοντας τα αλογόνα τους πολύ αργά για να είναι αποτελεσματικά ως επιβραδυντές φλόγας. Από την άλλη μεριά, τα ιωδιούχα συστατικά δεν είναι πολύ σταθερά και διασπώνται σε ελαφρώς αυξημένες θερμοκρασίες. Συνεπώς, μόνο οι οργανικές ενώσεις χλωρίου και βρωμίου χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές φλόγας [4].

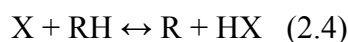
Οι επιβραδυντές φλόγας δρουν στην αέρια φάση της καύσης. Οι ελεύθερες ρίζες  $OH^\cdot$  και  $H^\cdot$ , που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης απομακρύνονται από το βρώμιο που απελευθερώνεται από τον επιβραδυντή φλόγας. Η διαδικασία περιγράφεται από τις εξισώσεις 3.1 - 3.7.



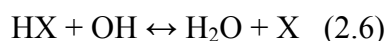
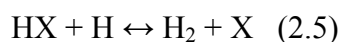
Ο αλογονούχος επιβραδυντής  $RX$  αρχικά διασπάται:



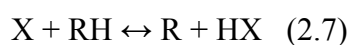
Όπου  $X$  είναι είτε  $Cl$  είτε  $Br$ . Η ρίζα του αλογόνου αντιδρά, σχηματίζοντας αλογονούχες ενώσεις υδρογόνου, όπως περιγράφεται στην εξίσωση 3.4:



Οι  $HX$  στη συνέχεια δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες  $OH^\cdot$  και  $H^\cdot$ , όπως περιγράφεται στις εξισώσεις 5 και 6:



Οι υψηλής ενέργειας ρίζες  $OH^\cdot$  και  $H^\cdot$  απομακρύνονται από αντιδράσεις με  $HX$  και αντικαθίστανται με χαμηλής ενέργειας ρίζες  $X$ . Η ουσιαστική επίδραση του επιβραδυντή οφείλεται στην παραγωγή  $HX$ . Το  $HX$  που καταναλώνεται αναπαράγεται από αντίδραση με υδρογονάνθρακα, όπως φαίνεται από την αντίδραση 2.7:



Τελικά το  $HX$  δρά ως 'αρνητικός' καταλύτης. Ο μηχανισμός αντικατάστασης των ριζών αμφισβητείται από ορισμένους ερευνητές που υποστηρίζουν ότι η δράση των επιβραδυντών οφείλεται σε φυσικό μηχανισμό των αλογονούχων συστατικών. Οι

ενώσεις HX είναι άφλεκτα αέρια και σχηματίζουν άφλεκτα προστατευτικά στρώματα αλληλεπιδρώντας με ή παρεμποδίζοντας την διαδικασία καύσης [16].

Οι οργανικές ενώσεις βρωμίου έχουν γίνει πιο δημοφιλείς ως επιβραδυντές φλόγας από ότι οι οργανικές ενώσεις χλωρίου, επειδή χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη απόδοση παγίδευσης και χαμηλότερη θερμοκρασία διάσπασης [4]. Το βρώμιο έχει επιπλέον πλεονεκτήματα, επειδή απαιτεί την χαμηλότερη ποσότητα επιβραδυντή φλόγας για το υψηλότερο επίπεδο πυρασφάλειας και ελαχιστοποιεί τον αντίκτυπο των προσθέτων, που χρησιμοποιούνται με τους επιβραδυντές φλόγας, στην απόδοση του πολυμερούς [2].

Εφόσον το βρώμιο είναι το κύριο συστατικό ενός βρωμιούχου επιβραδυντή φλόγας, δεν υπάρχει κανένας συγκεκριμένος περιορισμός για την δομή της ένωσης. Το κύριο κριτήριο για την χρήση ενός συστατικού ως επιβραδυντή φλόγας είναι η σταθερότητα κατά την διάρκεια ζωής του προϊόντος και η συμβατότητα με το πολυμερές. Ως αποτέλεσμα, υπάρχουν περισσότερα από 75 διαφορετικά αλειφατικά, αρωματικά και κυκλο-αλειφατικά συστατικά που χρησιμοποιούνται ως βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας [4].

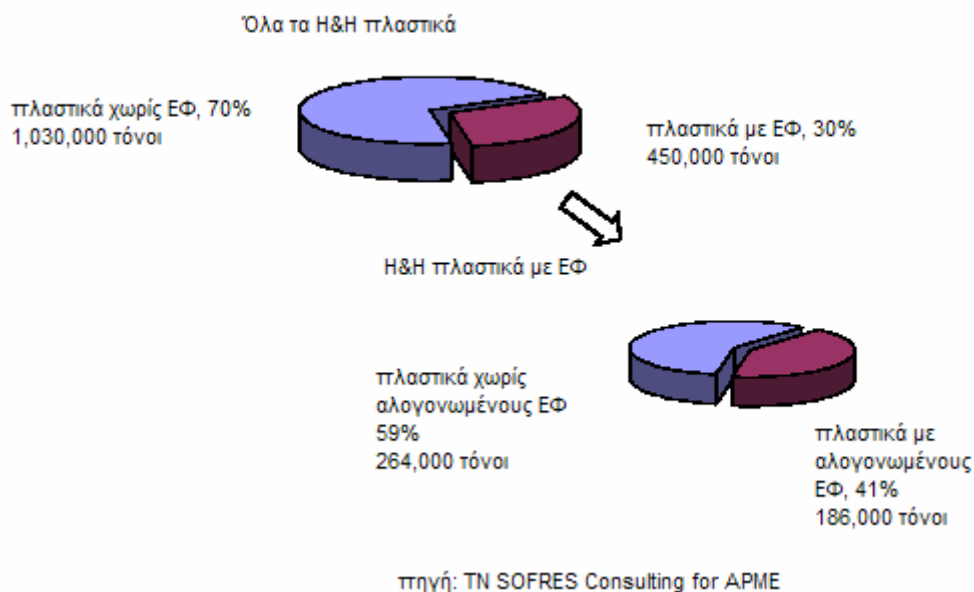
## **2.6. Υλικά και συσκευές όπου χρησιμοποιούνται επιβραδυντές φλόγας**

Οι κανονισμοί πυρασφάλειας υπαγορεύουν την χρήση επιβραδυντών φλόγας σε προϊόντα όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, τα μονωτικά υλικά, τα έπιπλα επικαλυμμένα με ταπετσαρία και τα χαλιά [12]. Αυξημένη είναι η χρήση των ΒΕΦ και σε καταναλωτικά προϊόντα όπως: οι θερμικές μονώσεις από πλαστικό, οι οικοδομικοί αφροί, τα υλικά πατωμάτων, οι κουρτίνες κ.α. [17]. Η κύρια εφαρμογή των ΒΕΦ στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό είναι στα προστατευτικά καλύμματα των συσκευών και στα τυπωμένα κυκλώματα [2].

### **Χρήση των ΒΕΦ**

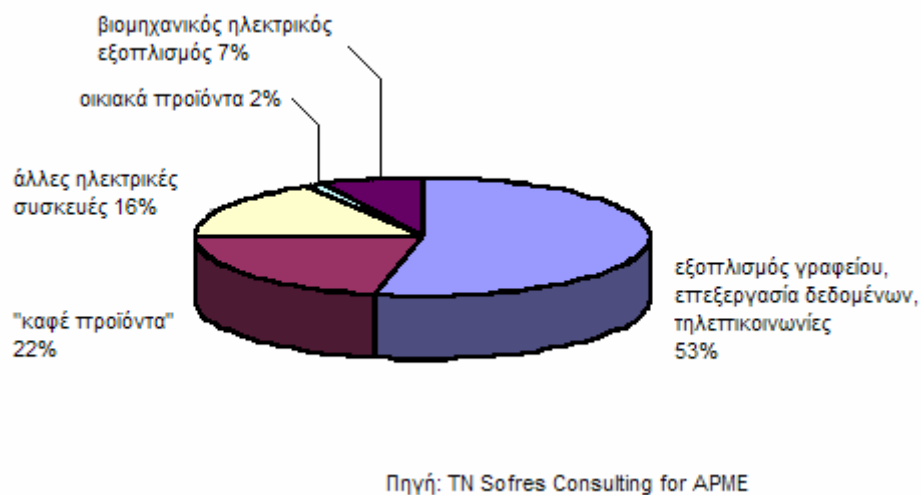
Κατά μέσο όρο, 30% των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό περιέχουν είτε αλογονωμένους είτε μη αλογονωμένους επιβραδυντές φλόγας. Το σχήμα 3.3 δείχνει τα δεδομένα για την κατανάλωση την χρονιά 2000 και την αναλογία των δύο ειδών επιβραδυντών φλόγας που χρησιμοποιούνται [2].





Σχήμα 2.3. Χρήση πλαστικών με επιβραδυντές φλόγας στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό [2]

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται ο ποσοστιαίος καταμερισμός των ΒΕΦ στις διάφορες συσκευές ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, όπου αυτοί χρησιμοποιούνται. Το μεγαλύτερο μέρος των ΒΕΦ που χρησιμοποιούνται σήμερα βρίσκεται σε συσκευές γραφείου και στα 'καφέ αγαθά' (τηλεοράσεις, ραδιόφωνα ).



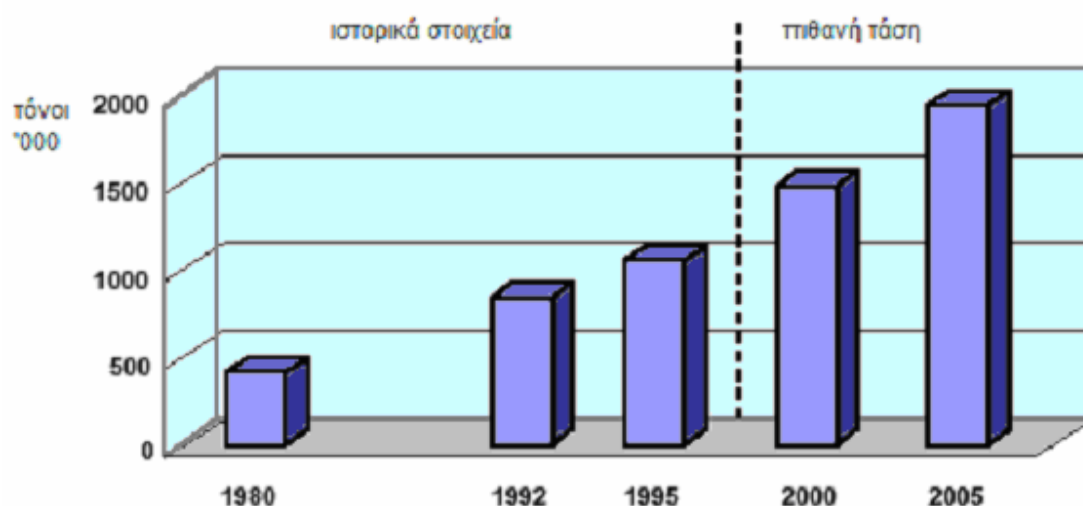
Σχήμα 2.4. Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, όπου χρησιμοποιούνται ΒΕΦ [2]

- ❖ Κατανάλωση πλαστικών στον τομέα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών

Η παραγωγή των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών αυξάνεται ραγδαία καθώς επεκτείνεται η αγορά, νέες εφαρμογές αναπτύσσονται και η νέα τεχνολογία

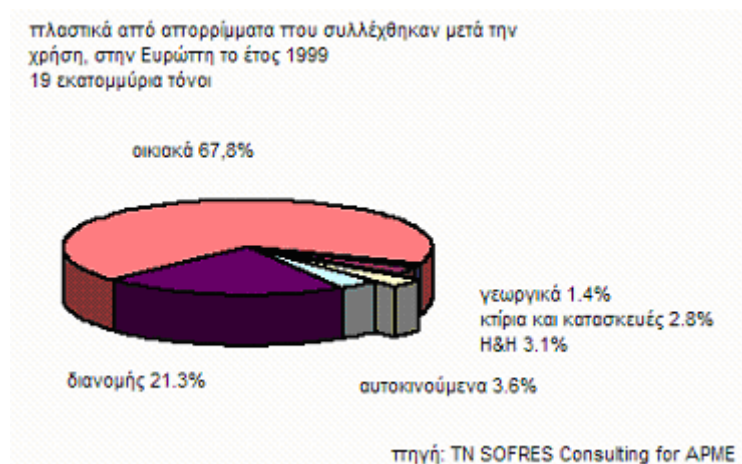
αντικαθιστά την παλιά. Τα πλαστικά έχουν γίνει εξαιρετικά σημαντικό μέρος των συσκευών, καθώς η μέση αναλογία έχει αυξηθεί από 12% σε 20% κατά βάρος τα τελευταία 10 χρόνια. Η συνολική ποσότητα των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές έχει επομένως αυξηθεί σημαντικά και προβλέπεται ότι θα συνεχίσει να αυξάνεται [2].

Οι μεγαλύτερες αυξήσεις παρατηρούνται στους πιο καινοτόμους τομείς. Η μεγαλύτερη κατανάλωση πλαστικών παρατηρείται στις τεχνολογίες της πληροφορικής (IT, information technology) και τις τηλεπικοινωνίες σε σχέση με οποιονδήποτε άλλο τύπο εξοπλισμού.



Σχήμα 2.5. Κατανάλωση πλαστικών στον τομέα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών [2]

Τα συγκεκριμένα προϊόντα έχουν σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής, για αυτό η ποσότητα των αποβλήτων που παράγεται σήμερα είναι συνάρτηση των επιπέδων παραγωγής πολλών παλαιότερων χρόνων, της μακροβιότητας των εξοπλισμών και του ρυθμού αντικατάστασης λόγω της βαθμιαίας αχρήστευσης των εξοπλισμών. Το βάρος των πλαστικών στα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απορρίμματα το έτος 1999 ήταν 733 000 τόνοι στην δυτική Ευρώπη και αντιπροσώπευε ποσοστό 3.1% της συνολικής ποσότητας πλαστικών αποβλήτων.



Σχήμα 2.6. Πλαστικά απόβλητα στην Ευρώπη ανά τομείς [2]

Τα σύγχρονα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα περιλαμβάνουν πλήθος προϊόντων που έχουν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους, κάθε ένα από τα οποία μπορεί να περιλαμβάνει έναν ή περισσότερους τύπους πολυμερών, όπως φαίνεται στον πίνακα 8.2.

Κατηγορία προϊόντος	PE	PP	PVC	PS	ABS	PC	PA	PET	Άλλα
Μεγάλες οικιακές συσκευές	•		•	•	•	•	•	•	PU (πολυουρεθάνη)
Μικρές οικιακές συσκευές	•	•	•	•	•	•	•		Epoxy
Εξοπλισμός επεξεργασίας δεδομένων	•	•	•	•	•		•	•	Epoxy,PU
«Καφέ αγαθά» (Brown goods)		•	•	•	•	•	•	•	PET
Εξοπλισμός τηλεπικοινωνιών					•	•			Πλαστικό διαμορφούμενο άπαξ (thermosets)
Ηλεκτρικός εξοπλισμός						•	•	•	Epoxy, PU
Εξοπλισμός γραφείου	•	•	•	•	•	•	•	•	
Ιατρικός εξοπλισμός			•		•		•		
Καλώδια	•		•						

Πίνακας 2.4. Τα κύρια τυπικά είδη πλαστικών που χρησιμοποιούνται στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό [2]

### 3. Περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με το τέλος της ζωής πλαστικών με ΒΕΦ

Τα οργανοαλογονούχα συστατικά ανήκουν στις τάξεις των πιο επίμονων περιβαλλοντικών ρυπαντών που σχετίζονται με αρνητικές επιδράσεις στους ανθρώπους και την πανίδα. Υπάρχουν αρκετές καινούργιες τάξεις οργανοαλογονούχων που εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως χημικά με μεγάλο όγκο παραγωγής στην Ευρώπη και εκτός αυτής, μεταξύ των οποίων και οι ΒΕΦ. Αυτές οι καινούργιες τάξεις συστατικών παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα στην δομή με παλιές τάξεις όπως τα PCBs. Οι ομοιότητες αυτές αφορούν την περιβαλλοντική τους διασπορά, τα επίπεδά τους στην φύση, καθώς και τους κοινούς μηχανισμούς δράσης και μεταφοράς της τοξικότητάς τους, ειδικά στους ενδοκρινείς αδένες [18].

Οι επιβραδυντές φλόγας χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα (αναμειγνύονται με το πολυμερές) ή ως συν-αντιδραστήρια (*co reactants*, οπότε ο αντιδρών επιβραδυντής φλόγας ενώνεται με ομοιοπολικό δεσμό με το πολυμερές). Τα πρόσθετα που δεν είναι χημικά ενωμένα με το στρώμα του πολυμερούς μπορεί να διαρρεύσουν στο περιβάλλον, οποιαδήποτε στιγμή κατά την παραγωγή, τη διάρκεια της ζωής ή την καταστροφή του προϊόντος [19]. Για αυτό το λόγο, οι ΒΕΦ έχουν προκαλέσει το δημόσιο ενδιαφέρον σχετικά με την έκταση της ρύπανσης που μπορούν να προκαλέσουν και την έκθεση του ανθρώπου σε αυτά τις δύο τελευταίες δεκαετίες [20].

Στο παρόν κεφάλαιο συνοψίζονται οι βιολογικές επιπτώσεις ορισμένων ΒΕΦ, όπως οι PBDEs, η TBBPA και τα παράγωγά τους και το HBCD και τα PBBs. Αυτοί οι επιβραδυντές φλόγας επιλέχθηκαν λόγω του μεγάλου όγκου παραγωγής τους (οι PBDEs, η TBBPA και τα παράγωγά τους) και της διαθεσιμότητας δεδομένων σχετικά με την τοξικότητά τους (για το HBCD και τα PBBs).

Εξαιτίας των υψηλών ποσών PBDEs που παράγονται, έχει παρατηρηθεί αύξηση των επιπέδων τους σε δείγματα από τον άνθρωπο και την πανίδα. Αρκετοί ΒΕΦ συσσωρεύονται στην χλωρίδα και την πανίδα και σε πολλές περιπτώσεις τα υψηλότερα επίπεδα παρουσιάζονται στο υδάτινο περιβάλλον [10]. Περισσότερα δεδομένα είναι διαθέσιμα για τους PBDEs, που εντοπίστηκαν σε δείγματα από την Ευρώπη, την Αυστραλία, το Αζερμπαϊτζάν, την βόρεια Αμερική και την Αρκτική. Τα περισσότερα διαθέσιμα δεδομένα σχετίζονται με πουλιά και τα αυγά τους και θαλάσσια θηλαστικά. Η ανίχνευση των PBDEs σε θαλάσσια θηλαστικά, τα οποία τρέφονται σε βαθιά νερά (όπως στα οστά φαλαινών) υποδεικνύει ότι η διασπορά των συστατικών αυτών έχει φτάσει σε ωκεάνια τροφικά συστήματα όπως και σε παραθαλάσσιες περιοχές και ρηχά νερά. Έχει παρατηρηθεί η μεταφορά των συστατικών αυτών από αρπακτικά ψάρια σε θαλάσσια θηλαστικά και υπάρχουν ενδείξεις ότι ορισμένα είδη ψαριών μπορούν να μεταβολίσουν τον BDE99 [21].

Τα επίπεδα των PBDEs παρουσιάζουν αυξητική τάση σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Σε δείγματα ανθρώπινων βιολογικών υγρών, όπως αίμα και μητρικό γάλα, έχουν επίσης εντοπιστεί υδροξυλιωμένα προϊόντα του μεταβολισμού των BDEs [18]. Υπάρχει ανάγκη για πληροφορίες σχετικά με την διανομή, την τύχη και τις επιδράσεις των HBCD, TBBPA για την πραγματοποίηση ανάλυσης επικινδυνότητας για αυτά τα συστατικά [21] καθώς οι συγκεντρώσεις τους αναμένεται να αυξηθούν στο περιβάλλον, μετά τους περιορισμούς στην χρήση των μιγμάτων penta- και octa-

BDE. Έχει αρχίσει η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για την ανίχνευση ξεχωριστών ισομερών του HBCD στο περιβάλλον [22].

Έχουν ήδη ληφθεί τα απαραίτητα νομοθετικά μέτρα από την ΕΕ για την κατάργηση της παραγωγής και χρήσης ορισμένων οργανοβρωμιούχων συστατικών, που αναγνωρίστηκαν ως βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία (PBBs, penta-BDE) και το περιβάλλον. Πρέπει να ολοκληρωθούν οι μελέτες επικινδυνότητας για τους υπόλοιπους ΒΕΦ (deca-BDE, TBBPA), που θεωρούνται εν δυνάμει επικίνδυνοι, ώστε να ληφθούν οριστικές αποφάσεις για την χρήση τους.

### **3.1. Αναγνώριση κινδύνου για την υγεία**

#### **3.1.1. Εισαγωγή**

Πρόσφατα, τα περιβαλλοντικά προβλήματα σχετικά με τους ΒΕΦ έχουν προσελκύσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον, εν μέρει λόγω της αξιοπρόσεκτης αύξησης των επιπέδων του PBDE που έχει διαπιστωθεί στο ανθρώπινο γάλα στην Σουηδία. Ένα επιπρόσθετο ζήτημα που απασχολεί την κοινή γνώμη, τα τελευταία χρόνια, είναι τα προϊόντα που παράγονται κατά την θερμική διάσπαση των BFRs, όπως οι PBDDs/DFs και μεικτοί PXDDs/DFs. Στην περίπτωση της απελευθέρωσης των DLCs (συστατικά παρόμοια με διοξίνες) στο περιβάλλον, λόγω ατυχήματος ή συστημάτων ανακύκλωσης απορριμμάτων [23], πολύ λίγα είναι γνωστά προς το παρόν για τις βιολογικές επιπτώσεις στη χλωρίδα, την πανίδα και τον άνθρωπο.

Πρόσφατες δημοσιεύσεις τοξικολογικών δεδομένων υποδηλώνουν ότι ορισμένοι ΒΕΦ έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, παρέχοντας ενδείξεις για επίδρασή τους στις θυροειδικές ορμόνες και στα οιστρογόνα με δράση ανάλογη με εκείνη των διοξινών. Το πρόβλημα που προκύπτει, όμως, είναι ότι, ενώ είναι βέβαιη η τοξική δράση των PBDEs και άλλων ΒΕΦ στον άνθρωπο, δεν έχουν ακόμη μελετηθεί επαρκώς οι επιπτώσεις τους στην υγεία ούτε έχουν καθορισθεί τα ανώτατα ανεκτά όρια έκθεσης [20].

Τρία βασικά εμπορικά μείγματα των PBDEs παράγονται: οι deca-BDEs, οι octa-BDEs και οι penta-BDEs. Γενικά, η τοξική δράση των penta-BDEs φαίνεται να ασκείται σε συγκριτικά χαμηλότερη δόση, ενώ πολύ υψηλότερες δόσεις απαιτούνται για να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις οι deca-BDEs. Έχει ήδη διαπιστωθεί ότι οι PBDEs χαρακτηρίζονται από σταθερότητα, βιοσυσσωρευση και τοξικότητα. Σε γενικές γραμμές, οι PBDEs μπορεί να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στο ήπαρ και την ανάπτυξη του νευρικού συστήματος και να επηρεάσουν τα επίπεδα των ορμονών του θυρεοειδή. Σε αρουραίους και κουνέλια διαπιστώθηκε ότι η κρίσιμη δράση των penta-BDEs αφορά στην ανάπτυξη της συμπεριφοράς (από 0,6 mg \* kg<sup>-1</sup> βάρους σώματος) και σε υψηλότερες δόσεις στα επίπεδα των ορμονών του θυρεοειδή. Οι αρνητικές επιδράσεις των octa-BDEs συμπεριλαμβάνουν την θανάσιμη τοξικότητα/τερατογένεση σε αρουραίους και κουνέλια (από 2 mg \* kg<sup>-1</sup> βάρους σώματος), ενώ αρνητικές επιδράσεις των deca-BDEs έχουν επίσης διαπιστωθεί στην μορφολογία του θυρεοειδή, του ήπατος και των νεφρών σε ενήλικα ζώα από 80 mg \* kg<sup>-1</sup> βάρους σώματος [24].

Οι PBDEs και τα προϊόντα του μεταβολισμού τους είναι παρόμοια στην δομή με τα PCBs και το DDT. Η σταθερότητα και η λιποφιλότητα των PBDEs προκαλεί την

βιομεγέθυνσή τους κατά την άνοδο στην τροφική αλυσίδα, με αύξηση της συγκέντρωσης τους σε κάθε διαδοχικά υψηλότερο τροφικό επίπεδο [24]. Υπάρχουν αποδείξεις ότι μπορεί να διαταράσσουν τις ορμόνες του θυρεοειδή, να προκαλούν βλάβη του νευρικού συστήματος σε νεογνά θηλαστικών με μακροπρόθεσμες συνέπειες στην κινητική συμπεριφορά και την ικανότητα μάθησης. Επομένως, οι έγκυες γυναίκες μπορεί να είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε αυτούς τους περιβαλλοντικούς ρύπους. Πρόσφατα, έχει διαπιστωθεί ότι παιδιά ηλικία έως τεσσάρων ετών φαίνεται να παρουσιάζουν αυξημένη έκθεση [11].

Παρότι η TBBPA χρησιμοποιείται πρωταρχικά ως αντιδρών επιβραδυντής φλόγας (συνδέεται με το πολυμερές με ομοιοπολικό δεσμό) έχει ανιχνευτεί σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα. Έχει ανιχνευτεί σε λάσπες λυμάτων σε τρεις διαφορετικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας στην Σουηδία. Η συγκέντρωση του TBBPA κυμαινόταν μεταξύ των 3.6 και 45 mg/g. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί στον Καναδά [10]. Το HBCDD έχει ανιχνευτεί σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα, συμπεριλαμβανομένου και του αρκτικού αέρα και της χλωρίδας και πανίδας [4]. Ο υψηλός όγκος παραγωγής των PBBs και η ομοιότητα της δομής τους με άλλους γνωστούς περιβαλλοντικούς ρυπαντές όπως τα PCBs είναι οι δύο βασικότεροι λόγοι για την ανησυχία για τις επιδράσεις τους στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον [10].

### 3.1.2. Δεδομένα για τους ανθρώπους

- ❖ Συγκεντρώσεις των PBDEs, PBDDs/Fs και των PCBs σε δείγματα ανθρώπινου αίματος από την Κορέα

Η ανάλυση δειγμάτων αίματος είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την εκτίμηση της μόλυνσης από επίμονους ρυπαντές όπως οι PBDEs, οι PCDD/Fs και τα PCBs στον ανθρώπινο πληθυσμό. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών μετρήθηκαν στο αίμα εργατών (n=13) που δούλευαν πλήρες ωράριο σε δύο διαφορετικά εργοστάσια καύσης δημοτικών απορριμμάτων και σε κατοίκους από τον γενικό πληθυσμό (n=22) που ζουν σε περιοχές κοντά στο εργοστάσιο στην Κορέα. Τα δείγματα του ανθρώπινου αίματος (50 g) υπέστησαν επεξεργασία για ανάλυση με τη μέθοδο υψηλής ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης / φασματομετρίας μάζας (HRGC/MS).

Οι συγκεντρώσεις των PBDEs βρέθηκαν ελαφρά υψηλότερες στο αίμα των εργατών (8,61-46,05 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου, μέσος όρος 19,33 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου, μέση τιμή 15.94 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου) σε σχέση με αυτές των κατοίκων (7.24-28.89 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου, μέσος όρος 15.06 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου, μέση τιμή 14.34 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου). Ο συνολικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων PCDD/Fs και PCB TEQ ήταν 20,11 pg g<sup>-1</sup> λιπιδίου, με βάση τον μέσο όρο των εργατών (17,73 pg · g<sup>-1</sup> λιπιδίου) και του γενικού πληθυσμού (21,52 pg · g<sup>-1</sup> λιπιδίου). Επιπροσθέτως, η μέση ολική καθαρή συγκέντρωση των PCDD/Fs ήταν 7,40 ng · g<sup>-1</sup> λιπιδίου, που ήταν 4,1 φορές μεγαλύτερη από ότι για τους PBDEs. Η ανάλυση συγκεκριμένων συστατικών επιβεβαίωσε ότι ο BDE-47 αποτελεί ενδεικτικό δείκτη για την ολική συγκέντρωση των PBDE (με συντελεστή συσχέτισης ίσο με r = 0,912), και ότι το PCB 153 είναι ενδεικτικός δείκτης για την ολική συγκέντρωση των PCB (r = 0,967). Τα επίπεδα των PBDE στο ανθρώπινο αίμα

στην Κορέα είναι πολύ υψηλότερα από αυτά που αναφέρθηκαν για άλλες χώρες (Νορβηγία, Σουηδία και Ιαπωνία).

Τα δεδομένα για τις PCDD/Fs στον γενικό πληθυσμό δείχνουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στους εργάτες, υποδηλώνοντας ότι η έκθεση στον καυστήρα δεν οδηγεί σε αυτήν την περίπτωση σε αυξημένη πρόσληψη PCDD/Fs από τον οργανισμό [25].

- ❖ ΒΕΦ και φαινολικοί ενδοκρινικοί διαταρακτές (*phenolic endocrine disrupters*) σε δείγματα λιπώδους ιστού από τη Φιλανδία

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας και τα φαινολικά συστατικά, για αρκετά από τα οποία έχει διαπιστωθεί βλαπτική δράση στους ενδοκρινείς αδένες, ελέγχθηκαν σε δείγματα λιπώδους ιστού από τη Φιλανδία. Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά τη νεκροτομή 39 ατόμων, 23 ανδρών και 16 γυναικών. Τα δείγματα ομογενοποιήθηκαν και στη συνέχεια καθαρίστηκαν από παρασκευαστική χρωματογραφία διείσδυσης gel. Τα φαινολικά συστατικά ανιχνεύτηκαν σε *silylated extracts*. Ένα σύνολο από 21 ξεχωριστά συστατικά αναλύθηκαν στα εξαγόμενα δείγματα με την μέθοδο HRGC-MS στην επιλεγμένη ρύθμιση παρακολούθησης ιόντων. Τα πιο συχνά παρατηρούμενα συστατικά ήταν: διαιθοξυλική 4-οκτυλφαινόλη, 4,4'-διυδροξυδιφαινύλιο, και 2,2',4,4'-τετραβρωμοδιφαινυλαιθέρας (BDE-47), αλλά και κάποιες άλλες αλκυλοφαινόλες, πενταβρωμοφαινόλη και 2,2',4,4',5-πεντα- και 2,2',4,4',5,5'-εξαβρωμοδιφαινυλαιθέρας (hexabromodiphenyl ether) ανιχνεύτηκαν σε ένα έως έξι δείγματα. Οι συγκεντρώσεις παρουσίασαν διακυμάνσεις από στοιχειακές τιμές έως 71 ng/g βάρους λιπιδίου. Η μέση συγκέντρωση του BDE-47 ήταν 1.20 ng/g λιπιδίου, ωστόσο σε δεκαπέντε από τα δείγματα η συγκέντρωση ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Σε σύγκριση με άλλες ευρωπαϊκές μελέτες η μέση συγκέντρωση του BDE-47 που προσδιορίστηκε σε αυτή τη μελέτη είναι από τις πιο χαμηλές που έχουν αναφερθεί.

#### Επιβραδυντές φλόγας

Από τους δέκα ΒΕΦ που επιλέχθηκαν για την μελέτη μόνο οι PBDEs και BP5 ανιχνεύτηκαν. Στην συγκεκριμένη μελέτη μόνο τα συστατικά BDE-47, -99 και -153 ανιχνεύτηκαν. Αυτά τα τρία συστατικά των PBDEs έχει αναφερθεί ότι αποτελούν το 84-94% του συνολικού ποσού των PBDEs στους λιπώδεις ιστούς.

Τα συστατικά παρατηρήθηκαν πιο συχνά ανάμεσα στους άνδρες (74% θετικά δείγματα) από ότι στις γυναίκες (50% θετικά δείγματα). Επιπλέον, η μέση συγκέντρωση ήταν σημαντικά υψηλότερη στους άντρες ( $1,59 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) από ότι στις γυναίκες ( $0,56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), αν και η μέση ηλικία των αντρών ήταν μικρότερη από εκείνη των γυναικών. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν από μελέτη 13 ατόμων στην Ισπανία. Αντίθετα αποτελέσματα προέκυψαν σε κάποιες άλλες μελέτες συσχετισμού του φύλου και της ηλικίας με την συγκέντρωση των PBDEs.

Τα επίπεδα των PBDEs στα δείγματα λιπώδους ιστού ήταν χαμηλά, παρόμοια με τα επίπεδα που αναφέρθηκαν σε κάποιες πρόσφατες ευρωπαϊκές μελέτες. Τα χαμηλά επίπεδα αυτών των συστατικών δείχνουν ότι δεν μπορούν να θεωρηθούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία, αλλά επιπλέον μελέτες είναι απαραίτητες καθώς είναι πιθανόν να παρουσιάζονται υψηλότερα επίπεδα σε άλλες πληθυσμιακές ομάδες [26].

### 3.1.3. Έρευνες σε ζώα

Ως προς τους **PBDEs**, οι penta-BDEs ασκούν βλαπτική δράση σε συγκριτικά χαμηλότερη δόση, ενώ απαιτούνται πολύ υψηλότερες δόσεις για να δράσουν βλαπτικά οι deca-BDEs. Οι penta-BDEs έχουν αρνητικές επιδράσεις στην ανάπτυξη της συμπεριφοράς (από  $0,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρους σώματος) και σε κάπως υψηλότερη δόση στα επίπεδα των ορμονών του θυρεοειδή σε ποντικούς και αρουραίους, οι octa-BDEs στην θανάσιμη τοξικότητα/ τερατογένεση σε ποντίκια και κουνέλια (από  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρους σώματος) και οι deca-BDEs στην μορφολογία του θυρεοειδή, του ήπατος και των νεφρών ενήλικων ζώων (από  $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρους σώματος) [10].

Η τοξικότητα του **TBBPA** σε πειράματα με ζωντανούς οργανισμούς είναι χαμηλή. Στις περισσότερες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί, μόνο δόσεις της τάξεως των  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  ήταν αποτελεσματικές, αλλά σε τουλάχιστον μια μελέτη διαπιστώθηκε βλαπτική δράση στους νεφρούς σε δόση περίπου  $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρους σώματος. Αν και είναι δύσκολο να συμπεριληφθούν και να ερμηνευτούν σε μια ποσοτικοποιημένη ανάλυση επικινδυνότητας, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι εργαστηριακές μελέτες σε ζώα που διαπιστώνουν βλαπτική δράση στο ανοσοποιητικό σύστημα και τον θυρεοειδή, καθώς και σύνδεση με τα ερυθρά αιμοσφαίρια. Πριν ληφθεί οριστική απόφαση, απαιτούνται επιπλέον έρευνες για την τοξικότητα της TBBPA και των παραγώγων της. Για τα τελευταία δεν υπάρχουν σχεδόν καθόλου δεδομένα [10].

Για το **HBCD** δεν υπάρχουν αρκετές μελέτες τοξικότητας. Με βάση τις υπάρχουσες μελέτες σε ζώα, προκύπτουν ενδείξεις για βλαπτική δράση στο ήπαρ και τις ορμόνες τους θυρεοειδούς (LOAEL  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρος σώματος ανά μέρα). Ωστόσο, σύμφωνα με πρόσφατο σύντομο άρθρο, επίπτωση στην συμπεριφορά των νεαρών ποντικών παρατηρήθηκε ήδη με  $0,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρος σώματος και η επίδραση στην συμπεριφορά μπορεί να είναι ευαίσθητο σημείο για το HBCD, όπως επίσης και για άλλους BEΦ [10].

Για τα **PBBs** είναι διαθέσιμα πολλά τοξικολογικά δεδομένα, λόγω του ατυχήματος στο Michigan το έτος 1973-1974, όταν κατά λάθος δόθηκαν PBBs σε ζώα από φάρμες. Ως αποτέλεσμα τα άτομα που ζούσαν στις συγκεκριμένες φάρμες και οι καταναλωτές των ρυπασμένων προϊόντων εκτέθηκαν σε αυτά τα συστατικά για μήνες προτού ανακαλυφθεί το λάθος.

Στα ζώα, η κύρια βλαπτική δράση των PBBs σχετίζεται με την αναπαραγωγή και την καρκινογένεση και, με βάση επιδημιολογικές μελέτες και πειραματικά δεδομένα, έχει προταθεί NOAEL  $0,15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρους σώματος ανά ημέρα. Στον άνθρωπο δεν έχει τεκμηριωθεί σαφής βλαπτική δράση, αν και σε ορισμένες μελέτες αναφέρθηκαν νευρολογικά και μυοσκελετικά συμπτώματα. Με βάση τα δεδομένα από μελέτες σε ζώα, έχει προταθεί για τον άνθρωπο TDI  $0,15 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  βάρος σώματος [10].

### 3.1.4. Έρευνες σε τεχνητό περιβάλλον (in vitro studies)

Σύμφωνα με τα υπάρχοντα στοιχεία, οι BEΦ διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα, με ιδιαίτερη έμφαση στους BDEs, καθώς πιο πρόσφατα δεδομένα είναι διαθέσιμα για την συγκεκριμένη τάξη των BEΦ.



Ως συστατικό που διαταράσσει το ενδοκρινικό σύστημα ορίζεται όποιο εξωγενές μέσο παρεμβαίνει στην σύνθεση, έκκριση, μεταφορά, σύνδεση, δράση ή αποσύνθεση των φυσικών ορμονών του σώματος οι οποίες είναι υπεύθυνες για την διατήρηση της ομοιόστασης, της αναπαραγωγής, της ανάπτυξης ή της συμπεριφοράς. Αυτός ο ευρύς ορισμός περιλαμβάνει όλες τις ουσίες που μπορούν να επηρεάσουν τις ενδοκρινικές λειτουργίες μέσω παρεμπόδισης των μηχανισμών των ορμονών.

Ειδικά μελετήθηκε η τάση των ΒΕΦ να επεμβαίνουν στα συστήματα των ορμονών του θυρεοειδή και των οιστρογόνων. Από την συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε το συμπέρασμα ότι υπάρχουν επαρκείς ενδείξεις σχετικά με το ότι οι ΒΕΦ μπορούν πιθανά να διαταράξουν το ενδοκρινικό σύστημα. Συγκεκριμένα, η τάση τους να διαταράσσουν τους ενδιάμεσους μηχανισμούς των ορμονών του θυρεοειδή έχει αποδειχτεί σε πειράματα σε τεχνητό περιβάλλον αλλά και σε ζωντανούς οργανισμούς, όπου φαίνεται ότι οι ΒΕΦ σχηματίζουν δεσμούς με τις πρωτεΐνες που μεταφέρουν τις ορμόνες του θυρεοειδή κι προκαλούν την μείωση των επιπέδων των συγκεκριμένων ορμονών στους απογόνους των εκτεθειμένων ζώων [18].

Η κύρια ανησυχία σχετικά με το TBBPA είναι η ομοιότητα της χημική του δομής με εκείνη της θυροξίνης (T4). Ο Meerts et al (2000) διαπίστωσε ότι το TBBPA έχει μεγαλύτερη τάση δέσμευσης με την ορμόνη του θυρεοειδούς αδένα τρανσθυρετίνη (TTR) που μεταφέρει πρωτεΐνες από ότι η φυσική T4. Επί του παρόντος δεν υπάρχει κάποια ρύθμιση για την χρήση του TBBPA, ωστόσο μία αναθεωρητική μελέτη διεξάγεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση [10].

Το δεκα-BDE είναι το κύριο συστατικό που παρατηρείται σε ιζήματα και λύματα υπονόμων από διάφορες τοποθεσίες. Έχει ανιχνευτεί σε ανθρώπινο ορό αίματος από την Σουηδία και της Ηνωμένες Πολιτείες και πρόσφατα και σε αυγά γερακιών στην Σουηδία και την Νορβηγία [4].

Το BDE-183 έχει παρατηρηθεί σε ανθρώπινο ορό αίματος και στην χλωρίδα και την πανίδα. Το οκτα-BDE έχει επίσης ανιχνευτεί σε δείγματα ιζημάτων από το Ηνωμένο Βασίλειο [4].

Τα τρία επικρατούντα συστατικά (BDE-47, -99, -100) του penta-BDE απαντώνται σε βιολογικά υποστρώματα συμπεριλαμβανομένου και των ανθρώπινων ιστών. Η μεγαλύτερη ποσότητα του πεντα-BDE (>97%) χρησιμοποιείται στην Βόρειο Αμερική, όπου οι συγκεντρώσεις αυτών των συστατικών στην χλωρίδα, πανίδα και το ανθρώπινο μητρικό γάλα βρίσκονται σε αύξηση [4].

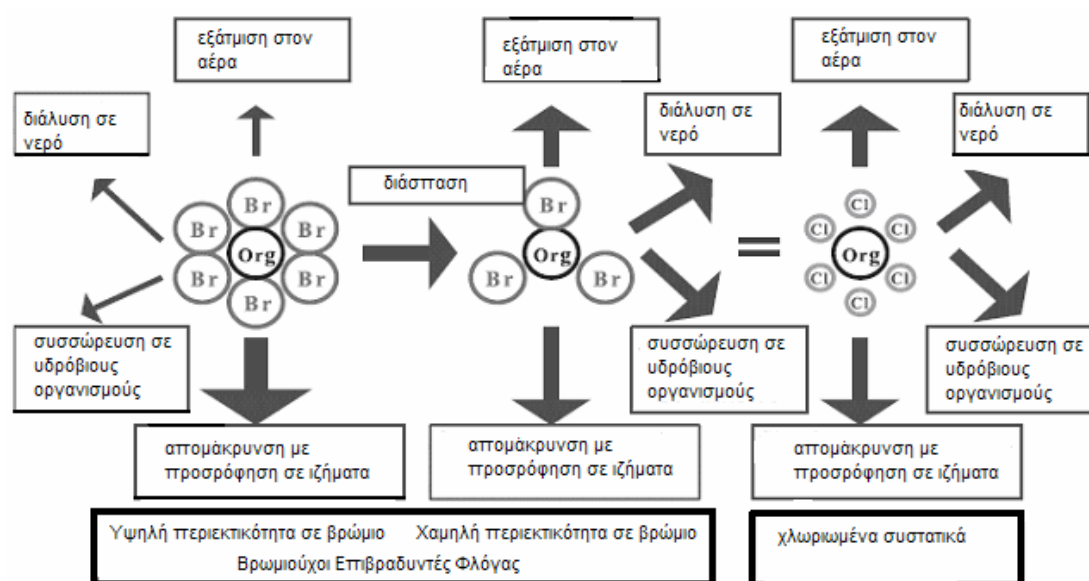
### **3.1.5. Σχέσεις δομής δραστηριότητας**

#### **❖ Περιβαλλοντική συμπεριφορά των ΒΕΦ**

Συνοπτικά, σχεδόν όλοι οι χρησιμοποιούμενα ΒΕΦ είναι ενώσεις με υψηλότερη περιεκτικότητα σε βρωμιούχα και μικρότερη κινητικότητα στο περιβάλλον, πιθανόν εξαιτίας του ότι εμφανίζουν χαμηλά ποσοστά πτητικότητας, διαλυτότητας στο νερό και βιοσυσσώρευσης, σε συνδυασμό με υψηλή προσροφησιμότητα σε ιζήματα. Τείνουν επομένως να καθιζάνουν σε υψηλές συγκεντρώσεις κοντά στην πηγή

έκλυσής τους, με μειωμένη τάση συσσώρευσης σε θαλάσσιους οργανισμούς ή σε ανθρώπους. Από την άλλη πλευρά, οι ενώσεις με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βρωμιούχα, συμπεριλαμβανόμενων και των προϊόντων περιβαλλοντικής αποσύνθεσης / διάσπασης (*decomposition*) [20] των ΒΕΦ, αναμένεται να είναι περισσότερο πτητικές και υδατοδιαλυτές, με μεγαλύτερη τάση βιοσυσσώρευσης από ότι οι ενώσεις με υψηλότερη περιεκτικότητα σε βρωμιούχα. Η περιβαλλοντική συμπεριφορά και η κατάληξη των ενώσεων με χαμηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα θεωρείται επομένως παρόμοια με αυτή των χλωριωμένων ρυπαντών (chlorinated pollutants), όπως τα PCBs PCDDs/DFs.

Δεν έχει διευκρινισθεί αν το deca-BDE μπορεί να διασπαστεί και να μετατραπεί σε κάποια συγγενή ένωση με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βρωμιούχα στο περιβάλλον. Αυτό το ερώτημα προκύπτει επειδή στο περιβάλλον, και ειδικά στη βιόσφαιρα απαντώνται ενώσεις με χαμηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα όπως το BDE-47 και BDE-99, αν και το εμπορικό deca-BDE είναι το PBDE που χρησιμοποιείται πιο συχνά σε ολόκληρο τον κόσμο. Επομένως είναι απαραίτητο να συλλεχθούν πληροφορίες για το deca-BDE. Η φωτολυτική αποβρωμίωση (*photolytic debromination*) [20] του deca-BDE στην ατμόσφαιρα φαίνεται να είναι ένας από τους πιο εφικτούς μετασχηματισμούς.



Σχήμα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας [20]

## Αέρας

Τα επίπεδα των PBDEs στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι της τάξεως των τρισεκατομμυριοστών του γραμμαρίου (picograms) ανά κυβικό μέτρο, αν και υπάρχουν μερικές αναφορές όπου ανιχνεύτηκε deca-BDE (BDE-209). Σε αέρια δείγματα που συλλέχθηκαν σε περιοχές ανακύκλωσης μετάλλων στην νότια Ταϊβάν το 1991, το συνολικό επίπεδο PBDEs, συμπεριλαμβανομένου των tri- έως hexa-BDEs κυμαίνεται από 100 έως 190 pg/m<sup>3</sup>, αλλά δεν αναλύθηκε το BDE-209. Το

BDE-209 ήταν το επικρατών PBDE στις αποθέσεις ακατέργαστου υλικού και στην βροχή.

Η πίεση των ατμών είναι ένας σημαντικός φυσικοχημικός παράγοντας για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των χημικών στην ατμόσφαιρα. Έχει αναφερθεί ότι η πίεση των ατμών των PBDEs μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε βρώμιο. Εκτιμάται ότι οι ενώσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα παρά να παραμένουν στην αέρια φάση. Αφετέρου, περισσότερο από το 99% του PDE-209 βρέθηκε στα σωματίδια που ήταν παρόντα στον περιβάλλοντα αέρα σε ένα εργοστάσιο αποσυναρμολόγησης ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Συνεπώς, ενώσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα, όπως το BDE-209, μπορούν να προσροφηθούν σε σωματίδια και να είναι λιγότερο κινητά στην ατμόσφαιρα [20]. Καθώς αυξάνονται τα άτομα βρωμίου στα συστατικά και υπερβαίνουν σε αριθμό το έξι, οι εκπομπές των BEΦ επηρεάζονταν με αύξοντα τρόπο από τις δράσεις καθίζησης. Μη πτητικά συστατικά όπως το deca-BDE τείνουν να δημιουργούν δεσμούς με σωματίδια [12]. Από την άλλη τα PBDEs με χαμηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα αναμένεται να παραμείνουν πρωτίστως στην αέρια φάση και έτσι να είναι περισσότερο επιρρεπή σε ευρείας έκτασης μεταφορά στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας [20].

Υπάρχουν ορισμένες αναφορές διαθέσιμες σχετικά με την φωτολυτική αποβρωμίωση του deca-BDE, αν και τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται ανάλογα με τις συνθήκες. Το deca-BDE διαλυμένο σε οργανικά διαλύματα διασπάται γρήγορα σε συγγενείς ενώσεις με χαμηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και το ηλιακό φως. Επιπλέον, κατά την διάσπαση σχηματίζονται ταυτόχρονα διάφορα προϊόντα, όπως mono- έως hexa-PBDFs. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι, στην περίπτωση που το deca-BDE είναι προσροφημένο σε φυσικά στρώματα όπως η άμμος, το χώμα και ιζήματα, ο χρόνος ημιζωής του είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της ίδιας ένωσης σε οργανικό διάλυμα και μόνο μικρές ποσότητες από PBDEs δημιουργήθηκαν με λιγότερα από έξι άτομα βρωμίου [20].

#### ❖ Εκτίμηση της περιβαλλοντικής τύχης των PBDEs με χρήση μοντέλου

Για την εκτίμηση της δυνατότητας για μεταφορά σε μεγάλη απόσταση των PBDEs στην ατμόσφαιρα (*long-range atmospheric transport, LRAT*) εξετάστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους και ο καταμερισμός τους στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Τα αποτελέσματα από ένα μοντέλο επιπέδου δύο [27] υποδηλώνει ότι τα PBDEs θα καταμεριστούν κατά μεγάλο μέρος στον οργανικό άνθρακα του εδάφους και των ιζημάτων και ότι η παραμονή τους θα επηρεαστεί σε σημαντικό βαθμό από τους ρυθμούς αποδόμησης σε αυτά τα μέσα για τα οποία δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες. Σύμφωνα με το μοντέλο TaPL3, που υπολογίζει την χαρακτηριστική απόσταση μεταφοράς τους (*characteristic travel distance, CTD*), η δυνατότητα LRAT είναι περιορισμένη. Φαίνεται επίσης ότι οι PBDEs είναι ευαίσθητοι στις εποχιακές και ημερήσιες θερμοκρασιακές μεταβολές και ότι μπορεί να υπόκεινται σε μια σειρά από διαδοχικές αποθέσεις και εξατμίσεις.

Ενώ τα αποτελέσματα του μοντέλου συμπίπτουν γενικά με αποτελέσματα από άλλα μοντέλα, παρατηρήθηκαν ορισμένες διαφορές σε σχέση με τις παρατηρήσεις στο πεδίο. Μία πιθανότητα για την ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των παρατηρήσεων στο πεδίο είναι ο τρόπος με τον οποίο καθορίζεται η CTD.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η CTD υπολογίζεται με βάση τη μέγιστη απόσταση την οποία θα διανύσει ένα μέρος της χημικής ουσίας (συγκεκριμένα, ποσοστό 63%) και όχι το σύνολό της. Επομένως, ποσοστό 37% της ουσίας θα ταξιδέψει περισσότερο από την CTD.

Σε υψηλές ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες οι PBDEs θα υπάρχουν μόνο στην αέρια φάση αλλά καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, το κλάσμα στον αέρα θα μειώνεται επίσης.

Είναι πιθανόν ότι το PBDE-47 θα μπορούσε να μεταφερθεί σε μακρινές τοποθεσίες όπως η Αρκτική μέσω μιας σειράς από διεργασίες απόθεσης/ εξάτμισης.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στις αγροτικές περιοχές κατά την διάρκεια της άνοιξης. Τα αποτελέσματα του μοντέλου υποστηρίζουν την θεωρία του φαινομένου 'εαρινή ώση' ('spring pulse') και υποδηλώνουν ότι τα δάση είναι ικανά να μειώνουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs (semi VOCs), όπως οι PBDEs.

❖ Μεταβλητότητα συγκεντρώσεων PBDEs αέρα: εφαρμογές για παρακολούθηση, μοντελοποίηση και έλεγχο

Η παρακολούθηση δεδομένων υποδηλώνει ότι τα οργανικά συστατικά με υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης-αέρα ( $K_{OA}$ ) όπως οι PBDEs και τα PCBs παρουσιάζουν εποχιακές διαφορές στις αέριες συγκεντρώσεις τους, ειδικά κατά την διάρκεια της αρχής της άνοιξης, λίγο μετά την τήξη του χιονιού και πριν την εμφάνιση των ανθών (bud-burst) οπότε τα επίπεδα είναι ανυψωμένα. Αυτή η μεταβλητότητα μπορεί να επηρεάσει την ερμηνεία των δεδομένων παρακολούθησης που έχουν σχεδιαστεί για την εκτίμηση αλλαγών από το ένα έτος στο άλλο. Έχει προταθεί ότι σχετικά απλά δυναμικά μοντέλα multimedia ισορροπίας μάζας μπορούν να βοηθήσουν στην ερμηνεία μέσω υπολογισμού των παραγόντων μεταβλητότητας που αποδίδονται στην θερμοκρασία ή άλλες εποχιακές επιδράσεις και στην αναγνώριση πιθανών πηγών ρύπανσης.

Για τον έλεγχο αυτής της προσέγγισης, δείγματα υψηλού όγκου αέρα συλλέχθηκαν από τον Ιανουάριο μέχρι τον Ιούνιο του έτους 2002 σε μια αγροτική περιοχή στο νότιο Ontario (Canada). Η συγκέντρωση αέριας φάσης για τα ΣPBDE και ΣPCB αυξήθηκε από κάτω από το όριο ανίχνευσης κατά τη διάρκεια του χειμώνα σε 19 και 110  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$  στην αρχή της άνοιξης και μειώθηκε ξανά μετά την εμφάνιση των ανθών. Αδρανή δείγματα αέρα (passive air samples, PAS, αποτελούνται από δίσκους αφρού πολυουρεθάνης), που ελήφθησαν από επτά αστικές-αγροτικές περιοχές, αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές για δύο περιόδους ενός μήνα πριν και μετά την εμφάνιση των ανθών, υποδεικνύουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ αστικών και αγροτικών περιοχών και για τα PBDEs και για τα PCBs. Οι υπολογισμένες αέριες συγκεντρώσεις από τα PAS φαίνεται να συσχετίζονται με τα δεδομένα από την δειγματοληψία αέρα υψηλού όγκου, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 6 - 85  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$  και 6 - 360  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$  για ΣPBDE και ΣPCB αντιστοίχως. Στο κεφάλαιο 4 του παραρτήματος παρουσιάζεται σχηματικό διάγραμμα της συσκευής δειγματοληψίας, που χρησιμοποιήθηκε για τις συγκεκριμένες μετρήσεις.

Οι συγκεντρώσεις στις αστικές περιοχές είναι τυπικά πέντε φορές μεγαλύτερες από ότι στις αγροτικές περιοχές. Αυτά τα δεδομένα αναλύθηκαν με χρήση αποτελεσμάτων εξομοίωσης από ένα μοντέλο τύχης (*fate model*) που περιλάμβανε την εποχιακή μεταβολή της βλάστησης του δάσους και του όγκου του χιονιού, υποδηλώνοντας ότι η κύρια πηγή είναι αστική και ότι η απότομη μεταβολή στις τιμές των συγκεντρώσεων στον αέρα κατά τη διάρκεια της άνοιξης είναι το αποτέλεσμα αρκετών παραγόντων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τέτοιοι ρύποι πιστεύεται ότι αποτίθενται αποτελεσματικά τον χειμώνα, συσσωρεύονται στο χιόνι και απελευθερώνονται στις χερσαίες περιοχές μόλις λιώσει το χιόνι την άνοιξη. Υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλούν την αεριοποίηση και αύξηση των συγκεντρώσεων στον αέρα μέχρι την απορρόφηση από τα φυλλώματα που αναπτύσσονται, γεγονός που οδηγεί σε μείωση στο τέλος της άνοιξης [28].

#### ❖ Μεταβολισμός στην τοξικό-κινητικότητα και τύχη των ΒΕΦ [29]

Ο μεταβολισμός των ΒΕΦ είναι σημαντικός παράγοντας καθορισμού της βιοσυσσωρεύσης, της τύχης, τοξικό-κινητικότητας και πιθανής τοξικότητας στους εκτεθειμένους οργανισμούς. Από την περιορισμένη έρευνα που έχει γίνει στον μεταβολισμό, οι ΒΕΦ έχουν εμφανίσει επιρρέπεια σε αρκετές μεταβολικές διαδικασίες, όπως αποβρωμίωση, αναγωγική αποβρωμίωση, οξειδωτική βιομετατροπή CYP μέσω του συστήματος ενζύμων του κυτοχρώματος P450 και/ ή σύζευξη φάσεως II (γλυκουρονική μετατροπή και θείωση).

Οι πιο συνηθισμένοι παρακινητές της CYP1A είναι επίπεδες αρωματικές ενώσεις (όπως οι PAHs και τα PCBs), ενώ οι CYP2B και CYP3A προκαλούνται από σφαιροειδή μόρια.

Οι σύγχρονες γνώσεις για την βιολογική τύχη και τον μεταβολισμό των ΒΕΦ περιορίζονται σε ορισμένες τάξεις ΒΕΦ. Αυτές είναι: οι PBDEs, τα PBBs, η TBBPA, το BTBPE (bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane), το tris(2,3-dibromopropyl)phosphate (Tris) και το HBCD.

Για επιλεγμένα συστατικά των PBBs, η οξειδωτική αποβρωμίωση και/ ή ο σχηματισμός υδροξυλιωμένων μεταβολιτών PBB με ενζυμική μεσολάβηση έχει παρατηρηθεί σε ποντίκια, αρουραίους, σκύλους, βόδια, γουρούνια και τον σολομό του Ατλαντικού.

Οι έρευνες για τον μεταβολισμό της TBBPA είναι περιορισμένες σε εργαστηριακούς αρουραίους και αρκετά είδη ψαριών. Κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα σχετικά με τον μεταβολισμό της TBBPA σε διάφορα είδη.

Από πειραματικές έρευνες μικροκυτταρικής δομής του ήπατος και από μελέτες δοσολογίας με πειραματόζωα, καθώς και από την παρουσία των μεταβολιτών OH-PBDE στο αίμα ορισμένων ειδών της πανίδας προκύπτουν σαφείς ενδείξεις για τον μεταβολισμό των PBDE. Οι έρευνες για την έκθεση στους PBDE περιορίζονται σε μερικά είδη υδρόβιων οργανισμών, όπως τα ψάρια, τα μύδια αλμυρού νερού και βακτήρια.

Μελέτες μεταβολισμού του BTBPE σε αρουραίους έχουν δείξει ότι η βιομετατροπή του συντελείται μέσω αποβρωμίωσης και σχηματισμού υδροξυλιωμένων μεταβολιτών PBB.

Υπάρχουν ελάχιστες αναφορές για την απορρόφηση και απέκκριση και σχεδόν κανένα στοιχείο για τον μεταβολισμό του HBCD στον ανθρώπινο οργανισμό και στην πανίδα, αν και σε αρουραίους έχει διαπιστωθεί ταχεία απορρόφησή του από το έντερο και μικρή διάρκεια ημιζωής σε ολόκληρο το σώμα [29].

### **3.2. Απόκριση σε δόση**

Μελέτες καρκινογένεσης πραγματοποιήθηκαν μόνο για τα deca-BDEs και δείχνουν κάποια βλαπτική δράση σε πολύ υψηλά επίπεδα. Πάντως, η διεθνής υπηρεσία έρευνας καρκίνου *IARC* (*international agency for research on cancer*) εκτιμά ότι τα deca-BDEs δεν κατατάσσονται στους παράγοντες υψηλού κινδύνου καρκινογένεσης στον άνθρωπο [10].

### **3.3. Εκτίμηση έκθεσης**

#### **3.3.1. Εισαγωγή**

Η έκθεση του ανθρώπου σε επίμονους οργανικούς ρυπαντές (POPs), όπως οι PBDEs, οι PCDD/Fs και τα PCBs μπορεί να συμβεί μέσω τυχαίας ή επαγγελματικής μόλυνσης. Αυτά τα συστατικά είναι επίμονα, λιποφιλικά και ανθεκτικά στην χημική και βιολογική αποδόμηση. Μόλις απελευθερωθούν, απορροφούνται από υλικά του περιβάλλοντος και στην συνέχεια ενσωματώνονται στους ιστούς των ζώων, όπου μπορεί να παραμείνουν για αρκετά χρόνια μέχρι να εισέλθουν στο ανθρώπινο σώμα. Επομένως, οι άνθρωποι ιστοί μπορεί να περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις από αυτά τα συστατικά επειδή οι άνθρωποι βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας.

Είναι γνωστό ότι PCDD/Fs σχηματίζονται κατά την διάρκεια της καύσης των απορριμμάτων, όπως επίσης και κατά τη διάρκεια φυσικών διαδικασιών. Σε αντίθεση με αυτές τις ουσίες, οι PBDEs είναι χρήσιμα βιομηχανικά χημικά που παρουσιάζονται και στο περιβάλλον. Οι PBDEs έχουν ανιχνευτεί σε ποικίλα δείγματα της χλωρίδας και της πανίδας, του αέρα και του εδάφους.

Έχει αναφερθεί ότι η ανθρώπινη έκθεση στις PCDD/Fs μειώνεται ενώ η έκθεση στους PBDEs αυξάνεται. Αυτές οι τάσεις αντανακλούν την ευρεία χρήση των συστατικών των PBDE στους επιβραδυντές φλόγας και την μείωση στα ποσά εκπομπής διοξινών, λόγω παραγόντων όπως η θέσπιση περιοριστικών νόμων και η χρήση τεχνολογιών καθαρισμού της ιπτάμενης τέφρας [25].

Είναι ακόμα ασαφές αν οι τωρινές συγκεντρώσεις των PBDEs στους ανθρώπινους ιστούς θα μπορούσαν να επηρεάσουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία. Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζουν αύξηση στους ανθρώπινους ιστούς στους

οποίους έχουν εντοπιστεί PBDEs, όπως το αίμα, οι λιπώδεις ιστοί, το ήπαρ και το μητρικό γάλα. Γενικά, στα βιολογικά δείγματα διαπιστώθηκαν υψηλότερα επίπεδα των συστατικών BDE-47 και BDE-99. Η κατανάλωση τροφίμων όπως τα λιπαρά ψάρια από μολυσμένες πηγές είναι ένας από τους κύριους τρόπους έκθεσης στους PBDEs. Επίσης, η εισπνοή του ρυπασμένου αέρα από PBDEs στο περιβάλλον εργασίας μπορεί να είναι σημαντικός τρόπος επαγγελματικής έκθεσης σε αυτά τα συστατικά.

Τα δεδομένα που υπάρχουν σε σχέση με τα επίπεδα αυτών των περιβαλλοντικών ρύπων στα τρόφιμα δεν είναι επαρκή. Υπάρχουν αρκετά στοιχεία σχετικά με τα επίπεδά τους σε ορισμένα είδη ψαριών. Ωστόσο, σημαντικά λιγότερα είναι γνωστά ως προς τα επίπεδα των PBDEs σε άλλες βασικές ομάδες τροφίμων, ή σχετικά με πιθανές διαφορές μεταξύ χωρών ή διαφορετικών περιοχών ως προς την περιεκτικότητα των τροφίμων τους σε PBDEs [24].

### **3.3.2. Πηγές εκπομπής βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας στο περιβάλλον**

Οι πιο εμφανείς πηγές έκλυσης των BEΦ στο περιβάλλον είναι οι εκροές από εργοστάσια που παράγουν BEΦ, πολυμερή που περιλαμβάνουν επιβραδυντές φλόγας και πλαστικά προϊόντα όπως οι ηλεκτρονικές συσκευές. Πιθανές πηγές εκπομπής των BEΦs στο περιβάλλον είναι οι κλίβανοι αποτέφρωσης των δημοτικών, νοσοκομειακών ή επικίνδυνων αποβλήτων, οι εγκαταστάσεις ανακύκλωσης πλαστικών και μετάλλων από ηλεκτρονικές συσκευές, οι χώροι τελικής απόθεσης και οι φωτιές που οφείλονται σε ατυχήματα.

Επιπλέον, ηλεκτρονικές συσκευές που περιέχουν BEΦ, όπως οι δέκτες των τηλεοράσεων και οι υπολογιστές, μπορεί επίσης να είναι πηγές εκπομπής των BFRs και PBDDs/DFs στο περιβάλλον και ειδικά στον αέρα των εσωτερικών χώρων.

Έχει αναφερθεί ότι η σκόνη που συλλέχθηκε από το εσωτερικό των δεκτών τηλεόρασης, που περιέχουν BEΦ, έδειξαν επίπεδα PBDEs και TBBPA της τάξεως του χιλιοστού του γραμμαρίου ανά γραμμάριο (mg / g) και PBDDs/DFs της τάξεως του εκατομμυριοστού του γραμμαρίου ανά γραμμάριο (μg/g). Αυτό δείχνει ότι οι BFRs και PBDDs/DFs μπορούν να απελευθερωθούν από προϊόντα που περιέχουν BEΦ στον αέρα του περιβάλλοντος εσωτερικών χώρων.

Επίσης διαπιστώθηκε ότι οι PBDEs και HBCD μαζί με κάποια άγνωστα βρωμιούχα συστατικά ανιχνεύθηκαν σε επίπεδα των δισεκατομμυριοστών του γραμμαρίου ανά γραμμάριο (ng) έως μg / g στα δείγματα σκόνης που συλλέχθηκαν από κοινοβουλευτικά κτίρια και από τα γραφεία παροχών Internet σε σύνολο από οκτώ χώρες.

Πρόσφατα διατυπώθηκε η πρόταση ότι ο αφρός πολυουρεθάνης που επιβραδύνει τις φλόγες μέσω ενός εμπορικού τύπου penta-BDE είναι μία από τις σημαντικότερες πηγές εκπομπής του penta-BDE στο περιβάλλον στην βόρεια Αμερική. Επειδή η ζήτηση για το εμπορικό penta-BDE στην βόρεια Αμερική ανέρχεται στο 98% της συνολικής παγκόσμιας αγοράς, η κυριότερη χρήση του στις Ηνωμένες Πολιτείες θεωρείται ότι είναι στον αφρό πολυουρεθάνης [20].

### 3.3.3. Συνθήκες έκθεσης

#### *PBDEs σε τρόφιμα*

Προκαταρκτικά δεδομένα από την Σουηδία σε μεικτά προϊόντα (δείγματα από καλάθι αγοράς) δείχνουν μέσο επίπεδο PBDEs περίπου  $360 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$  λίπους, ενώ το μέσο επίπεδο στα σουηδικά αυγά βρέθηκε ίσο με  $420 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$  λίπους.

Η συνολική συγκέντρωση των PBDEs σε ολική βάση βάρους ποικίλει από  $1,76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  σε κοτόπουλα της βόρειας Dakota (ΗΠΑ) έως  $39,43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  σε κοτόπουλα από το Arkansas (ΗΠΑ).

#### ❖ ΒΕΦ σε ψάρια Alburnus από τον ποταμό Cinca στην περιοχή Basin της Ισπανίας

Σε τρία σημεία του ισπανικού ποταμού Cinca, που είναι παραπόταμος του ποταμού Ebro, συλλέχθηκαν 32 ψάρια alburnus lucidus για προσδιορισμό της περιεκτικότητας τους σε PBDE και HBCD. Τα σημεία δειγματοληψίας αντιστοιχούν σε τοποθεσίες ανάντι και κατάντη της πόλης Monzón, που είναι βιομηχανοποιημένη και τα απόνερα της καταλήγουν στον ποταμό. Τέσσερα διαφορετικά συστατικά (BDE-47, -153, -154, και -183) και το HBCD βρέθηκαν σε επίπεδα που κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμα μέχρι  $573 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  υγρού βάρους για τους ολικούς PBDEs και από μη ανιχνεύσιμο μέχρι το  $1643 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  υγρού βάρους για το HBCD. Οι χαμηλότερες τιμές αντιστοιχούσαν στα σημεία δειγματοληψίας ανάντι της βιομηχανοποιημένης περιοχής. Έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων στα ψάρια με παλαιότερα δεδομένα από δείγματα ιζημάτων που συλλέχθηκαν στα ίδια σημεία δειγματοληψίας. Τα ποσοστά για τα μεγάλα ψάρια και τα ιζήματα για αυτά τα βρωμιούχα συστατικά υποδηλώνουν ότι είναι σε μεγάλο βαθμό βιοδιαθέσιμα. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των PBDE και HBCD συσχετίζονται με το μήκος και το βάρος των ψαρών υποδεικνύοντας την βιοσυσσωρευση αυτών των ρύπων.

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε στην επιλεκτική υγρή εκχύλιση υπό πίεση (selective pressurized liquid extraction, SPLE) χωρίς επιπλέον βήμα καθαρισμού και ανάλυση με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας (GC-MS), με χρήση αρνητικού χημικού ιονισμού (negative chemical ionization, NCI) [30].

#### ❖ Οι PBDEs σε άλλα ψάρια γλυκού νερού και σε θαλάσσια είδη

Μια ανάλυση δειγμάτων από ιστούς ψαριών από επιλεγμένες τοποθεσίες στην πολιτεία Ουάσιγκτον των ΗΠΑ έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των PBDE ποικίλουν από  $1,4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (υγρό βάρος) στην πέστροφα salmo gairdneri (rainbow trout) από ένα απομακρυσμένο ποτάμι με τροφοδοσία από πηγή έως τα  $1250 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  στο είδος mountain whitefish από τον ποταμό Spokane σε αστικοποιημένη περιοχή. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε περιοχές όπου διοχετεύονται απόνερα από αστικοποιημένες περιοχές σε σχέση με απόνερα από μη αναπνυγμένες περιοχές. Σε όλα τα είδη που αναλύθηκαν τα κύρια συστατικά ήταν οι tetra- και penta-BDEs.

Πρόσφατα μετρήθηκαν [24] οι συγκεντρώσεις των PBDE σε λευκόσαρκα ψάρια από οκτώ λίμνες της Ελβετίας και σε πέστροφες salmo gairdneri από τέσσερα ιχθυοτροφεία. Το άθροισμα των συστατικών των PBDE σε φιλέτα των λευκόσαρκων

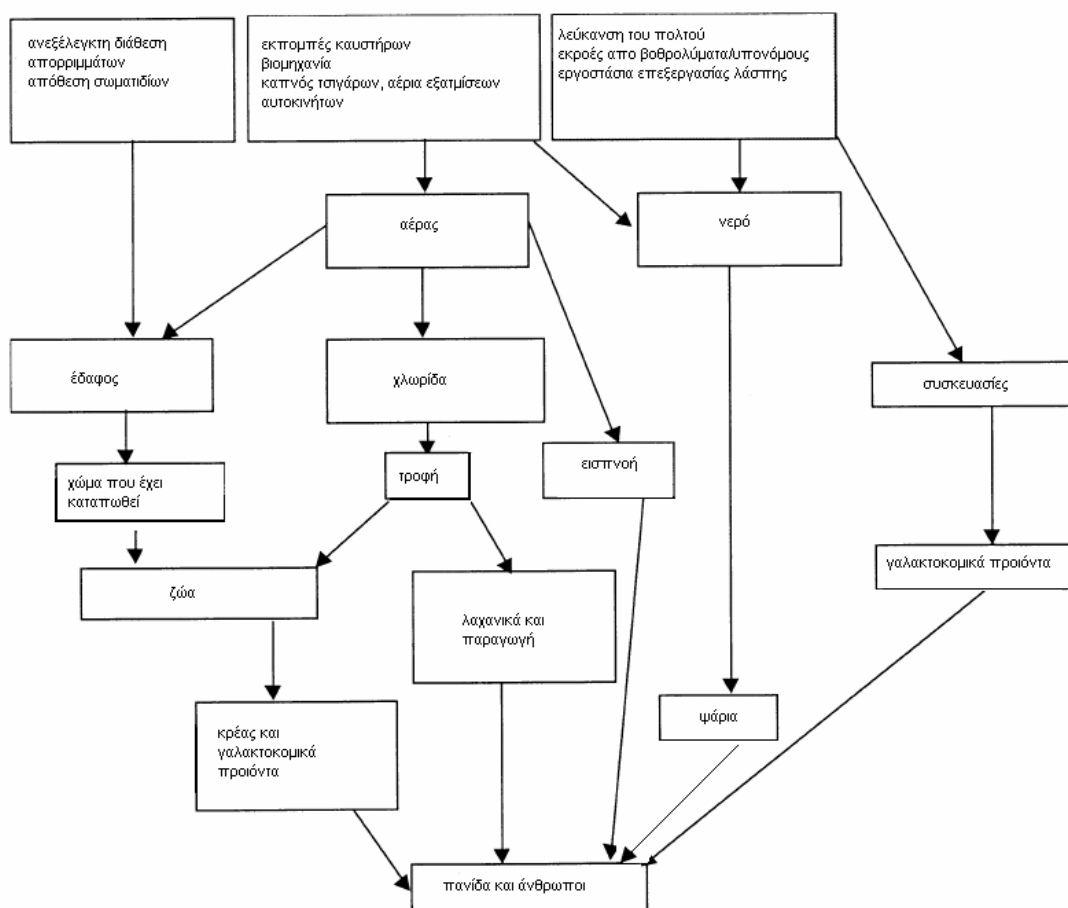


ψαριών ήταν ανάμεσα στα 36 και 165  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  λιπιδίου, ή 1,6 και 7,4  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  υγρού βάρους. Το περιεχόμενο σε PBDE στο φιλέτο από την πέστροφα *salmo gairdneri* του ιχθυοτροφείου ήταν σημαντικά χαμηλότερο από ότι στο ψάρι whitefish (12–24  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  λιπιδίου ή 0,74–1.3  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  υγρού βάρους).

Επίσης αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις από επτά PBDEs (BDE-28, 47, 66, 99, 100, 153 και 154) σε επτά είδη φαγώσιμων θαλάσσιων ψαριών, όπως χέλι, γλώσσα, σκουμπρί και πέρκα, που συλλέχθηκαν στην Ιαπωνία. Σε όλα τα δείγματα, το BDE-47 ήταν το συστατικό που βρέθηκε σε μεγαλύτερες ποσότητες. Η αθροιστική συγκέντρωση των συνολικών PBDEs κυμαινόταν από 110 ως 3300  $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$  υγρού βάρους ή από 2400 ως 60000 (gray mullet)  $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$  λιπιδίου [24].

### 3.3.4. Ανθρώπινη έκθεση στους PBDEs μέσω της διατροφής

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται σχηματικά οι πιθανές οδοί έκθεσης του ανθρώπου και τις πανίδας σε συστατικά παρόμοια με τις διοξίνες. Επειδή οι ΒΕΦ και τα παράγωγά τους παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες με την συγκεκριμένη ομάδα περιβαλλοντικών ρύπων, το Σχήμα θεωρείται αντιπροσωπευτικό και για αυτούς.



Σχήμα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών οδών έκθεσης του ανθρώπου και της πανίδας σε DLCs [23].

Στα πλαίσια έρευνας που πραγματοποιήθηκε στην Ισπανία εκτιμήθηκε ότι για έναν τυπικό ενήλικα άντρα βάρους σώματος 70 κιλών, η συνολική εισαγωγή PBDEs ήταν 97,3 ng ανά μέρα (με την υπόθεση ότι συντελεστής μη ανίχνευσης ήταν ND=1,2) ή 81,9 ng ανά μέρα (με την υπόθεση ότι ND=0) [24].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται δεδομένα από έξι διαφορετικές χώρες για την εκτίμηση της έκθεσης του ανθρώπου στους PBDEs μέσω της διατροφής.

Χώρα	Χαρακτηριστικά μελέτης	PBDE intake (ng / day)	Σχόλια
Σουηδία	Δείγματα από καλάθι αγοράς: ψάρι, κρέας, γαλακτοκομικά προϊόντα, αυγά, λίπη/ έλαια, γλυκά	51 Άθροισμα των συστατικών 47,99,100,153,154	Οι υπολογισμοί για την πρόσληψη έγιναν με την υπόθεση ότι ND = ½(LOD)
Σουηδία	Τροφές ζωικής προέλευσης,	Γυναίκες (ετών 18-47), μέσος όρος: 40,8 Άθροισμα των συστατικών 47,99,100,153,154	Οι υπολογισμοί για την πρόσληψη έγιναν με την υπόθεση ότι ND = 0
Καναδάς	Μελέτη καλαθιού τροφίμων, τα περισσότερα δείγματα ζωικής προέλευσης	44	-
Ηνωμένο Βασίλειο	Αναπαραγωγή δειγμάτων διατροφής	Μέσος όρος: 90,5 Άθροισμα των συστατικών 47, 99, 100, 153, 154	Οι υπολογισμοί για την πρόσληψη έγιναν με την υπόθεση ότι ND = 0
Ισπανία	Ολική μελέτη διατροφής, 54 δείγματα που άνηκαν σε 11 ομάδες τροφίμων	81,88 (το κατώτερο), 112,65 (το ανώτερο), Άθροισμα των tetra- έως octa-BDEs	ND = 0, ND = LOD
Ελβετία	Ανάλυση από δείγματα λευκόσαρκου ψαριού από οκτώ λίμνες της Σουηδίας και πέστροφας εκτροφείου	150 (λευκόσαρκο), 26 (πέστροφα). Άθροισμα των συστατικών 28, 47, 99, 100, 153, 154 και 183	Οι υπολογισμοί για την πρόσληψη έγιναν με την υπόθεση ημερήσιας κατανάλωσης ψαριού 20 g. Η πρόσληψη υπολογίστηκε μόνο για κατανάλωση ψαριού

Πίνακας 3.1. Μία σύνοψη των πρόσφατων δεδομένων για την ανθρώπινη έκθεση σε PBDEs μέσω της διατροφής [24]

### 3.3.5. Έκθεση στον εργασιακό χώρο

- ❖ Εκπομπές βρωμιούχων και οργανοφωσφορούχων επιβραδυντών φλόγας από επιλεγμένα καταναλωτικά προϊόντα και κατασκευαστικά υλικά

Οι ερευνητές ανίχνευαν πρόσφατα PBDE και POC σε δείγματα σκόνης από σπίτια και μέτρησαν τις εκπομπές από αρκετά POCs από υλικά και συσκευές που περιέχουν επιβραδυντές φλόγας (ηλεκτρονικοί υπολογιστές, τηλεοράσεις και τα εξαρτήματά τους). Αυτές οι εκπομπές μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα του αέρα εσωτερικών χώρων και θα μπορούσαν να είναι πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Ανάλογα με τον τύπο του δείγματος, η επίδραση της θερμοκρασίας στις εκπομπές πρέπει να ληφθεί υπόψη σε δοκιμές θαλάμων. Αρκετά ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εξαρτήματα λειτουργούν σε αυξημένες θερμοκρασίες, ανάλογα με τον σχεδιασμό τους. Οι εκπομπές από μία πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος στους 60 °C είναι υψηλότερες από ότι στους 23 °C. Η διαφορά μπορεί να φτάσει τάξη μεγέθους ίση με πεντακόσια, όπως στην περίπτωση του BDE-47.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως αβλαβή υλικά. Ωστόσο, απαιτούνται περισσότερα δεδομένα για την συμπεριφορά των εκπομπών και τις φυσικές ιδιότητες των ΕΦ για την πλήρη ανάλυση των πιθανών κινδύνων [12].

- ❖ Επιβραδυντές φλόγας στον αέρα, στο εσωτερικό ενός εργοστασίου ανακύκλωσης ηλεκτρονικών και σε άλλους εργασιακούς χώρους

Με στόχο τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας αναλύθηκαν δείγματα αέρα από εργοστάσιο ανακύκλωσης ηλεκτρονικών προϊόντων, εργοστάσιο συναρμολόγησης τυπωμένων πλακετών κυκλωμάτων, εγκατάσταση επιδιόρθωσης υπολογιστών, γραφεία εξοπλισμένα με υπολογιστές, καθώς και από δείγματα αέρα εξωτερικών χώρων. Στα δείγματα αέρα εσωτερικών χώρων ανιχνεύτηκαν: PBDE, PBB, 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane και TBBPA, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα αέρα από το εργοστάσιο ανακύκλωσης. Στον αέρα από τον χώρο αποσυναρμολόγησης στο εργοστάσιο ανακύκλωσης οι μέσες συγκεντρώσεις των deca-BDE και TBBPA ήταν αντιστοίχως: 38 και 55 pmol · m<sup>-3</sup>. Σημαντικά υψηλότερα επίπεδα από αυτά τα δύο πρόσθετα υπήρχαν στον αέρα κοντά στο μηχάνημα τεμαχισμού στο εργοστάσιο αποσυναρμολόγησης. Σε όλες τις άλλες τοποθεσίες που εξετάστηκαν, ανιχνεύτηκαν χαμηλά επίπεδα BEΦ στο αέρα εσωτερικών χώρων. Οι επιβραδυντές φλόγας, που σχετίζονται με σωματίδια εν αιώρηση, αποτελούν πιθανή απειλή για την υγεία των εργαζομένων, που εκτίθενται σε αυτούς.

Οι BEΦ που ανιχνεύτηκαν στα διάφορα δείγματα αέρα προέρχονται από το περιβάλλον εργασίας, αφού κανένα από αυτά τα συστατικά δεν ήταν παρόν στα δείγματα αέρα εξωτερικών χώρων. Οι συγκεντρώσεις όλων των BEΦ που ανιχνεύτηκαν ήταν μεγαλύτερες στον αέρα από το εργοστάσιο ανακύκλωσης. Σε όλα

τα άλλα σημεία δειγματοληψίας οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον αέρα ήταν γενικά χαμηλότερες κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Ωστόσο, αυτή η διαφορά δεν ήταν τόσο μεγάλη για τους tetra- και penta-BDEs όπως για τα άλλα συστατικά που αναλύθηκαν. Ο BDE-47 ήταν το συστατικό σε μεγαλύτερη αφθονία που ανιχνεύτηκε στον αέρα από την αίθουσα διδασκαλίας με υπολογιστές και από το εργοστάσιο συναρμολόγησης τυπωμένων κυκλωμάτων (συγκεντρώσεις αντίστοιχα 0,76 και 0,35 ng · m<sup>-3</sup>). Αυτές οι τιμές είναι εντός του εύρους των συγκεντρώσεων BDE-47 που παρατηρήθηκαν στην αίθουσα αποσυναρμολόγησης του εργοστασίου ανακύκλωσης. Σε αντίθεση, τα συστατικά BDE-183 και BDE-209 (με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βρώμιο ) ήταν οι PBDE με τη μεγαλύτερη αφθονία στο εργοστάσιο αποσυναρμολόγησης, με συγκεντρώσεις αντίστοιχα 19 και 36 ng · m<sup>-3</sup>. Στο εργοστάσιο συναρμολόγησης πλακετών κυκλωμάτων, οι μέσες συγκεντρώσεις για αυτά τα δύο συστατικά ήταν 0,053 και 0,22 ng · m<sup>-3</sup> αντίστοιχα. Συμπερασματικά, η έκθεση σε βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας και σε οργανοφωσφορικούς εστέρες αποτελεί πιθανώς μια νέα απειλή για την υγεία στον εργασιακό χώρο [19].

Η παρουσία του συστατικού BDE-183 ήταν χαρακτηριστική στο αίμα των εργατών από μια εγκατάσταση αποσυναρμολόγησης ηλεκτρονικού εξοπλισμού σε εργοστάσιο καύσης δημοτικών απορριμμάτων στην Κορέα. Είναι πιθανόν ότι όλοι οι εργάτες, που δουλεύουν σε αυτό το εργοστάσιο, εισπνέουν λεπτά σωματίδια από κονιορτοποιημένα υλικά που περιέχουν PBDEs. Οι εργάτες και οι κάτοικοι των περιοχών γύρω από τέτοιες εγκαταστάσεις μπορεί επίσης να επηρεάζονται από την απόδοση του συστήματος εξαερισμού του καυστήρα [25].

❖ Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις PBDEs σε εργοστάσιο καύσης στερεών απορριμμάτων στην Σουηδία

Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των PBDEs σε ένα εργοστάσιο καύσης στερεών δημοτικών απορριμμάτων με ανακύκλωση ηλεκτρονικών συγκρίθηκαν με αυτές από μια αστική, βιομηχανική τοποθεσία αναφοράς, όπου παράγεται ασφαλτός και τσιμέντο. Οι PBDEs (BDE28, -47, -66, -100, -154, -153, -183, -209) στην αέρια και σωματιδιακή φάση μετρήθηκαν με υψηλή ανάλυση κατά τη διάρκεια των πιο ψυχρών περιόδων του έτους για να ελαχιστοποιηθεί η επιρροή από πιθανή διαχρονική ρύπανση στις τοποθεσίες μέσω εξαέρωσης. Αυτό σημαίνει επίσης ότι τα επίπεδα που αναφέρονται είναι χαμηλότερα σε σχέση με δεδομένα άλλων μελετών. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του BDE47 (tetra-BDE) και του BDE209 (deca-BDE) σαν αντιπροσωπευτικά των 'παλιών' έναντι των 'καινούργιων' PBDEs, όπως επίσης και το ΣPBDE, χωρίς το BDE209. Οι μέσες συγκεντρώσεις των ΣPBDE, BDE47 και BDE209 ήταν 6,3, 2,1 και 10,4 pg m<sup>-3</sup> στο εργοστάσιο και 3,5, 1,7 και 6,5 pg m<sup>-3</sup> στην τοποθεσία αναφοράς. Οι ολικές συγκεντρώσεις (της αέριας και σωματιδιακής φάσης) ήταν σημαντικά υψηλότερες στο εργοστάσιο σε σχέση με την τοποθεσία αναφοράς για το ΣPBDE και το BDE47 αλλά όχι για το BDE209. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στις συγκεντρώσεις στην αέρια φάση. Οι συγκεντρώσεις σωματιδίων ήταν σημαντικά υψηλότερες στο εργοστάσιο για ΣPBDE, BDE47 και BDE209. Μέσα σε κάθε τοποθεσία, οι συγκεντρώσεις της αέριας φάσης ήταν υψηλότερες από ότι της σωματιδιακής φάσης με εξαίρεση το BDE209 στο εργοστάσιο. Λόγω αυτού, η αναλογία του BDE209 που ανιχνεύτηκε στην σωματιδιακή φάση ήταν μεγαλύτερη στο εργοστάσιο σε σχέση με την τοποθεσία αναφοράς. Συμπερασματικά, η επεξεργασία των απορριμμάτων είναι προς το παρόν

πηγή ‘παλιών’ PBDEs, ενώ οι παρόμοιες περίπου συγκεντρώσεις του BDE209 στις δύο τοποθεσίες είναι περισσότερο αποτέλεσμα της εγγύτητας σε πιθανές πηγές διάχυσης.

Και οι δύο τοποθεσίες δειγματοληψίας είναι κοντά στην πόλη Μάλμω, που είναι η τρίτη μεγαλύτερη πόλη στην Σουηδία. Οι τοποθεσίες είναι κοντά στο βιομηχανικό τμήμα της πόλης και εκτίθενται γενικά στην ίδια κατεύθυνση ανέμου και στις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες [11].

#### ❖ Ατμοσφαιρική απόθεση PBDEs σε ένα εργοστάσιο καύσης στερεών απορριμμάτων

Η ατμοσφαιρική απόθεση των PBDEs (υγρή και ξηρή) σε ένα εργοστάσιο καύσης στερεών δημοτικών απορριμμάτων με ανακύκλωση ηλεκτρονικών συγκρίνεται με αυτή σε μια βιομηχανική, αστική τοποθεσία αναφοράς, όπου παράγεται ασφαλτός και τσιμέντο. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των BDE209 και ΣPBDE χωρίς το BDE209 ως αντιπροσωπευτικά των ‘νέων’ έναντι των ‘παλιών’ PBDEs. Οι μέσες συγκεντρώσεις των ΣPBDE και BDE209 ζυγισμένες κατά όγκο στο εργοστάσιο ήταν 6,2 και 14,4 ng L<sup>-1</sup> και στην τοποθεσία αναφοράς ήταν 2,5 και 14,1 ng L<sup>-1</sup>. Οι μέσες ροές απόθεσης των ΣPBDE και BDE209 ήταν 21,3 και 63,8 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> στο εργοστάσιο και 7,0 και 14,7 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> στην τοποθεσία αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις στις ροές ιζηματοποίησης και απόθεσης ήταν σημαντικά ψηλότερες στο εργοστάσιο σε σχέση με την τοποθεσία αναφοράς.

Η αποτελεσματικότητα της βροχής στην απομάκρυνση ημιπτητικών οργανικών ενώσεων από τον αέρα μπορεί να εκφραστεί με το συνολικό ποσοστό απορροής W<sub>T</sub>:  $W_T = C_{rain} / C_{air}$ , όπου C<sub>rain</sub> (mg l<sup>-1</sup>) είναι η συγκέντρωση του ρύπου στην βροχή και C<sub>air</sub> (mg l<sup>-1</sup>) η συγκέντρωση του στον περιβάλλοντα αέρα. Η μέση W<sub>T</sub> για όλα τα συστατικά ήταν 5,4 · 10<sup>3</sup>. Οι μέσες ταχύτητες ξηρής απόθεσης των σωματιδίων ποικίλουν από 0,4 έως 49 cm s<sup>-1</sup>, ανάλογα με το συστατικό, δείχνοντας ότι οι PBDEs απομακρύνονται αποτελεσματικά από την ατμόσφαιρα μέσω της εναπόθεσης των σωματιδίων. Οι ροές των PBDEs αυξήθηκαν στην τοποθεσία αναφοράς όταν η κατεύθυνση του ανέμου ήταν δυτική- νότιο- δυτική, από την κατεύθυνση του εργοστασίου. Οι ρυθμοί απόθεσης ιζήματος και απορροής των PBDEs δεν επηρεάστηκαν από την θερμοκρασία ή τον όγκο βροχής, υποδηλώνοντας συνεχή εκπομπή από το εργοστάσιο ανεξάρτητα από τις καιρικές συνθήκες. Συμπερασματικά, το εργοστάσιο είναι πηγή περισσότερο των ‘παλαιών’ PBDEs στο περιβάλλον, ενώ οι παρόμοιες συγκεντρώσεις του BDE209 στις δύο τοποθεσίες είναι μάλλον αποτέλεσμα εγγύτητας σε πιθανές πηγές διάχυσης [31].

### 3.3.6. Συμπεράσματα

Υπό πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες εσωτερικών χώρων μη πτητικά συστατικά όπως το deca-BDE συσσωρεύονται συνήθως στην οικιακή σκόνη και ο παρατεταμένος χρόνος ζωής τους στους εσωτερικούς χώρους θα μπορούσε να αυξήσει την έκθεση του ανθρώπου σε αυτά τα χημικά [12].

Οι PBDEs καταμερίζονται σε μεγάλο ποσοστό στον οργανικό άνθρακα του περιβάλλοντος, όπως βρίσκεται στο έδαφος, στα ιζήματα και στην βλάστηση.

Συνεπώς, η τύχη αυτών των συστατικών στο περιβάλλον εξαρτάται από την συμπεριφορά τους σε αυτά τα διαμερίσματα [27].

### **3.4. Χαρακτηρισμός της επικινδυνότητας και συνέπειες για την διαχείρισή της**

Εν κατακλείδι, τα τοξικολογικά δεδομένα βασίζονται σχεδόν εξ ολοκλήρου σε πειραματικά μοντέλα. Υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στις ομάδες των ΒΕΦ, όπως επίσης και μέσα σε αυτές τις ομάδες, σχετικά με τις τοξικές επιδράσεις αλλά και τις δόσεις που τις προκαλούν [10]. Υπάρχει ανάγκη για μελέτες για την επίδραση των ΒΕΦ, καθώς αυτές οι ουσίες θα συνεχίσουν να εμφανίζονται σε βιομηχανικές εφαρμογές, στην ροή απορριμμάτων και στο περιβάλλον, ακόμα και αν σταματήσει η παραγωγή τους.

Περισσότερη έρευνα είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό των ΒΕΦ, όσον αφορά τις κινητικές της απορρόφησης και απέκκρισης, τις μεταβολικές οδούς, τις διαφορές ανάμεσα στα είδη και την επιρροή των συστατικών και της δομής των ΒΕΦ στην ευαισθησία του μεταβολισμού και την παρουσία των υπολειμμάτων του μεταβολισμού των ΒΕΦ στα εκτεθειμένα είδη [29]. Εφόσον δεν έχουν καθοριστεί κριτήρια έκθεσης για τον άνθρωπο και επιτρεπτές συγκεντρώσεις, είναι επιτακτική η ανάγκη να συνεχίσει η έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση.

Οι PBDEs θεωρούνται επικίνδυνοι ρύποι εξαιτίας της τοξικότητας, σταθερότητας και υψηλής λιποδιαλυτότητας τους, που έχει ως αποτέλεσμα την βιοσυσσωρευση και βιομεγένθυση κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας περιλαμβάνοντας μεγάλο εύρος τροφικών επιπέδων [30]. Τα πιο βασικά κριτήρια που χρησιμοποιούνται για να θέσουν περιορισμούς στην χρήση των χημικών ρυπαντών στο περιβάλλον είναι η επιμονή, η δυνατότητα ευρείας κλίμακας μεταφοράς και η πιθανότητα για βιοσυσσωρευση και τοξικότητα [27]. Υπάρχουν ήδη ενδείξεις από μοντέλα ότι οι PBDEs έχουν την δυνατότητα για ευρείας κλίμακας μεταφορά.

Επιπροσθέτως, παράγονται και χρησιμοποιούνται επιβραδυντές φλόγας χωρίς βρώμιο (όπως οι οργανοφωσφορικοί) που αποτελούν πιθανή απειλή για το περιβάλλον [65]. Για αυτές τις ουσίες απαιτούνται νέες αναλυτικές μέθοδοι, ενώ είναι επίσης απαραίτητη η εκτίμηση των πιθανών πηγών τους και τρόπων διασποράς και το μέγεθος της εξάπλωσής τους.

Για τους ΒΕΦ απαιτείται περισσότερη έρευνα σχετικά με τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία και τον μεταβολισμό τους. Παρά την απαγόρευση της χρήσης των penta- και octa-BDE, τα χημικά αυτά θα συνεχίσουν να εμφανίζονται για αρκετά χρόνια στην ροή απορριμμάτων. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να βελτιστοποιηθούν οι μέθοδοι αναγνώρισής τους και η ξεχωριστή συλλογή και επεξεργασία των πλαστικών που τα περιέχουν.

## **4. Σχηματισμός PBDDs/Fs σε θερμικές διεργασίες**

### **4.1. Εισαγωγή**

Η ευρεία χρήση των προϊόντων που περιέχουν βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας τις τελευταίες δύο δεκαετίες είχε ως αποτέλεσμα την αυξημένη παρουσία βρωμίου σε θερμικές διεργασίες όπως η καύση απορριμμάτων και οι τυχαίες φωτιές. Οι βρωμιούχες και βρωμιούχες- χλωριούχες διβενζοδιοξίνες και τα διβενζοφουράνια (PBDDs/PBDFs, PCDDs/PCDFs) είναι μικρορυπαντές που προέρχονται από αυτές τις διεργασίες και έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον [17].

Οι PBDDs και τα PBDFs είναι σχεδόν επίπεδες τρικυκλικές αρωματικές ενώσεις. Οι PBDD/Fs έχουν υψηλότερα μοριακά βάρη από ότι οι PCDD/Fs, υψηλότερα σημεία τήξης, χαμηλότερες τάσεις ατμών και χαμηλότερες διαλυτότητες στο νερό [32]. Οι PBDD/Fs συχνά σχηματίζονται στην διάρκεια της παραγωγής των BEΦ όπως οι PBDEs, η τριβρωμοφαινόλη, το δεκαβρωμοδιφαινύλιο (DBB) ή η TBBPA και από αποτεφρωτήρες απορριμμάτων κατά την πυρόλυση/ καύση των πλαστικών καλυμμάτων τηλεοράσεων και πινάκων κυκλωμάτων που περιέχουν BEΦ.

Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι να εξεταστεί η δημιουργία των PXDDs/Fs (όπου X= Cl ή Br) κατά την διάρκεια θερμικών διεργασιών και να διαπιστωθεί κατά πόσο υπάρχει σχέση μεταξύ των PBDDs/Fs που παράγονται και του ποσού των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας, που περιέχεται στα απορρίμματα που καίγονται. Οι εξής τέσσερις κατηγορίες θερμικών διαδικασιών εξετάστηκαν σύμφωνα με την δυνατότητά τους για σχηματισμό PBDD/PBDF και PXDD/PXDF:

- η θερμική πίεση (**thermal stress**)
- η πυρόλυση/ αεριοποίηση
- οι συνθήκες ατελούς καύσης
- και οι συνθήκες ελεγχόμενης καύσης

Κάτω από συνθήκες θερμικής πίεσης, όπως μπορούν να παρατηρηθούν στην παραγωγή ή στην διαδικασία ανακύκλωσης, τα πρόδρομα μόρια των PBDDs/PBDFs όπως οι PBDEs μπορούν να έχουν μια σχετική δυνατότητα για σχηματισμό PBDDs/Fs μέσω μιας απλής εξάλειψης. Κάτω από συνθήκες ατελούς καύσης όπως στις τυχαίες φωτιές και στην διαδικασία πυρόλυσης/ αεριοποίησης, σημαντικά ποσά PBDDs/Fs μπορούν να σχηματιστούν από BEΦ, μέσω του μηχανισμού των πρόδρομων μορίων. Αντιθέτως, κάτω από συνθήκες ελεγχόμενης καύσης οι BEΦ και PBDDs/Fs μπορούν να καταστραφούν με υψηλή αποτελεσματικότητα. Ο συσχετισμός της **de novo** σύνθεσης [17] των PXDDs/Fs συζητείται για αυτήν την υπόθεση.

Οι PBDEs που βρίσκονται στο περιβάλλον έχουν πιθανόν προέλθει από την θερμική διάσπαση των BEΦ ή από πλαστικά υλικά που περιείχαν BEΦ, κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης αυτών των υλικών ή μιας τυχαίας πυρκαγιάς σε χώρο υγειονομικής ταφής ή αλλού. Οι PBDDs και τα PBDFs έχουν ανιχνευτεί στα απαέρια, στην ιπτάμενη τέφρα στην στάχτη του πυθμένα εργοστασίων καύσης δημοτικών στερεών απορριμμάτων [56] και κατά τη διάρκεια τυχαίων πυρκαγιών [34].

## 4.2. Θερμική πίεση-καταπόνηση

- ❖ Μηχανισμοί σχηματισμού των PBDDs/Fs

Υπό θερμική καταπόνηση, οι ΒΕΦ απελευθερώνουν HBr. Το HBr εμποδίζει την εξάπλωση της φωτιάς αντικαθιστώντας τις πιο ενεργές ρίζες  $H^+$  και  $HO^{\cdot}$  στην αλυσιδωτή αντίδραση των ριζών με λιγότερο ενεργές ρίζες βρωμίου. Με το οξείδιο του αντιμονίου να δρα ταυτόχρονα, το αποτέλεσμα της παρεμπόδισης της φωτιάς αυξάνεται. Ένας φυσικός μηχανισμός συζητείται σαν δεύτερη επιλογή για την παρεμπόδιση της φωτιάς. Εξαιτίας του σχηματισμού του HBr ως άφλεκτου αερίου, η συγκέντρωση των εύφλεκτων συστατικών στην φλόγα μειώνεται και ένα προστατευτικό στρώμα δημιουργείται στην πλαστική επιφάνεια [34].

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης των ριζών, ο σχηματισμός των PBDD/F μέσω *de novo* σύνθεσης είναι ένας πιθανός μηχανισμός. Ο δεύτερος μηχανισμός, που είναι στην περίπτωση των PBDE και PBB ο πιθανόν πιο σημαντικός, είναι η συμπύκνωση ή επανασύνδεση κλασμάτων χωρίς την *de novo* σύνθεση [34].

Στο Σχήμα 4.1. παρουσιάζεται ο μηχανισμός σχηματισμού των PBDDs/Fs από τα πρόδρομα μόρια των δεκα-BDEs. Τα μηχανικά βήματα συμπεριλαμβάνουν τις αντιδράσεις εξάλειψης, τα βήματα συμπύκνωσης και τις αντιδράσεις αποβρωμίωσης/υδρογόνωσης [17].

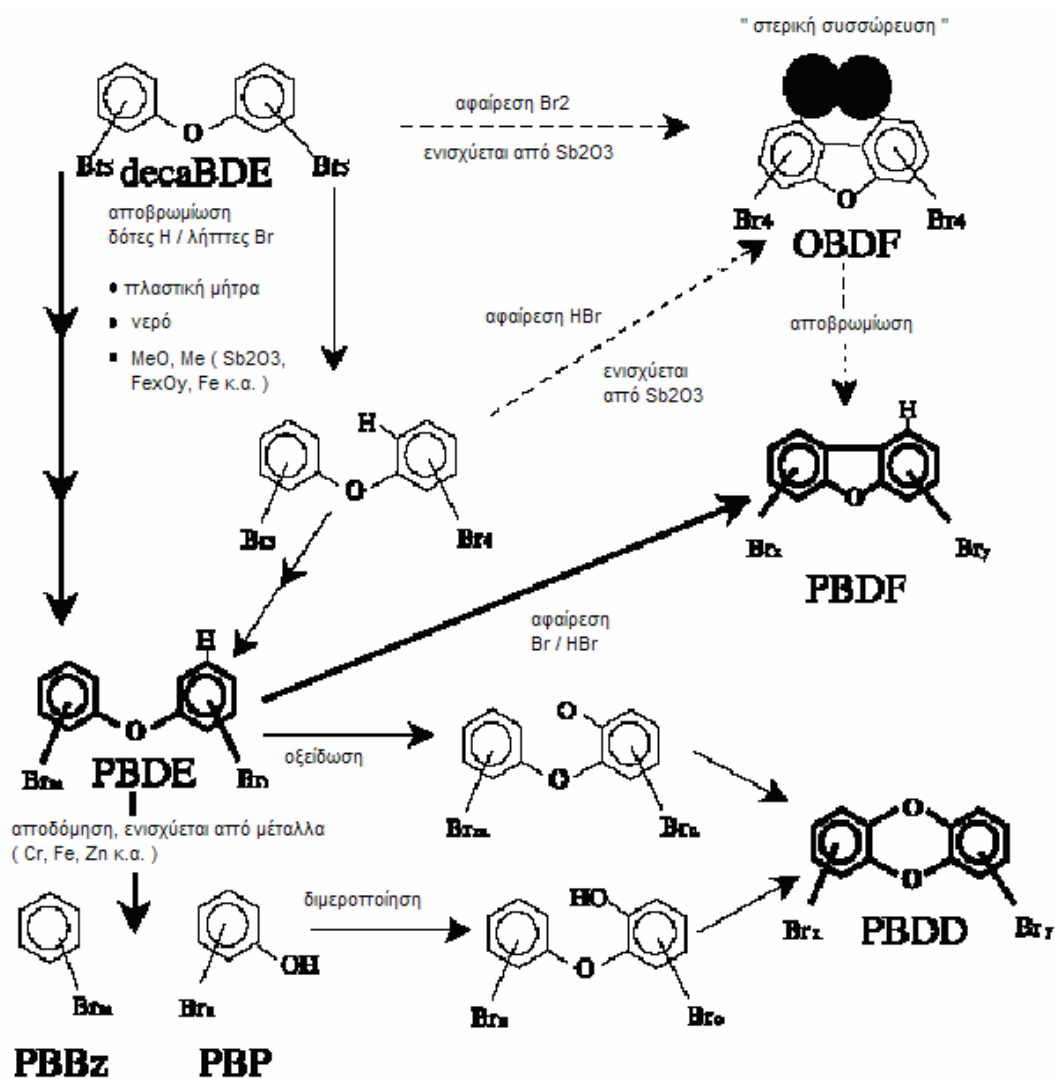
Επειδή το χλώριο είναι συνήθως παρόν στις περισσότερες θερμικές διαδικασίες σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το βρώμιο, συζητούνται και οι αντιδράσεις ανταλλαγής αλογόνων. Η χλωρίωση/ βρωμίωση και οι αντιδράσεις ανταλλαγής αλογόνων επηρεάζουν την τελική διανομή των PBDDs/Fs, των μεικτών χλωριούχων PXDDs/Fs και των PCDDs/Fs που προέρχονται από τις θερμικές διαδικασίες.

Η τελική αναλογία των βρωμιούχων, βρωμιούχων – χλωριούχων και χλωριούχων αρωματικών εξαρτάται από τις αντιδράσεις χλωρίωσης/ βρωμίωσης και τις αντιδράσεις ανταλλαγής υδρογόνων και μπορεί να οδηγήσει τελικά σε αναλογία Br/Cl κοντά στην στατιστική κατανομή του χλωρίου και βρωμίου των υλικών που κάηκαν όπως φαίνεται από εργαστηριακές δοκιμές [17].

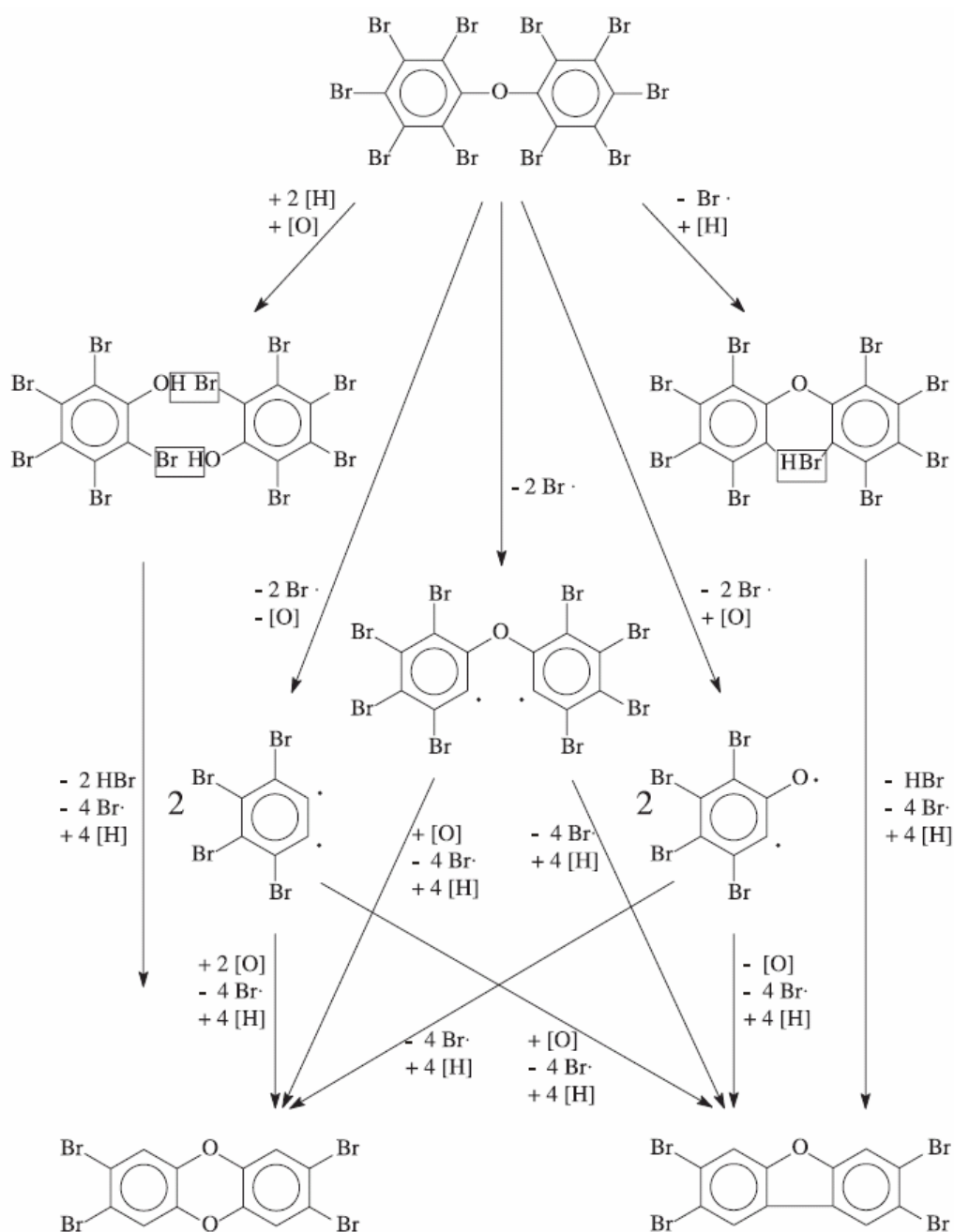
Εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται όταν χρησιμοποιούνται πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες. Σε αυτούς, η δομή του PBDF προϋπάρχει στο μόριο και η αντίδραση για τον σχηματισμό PBDD/F συνίσταται μόνο σε κλείσιμο του δακτυλίου. Αυτός είναι ο λόγος για την απαγόρευση της χρήσης των PBDE στην Γερμανία και την Ευρώπη [34]. Από μηχανική άποψη, ο σχηματισμός των PBDFs από τους PBDEs απαιτεί μόνο την ενδομοριακή απαλοιφή του  $Br_2$  ή του HBr. Γενικά παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα των PBDDs/Fs στα υπολείμματα της πυρόλυσης μειώνεται από τα πεντα-BDEs προς τα οκτω-BDEs ως τα deca-BDEs, ένδειξη ότι η υψηλότερη παραγωγή PBDDs/Fs από PBDEs χαμηλότερου περιεχομένου σε βρώμιο οφείλεται στην ενεργειακά ευνοούμενη απαλοιφή του HBr σε PBDEs με χαμηλό περιεχόμενο σε βρώμιο [17].

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται ο μηχανισμός σχηματισμού των PBDDs/Fs από τα πρόδρομα μόρια κάτω από συνθήκες θερμικής καταπόνησης. Μετά την αποβρωμίωση (που ευνοείται από το πλαστικό υπόστρωμα, το νερό και κάποια οξείδια) ο δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρας μπορεί να ακολουθήσει διάφορες οδούς, όπως την χωρική συμπύκνωση ή την οξείδωση για την παραγωγή διοξινών ή φουρανίων.





Σχήμα 4.1. Μηχανισμός σχηματισμού των PBDDs/Fs από τον deca-BDE κατά την θερμική διάσπαση [17]



Σχήμα 4.2. Οδοί σχηματισμού των PBDDs/Fs από τα μόρια του deca-BDE [34]

❖ Παράγοντες που ευνοούν την διαδικασία της θερμικής διάσπασης

Η παρουσία στρώματος πολυμερούς λειτουργεί ως δότης υδρογόνων κατά την διάρκεια της θερμικής διάσπασης, αυξάνοντας σημαντικά τον σχηματισμό των PBDF. Μια επιπλέον αύξηση της απόδοσης σε PBDF συντελείται όταν στο δεκα-BDE πολυμερές προστίθεται  $Sb_2O_3$ . Η προσθήκη του  $Fe_2O_3$  επίσης αυξάνει σημαντικά την συμπίκνωση του deca-BDE σε PBDEs. Αυτά τα μεταλλικά οξείδια μπορούν να καταλύσουν την αντίδραση αποβρωμίωσης/ υδρογόνωσης. Η παρουσία του νερού είναι ένας τρίτος παράγοντας που αυξάνει τον ρυθμό σχηματισμού των PBDFs από το deca-BDE [17].

❖ Συνθήκες υπό τις οποίες ανιχνεύτηκαν PBDDs/Fs

Έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός των PBDD/F κατά την παραγωγή των πλαστικών και σε περαιτέρω διαδικασίες σε θερμοκρασιακό εύρος μικρότερο των 300 °C [17]. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των PBDD/F που περιγράφηκαν μπορούν επίσης να λάβουν χώρα κατά την προετοιμασία της σύνθεσης ορισμένων επιβραδυντών φλόγας. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την παραγωγή μέχρι και τους 270 °C σε ορισμένες περιπτώσεις, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός των PBDD/F [34]. Επίσης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός PBDD/F στα πλαστικά μετά την θερμική διάσπαση σε εργαστηριακά πειράματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 °C.

Στους Πίνακες 5.1 και 5.3 παρατίθενται πληροφορίες για τις συνθήκες παραγωγής και τις συγκεντρώσεις των PBDDs/Fs κατά την διάρκεια της παραγωγής και της ανακύκλωσης πλαστικών υλικών. Στον Πίνακα 5.2 παρατίθενται οι οριακές τιμές για ορισμένα συστατικά των PBDEs, όπως ορίζονται από την Γερμανική Νομοθεσία. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των PBDDs/Fs κατά τις διεργασίες παραγωγής των πλαστικών με τις οριακές τιμές παρατηρείται μια πολύ μεγάλη υπέρβαση, η διαφορά μεγέθους είναι τουλάχιστον τριών τάξεων μεγέθους. Αντίθετα κατά την ανακύκλωση των πλαστικών οι συγκεντρώσεις των ρύπων είναι σημαντικά μικρότερες, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις υπερβαίνουν τα όρια. Συμπερασματικά, είναι απαραίτητο να εξεταστούν τα μέτρα ελέγχου της αέριας ρύπανσης τόσο στα εργοστάσια ανακύκλωσης πλαστικών αλλά και κυρίως στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών.

Ορισμένες συσκευές ελέγχου της αέριας ρύπανσης που χρησιμοποιούνται συνήθως στην βιομηχανία παραγωγής πλαστικών, ρητινών και νημάτων εκτός υαλού είναι οι εξής [35]:

- συσκευές καθαρισμού αερίων (scrubbers) και συμπυκνωτές, που χρησιμοποιούνται στα κελιά ύφανσης και στους ξηραντήρες
- φίλτρα απορρόφησης άνθρακα που χρησιμοποιούνται στους αεραγωγούς των δεξαμενών και στις διαδικασίες ανάμειξης και φιλτραρίσματος
- στήλες απόσταξης που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση διαλύτη από συμπυκνωτές, συσκευές καθαρισμού αερίων και απόνερα.

Επιβραδυντής φλόγας	Πλαστικό	Μέγιστη θερμοκρασία	Συνολικό ποσό PBDD/F σε mg/kg (ppm, μέγιστη τιμή)
Deca-BDE	PBT/AT	254 °C	713
	PBT/AT	255 °C	62
	PS	270 °C	34
	PS	250-300 °C	1
	PS	275 °C	54
	PS/AT	275 °C, φούρνος	1310
	PS/AT	271 °C	6
OBDE (οκταβρωμοδιφαινυλαιθέρας)	ABS/AT	245 °C	136
	ABS/AT	246 °C	45

	ABS	Δεν καθορίστηκαν	85
Μίγμα από PBDE	ABS	Δεν καθορίστηκαν	0,04
TBBPA	ABS	Δεν καθορίστηκαν	0,006
Ολιγοανθρακικό TBBPA	PBT/AT	240 °C, φούρνος	0,17
	PBT/AT	Δεν καθορίστηκαν	0,004
	PBT/AT	250 °C	0,007
	PBT/AT	Δεν καθορίστηκαν	0,007
TBBPA/συμπολυανθρακική διφαινόλη A	PC	240 °C, φούρνος	0,14
HBBD	PS	Δεν καθορίστηκαν	0,003
1,2-δι- (τριβρωμοφαινοξυλαιθάνιο	ABS	Δεν καθορίστηκαν	0,028
Βρωμιούχα στυρένια	ABS	Δεν καθορίστηκαν	0,084

Πίνακας 4.1. Σχηματισμός των PBDD/F κατά την παραγωγή πλαστικών υλικών [34]

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μέχρι και 1310 mg/kg παρατηρήθηκαν σε πλαστικά εξοπλισμένα με deca-BDE, όπως ήταν αναμενόμενο (αν και οι Webera και Kuchb [17] αναφέρουν ότι μεγαλύτερη τάση για παραγωγή PBDDs/Fs παρουσιάζουν οι penta- και μετά οι octa- και μετά οι deca-BDEs), ενώ ορισμένα επιτρεπτά όρια τιμών που ορίζονται από τον νόμο έχουν ξεπεραστεί. Στα πλαστικά με άλλους επιβραδυντές φλόγας δεν έγινε υπέρβαση των επιτρεπτών ορίων.

	Συστατικά	Επιτρεπτά όρια
Ομάδα 1	2,3,7,8-TeBDD	Άθροισμα $\leq 1 \mu\text{g} / \text{kg}$
	1,2,3,7,8-PeBDD	
	2,3,7,8-TeBDF	
	2,3,4,7,8-PeBDF	
Ομάδα 2	1,2,3,4,7,8-HxBDD	Άθροισμα $\leq 5 \mu\text{g} / \text{kg}$
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	
	1,2,3,7,8-PeBDF	

Πίνακας 4.2. Ορια τιμών για PBDD/F σύμφωνα με το Γερμανικό Χημικό Απαγορευτικό Διάταγμα [34]

Επιβραδυντής φλόγας	Πλαστικό	Βήμα ανακύκλωσης ή συνθήκες	Συνολικό ποσό PBDD/F σε µg/kg (ppb, μέγιστη τιμή)
Μίγμα PBDEs	ABS		60
	ABS	210 °C	140
	PS	Διαφορετικές διαδικασίες ανακύκλωσης	5
	PS	Δεν καθορίζονταν	5
TBBPA	ABS	Ανασύνθεση	4
	ABS	210 °C	0.3
διάφοροι	Ηλεκτρονικά απορρίμματα	Σφύρα σύνθλιψης	0.7
		Κρουστικό τριβείο	0.7
		300 °C	5
		Δεν καθορίζονταν	18
		Διαφορετικές διαδικασίες ανακύκλωσης	30
Πολύ (πενταβρωμοβενζυλ)ακρυλικό	PBT	275 °C (έξι κύκλοι ανακύκλωσης)	0.4
Πολυβρωμιούχα διφαινύλια	PS	210 °C	1.3
1,2-δι-τριβρωμοφαινοξυαιθάνιο	ABS	210 °C	12

Πίνακας 4.3. Σχηματισμός PBDD/F κατά την ανακύκλωση πλαστικών υλικών [34]

#### 4.3. Πυρόλυση/ αεριοποίηση

Πειραματικές έρευνες έχουν δείξει ότι η παρουσία αλουμινίου, σιδήρου ή ψευδαργύρου κατά την πυρόλυση του HBCD έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζει το HBCD χαμηλότερη θερμική σταθερότητα, σε θερμοκρασίες παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται κατά την παραγωγή του [36]. Αυτό μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα, καθώς μικρές ποσότητες μετάλλων είναι συνήθως παρούσες στις βιομηχανικές συσκευές που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των πολυμερών. Η παρουσία του αλουμινίου δεν φαίνεται να επηρεάζει τα οργανοβρωμιούχα συστατικά που παράγονται κατά την διάσπαση του HBCD. Σε κανονικές συνθήκες επεξεργασίας, ποσότητες αλουμινίου (μέχρι και 1%) δεν επηρεάζουν σημαντικά την διάσπαση του HBCD κατά την επεξεργασία των πολυμερών. Ωστόσο, κίνδυνοι μπορεί να προκύψουν σε υψηλούς χρόνους παραμονής ή υψηλές θερμοκρασίες, παρουσία αλουμινίου.

#### 4.4. Ατελής καύση

Αναφέρεται συστηματικά ότι PBDD/F σχηματίζονται κατά την διάρκεια επεισοδίων πυρκαγιάς. Οι υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων των PBDD/F, σε αυτές τις περιπτώσεις, οφείλονται στην ατελή καύση υπό ανεξέλεγκτες συνθήκες, όπου συχνά υπάρχει και μειωμένη παροχή οξυγόνου [34].

Για τους σκοπούς συγκεκριμένης εργαστηριακής μελέτης [33] συντέθηκαν δύο συστατικά των PBDE, ο BDE 47 και ο BDE 153, για την μελέτη της συμπεριφοράς τους κατά την θερμόλυση όπως επίσης και αυτής του HBB (χρησιμοποιούνταν ως επιβραδυντής φλόγας στο παρελθόν) σε θερμοκρασίες που παρουσιάζονται συνήθως σε διαδικασίες ανεξέλεγκτης καύσης και στις ζώνες χαμηλής θερμοκρασίας των καυστήρων στερεών δημοτικών απορριμμάτων (250 έως 500 °C). Οι BEΦ υπέστησαν θερμόλυση κάτω από διάφορες συνθήκες παρουσία αέρα και τα προϊόντα αναλύθηκαν από αέρια χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης- φασματοσκοπία μάζας χαμηλής ανάλυσης (*HRGC-LRMS*).

Το HBB μετατράπηκε σε μεικτό αλογονωμένο βενζένιο μέσω χλωροαποβρωμίωσης. Τα συστατικά των PBDE επίσης υπέστησαν χλωροαποβρωμίωση και σχημάτισαν μονοχλωριούχους πολυβρωμιούχους διφαινυλαιθέρες (*CPBDEs*). Άλλα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν οι πολυβρωμιούχες διβενζοδιοξίνες (*PBDDs*), τα πολυβρωμιούχα διβενζοφουράνια (*PBDFs*), οι πολυβρωμιούχες φαινόλες και βενζένια και βρωμιούχα-χλωριούχα βενζένια [33].

#### 4.5. Ελεγχόμενη καύση

Λόγω της αυξημένης χρήσης βρωμιούχων συστατικών στα πλαστικά, έχει διαπιστωθεί η παρουσία μικρών ποσοτήτων PBDD/F στις στάχτες των αποτεφρωτήρων όπως επίσης και στα απαέρια, ακόμα και με αναλύσεις ρουτίνας [34]. Κάτω από συνθήκες ελεγχόμενης καύσης δεν υπάρχει κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία καθώς οι σύγχρονοι αποτεφρωτήρες διαθέτουν συστήματα ελέγχου των εκπομπών.

- ❖ Εκπομπές διοξινών και φουρανίων, μετρήσεις σε πιλοτικές εγκαταστάσεις καύσης AHHE [2]

Προηγούμενες δοκιμές στις εγκαταστάσεις καύσης Tamara με απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και αφρούς πλαστικών που περιείχαν επιβραδυντές φλόγας έδειξαν ότι τα σχετικά υψηλά επίπεδα αλογόνων δεν προκάλεσαν αύξηση των επιπέδων των πολυαλογονωμένων διβενζο-π-διοξινών και διβενζοφουρανίων στα απαέρια κατάντη του λέβητα. Οι εκπομπές της καπνοδόχου ήταν πάντα κάτω από τα πιο αυστηρά ρυθμιστικά όρια, που ορίστηκαν από την Γερμανική 17<sup>th</sup>BlmSchV. Όσον αφορά τις διοξίνες και τα φουράνια, ο στόχος αυτού του προγράμματος δοκιμών ήταν η εξέταση της πιθανής επίδρασης ενός σημαντικά υψηλότερου φορτίου Br συγκριτικά με τις προηγούμενες δοκιμές.

Η καύση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού με το σύννηδες καύσιμο δεν αύξησε τον σχηματισμό των PCDD / Fs σε σχέση με τα τοξικά ισοδύναμα (*toxic equivalents, I-TE*). Τα επίπεδα των απαερίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτά εργοστασίων πλήρους κλίμακας που λειτουργούν καλά. Δεν

υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ του επιπέδου των PCDD / F στα απαέρια με την απογραφή του Br στο καύσιμο.

Η αύξηση της απογραφής βρωμίου στο καύσιμο προκάλεσε αυξημένο σχηματισμό διβενζοδιοξινών και διβενζοφουρανίων, με τα φουράνια να επικρατούν κατά πολύ. Καθαρά βρωμιούχα συστατικά βρέθηκαν ελάχιστα και η πλειοψηφία των μικτών αλογονωμένων συστατικών περιείχαν μονάχα ένα ή δύο άτομα βρωμίου. Όπως και στις προηγούμενες δοκιμές, το επίπεδο όλων των αλογονωμένων διοξινών και φουρανίων δεν έδειξε κάποιο συγκεκριμένο συσχετισμό με την απογραφή Br. Η αναλογία του περιεχόμενου Br σε καθαρά χλωριωμένα συστατικά, ωστόσο, αυξήθηκε με την αύξηση της αναλογίας Br / Cl.

Οι αναλυμένες συγκεντρώσεις PBDD / F στα απαέρια και στην στάχτη των κελιών στον πυθμένα του καυστήρα επιτρέπουν τον υπολογισμό της μείωσης της απογραφής του PBDD / F που ήταν αρχικά παρόν στα κλάσματα των πλαστικών στα ΑΗΗΕ.

Αυτή η μείωση μπορεί να ερμηνευτεί ως θερμική καταστροφή. Ο όρος καταστροφή δεν χρησιμοποιείται ωστόσο από την στιγμή που τα δεδομένα που έχουν αποκτηθεί, ειδικά οι συγκεντρώσεις στα απαέρια, είναι μίγμα θερμικής διάσπασης μέσα στον θάλαμο καύσης και ενός νέου σχηματισμού μέσα στον καυστήρα. Το επίπεδο θερμικής διάσπασης είναι κοντά στο 100%. Και οι δύο επιδράσεις είναι δύσκολο να διαχωριστούν.

Οι υπολογισμένες ισορροπίες υποδεικνύουν ότι όλες οι βρωμιούχες διοξίνες και τα φουράνια που μπορεί να είναι παρόντα απομακρύνονται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την καύση σε ένα σύγχρονο εργοστάσιο καύσης στερεών δημοτικών αποβλήτων.

#### **4.6. Συμπεράσματα**

Ένα μεγάλο πρόβλημα με την χρήση των μιγμάτων των εμπορικών προϊόντων PBDE, όπως ισχύει και για πολλά άλλα εμπορικά οργανοαλογονούχα προϊόντα, είναι η σχετικά χαμηλή καθαρότητα του μίγματος και η έλλειψη γνώσεων σχετικά με την φύση των πιθανών συστατικών που συμπεριλαμβάνονται [10]. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η πιθανότητα της μετατροπής των PBDEs κατά τη διάρκεια της καύσης σε άλλα προϊόντα, όπως οι PBDDs/Fs, μερικά από τα οποία μπορεί να είναι πιο τοξικά από τα αρχικά προϊόντα.

Το συνολικό ποσό των PBDDs/Fs που σχηματίζονται κατά την διάρκεια θερμικών διεργασιών εξαρτάται κατά μεγάλο μέρος από την ποιότητα των πρόδρομων συστατικών και τις συγκεκριμένες συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας [17]. Κάτω από συνθήκες θερμικής πίεσης, που μπορεί να λάβουν χώρα κατά την παραγωγή ή ανακύκλωση, τα πρόδρομα συστατικά μπορούν να σχηματίσουν PBDDs/Fs με ένα απλό βήμα εξάλειψης. Για παράδειγμα, οι PBDE έχουν πιθανώς σχέση με τον σχηματισμό PBDDs/Fs, ενώ για άλλους BEΦ, όπως η TBBPA, δεν έχει αναφερθεί σημαντική πιθανότητα για σχηματισμό PBDDs/Fs. Στην ατελή καύση και σε συνθήκες πυρόλυσης, παρουσία πιθανών προδρόμων συστατικών (όπως οι PBDEs, τα PBBs και PBP) υψηλά ποσά PBDDs/Fs σχηματίζονται μέσω των μηχανισμών των προδρόμων μορίων.

Πιθανόν να σχηματίζονται βρωμιούχοι-χλωριούχοι διφαινυλαιθέρες σε χαμηλές θερμοκρασίες (250 έως 500 °C) όπως παρατηρήθηκε πειραματικά [33], οι οποίοι δρουν ως πρόδρομα μόρια για τον σχηματισμό των PBCDD/Fs σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η αντικατάσταση του βρωμίου από το χλώριο που παρατηρήθηκε σε ορισμένες εργαστηριακές μελέτες [33], [17] πρέπει να είναι μια σημαντική διαδικασία εφόσον λαμβάνει χώρα ακόμα και υπό την παρουσία ιχνών χλωρίου. Σε πραγματικές θερμικές διεργασίες το χλώριο είναι πάντα παρόν σε περίσσεια. Επομένως αναμένεται να υπάρχουν μείγματα αλογονωμένων προϊόντων αντίδρασης σε όλα τα είδη των θερμικών διεργασιών.

Οι ΒΕΦ μπορούν να καταστραφούν με υψηλή απόδοση κάτω από συνθήκες ελεγχόμενης καύσης και τότε δεν δρουν ως πρόδρομες ουσίες για τον σχηματισμό των PBDDs/Fs [17]. Οι πολυχλωριομένες διβενζοδιοξίνες και τα φουράνια διασπώνται κατά ένα μεγάλο μέρος στις υψηλές θερμοκρασίες κατά την καύση, αλλά δημιουργούνται και πάλι κατά την ψύξη των αερίων. Η παραγωγή τους γίνεται κατά την μεταφορά της ιπτάμενης τέφρας με τα αέρια. Οι μοντέρνες μονάδες καύσης απορριμμάτων, που λειτουργούν σωστά, εκπέμπουν μικρότερες συγκεντρώσεις από 1 ng/m<sup>3</sup> [37].

Είναι απαραίτητη η ανάπτυξη εργαλείων ανίχνευσης για βρωμιούχα και βρωμιούχα – χλωριούχα συστατικά σε σχετικές διαδικασίες καύσης για την απόκτηση περισσότερων πληροφοριών για την σημασία των εκπομπών PXDD/F.

Για αυτά τα πολύπλοκα μείγματα των PXDDs/Fs ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι ερευνητές είναι η αξιολόγηση της αναγνώρισης τοξικών/ βιοδραστικών συστατικών. Τα προγράμματα της USEPA για την αξιολόγηση της αναγνώρισης τοξικότητας (*toxicity identification evaluation, TIE*) και την αξιολόγηση της μείωσης της τοξικότητας (*toxicity reduction evaluation, TRE*) και το πρόγραμμα PUG από την Γερμανία ή η έρευνα για τις διοξίνες από την σουηδική EPA αποτελούν την υποσχόμενη αρχή μιας νέας εποχής στην ανάλυση επικινδυνότητας με χρήση βιοχημικής ανάλυσης και βιοδεικτών (*biomarkers*) [23]. Για αυτό το λόγο πολλοί τύποι βιοδεικτών και μεθόδων χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση πιθανών DLCs σε θηλαστικά και άλλες ομάδες.

Τα περιβαλλοντικά επίπεδα των επίμονων αυτών οργανικών ρυπαντών, που είναι παρόμοιοι με τις διοξίνες, έχουν μειωθεί στις περισσότερες δυτικές βιομηχανοποιημένες χώρες [23]. Ωστόσο το αν θα συνεχίσουν να μειώνονται ή αν έχουν φτάσει σε σταθερή κατάσταση είναι αβέβαιο, όπως είναι και η κατάσταση στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες.

Απαιτούνται νέες λύσεις, λόγω της αβεβαιότητας της μη ελεγχόμενης διάθεσης των ρυπασμένων υπολειμμάτων διαφόρων αποβλήτων, όπως τα διάφορα έλαια που περιέχουν PCB ή η ιπτάμενη τέφρα και τα απαέρια της καύσης από καυστήρες που περιέχουν PXDD/F καθώς και λόγω του πιθανού αντίκτυπου αυτών των ρύπων στις τροφές.



## **5. Μέθοδοι ταυτοποίησης των ΒΕΦ σε διάφορα δείγματα**

### **5.1. Εισαγωγή**

Αν και είναι δυνατόν να αναπτυχθούν υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια των διαδικασιών ανακύκλωσης, έχει αποδειχθεί ότι για συγκεκριμένους συνδυασμούς πολυμερών και επιβραδυντών φλόγας είναι εφικτή η αποδοτική και περιβαλλοντικά αποδεκτή ανακύκλωση [38]. Τα προϊόντα ανακύκλωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ίδιες εφαρμογές όπως τα καινούργια υλικά αν τα πολυμερή απορρίμματα χωριστούν κατάλληλα σε συγκεκριμένα κλάσματα πριν την ανακύκλωση. Για τον κατάλληλο διαχωρισμό απαιτείται η γρήγορη αναγνώριση του επιβραδυντή φλόγας που είναι παρών στο μείγμα.

Επιπλέον, για να πληρούνται οι προδιαγραφές που ορίζονται από την ΕΕ πρέπει να είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση του ΒΕΦ που ανιχνεύεται σε οποιοδήποτε πολυμερές. Στόχος του συγκεκριμένου κεφαλαίου είναι η συνοπτική παρουσίαση των σύγχρονων μεθόδων για την ανάλυση ΒΕΦ κυρίως σε αβιοτικά δείγματα αλλά και σε δείγματα από ζωντανούς οργανισμούς. Καθώς δεν έχουν ολοκληρωθεί οι αναλύσεις επικινδυνότητας για τους ΒΕΦ TBBPA και δεκα-BDE είναι σημαντικό να προωθηθούν και οι αναπτυσσόμενες μέθοδοι που θα συμβάλλουν στην ταχύτερη συλλογή αποτελεσμάτων.

Επιπλέον, είναι πολύ σημαντική η ανάπτυξη μεθόδων για την απευθείας ανίχνευση των επιβραδυντών φλόγας στα διαλύματα πολυμερών, που θα μπορούν να εφαρμοστούν ως όργανα ελέγχου ποιότητας στην παραγωγή του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και στα εργοστάσια ανακύκλωσης

### **5.2. Σύγχρονες μέθοδοι**

Οι κλασικές αναλυτικές μέθοδοι όπως η υπέρυθρη και η υπεριώδης φασματοσκοπία αποκαλύπτουν πληροφορίες για τις λειτουργικές ομάδες και τα δομικά στοιχεία. Αν και αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την αναγνώριση των πολυμερών, δεν είναι κατάλληλες για την ταυτόχρονη αναγνώριση των πρόσθετων των πολυμερών και πρέπει να εφαρμοστούν άλλες μέθοδοι, όπως η υγρή ή αέρια χρωματογραφία. Η εξαγωγή των πολυμερών απαιτεί συνήθως την προετοιμασία δειγμάτων για την αναγνώριση των πρόσθετων. Από τις τρεις τάξεις των επιβραδυντών φλόγας (πρόσθετοι, αντιδρώντες και μη αποσπάσιμοι επιβραδυντές φλόγας) οι αντιδρώντες και τα πολυμερή με μικρές αλυσίδες χρησιμοποιούνται πιο συχνά τα τελευταία χρόνια και αυτοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυσκολία στην κινητοποίηση και εξαγωγή τους για ανάλυση [38]. Τα συστατικά του HBCDD [4] δεν είναι δυνατόν να αναλυθούν με τεχνικές αέριας χρωματογραφίας, ωστόσο μπορούν να αναλυθούν με χρήση τεχνικών υγρής χρωματογραφίας.

❖ Η πρώτη παγκόσμια συνεργασία για την εργαστηριακή ανάλυση των PBDEs

Η έρευνα οργανώθηκε μεταξύ του Νοεμβρίου του 1999 και του Απριλίου του 2000 και περιλάμβανε πέντε βιολογικά δείγματα, δύο ιζήματα και δύο διαλύματα βαθμονόμησης. Αυτά τα υλικά στάλθηκαν σε 26 συμμετέχοντες σε εννέα

διαφορετικές χώρες. Προτάθηκε στους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν τουλάχιστον δύο αέριες χρωματογραφικές στήλες, διαφορετικών πολικοτήτων και να αναφέρουν το καλύτερο κατά την κρίσης τους αποτέλεσμα. Οι μέθοδοι καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: η χρήση στηλών αλουμίνας και σιλικόνης, η GPC, η επεξεργασία με θειικό οξύ και η SFE.

Αποτελέσματα επιστράφηκαν από 18 εργαστήρια. Τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν για το BDE 47 ήταν αποδεκτά με ένα εύρος σχετικής τυπικής απόκλισης (relative standard deviation, Rsd) του 17-40%. Τα αποτελέσματα για τα BDEs 99 (Rsd 25-77%), BDE 100 (Rsd 19-48%), BDE 153 (Rsd 30-48%) και 154 (Rsd 25-43%) έδειξαν ότι απαιτείται επιπλέον βελτίωση των μεθόδων αυτών. Η ανάλυση για BDE 209 δεν είναι υπό τον έλεγχο των εργαστηρίων που συμμετείχαν [39]. Τα δεδομένα που αφορούσαν σε βιολογικά δείγματα χαρακτηρίζονταν από υψηλή μεταβλητότητα και για τα δύο ιζήματα αναφέρθηκαν τιμές RSD ίσες με 48% και 78% αναφέρθηκαν. Διαπιστώθηκε ότι πρέπει να δοθεί περισσότερη προσοχή στις ειδικές προδιαγραφές για την ανάλυση του BDE 209, όπως η αποφυγή της έκθεσης του δείγματος σε έντονο φως και για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

- ❖ Προσδιορισμός BEΦ, με έμφαση στους PBDEs σε δείγματα από το περιβάλλον και τον άνθρωπο

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέθοδοι δειγματοληψίας, καθαρισμού και ταυτοποίησης που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για ανάλυση BEΦ σε βιοτικά δείγματα [40]. Στο κεφάλαιο 4 του παραρτήματος παρουσιάζονται δύο επιπλέον πίνακες με πληροφορίες για τις μεθόδους ταυτοποίησης BEΦ σε βιοτικά δείγματα.

Παρατίθενται αναλυτικές μέθοδοι, για τον προσδιορισμό των BEΦ με έμφαση στους PBDEs [40]. Περιγράφονται μια σειρά από διαδικασίες, που μπορούν να εφαρμοστούν στην ανάλυση των PBDEs και PBBs και σε ορισμένες περιπτώσεις για το HBCD σε δείγματα από το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Επειδή αρκετοί BEΦ, όπως η TBBPA και ο BDE-209 και σε κάποιο βαθμό το HBCD, μπορεί να απαιτούν διαφορετική προσέγγιση, δίνονται ορισμένες συμβουλές για την ανάλυση τους. Περιγράφεται επίσης συνοπτικά η προετοιμασία των δειγμάτων, η εξαγωγή, ο καθαρισμός και ο διαχωρισμός σε κλάσματα, οι τεχνικές έγχυσης, ο διαχωρισμός με χρωματογραφία, οι μέθοδοι ανίχνευσης, ο έλεγχος ποιότητας και η επικύρωση της μεθόδου.

- ❖ Χειρισμός δειγμάτων και ανάλυση των BEΦ σε δείγματα εδάφους και λάσπης

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία δειγμάτων που εφαρμόζονται σε λάσπη υπονόμων και επεξεργασμένα εδάφη, όπως επίσης και οι διάφορες προσεγγίσεις στην φασματοσκοπία μάζας (MS). Η δειγματοληψία της λάσπης υπονόμων πρέπει να γίνεται σύμφωνα με την ISO-5667. Η αποθήκευση και η μεταφορά πρέπει να πραγματοποιούνται στο σκοτάδι σε θερμοκρασία περίπου ίση με 4 °C. Η προεπεξεργασία πρέπει να γίνει αμέσως στο εργαστήριο με ομογενοποίηση, ψύξη και ξήρανση. Στη συνέχεια τα δείγματα αλέθονται και κοσκινίζονται, για να εφαρμοστούν οι αναλυτικές μέθοδοι [41].

Όσον αφορά τον πίνακα 6.1:

Διαλύματα: Hex = hexane, Acet=acetone, Cy=cyclohexane, DCM=dichloromethane, DE=diethyl ether, U=undecane, Hp=heptane, EtAc=ethyl acetate, Pent=pentane, i-PrOH=2-propanol, AcN=acetonitrile.

Δ.Α.=δεν αναφέρθηκε

Δείγμα	συστατικά	Δειγματοληψία/ προεπεξεργασία	Εξαγωγή	καθαρισμός	ανίχνευση	Rec(%)
Αέρας εσωτερικού χώρου	PBDEs, TBBPA, PBBs	Ιονιστής, κύπελλο αλουμινίου	(1)σωματίδια σκουπίστηκαν με υαλοβάμβακα σε DCM (2)διάλυση σε Hex	(1) καταμερισμός με KOH/EtOH (2) παραγωγοποίηση με CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (3) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ECNI-MS	Δ.Α
Αέρας εσωτερικού χώρου (εργοστάσιο ηλεκτρονικών)	PBDEs, TBBPA	Ίνα γυαλιού και πώμα από αφρό πολυουρεθάνης	ultra sonication με D	(1) καταμερισμός με KOH/EtOH (2) derivatisation με CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (3) στήλη Silica/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ECNI-MS	60-97%
Αέρας εργαστηρίου	PBDEs, TBBPA	Απορροφητής στήλης SPE	-	Εξαγωγή με D/M = 7:3 (2) derivatisation με CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	ECNI-MS	Δ.Α.
Αέρας εξωτερικού χώρου	PBDEs, PCBs	Φίλτρα ινών πυριτίου και προσροφητές XAD-2	Soxhlet (24 hrs) με Hex/Acet = 1:1	Silica gel, εξαγωγή με Hex (PCBs, DDE) και Hex/DCM = 1:1 (PBDEs, OCPs)	EI-MS	≈ 100 ≈70 για BDE-209
Αέρας αρκτικής	PBDEs	Ίνα γυαλιού και polyurethane foam plug	(1)Hex και DCM (2)Tol (για BDE209)	-	EI-HRMS	Δ.Α.
Νερό	PBDEs	Φίλτρα ινών πυριτίου	XAD-2 προσροφητές	Εκχύλιση με Hex	EI-MS	Δ.Α.
Λάσπη υπονόμου	PBDEs, PBDDs/Fs, PCBs	Ξήρανση, κονιορτοποίηση	Soxhlet(18 hrs) με T	(1) silica/acid silica/silica, εξαγωγή με Hex/DCM = 4:1 (2) alumina+AgNO <sub>3</sub> , εξαγωγή με Hex/Acet	ECNI-MS	Δ.Α.

				= 96:4 (3) GPC, βιοστρώματα SX3, εξαγωγή με CY/EtAc = 1:1 (4) basic alumina, εξαγωγή με Hex/DCM = 1:1		
Λάσπη υπονόμου	PBDEs, HBCD, TBBPA, PCBs	Φυγοκέντριση	(1) 60 min με 40 ml Acet (2) 50 ml 0,2 M NaCl σε 0,1 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (3) 30 min με 40 ml Hex/Acet = 3:1 και 10 ml Hex/DE/U = 90:10:2	(1) i-PrOH/TBA-sulphite (2) πλύσιμο με νερό (3) επεξεργασία με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ECD	106-140
Ίζημα	PBDEs	Ξήρανση αέρα, ομογενοποίηση, ανάμειξη με Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet 4 hrs, Hex/Acet = 1:1	(1) alumina, εξαγωγή με Hex (2) silica, εξαγωγή με Hex	EI -MS	Δ.Α.
Ίζημα	PBDEs	Ξήρανση	Soxhlet 6 hrs, Hex/Acet = 3:1	(1) GPC για απομάκρυνση S (2) silica, εξαγωγή με Hex (3) επεξεργασία με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ECNI -MS	Δεν αναφ.
Ίζημα	PBBs, PBDEs	Ξήρανση, ανάμειξη με χαλκό	SPE/CO <sub>2</sub> (20 min στατική, 40 min δυναμική), 120 °C, C <sub>18</sub> trapping elution με Hp/EtAc=98:2	-	EI-MS	Δεν αναφ.

Ίζημα	PBDEs	Ανάμειξη με χαλκό	Soxhlet 2 hrs, Hex/Acet = 3:1	(1) σκόνη Cu για απομάκρυνση S (2) acidified silica, εξαγωγή με Hex/DCM = 1:1	ECNI-MS	≈85%
Ίζημα	BEΦ	Ξήρανση	PHWE (40 min), νερό 325 °C, 120 bar, trapping Tenax™, διάλυμα με Pent/EtAc	-	EI-MS	Δεν αναφ.

Πίνακας 5.1. Ανάλυση (εξαγωγή, καθαρισμός, GC, ανίχνευση) αβιοτικών δειγμάτων (αέρας, νερό, λάσπη υπονόμων, ίζημα)  
(οι πηγές για αυτόν του πίνακα περιορίζονται χρονικά από το έτος 1997 έως το έτος 2001 [40])

Δείγμα	Συστατικά	Εξαγωγή	Καθαρισμός	Τεχνική οργάνων
Χώμα, λάσπη υπονόμων	PBBs	Sohlet: εξάνιο	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Florisil</li> </ul>	GC
Λάσπη υπονόμων	PBDEs	Sohlet: τολουένιο επί 18 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Επεξεργασία με συμπυκνωμένο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>• Silica + αλουμίνα σε πολλαπλά στρώματα</li> <li>• GPC</li> <li>• Βασική αλουμίνα</li> </ul>	GC-HRMS
Λάσπη υπονόμων	PBDEs	Sohlet: εξάνιο-ακετόνη (3:1) επί 12 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• GPC: δύο στήλες</li> <li>• Επεξεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>• Εξαγωγή με πεντάνιο</li> <li>• Silica</li> </ul>	GC-NCI-MS
Λάσπη υπονόμων	PBDEs	Sohlet: τολουένιο επί 24 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Επεξεργασία με συμπυκνωμένο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>• Αποθείωση με υδράργυρο</li> <li>• Silica + αλουμίνα σε πολλαπλά στρώματα</li> </ul>	GC-HRMS
Λάσπη υπονόμων	PBDEs	Sohlet: τολουένιο	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 4 στήλες</li> </ul>	GC-HRMS
Λάσπη επεξεργασμένη με	PBDEs	Sohlet: τολουένιο επί 12-	Δεν αναφέρεται	GC-HRMS

βιοστερεά		16 h		
Λάσπη υπονόμων	PBDEs, PBBs, TBBPA, HBCD	Φυγοκέντρωση: ακετόνη επί 60 min, ακετόνη-εξάνιο επί 30 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>Επεξεργασία με συμπυκνωμένο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> </ul>	GC-NCI-MS
Χώμα, λάσπη υπονόμων	PBDEs	PLE: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100° C, 1000 psi, 2 κύκλοι	<ul style="list-style-type: none"> <li>Envirosep αποκλεισμός ανά μέγεθος</li> <li>Silica</li> </ul>	GC-MS
Λάσπη υπονόμων	TBBPA	PLE: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 150° C, 1500 psi, 3 κύκλοι	<ul style="list-style-type: none"> <li>Επεξεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>Παραγωγοποίηση: διαζομεθάνιο, στη διάρκεια της νύκτας</li> <li>Πολλαπλά στρώματα silica</li> </ul>	GC-HRMS
Λάσπη υπονόμων	PBDEs	PLE: εξάνιο-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1), 100° C, 1500 psi, 3 κύκλοι	<ul style="list-style-type: none"> <li>Επεξεργασία με συμπυκνωμένο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>Αυτοματοποιημένος καθαρισμός: όξινη silica, βασική αλουμίνα</li> </ul>	GC-IT-MS-MS
Λάσπη	PBDEs, PBBs	SPME	Δεν απαιτείται	GC-IT-MS-MS

BPC: χρωματογραφία κολλοειδούς διείδυσης, PLE: υγρή εκχύλιση υπό πίεση, SPME: μικροεξαγωγή στερεάς φάσεως

Πίνακας 5.2. Μέθοδοι επεξεργασίας δειγμάτων χώματος και λάσπης για ανίχνευση BEΦ [41]



- ❖ Τροποποιημένος καθαρισμός για PBDD, PBDF και PBDE με χρήση στήλης ενεργού άνθρακα

Στην παρούσα πειραματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε μια στήλη ενεργού άνθρακα, όπως συμβαίνει και στην ανάλυση των PCDD/F, για το τελικό βήμα χρωματογραφίας στήλης ώστε να διαχωριστούν περαιτέρω οι PBDE και οι PBDD/F και για τον καθαρισμό ιζημάτων που συλλέχθηκαν από βιομηχανική περιοχή. Επιπροσθέτως, βελτιωμένες συνθήκες HRGC/HRMS χρησιμοποιήθηκαν για την αναγνώριση και την ποσοτικοποίηση των PBDEs και των PBDD/Fs. Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η βελτιστοποίηση των συνθηκών για πλήρη διαχωρισμό, αναγνώριση και ποσοτικοποίηση των PBDEs και των PBDD/Fs σε ιζήματα.

Σε αυτό το πείραμα, το PBDE διαχωρίστηκε πλήρως από τις PBDD/F σε μια στήλη *Florisil* ( 5g ) με εκχύλιση με 100 ml εξανίου για τα κλάσμα του PBDE. Τα συστατικά PBDD/F εξάχθηκαν στην συνέχεια με χρήση 150 ml από τους συνδυασμένους διαλύτες. Το εύρος της απόδοσης ανάκτησης ήταν 85-96% για τον PBDE και 80-94% για τις PBDD/F.

	Στήλη <i>Florisil</i>	Στήλη ενεργού άνθρακα
BDE-28	91	83
BDE-47	96	85
BDE-99	93	78
BDE-154	88	71
BDE-153	85	80
BDE-183	85	74
Μέσος όρος PBDEs	90	79
2,3,7,8-TetraBDD	94	85
1,2,3,7,8-PentaBDD	86	78
1,2,3,4,7,8-HexaBDD	80	68
2,3,7,8-TetraBDF	88	83
2,3,4,7,8-PentaBDF	92	80
Μέσος όρος PBDD/Fs	88	79

Πίνακας 5.3. Ποσοστά ανάκτησης των συστατικών PBDE και PBDD/F σε στήλες *Florisil* και ενεργού άνθρακα [32].

Ακόμα και μετά την χρωματογραφία *Florisil*, είναι απαραίτητος επιπλέον καθαρισμός για ιζήματα από βιομηχανικές περιοχές. Για την απόκτηση βελτιωμένων χρωματογραφημάτων, τα ιζήματα καθαρίστηκαν και διαχωρίστηκαν σε κλάσματα με μια στήλη από *silica gel* με ενσωματωμένο ενεργό άνθρακα.

Η συγκεκριμένη μελέτη δείχνει μια βελτιωμένη αναλυτική μέθοδο για PBDEs και PBDD/Fs με προσθήκη χρωματογραφίας στήλης από *silica gel* με ενσωματωμένο ενεργό άνθρακα ως το τελευταίο βήμα στον καθαρισμό. Η διαδικασία εφαρμόστηκε σε δείγματα ιζημάτων που προερχόταν από βιομηχανικές περιοχές και σε πιστοποιημένο υλικό αναφοράς για ιζήματα λίμνης και έδαφος. Οι συγκεντρώσεις των PBDEs σε έξι ιζήματα από την βιομηχανική περιοχή ήταν συγκρίσιμες με αυτές των πυρήνων των ιζημάτων του 1997 από τον κόλπο του Tokyo. Αναγνωρίστηκαν επίσης οι PBDD/F και ποσοτικοποιήθηκαν μόνο οι 2,3,7,8-υποκαταστάτες. Για την ανάκτηση επιπλέον δεδομένων για τα συστατικά εκτός των 2,3,7,8-PBDD/F που

παρατηρήθηκαν σε αυτήν την μελέτη απαιτούνται επιπλέον πληροφορίες για τα συγκεκριμένα συστατικά, ώστε να αναγνωριστούν σωστά οι PBDD/Fs από τα διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα [32].

### 5.3. Εξελίξεις στις εργαστηριακές μεθόδους

Οι εξελιγμένες εργαστηριακές μέθοδοι, οι οποίες παρουσιάζονται στην συγκεκριμένη παράγραφο, επιλέχθηκαν με κριτήριο την εφαρμοσιμότητα τους σε πολλούς ΒΕΦ, την βελτίωση τους σε σχέση με τις ως τώρα χρησιμοποιούμενες μεθόδους όσον αφορά τον χρόνο προετοιμασίας του δείγματος για την ανάλυση και την αυτοματοποίηση της διαδικασίας. Συνοπτικά παρουσιάζονται επτά μέθοδοι, οι οποίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς σε εργαστηριακές αναλύσεις των ΒΕΦ.

- ❖ Ανάλυση πρόσθετων επιβραδυντών φλόγας σε κλάσματα πολυμερών από WEEE μέσω HPLC-UV/MS και GPC-HPLC-UV

Μια μέθοδος HPLC-UV/MS [42] έχει αναπτυχθεί για την αναγνώριση και ποσοτικοποίηση των επιβραδυντών φλόγας σε πλαστικά από ΑΗΗΕ. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για την ανίχνευση πρόσθετων επιβραδυντών φλόγας σε δείγματα πολυμερών που προέκυψαν από υγρή εξαγωγή υπό πίεση στερεών πολυμερών. Επιπλέον αναπτύχθηκε μια μέθοδος διαχωρισμού για διαλυτά πολυμερή στυρενίου για την απομόνωση ενός κλάσματος επιβραδυντή φλόγας μέσω της εφαρμογής της χρωματογραφίας κολλοειδούς διείσδυσης (*gel permeation chromatography*, GPC). Αυτό το κλάσμα μεταφέρθηκε σε μια στήλη HPLC συνδεδεμένη με υπολογιστή και ανιχνεύτηκε από φασματοσκοπία υπεριώδους (*UV spectroscopy*).

Μια αξιόπιστη ανάλυση των επιβραδυντών φλόγας σε δείγματα πολυμερών απαιτεί αποτελεσματικό διαχωρισμό των πρόσθετων από το στρώμα των πολυμερών. Η πιο συνηθισμένη προσέγγιση είναι η εκχύλιση στερεού-υγρού. Η χρωματογραφία κολλοειδούς διείσδυσης παρέχει μια εναλλακτική προσέγγιση διαχωρισμού, με απομόνωση των επιβραδυντών φλόγας με μοριακές μάζες μικρότερες των 1000 μ από πολυμερή με μοριακές μάζες μεγαλύτερες των 10000 μ. Ωστόσο, αυτή η τεχνική περιορίζεται σε πολυμερή διαλυτά σε οργανικά διαλύματα, όπως για παράδειγμα τα θερμοπλαστικά με βάση το στυρένιο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτά τα πολυμερή αποτελούν περίπου το 50% των πλαστικών στα ΑΗΗΕ και ότι αυτά τα πολυμερή περιέχουν υψηλές ποσότητες ΒΕΦ ο περιορισμός της GPC σε διαλυτά πολυμερή δεν είναι σημαντικό μειονέκτημα.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης πειραματικής εργασίας, αναπτύχθηκε η μέθοδος LC-UV/MS για την αναγνώριση και ποσοτικοποίηση αρκετών ΒΕΦ. Επιπλέον, δοκιμάστηκε ο διαχωρισμός με GPC των επιβραδυντών φλόγας και του στρώματος του πολυμερούς για την οργάνωση ενός συστήματος GPC-HPLC-UV συνδεδεμένου με υπολογιστή, εξοπλισμένου με ή χωρίς ανίχνευση MS.

Οι ΒΕΦ που ανιχνεύθηκαν αποτελεσματικά με αυτή τη μέθοδο είναι οι εξής: HBB, OBB, penta-BDE, deca-BDE, HBCD, TBPA, TBPE και κάποιοι επιβραδυντές φλόγας με βάση τον φώσφορο. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην έρευνα των επιβραδυντών φλόγας που είναι παρόντες σε υλικά από καλύμματα στυρενίου με δείγματα από εργοστάσια αποσυναρμολόγησης ΑΗΗΕ. Σε αντίθεση με τα ανάμεικτα πλαστικά απορρίμματα από ΑΗΗΕ, αυτά τα κλάσματα παρουσιάζουν χαμηλή

ανομοιογένεια υλικών και περιέχουν κυρίως συμπολυμερή στυρενίου όπως το ABS, υψηλής απόδοσης πολυστυρένιο (high impact polystyrene, HPS), μείγμα ABS και πολυανθρακικού οξέως (polycarbonate, PC), όπως επίσης και HPS και οξειδία πολυφαινυλίου (polyphenylene oxides, PPO) [55]. Ποσοτικές πληροφορίες για το επίπεδο των επιβραδυντών φλόγας στα πολυμερή αποκτήθηκαν για τα TBPA, TBPE, οκτα-BDE και δεκα-BDE.

- ❖ Χρήση μικροεξαγωγής στερεάς φάσης για την μελέτη των προϊόντων φωτοδιάσπασης πέντε PBDEs, που παράγονται υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας

Σε αυτή την έρευνα [43], μελετήθηκε η διάσπαση πέντε PBDEs (BDE-47, BDE-100, BDE-99, BDE-154 και BDE-153) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με χρήση μικροεξαγωγής στερεάς φάσης (*solid phase microextraction, SPME*) με ίνες *polydimethylsiloxane* για φωτολυτική υποστήριξη. Οι PBDEs εξάγονται από υδατικά διαλύματα με χρήση ινών SPME, που εκτίθενται στην συνέχεια σε ακτινοβολία UV για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (από 2 έως 60 min). Με χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής (*photo-SPME*), μελετήθηκαν οι κινητικές της φωτοδιάσπασης για τους πέντε PBDEs, η φωτοχημική συμπεριφορά των προϊόντων που προέκυψαν, όπως επίσης και οι μηχανισμοί φωτοδιάσπασης, σε συνδυασμό με ανάλυση αέρια χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας. Μελέτες για την υδάτινη φωτοδιάσπαση πραγματοποιήθηκαν επίσης και συγκρίθηκαν με την *photo-SPME*. Όλα τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα σε υδάτινο περιβάλλον είχαν προηγουμένως βρεθεί στα πειράματα *photo-SPME*. Σε αυτή τη μελέτη, η απλοποιημένη αποβρωμίωση με διαδοχικές απώλειες ατόμων βρωμίου επιβεβαιώνεται ως ο κύριος μηχανισμός αποβρωμίωσης για τους PBDEs. Ένας μεγάλος αριθμός PBDEs προέκυψαν ως φωτοπροϊόντα. Άλλοι μηχανισμοί φωτοδιάσπασης που παρατηρήθηκαν ήταν ο ενδομοριακός σχηματισμός δακτυλίων από τον διαχωρισμό του δεσμού C-Br, με αποτέλεσμα την παραγωγή PBDD/Fs.

- ❖ Ημι-αυτοματοποιημένη μέθοδος υψηλής εξαγωγής και καθαρισμού για την μέτρηση των PBDEs, των PBBs και των PCBs στον ανθρώπινο ορό

Η μέθοδος αυτή [44] αναπτύχθηκε για την μέτρηση οκτώ PBDEs, 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexabromobiphenyl (BB-153) και 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl (CB-153). Η μέθοδος χρησιμοποιεί αυτοματοποιημένη πρόσθεση εσωτερικών στάνταρτ ( $^{13}\text{C}$ -labeled), πρόσθεση φορμικού οξέως και διάλυση με νερό πριν την αυτοματοποιημένη εξαγωγή κατά την διάρκεια της νύχτας με χρήση αρθρωτού συστήματος εξαγωγής στερεάς φάσης (*solid phase extraction, SPE*). Η απομάκρυνση των συν-εξαγόμενων βιογενών υλικών πραγματοποιήθηκε σε απορριπτέο κυλινδρικό θάλαμο με δύο στρώσεις 3 mL που περιείχε ενεργοποιημένο *gel* σιλικόνης και ένα μείγμα σιλικόνης και θειικού οξέως. Ο καθαρισμός του δείγματος ήταν αυτοματοποιημένος με χρήση του ίδιου αρθρωτού συστήματος SPE. Η επαναληψιμότητα και ακρίβεια του μέσου που χρησιμοποιήθηκε για τις εσωτερικές κανονικοποιημένες αθροίσεις βρέθηκαν ίσες με 2 και 4% αντίστοιχα. Η ολική επαναληψιμότητα των οκτώ σειρών από δείγματα ( $N=30$ /σειρά, συμπεριλαμβανομένου και των τυφλών δειγμάτων) ήταν κάτω του 10% για τις περισσότερες αναλύσεις. Οι μέσες τιμές για την ανάκτηση των εσωτερικών στάνταρτ ποικίλουν από 69 έως 95% για τα επτά PBDEs και 76 και 98% για το BB-153 και το CB-153.

Η αναλυτική μέθοδος παρέχει μια ταχεία μέτρηση των ΒΕΦ και του CB-153 με υψηλή ακρίβεια. Οι προσπάθειες συνεχίζονται για να συμπεριληφθούν αρκετές επιπλέον τάξεις συστατικών όπως οι PXDD/F (όπου X = Br ή Cl), τα επίμονα μικροβιοκτόνα και υδροξυλιωμένα συστατικά, όπως η TBBPA και τα προϊόντα μεταβολισμού των PBDEs και των PCBs. Όταν συμπεριληφθούν και αυτά τα επιπλέον συστατικά, η μέθοδος αυτή θα είναι πραγματικά μια καθολική μέθοδος ανάλυσης για οργανοαλογονούχα συστατικά στον ανθρώπινο ορό.

- ❖ Αναγνώριση επιβραδυντών φλόγας σε πολυμερή με χρήση πυρόλυσης σημείου curie (**curie point pyrolysis**) – αέριας χρωματογραφίας/ φασματομετρίας μάζας (2000)

Μια ταχεία μέθοδος [38] για την ποιοτική αναγνώριση των τεχνικών επιβραδυντών φλόγας σε πολυμερή που προέρχονται από ηλεκτρονικά απορρίμματα, αναπτύσσεται με χρήση πυρόλυσης και αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρίας μάζας. Για μια σειρά δειγμάτων, τα προϊόντα πυρόλυσης των επιβραδυντών φλόγας μελετήθηκαν σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η αναγνώριση των επιβραδυντών φλόγας επιτεύχθηκε με βάση την σύγκριση με συνθετικούς και 'καθαρούς' επιβραδυντές φλόγας.

Η πυρόλυση με αέρια χρωματογραφία είναι καλά καθιερωμένη τεχνική για την έρευνα μη πτητικών συστατικών [38]. Σε σχέση με κλασσικές τεχνικές, η πυρόλυση περιλαμβάνει την εύκολη προετοιμασία των δειγμάτων, αφού δεν απαιτείται εξαγωγή ή άλλη προεπεξεργασία του δείγματος. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν όπως λήφθηκαν από μια τοπική εταιρία ανακύκλωσης. Αλέστηκαν σε μέγεθος 1000μm από έναν συνδυασμό μύλων φυγοκέντρησις (*centrifugal*) και κοπής (**cutting**) κατά την ψύξη με υγρό άζωτο. Η αναγνώριση των τμημάτων των πολυμερών έγινε με σύγκριση των μοτίβων των φασματικών μαζών με δεδομένα εμπορικών βιβλιοθηκών.

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι απλή, γρήγορη και γενικής χρήσης για την αναγνώριση των επιβραδυντών φλόγας σε δείγματα πολυμερών από ηλεκτρονικά απόβλητα. Επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των πολυμερών με βάση θερμοπλαστικό στυρένιο, που περιέχουν πρόσθετους ΒΕΦ, όπως και τον χαρακτηρισμό των στερεάς υφής πολυμερών με αντιδρώντες επιβραδυντές φλόγας που έχουν ενσωματωθεί στο στρώμα του πολυμερούς. Δεν απαιτείται κάποια εκτενής προετοιμασία του δείγματος, όπως η εξαγωγή. Το επίκεντρο μελλοντικών εργασιών θα είναι η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου για την ταυτόχρονη ποσοτικοποίηση σε σύγκριση με άλλες μεθόδους.

- ❖ Καθορισμός βρωμίου σε πλαστικά που περιέχουν επιβραδυντές φλόγας με χρήση φασματομετρίας μάζας με εκπομπή ώσεων φωταύγειας (**Pulsed Glow Discharge**) (2003) [45]

Μια σειρά από πλαστικά που περιέχουν βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής της φασματομετρίας μάζας εκπομπής φωταύγειας με ώσεις ραδιοσυχνότητας (**pulsed radio frequency glow discharge**), για τον καθορισμό αυτών των στοιχείων σε εμπορικά πολυμερή [45]. Η απευθείας ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων, που περιείχαν ατομικά και μοριακά είδη, επέτρεψε την αναγνώριση στοιχείων και τον χαρακτηρισμό μορίων. Ωστόσο, οι χαμηλές εντάσεις του ιονικού σήματος παρεμπόδισαν την

ποσοτικοποίηση. Οι μηχανισμοί δημιουργίας ατόμων για τα δείγματα πλαστικών εξετάστηκαν λεπτομερώς με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και φασματομετρίας μάζας. Η ανάλυση των δειγμάτων παρείχε έντονα σήματα ανάλυσης, επιτρέποντας την ποσοτική ανάλυση. Υπολογίστηκαν: η σταθερότητα του σήματος, η ακρίβεια και ορθότητα της μέτρησης και τα όρια ανίχνευσης.

Αυτή η μέθοδος μπορεί να αναπτυχθεί ως εναλλακτική των επίπονων διαδικασιών διάλυσης για τις αναλύσεις ρουτίνας σε στοιχεία δειγμάτων πλαστικών. Επιπλέον πειράματα θα εστιάσουν στην βελτιστοποίηση των παραμέτρων εκκένωσης για την βελτίωση της ευαισθησίας.

❖ Ανάπτυξη μεθόδου μικροεξαγωγής στερεάς-φάσης (SPME) αέριας χρωματογραφίας/ διπλής φασματομετρίας μάζας (GC/ **Tandem** Mass Spectrometry) για PBDEs και PBBs σε δείγματα νερού

Η μικροεξαγωγή στερεάς φάσης εφαρμόστηκε για πρώτη φορά για τον καθορισμό στοιχειακών συγκεντρώσεων ορισμένων ΒΕΦ σε δείγματα νερού. Για την ανάπτυξη της μεθόδου έξι πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες και δύο πολυβρωμιούχα διφαινύλια επιλέχθηκαν σαν στόχοι ανάλυσης [46]. Οι παράγοντες που αναμένεται να επηρεάσουν την διαδικασία εξαγωγής αναλύονται πλήρως.

Για τον εργαστηριακό σχεδιασμό μελετήθηκε η επιρροή του υφάσματος επικάλυψης από ίνες, ο τρόπος εξαγωγής, η ανάδευση και η προσθήκη άλατος. Ορισμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη παραγόντων που δεν περιλαμβάνονται στον σχεδιασμό του συστήματος, όπως η θερμοκρασία εξαγωγής, ο όγκος του δείγματος και ο χρόνος εξαγωγής. Μετά την ανάλυση όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων, οι ακόλουθες συνθήκες επιλέχθηκαν για την αξιολόγηση της απόδοσης της μεθόδου: ίνες PDMS (polydimethylsiloxane), όγκος δείγματος 10 mL, θερμοκρασία εξαγωγής 100 °C, ανάδευση του μείγματος και χρόνος εξαγωγής 30 min.

Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε από GC/MS/MS με χρήση αναλυτή ιόντων παγίδευσης μάζας (**ion trap mass analyzer**). Αυτή είναι η πρώτη φορά που η μέθοδος MS/MS εφαρμόζεται με τέτοιους αναλυτές. Οι συνθήκες για την ανάλυση MS/MS βελτιστοποιήθηκαν με την ανάπτυξη αυτοματοποιημένης μεθόδου που εφαρμόστηκε στο λογισμικό *Saturn GC/MS WorkStation*.

Αντίθετα με τις συμβατικές μεθόδους για την ανάλυση των BFRs, που περιλαμβάνουν εξαγωγή διαλύματος και αρκετά βήματα καθαρισμού πριν την χρωματογραφία μάζας, η προτεινόμενη μέθοδος χρησιμοποιεί εξαγωγή πηγής (**headspace extraction**) και αποφεύγεται η έντονη μόλυνση του συστήματος χρωματογραφίας. Επιπλέον, η MS/MS παρέχει επιλεκτικότητα και ευαισθησία στην διαδικασία ανίχνευσης. Η μέθοδος έδειξε ότι έχει καλή ακρίβεια, απόδοση γραμμικότητας ( $R^2 > 0,097$ , φαίνεται η αναλογική σχέση ανάμεσα στο ποσό των συστατικών που εξάχθηκαν και την αρχική συγκέντρωση στο δείγμα) και όρια ανίχνευσης ( $S/N = 3$ ) που ποικίλουν από 7,5 έως 190 pg/ L [73]. Αυτή η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε μια ποικιλία δειγμάτων νερού.

❖ Βελτιστοποίηση της αναλυτικής απόδοσης των PBDDs/Fs (1999)

Η ανάλυση των PBDDs/Fs συχνά διαταράσσεται από την παρουσία των PBDEs. Με εφαρμογή της τυπικής μεθόδου καθαρισμού σύμφωνα με τον Hagenmaier δεν επιτυγχάνεται καλός διαχωρισμός των PBDE από τα PBDDs/Fs. Υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής μια νέα μέθοδος με χρήση στηλών *florisil*, που επιτρέπει σχεδόν πλήρη διαχωρισμό των PBDEs από τα PBDDs/Fs [67]. Το περιεχόμενο ενός δείγματος πλαστικού σε PBDEs στο καθαρό διάλυμα μειώνεται από 6000-10000 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  σε λιγότερο από 30 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  χωρίς απώλειες σε *Te* έως *HpBDD/F*. Επιπλέον αντικαθίστανται τα δύο διαλύματα *n*-εξάνιο και διχλωρομεθάνιο (*n-hexane*, *dichloromethane*) που χρησιμοποιούνταν παλαιότερα και είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον με τα *n*-επτάνιο και οξείκό αιθύλιο (*n-heptane*, *ethyl acetate*). Μετά τον καθαρισμό του δείγματος, η ανάλυση πραγματοποιείται με GC/MS [47].

#### 5.4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές

Νέες μέθοδοι ταχείας εξαγωγής βρίσκονται σε εξέλιξη, βασισμένες στην αυτοματοποίηση του βασικού βήματος. Όσον αφορά τον καθορισμό των οργάνων, έχουν τεκμηριωθεί ποικίλες τεχνικές GC-MS που χρησιμοποιούν ηλεκτρονικό ιονισμό (*electron ionization*, *EI*) ή αρνητικό χημικό ιονισμό (*negative chemical ionization*, *NCI*) για τα συστατικά των PBB και PBDE. Ωστόσο μια άλλη μέθοδος MS, με τετραπλή παγίδευση ιόντων (*quadrupole ion trap*, *QIT-MS*), αναπτύσσεται για αυτές τις αναλύσεις.

Για τα HBCD και TBBPA, παρουσιάζονται αρκετές αναλυτικές δυσκολίες με χρήση GC-MS. Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν νέες τεχνολογίες που βασίζονται στην χρήση της υγρής χρωματογραφίας (LC), που επιτρέπουν τον καθορισμό συγκεκριμένων ισομερών για το HBCD. Μέθοδοι LC-MS αναπτύσσονται επίσης για τον καθορισμό του TBBPA, με την αποφυγή του βήματος της παραγωγοποίησης και με το πλεονέκτημα της απευθείας ταυτοποίησης πιθανών μεταβολιτών του TBBPA [41]. Ωστόσο, για τον καθορισμό των BEΦ σε δείγματα από λάσπη υπονόμων απαιτείται LC-MS.

Για την ταυτοποίηση BEΦ σε δείγματα πολυμερών, η εξαγωγή υγρού υπό πίεση και στην συνέχεια η εφαρμογή HPLC-UV/MS αποδείχθηκε ισχυρή τεχνική και καλύπτει τουλάχιστον 15 επιβραδυντές φλόγας που έχουν σαν βάση το βρώμιο και τον φώσφορο [42]. Ωστόσο, η λειτουργία και συντήρηση ενός συστήματος MS μπορεί να είναι έξω από τις δυνατότητες ενός παραγωγού ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Σε αντίθεση, ο διαχωρισμός με GPC-HPLC-UV θα μπορούσε να είναι μέρος ενός συνηθισμένου συστήματος ελέγχου ποιότητας, αφού η επαναληψιμότητα και τα όρια της ποσοτικοποίησης είναι αρκετά για την απόκτηση αποτελεσμάτων σε επίπεδα γύρω στο 0,1% ξηρής μάζας. Σε συνδυασμό με επικυρωμένες μετρήσεις για δείγματα που έχουν εξεταστεί σε συνεργαζόμενο με τον παραγωγό εξειδικευμένο εργαστήριο που διαθέτει σύστημα MS, φαίνεται να αποτελεί μια εφικτή λύση.

Επιπλέον, η δυνατότητα εφαρμογής του συστήματος GPC-HPLC-UV συνδεδεμένου με υπολογιστή αποδείχθηκε για την παρακολούθηση της ποιότητας ανακύκλωσης, αφού η προώθηση των προϊόντων ανακύκλωσης απαιτεί πληροφορίες σχετικά με το είδος και το ποσό των επιβραδυντών φλόγας που περιέχονται σε αυτά ώστε να διασφαλιστεί η συμμόρφωση με τις προαναφερθείσες ευρωπαϊκές Οδηγίες. Για την

διαδικασία ανακύκλωσης που βασίζεται σε διάλυμα, το παραπάνω σύστημα διαχωρισμού προτείνεται ως συσκευή ελέγχου στην διαδικασία.

## **6. Μέθοδοι ανακύκλωσης των ΒΕΦ**

### **6.1. Εισαγωγή**

Οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές περιλαμβάνουν στην πλειονότητά τους επιβραδυντές φλόγας για λόγους ασφαλείας, που είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αλογονούχες (*halogenated*) οργανικές ουσίες [13]. Η ανάκτηση πολυμερών υλικών και των πρόσθετών τους μέσω της επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης αποκτά μεγαλύτερη σημασία εξαιτίας του συντομότερου κύκλου ζωής των ηλεκτρονικών συσκευών, όπως οι προσωπικοί υπολογιστές και τα κινητά τηλέφωνα.

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού παρουσιάζουν ποικιλομορφία και ανομοιογένεια, όσον αφορά τα υλικά και τα εξαρτήματα από τα οποία αποτελούνται, όπως επίσης και τις αρχικές διαδικασίες παραγωγής των συσκευών [48]. Ο χαρακτηρισμός αυτής της ροής αποβλήτων έχει μεγάλη σημασία για την ανάπτυξη ενός οικονομικά αποδοτικού και περιβαλλοντικά φιλικού συστήματος ανακύκλωσης.

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, αυτές που έχουν ως σκοπό τη μείωση του όγκου και σε αυτές που επιτελούν το διαχωρισμό μεταξύ των διαφορετικών υλικών και κατασκευαστικών στοιχείων από τα οποία αποτελούνται τα ΑΗΗΕ [51].

Το κλάσμα των πλαστικών που προέρχεται από τα ΑΗΗΕ τυπικά είναι διαθέσιμο για ανάκτηση αφού εφαρμοστεί μία εκ των δύο διαδικασιών μηχανικής επεξεργασίας. Απαιτείται είτε χειροκίνητη αποσυναρμολόγηση και διαχωρισμός είτε μηχανικός τεμαχισμός και καθαρισμός του κλάσματος [2]. Υπάρχει επίσης η δυνατότητα θερμικού διαχωρισμού του με χρήση πυρόλυσης. Πριν την ανάκτηση του περιεχόμενου πλαστικού στα ΑΗΗΕ, για παράδειγμα μέσω μηχανικής ανακύκλωσης ή ανάκτησης ενέργειας, το κλάσμα των μετάλλων πρέπει να έχει απομακρυνθεί αποτελεσματικά.

### **6.2. Σύγχρονες πρακτικές**

Ένα φόρουμ που ιδρύθηκε το 2002 για την διαχείριση των ΑΗΗΕ και ονομάζεται *AHHE Executing forum* αριθμεί σήμερα συνεταιρισμούς από έξι χώρες: την Αυστρία, το Βέλγιο, την Ολλανδία, την Νορβηγία, την Σουηδία και την Ελβετία. Ο Ολλανδικός συνεταιρισμός έχει την προεδρία του φόρουμ. Η επεξεργασία των πλαστικών από τα ΑΗΗΕ ενθαρρύνεται ως αποτέλεσμα της εφαρμογής της οδηγίας για την απαγόρευση απόθεσης πλαστικών αποβλήτων που έχουν μεγάλο περιεχόμενο σε ενέργεια στους ΧΥΤΑ και την Οδηγία σχετικά με την καύση απορριμμάτων, που ενθαρρύνει την χρήση τέτοιων αποβλήτων για την ανάκτηση ενέργειας [49].

Η συλλογή των ΑΗΗΕ γίνεται μέσω τοπικών δημοτικών αποθηκών με την υποστήριξη των αρχικών κατασκευαστών, που σε πολλές χώρες είναι ήδη υπεύθυνοι

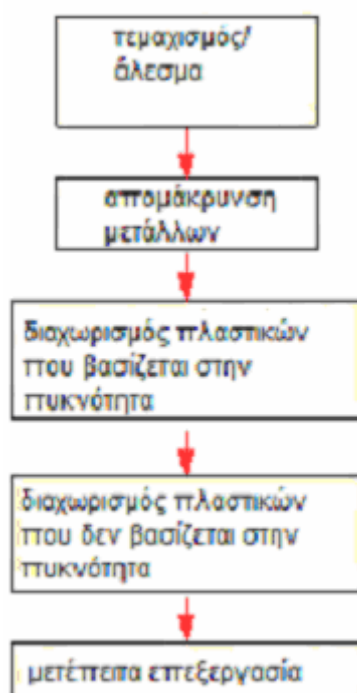


για την συλλογή των ΑΗΗΕ. Ο εξοπλισμός αποσυναρμολογείται χειροκίνητα, το γυαλί και μεγάλα τμήματα του εξοπλισμού αφαιρούνται. Επίσης, συλλέγονται χωριστά τα συστατικά που μπορούν να αποτελέσουν πιθανό κίνδυνο. Τα πλαστικά συχνά κονιορτοποιούνται με τα μέταλλα για την ανάκτηση των τελευταίων. Ροή πλαστικών αποβλήτων που περιλαμβάνουν μέταλλα όπως ο χαλκός (μέχρι και 8%) αντιπροσωπεύει την ροή τροφοδοσίας για διάφορες θερμικές διεργασίες. Αυτές οι διαδικασίες μπορούν να αποτελέσουν μια καλύτερη μέθοδο ανακύκλωσης όταν η μηχανική ανακύκλωση δεν μπορεί να εφαρμοστεί.

Η διάθεση σε ΧΥΤΑ αποτελεί σήμερα την πιο φθηνή λύση για πολλές ευρωπαϊκές χώρες. Η χρησιμοποίηση των πλαστικών αποβλήτων ως καυσίμων στους φούρνους τσιμέντου μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση [49].

### 6.3. Μηχανική ανακύκλωση

Η μηχανική ανακύκλωση είναι η διαδικασία της συλλογής, της αποσυναρμολόγησης, της διαλογής, του αλέσματος, της κοκκοποίησης και της εξαγωγής ή έγχυσης για τη δημιουργία νέων πλαστικών τμημάτων [50]. Τα βασικά βήματα για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1.α..



Σχήμα 6.1.α. Σχεδιάγραμμα της διαδικασίας ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ [5]

#### Τεμαχισμός (shredding)

Ο τεμαχισμός συνήθως εφαρμόζεται στο αρχικό στάδιο μιας Μονάδας Επεξεργασίας ΑΗΗΕ. Τα εισερχόμενα ΑΗΗΕ θρυμματίζονται μέσω πτώσης ή κοπής, με στόχο τη μείωση του όγκου τους και ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ομοιογένειας των προκύπτοντων τεμαχίων και άρα της ικανότητας ξεχωριστής συλλογής τους μέσω



ειδικών τεχνολογιών διαχωρισμού υλικών. Ο τεμαχισμός αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διεργασίες επεξεργασίας των ΑΗΗΕ, καθώς βελτιώνει την ποιότητα των προκύπτοντων υλικών και άρα την τιμή πώλησής τους. Τα μεγέθη των τεμαχίων στην έξοδο του τεμαχισμού ποικίλουν ανάλογα με το είδος των ΑΗΗΕ και τις απαιτήσεις της επεξεργασίας. Συνήθως επιλέγονται μεγέθη εξόδου υλικών της τάξης των 50 έως 100 mm.

Οι κυριότεροι τύποι τεμαχιστών είναι οι σφυρόμηλοι, θραυστήρες κρούσης και περιστροφικοί κόπτες. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει μία νέα τεχνολογία που προωθείται από την εταιρεία MeWa, με την οποία ο τεμαχισμός των ΑΗΗΕ πραγματοποιείται μέσω σύγκρουσης των συσκευών μεταξύ τους υπό καθεστώς υψηλής πίεσης. Με τον τρόπο αυτό, οι συσκευές διαλύονται στα διαφορετικά κατασκευαστικά τους μέρη, χωρίς να κόπτονται τα ομοιογενή κομμάτια. Ως αποτέλεσμα, μειώνονται αισθητά οι απαιτήσεις αποσυναρμολόγησης και απορρύπανσης στην αρχή της όλης διαδικασίας, έχουν διατυπωθεί όμως ενστάσεις σχετικά με την καθαρότητα του τελικού υλικού λόγω της εισόδου στον τεμαχιστή επικινδύνων κατασκευαστικών στοιχείων, π.χ. μπαταρίες, πυκνωτές, κλπ..

#### Κονιορτοποίηση (granulation)

Η κονιορτοποίηση στηρίζεται σε παρόμοιες τεχνικές με τον τεμαχισμό, οδηγώντας στην παραγωγή υλικών σαφώς μικρότερης κοκκομετρίας (10-20 mm), ώστε να είναι ευκολότερος ο τελικός διαχωρισμός των κλασμάτων των ΑΗΗΕ σε επόμενα στάδια. Στη ροή της επεξεργασίας των ΑΗΗΕ, η κονιορτοποίηση χρησιμοποιείται συνήθως σε τελικό στάδιο, πριν το διαχωρισμό του κλάσματος Cu και Al, καθώς και πλαστικού από το κοινό ρεύμα των αποβλήτων.

Επιπροσθέτως, η κονιορτοποίηση χρησιμοποιείται και για την προετοιμασία της απομάκρυνσης ορισμένων υλικών των ΑΗΗΕ που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα σε επόμενες διατάξεις επεξεργασίας, όπως π.χ. η ύπαρξη τεμαχίων Fe στην περίπτωση του επαγωγικού διαχωρισμού Cu και Al μέσω Eddy-Currents.

Κατά τη διαδικασία της κονιορτοποίησης θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη μέριμνα ώστε να αποφεύγεται η εισπνοή της προκύπτουσας σκόνης από το προσωπικό. Για το λόγο αυτό είθισται η χρήση ειδικών συστημάτων αποκονίωσης, τα οποία προσφέρονται συνήθως από τον κατασκευαστή των διατάξεων κονιορτοποίησης (granulators).

#### Συμπίεση

Η συμπίεση εφαρμόζεται στην επεξεργασία των ΑΗΗΕ συνήθως σε τελικό στάδιο, για την αύξηση της πυκνότητας των διαχωρισμένων υλικών, μειώνοντας τον όγκο που αυτά καταλαμβάνουν. Η σκοπιμότητα υιοθέτησής της ως διαδικασίας σε μία Μονάδα Επεξεργασίας ΑΗΗΕ, έχει να κάνει με καθαρά οικονομικοτεχνικούς λόγους, καθώς συντελεί στη μείωση του κόστους μεταφοράς των ανακτημένων υλικών, λόγω μειωμένου όγκου [51].

#### ❖ Μηχανική ανακύκλωση των ΑΗΗΕ

Η μηχανική ανακύκλωση των ΑΗΗΕ πραγματοποιείται με βάση τις φυσικές και σωματιδιακές ιδιότητες των συστατικών τους. Η επιλεκτική αποσυναρμολόγηση, με στόχο την διαλογή των επικινδύνων ή/ και των πολύτιμων υλικών, είναι μια απαραίτητη διαδικασία στην ανακύκλωση των ΑΗΗΕ. Οι πιο ενεργοί τομείς έρευνας είναι η διαδικασία ανακύκλωσης, ο σχεδιασμός και ο εκσυγχρονισμός των εγκαταστάσεων αποσυναρμολόγησης. Η μηχανική/ φυσική επεξεργασία, με βάση τον χαρακτηρισμό των ΑΗΗΕ, παρέχει μια εναλλακτική μέθοδο ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων. Οι μηχανικές διαδικασίες, όπως ο διαχωρισμός με κόσκινο (*screening*), ο διαχωρισμός με βάση το σχήμα (*shape*), ο μαγνητικός διαχωρισμός, ο επαγωγικός διαχωρισμός (*Eddy current*), ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός και ο διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα (*jigging*) χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία ανακύκλωσης.

Για τον μέγιστο διαχωρισμό των υλικών, τα ΑΗΗΕ πρέπει να τεμαχίζονται σε μικρά, ακόμα και λεπτά σωματίδια, γενικά μικρότερα των 5 ή 10 mm. Επομένως, σε αυτήν την εργασία δίνεται έμφαση στις μηχανικές διαδικασίες διαχωρισμού για λεπτά σωματίδια. Στον Πίνακα 7.1 παρατίθεται η ποσοστιαία σύσταση των υλικών στα ΑΗΗΕ. Τα πλαστικά αποτελούν περίπου το 20% του όγκου αποβλήτων που οφείλει να ανακυκλωθεί.

Για τα ‘καφέ αγαθά’ είναι πολύ αντισυμβατική η χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση, εξαιτίας του ότι περιέχουν πολύ χαμηλής αξίας πολύτιμα μέταλλα και χαλκό. Αναμένεται ότι θα αναπτυχθεί μια διαδικασία μηχανικής ανακύκλωσης για την αναβάθμιση αποβλήτων με χαμηλό περιεχόμενο σε μέταλλα.

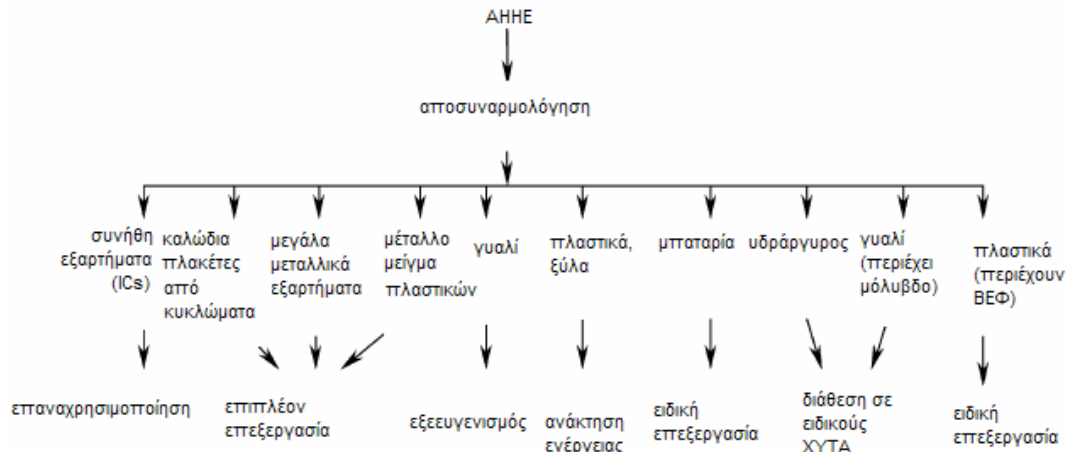
Υλικό	Ποσοστό (%)
Σιδηρούχο	38
Μη-σιδηρούχο	28
Πλαστικά	19
Γυαλί	4
Ξύλο	1
Άλλο	10

Πίνακας 6.1.α. Τα κύρια υλικά των ΑΗΗΕ [48]

#### Αποσυναρμολόγηση των ΑΗΗΕ

Έχουν προταθεί οι ακόλουθες φάσεις, για την ανάπτυξη μιας διαδικασίας αποσυναρμολόγησης:

- Ανάλυση εισόδου και εξόδου προϊόντος: σε αυτή την φάση καθορίζονται τα υλικά που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ή τα πολύτιμα ή επικίνδυνα συστατικά. Στο σχήμα 6.1.β. φαίνονται τα κυριότερα υλικά που μπορούν να ανκτηθούν από ΑΗΗΕ. Στην παράγραφο πέντε του παραρτήματος γίνεται εκτεταμένη αναφορά σε διαχειριστικά μοντέλα για ΑΗΗΕ.



Σχήμα 6.1.β. Διαχωρισμός και επεξεργασία υλικών από ΑΗΗΕ, που μπορούν να ανακτηθούν [48]

- Ανάλυση αποσυναρμολόγησης: στην δεύτερη φάση αναλύεται η σύνδεση των στοιχείων, η ιεραρχία των συστατικών και τα στάδια της πρώην συναρμολόγησης
- Ανάλυση θεμάτων αβεβαιότητας: σχετίζονται με ελαττωματικά τμήματα ή ενώσεις στα εισερχόμενα προϊόντα, αναβάθμιση/ υποβάθμιση του προϊόντος κατά την χρήση του από τον καταναλωτή και φθορές αποσυναρμολόγησης
- Καθορισμός της στρατηγικής αποσυναρμολόγησης: αποφασίζεται το αν θα χρησιμοποιηθεί μη καταστρεπτική ή καταστρεπτική αποσυναρμολόγηση.

### Μηχανική/ φυσική διαδικασία ανακύκλωσης

#### Κοσκίνισμα (*Screening*)

Χρησιμοποιείται για την εξασφάλιση ομοιόμορφης, ως προς το μέγεθος, τροφοδοσίας για ορισμένες μηχανικές διεργασίες. Η αρχική μέθοδος για την ανάκτηση μετάλλων χρησιμοποιεί το περιστρεφόμενο κόσκινο ( *trommel* ) ή το δονούμενο κόσκινο, μια μονάδα που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία τόσο των απορριπτέων αυτοκινήτων όσο και των δημοτικών απορριμμάτων. Είναι απαραίτητη διαδικασία, γιατί το μέγεθος των σωματιδίων και οι ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν από αυτές των πλαστικών και των κεραμικών.

#### Διαχωρισμός με βάση το σχήμα

Η τεχνική του διαχωρισμού σχήματος αναπτύχθηκε κυρίως για τον έλεγχο των ιδιοτήτων σωματιδίων στη βιομηχανία σκόνης. Οι αρχές που υποστηρίζουν αυτή τη διαδικασία είναι οι εξής:

- Η ταχύτητα του σωματιδίου σε έναν κεκλιμένο στερεό τοίχο
- Ο χρόνος που απαιτείται, ώστε το σωματίδιο να περάσει μέσα από το άνοιγμα πλέγματος

- Η συνεκτική δύναμη του σωματιδίου σε έναν στερεό τοίχο
- Η ταχύτητα κατακάθισης ενός σωματιδίου σε ένα ρευστό

### Μαγνητικός διαχωρισμός

Οι μαγνητικοί διαχωριστές, και συγκεκριμένα, οι διαχωριστές χαμηλής έντασης, χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανάκτηση σιδηρο-μαγνητικών μετάλλων από μη σιδηρούχα μέταλλα και άλλα μη μαγνητικά απόβλητα [48]. Τα συνηθέστερα είδη μαγνητών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ είναι τα μαγνητικά τύμπανα και οι μαγνητικοί ιμάντες.

Η χρήση των μαγνητών αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες διαχωρισμού υλικών μέσα σε μια Μονάδα Επεξεργασίας ΑΗΗΕ, καθώς επιτελεί την ανάκτηση του σιδήρου των ΑΗΗΕ, μίας εκ των σημαντικότερων πηγών κέρδους των Μονάδων αυτών. Η μεγάλη ποσότητα σιδηρούχων μετάλλων στα ΑΗΗΕ, σε συνδυασμό με την υψηλή αγοραστική τους αξία, αλλά και το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας των ηλεκτρομαγνητών καθιστά επιτρεπτή και, συχνά, αναγκαία τη χρήση ενός σημαντικού αριθμού μαγνητών σε μία Μονάδα Επεξεργασίας ΑΗΗΕ [51].

### Διαχωρισμός που βασίζεται στην ηλεκτρική αγωγιμότητα

Ο διαχωρισμός με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητα διαχωρίζει υλικά με διαφορετική ηλεκτρική αγωγιμότητα (ή ειδικής αντίστασης). Υπάρχουν τρεις τυπικές τεχνικές για αυτόν τον διαχωρισμό: ο επαγωγικός διαχωρισμός (*Eddy current separation*), ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός *Corona* και ο διαχωρισμός ηλεκτρισμού με τριβή (*triboelectric separation*) [48].

Ο επαγωγικός διαχωρισμός, με τη χρήση διατάξεων Eddy Current, χρησιμοποιείται για την ανάκτηση του Al και του Cu από το κοινό κλάσμα των ΑΗΗΕ. Το Eddy Current αποτελείται από έναν περιστρεφόμενο ρότορα κατασκευασμένο από φυσικό μόνιμο μαγνήτη που περιστρέφεται με ταχύτητα μέσα σε ένα μεταλλικό τύμπανο, δημιουργώντας επαγωγικά μαγνητικά πεδία ικανά να έλκουν και να απομακρύνουν το Al και το Cu. Τα Eddy-Currents μπορούν να επιτύχουν πολύ μεγάλη ανάκτηση των μη σιδηρούχων μετάλλων, ανάλογα με το μέγεθος των εισερχόμενων υλικών. Για αυτό το λόγο, συνηθίζεται τα Eddy Currents να ακολουθούν διατάξεις κονιορτοποίησης.

Η ανάκτηση μη σιδηρούχων μετάλλων σε μία Μονάδα Επεξεργασίας ΑΗΗΕ αποτελεί μία από τις κυριότερες πηγές εσόδων, καθώς οι τιμές πώλησης του ανακτημένου Cu και του Al είναι αρκετά μεγαλύτερες από των υπολοίπων υλικών.

Ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός εκμεταλλεύεται την ανομοιομορφία ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εμφανίζουν τα διάφορα υλικά τα οποία δομούν τα ΑΗΗΕ. Με την εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων, οι ηλεκτροστατικοί διαχωριστές επιτυγχάνουν το διαχωρισμό μετάλλων – μη μετάλλων (π.χ. Cu-πλαστικών καλωδίων) με ιδιαίτερα μεγάλη απόδοση ως προς την καθαρότητα των επί μέρους κλασμάτων [51].

### Διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα

Οι διαδικασίες διαχωρισμού με βάση την πυκνότητα έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στον διαχωρισμό μη μεταλλικών από μεταλλικά αντικείμενα. Η κίνηση ενός σωματιδίου σε ένα ρευστό εξαρτάται όχι μόνο από την πυκνότητά του, αλλά επίσης από το μέγεθος και το σχήμα του (καθώς τα μεγαλύτερα σωματίδια επηρεάζονται περισσότερο από ότι τα μικρότερα). Στην πράξη, απαιτείται προσεκτικός έλεγχος στο μέγεθος των τροφοδοσιών, με στόχο να μειωθεί η επίδραση του μεγέθους ώστε να εξαρτάται η σχετική κίνηση του σωματιδίου από την ειδική βαρύτητα [48].

Με το διαχωρισμό ειδικού βάρους, αξιοποιείται η διαφορά στο ειδικό βάρος των διαφορετικής σύστασης υλικών που περιέχονται στα ΑΗΗΕ, Τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται, αφορούν τη χρήση κυκλώνα, φυγοκεντρικών διαχωριστήρων και διαχωριστήρων υγρής κλίνης. Ως διαχωρισμός ειδικού βάρους θα μπορούσε να θεωρηθεί και ο αεροδιαχωρισμός. Ο διαχωρισμός ειδικού βάρους χρησιμοποιείται συνήθως για το διαχωρισμό βαρέων-ελαφρών κλασμάτων (όπως ανοξείδωτο ατσάλι, πλαστικό, κλπ.) των ΑΗΗΕ. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ανάκτηση ομοιογενών και υψηλής αγοραστικής ικανότητας τμημάτων, αυξάνοντας τα επιτελούμενα ποσοστά ανάκτησης και τη βιωσιμότητα της Μονάδας Επεξεργασίας ΑΗΗΕ.

Ο αεροδιαχωρισμός αποτελεί διεργασία ταξινόμησης ενός ανομοιογενούς μείγματος, όπως είναι και τα ΑΗΗΕ, στα επί μέρους υλικά υπό την επίδραση αέρα. Βασίζεται στις διαφορετικές τροχιές που διαγράφουν τα διαφορετικής σύστασης σωματίδια μέσα σε στρώμα αέρα, κυρίως λόγω της επίδρασης της βαρύτητας. Η επιτυχία του διαχωρισμού εξαρτάται από την ταχύτητα του εμφυσούμενου αέρα, το χρόνο παραμονής, την υγρασία, το βάρος και το σχήμα των σωματιδίων.

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι αεροδιαχωριστές στην περίπτωση των ΑΗΗΕ είναι οι αεροδιαχωριστές τύπου zig-zag, οι οποίοι αποτελούνται από ένα ή περισσότερα κανάλια ορθογώνιας τομής, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε ορισμένη γωνία ώστε να σχηματίζουν ένα σχήμα zig-zag. Το προς διαχωρισμό υλικό πέφτει στο κανάλι από μία περιστρεφόμενη βαλβίδα, ενώ παράλληλα από το κάτω μέρος του καναλιού τροφοδοτείται αέρας. Τα ελαφρά σωματίδια παρασύρονται προς τα επάνω ενώ τα βαρύτερα κατευθύνονται προς τα κάτω, κατά μήκος του καναλιού. Ο αέρας λόγω των ακμών που προεξέχουν, σχηματίζει μία δίνη και τα βαριά αντικείμενα πέφτουν στο κατώτερο τμήμα του καναλιού. Τα τοιχώματα του αεροδιαχωριστήρα είναι καλυμμένα με ελαστικό στρώμα, ενώ ένα σύστημα δόνησης εμποδίζει την συγκέντρωση σε ένα σημείο. Με τον τρόπο αυτό διαχωρίζονται τα ελαφρά κλάσματα των αποβλήτων από τα βαρέα [51].

Μηχανικές διαδικασίες ανακύκλωσης για λεπτά σωματίδια

Αναμένεται ότι μια βιώσιμη οικονομικά και τεχνικά τεχνολογία, για την ανάκτηση των λεπτών σωματιδίων από απόβλητα, θα έχει μεγάλη ζήτηση στο μέλλον. Οι τεχνικές που αναμένεται να χρησιμοποιηθούν είναι:

- Νέας τεχνολογίας περιστρεφόμενοι διαχωριστές με ρεύμα Eddy.
- Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός Corona, που αποτελεί σημαντική τεχνική, κατάλληλη για λεπτά σωματίδια, με εύρος μεγέθους από 0,1 έως 5 mm.
- Διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα (*jigging*): είναι μία από τις παλαιότερες μεθόδους συγκεντρώσεων βαρύτητας, που εφαρμόζεται στην βιομηχανία

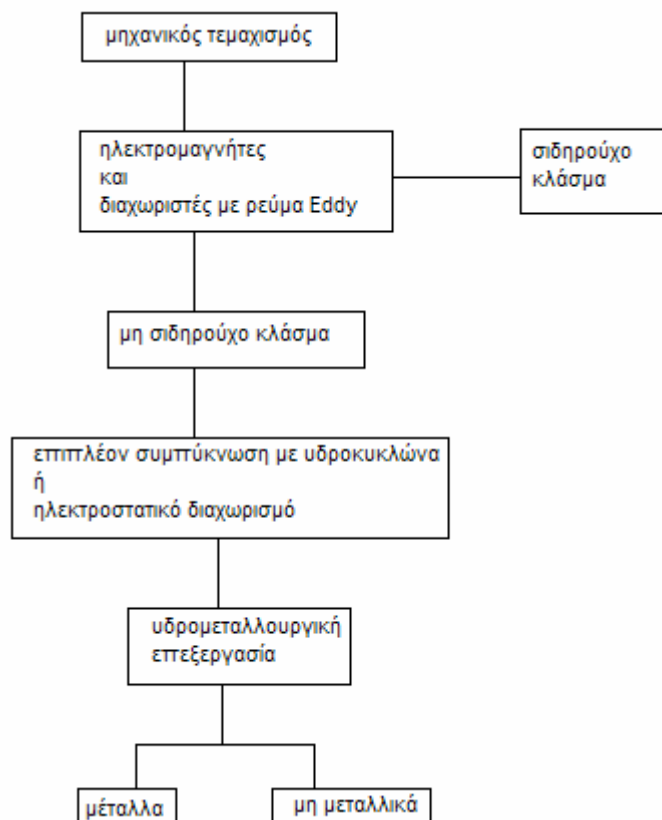
επεξεργασίας των ορυκτών για την συγκέντρωση υλικών σχετικά μεγάλου μεγέθους. Αν η τροφοδοσία είναι σχετικά ομοιόμορφα ταξινομημένη ως προς το μέγεθος (3-10 mm), δεν είναι δύσκολο να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός ενός μικρού εύρους ειδικής βαρύτητας στα ορυκτά στην τροφοδοσία [48].

Στον πίνακα 7.1.β. παρουσιάζονται συνοπτικά διάφορες μέθοδοι διαχωρισμού για το κλάσμα των πλαστικών στα ΑΗΗΕ, ανάλογα με ιδιότητες τους, όπως η πυκνότητα, η πολικότητα κ.α.

Ιδιότητα	Μέθοδος διαχωρισμού πλαστικών
Πυκνότητα	Πυκνός μεσαίος διαχωρισμός ( δεξαμενές καθίζησης-αιώρησης, πυκνοί μεσαίοι κυκλώνες )
Υδροφοβία	Αιώρηση αφρού ( μηχανικές δεξαμενές, στήλες αιώρησης )
Πολικότητα	Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός ( ελεύθερη πτώση, τύπος τύμπανου )
Φάσμα ακτινοβολίας	Φασματοσκοπικός διαχωρισμός ( υπέρυθρες, μάζας, ακτίνες X )
Διαλυτότητα	Επιλεκτική διάλυση με χρήση διαλυτών

Πίνακας 6.1.β. Διάφορες επιλογές μηχανικού διαχωρισμού των πλαστικών [5]

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα βασικά βήματα για τον διαχωρισμό των ΑΗΗΕ. Το μη μεταλλικό κλάσμα που προκύπτει είναι φτωχό σε ποιότητα και περιέχει διάφορα τοξικά πρόσθετα, για αυτό η θερμική επεξεργασία προτείνεται ως εναλλακτική της διάθεσης του σε ΧΥΤΑ.



Σχήμα 6.1.γ. Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία ΑΗΗΕ

Κατά την ανακύκλωση θερμοπλαστικών, το υλικό τήκεται ξανά και επανα-κοκκοποιείται για την παραγωγή νέων πλαστικών προϊόντων (λόγου χάρη υλικά συσκευασίας, που δεν χρησιμοποιούνται για τρόφιμα, φράγματα ήχου, οχυρώματα με πασσάλους, στύλοι, συχνά αντικαθιστώντας το ενσωματωμένο ξύλο) [52].

❖ Περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την μηχανική ανακύκλωση πλαστικών με ΒΕΦ

Στο κεφάλαιο πέντε γίνεται αναφορά σε μετρήσεις PBDDs/Fs, που πραγματοποιήθηκαν κατά την παραγωγή και ανακύκλωση πλαστικών. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε υπέρβαση των οριακών τιμών που ορίζονται από την Γερμανική Διάταξη και προτάθηκαν μέτρα ελέγχου των εκπομπών.

Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές μελέτες ανακύκλωσης, που έχουν δείξει ότι πλαστικά που περιέχουν συγκεκριμένους ΒΕΦ μπορούν να ανακυκλωθούν μηχανικά με τήρηση των ορίων για PBDD/F, αν η ανακύκλωση γίνει σωστά [53]. Ο Πίνακας 6.2 παρουσιάζει τα συστήματα πολυμερών με ΒΕΦ που εξετάστηκαν για συγκεντρώσεις PBDD/F μετά από πολλαπλές διαδικασίες ανακύκλωσης και όπου οι συγκεντρώσεις που αναφέρθηκαν ήταν πολύ μικρότερες των προτεινόμενων ορίων.

Είδη PBDD/F	HIPS/DecaBDE 5 φορές ανακυκλωμένο μg/ kg	ABS/ BEO 4 φορές ανακυκλωμένο μg/ kg	ABS/ TBBPA 4 φορές ανακυκλωμέ νο μg/ kg	Οριακές τιμές μg/ kg
Sect. 4 2,3,7,8- TetraBDD	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
1 1,2,3,7,8- PentaBDD	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
2,3,7,8- TetraBDF	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
2,3,7,8- PentaBDF	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
Άθροισμα των 4 PBDD/F	0,06	Μη ανιχνεύσιμο ( $< 0,06$ )	Μη ανιχνεύσιμο ( $< 0,09$ )	1
1,2,3,4,7,8- /1,2,3,6,7,8He xaBDDb	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
1,2,3,7,8,9- HexaBDD	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
1,2,3,7,8- PentaBDF	0,06	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	
Άθροισμα των 8 PBDD/F	0,12	0,16	0,23	5

Πίνακας 6.2. PBDD/F που ανιχνεύτηκαν σε ανακυκλωμένα πλαστικά από HIPS και ABS [53]

Επιπλέον, στα πλαίσια της ίδιας έρευνας [53] διαπιστώθηκε ότι το δεκα-BDE δεν διασπάται σε διφαινυλαιθέρες χαμηλότερου περιεχομένου σε βρώμιο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.3. Κατά την επεξεργασία των πλαστικών το δεκα-BDE παραμένει θερμικά σταθερό, όπως απαιτείται για την εξαγωγή και την έγχυση σε καλούπια στην ανακύκλωση. Επίσης, αποδείχτηκε ότι η έκθεση σε PBDD/F στο περιβάλλον εργασίας κατά την ανακύκλωση ή ανάκτηση είναι αμελητέα.

Χαρακτηρισμός δείγματος	Υψηλής απόδοσης πολυστυρένιο		
Αριθμός δείγματος			
	Ανάλυση 1	Ανάλυση 2	Μέση τιμή
Μονάδα	μg/ kg		
3,4,4'-TriBDE	μ.α. (<5)	μ.α. (<5)	μ.α. (<5)
Συνολικοί TriBDE	A	A	A
2,4,4',6-TetraBDE	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)
2,3', 4', 6-TetraBDE	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)
2,2',4,4'-TetraBDE	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)
2,3',4,4'-TetraBDE	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)
3,3',4,4'-TetraBDE	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)	μ.α. (<8)
Ολικοί TetraBDE	A	α	A
2,3',4,4',6-PentaBDE	μ.α. (<9)	μ.α. (<9)	μ.α. (<9)
2,2',4,4',5-PentaBDE	μ.α. (<9)	μ.α. (<9)	μ.α. (<9)
2,2',3,4,4'-PentaBDE	μ.α. (<9)	μ.α. (<9)	μ.α. (<9)
Ολικοί PentaBDE	A	α	A
2,2',4,4',5,5'-hexaBDE	μ.α. (<10)	μ.α. (<10)	μ.α. (<10)
Ολικοί HexaBDE	A	α	A
2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE	μ.α. (<180)	μ.α. (<180)	μ.α. (<180)
Ολικοί HeptaBDE	A	α	A

μ.α. = δεν ανιχνεύτηκε στο ενδεδειγμένο όριο ανίχνευσης, A= δεν ανιχνεύτηκε ομάδα PBDE

Πίνακας 6.3. Αναλυτικά αποτελέσματα των BDE (διφαινυλαιθέρων) με χαμηλό περιεχόμενο σε βρώμιο, στα ανακυκλωμένα προϊόντα μετά από πέντε κύκλους ανακύκλωσης του deca-BDE/HIPS [53].

Σε ξεχωριστές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην Σουηδία, δείχθηκε ότι οι φυσικές ιδιότητες είναι καλύτερες μετά την γήρανση, αν σε πλαστικό HIPS χρησιμοποιηθεί ένας ΒΕΦ [53]. Ιάπωνες μελετητές αναφέρουν ότι οι ΒΕΦ είναι οι μόνοι επιβραδυντές φλόγας που, στην μελέτη τους, πληρούσαν τα απαραίτητα πρότυπα ευφλεκτότητας και φυσικών ιδιοτήτων μετά από πολλαπλές δοκιμές ανακύκλωσης.



- ❖ Σύγκριση της δυνατότητας ανακύκλωσης πλαστικών με επιβραδυντές φλόγας [50]

Η μηχανική ανακύκλωση πλαστικών από ΑΗΗΕ αναγνωρίζεται γενικώς ως η λιγότερη οικονομική λύση και με τις μεγαλύτερες τεχνικές απαιτήσεις από τις μεθόδους ανακύκλωσης. Δεδομένου ότι περίπου 12% των πλαστικών των ΑΗΗΕ απαιτούν την χρήση ΒΕΦ, ώστε να εξασφαλιστούν τα κατάλληλα επίπεδα πυρασφάλειας για τον καταναλωτή, υπάρχει ανάγκη για δεδομένα από συγκριτικές δοκιμές για την δυνατότητα ανακύκλωσης των διαφόρων πλαστικών με επιβραδυντές φλόγας.

Δέκα είδη πλαστικών με επιβραδυντές φλόγας που είναι διαθέσιμα στην καταναλωτική αγορά (οκτώ χωρίς αλογονούχους επιβραδυντές φλόγας και δύο με ΒΕΦ) υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικά σενάρια ανακύκλωσης. Ένα τυπικό σενάριο ανακύκλωσης υλοποιήθηκε με την επανειλημμένη εξαγωγή των υλικών και ένα επιταχυμένο σενάριο υδρόλυσης για να ελεγχθεί η επίδραση της υγρασίας του αέρα κατά την διαδικασία. Τα αρχικά και τα ανακυκλωμένα υλικά ελέγχθηκαν για τον πιθανό σχηματισμό PBDD/Fs, ενώ εκτιμήθηκαν επίσης οι μηχανικές τους ιδιότητες και καθορίστηκε ο βαθμός πυρασφάλειάς τους. Στον Πίνακα 7.4 φαίνονται τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές, μαζί με τους αντίστοιχους επιβραδυντές φλόγας που περιείχαν.

Κωδικός υλικού	Είδος πλαστικού	Επιβραδυντής φλόγας
1	PC/ ABS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
2	PC/ ABS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
3	PC/ ABS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
4	PC/ ABS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
5	PC/ HIPS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
6	PC/ HIPS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
7	PC/ HIPS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
8	PC/ ABS	Οργανοφωσφορικός εστέρας
9	ABS	Βρωμιούχο εποξικό ολιγομερές
10	ABS	TBBPA

Πίνακας 6.4. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές [50]

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κανένα από τα υλικά που ελέγχθηκαν δεν είχε την τάση να σχηματίσει PBDD/Fs. Τα πλαστικά που δεν περιείχαν αλογονούχους επιβραδυντές φλόγας παρουσίασαν σημαντική χειροτέρευση των μηχανικών τους ιδιοτήτων μετά την ανακύκλωση, ενώ τα πλαστικά που περιείχαν ΒΕΦ μπόρεσαν να περάσουν όλα τα κριτήρια των δοκιμών, διατηρώντας τις αρχικές τους ιδιότητες. Όσον αφορά τον βαθμό πυρασφάλειας, κανένα από τα οκτώ πλαστικά χωρίς αλογόνα που δοκιμάστηκαν δεν διατήρησε τον βαθμό πυρασφάλειάς του μετά από οκτώ επαναλήψεις της διαδικασίας, ενώ και τα δύο πλαστικά με ΒΕΦ συνέχισαν να πετυχαίνουν τους ίδιους βαθμούς πυρασφάλειας. Επομένως, τα πλαστικά που περιέχουν ΒΕΦ έδειξαν να έχουν καλύτερες δυνατότητες ανακύκλωσης από ότι τα πλαστικά που περιείχαν μη αλογονούχους επιβραδυντές φλόγας, όσον αφορά τις παραμέτρους που εξετάστηκαν (θερμική σταθερότητα, υδρολυτική σταθερότητα, μηχανική αντοχή, ρυθμός ροής τήξης, παραγωγή PBDD/Fs, βαθμός πυρασφάλειας).

#### 6.4. Ανακύκλωση με θερμική επεξεργασία

Εκ μέρους της βιομηχανίας βρωμίου γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη τεχνικών θερμικής επεξεργασίας πλαστικών από ΑΗΗΕ [54]. Οι μέθοδοι που θα αναπτυχθούν θα πρέπει να ταξινομηθούν με βάση τα εξής κριτήρια:

- Απόδοση ενέργειας
- Ανάκτηση βρωμίου και αντιμονίου
- Έλεγχος αερίων εκπομπών
- Γενική ποιότητα υπολοιμμάτων/ δευτερευόντων προϊόντων
- Εμπειρία λειτουργίας των εγκαταστάσεων
- Προβλέψεις κέρδους

Βασικές μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας είναι η καύση ή αποτέφρωση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση, από τις οποίες η καύση είναι η πιο συνηθισμένη. Οι φούρνοι περιστρεφόμενοι κλίνης χρησιμοποιούνται ευρέως για την αποτέφρωση επικινδύνων αποβλήτων, οι grate furnaces χρησιμοποιούνται για την καύση δημοτικών απορριμμάτων, ενώ οι φούρνοι περιστρεφόμενης κλίνης χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για την συν-καύση των RDF, συνήθως με κάποιο άλλο καύσιμο όπως το κάρβουνο, η τύρφη ή η βιομάζα. Η ανακύκλωση του ενεργειακού περιεχομένου των προϊόντων στο τέλος ζωής τους είναι επίσης αποδεκτή από την τελευταία οδηγία της ΕΕ για την ανακύκλωση. Μετά την θερμική επεξεργασία τα υπόλοιπα ανόργανα κλάσματα μπορούν πιο εύκολα να υποστούν επεξεργασία μέσω μηχανικής ανακύκλωσης [16].

##### 6.4.1. Καύση (παράδειγμα σε πιλοτικές εγκαταστάσεις)

- ❖ Ανακύκλωση βρωμίου από πλαστικά που περιέχουν ΒΕΦ σε σύγχρονες εγκαταστάσεις καύσης [2]

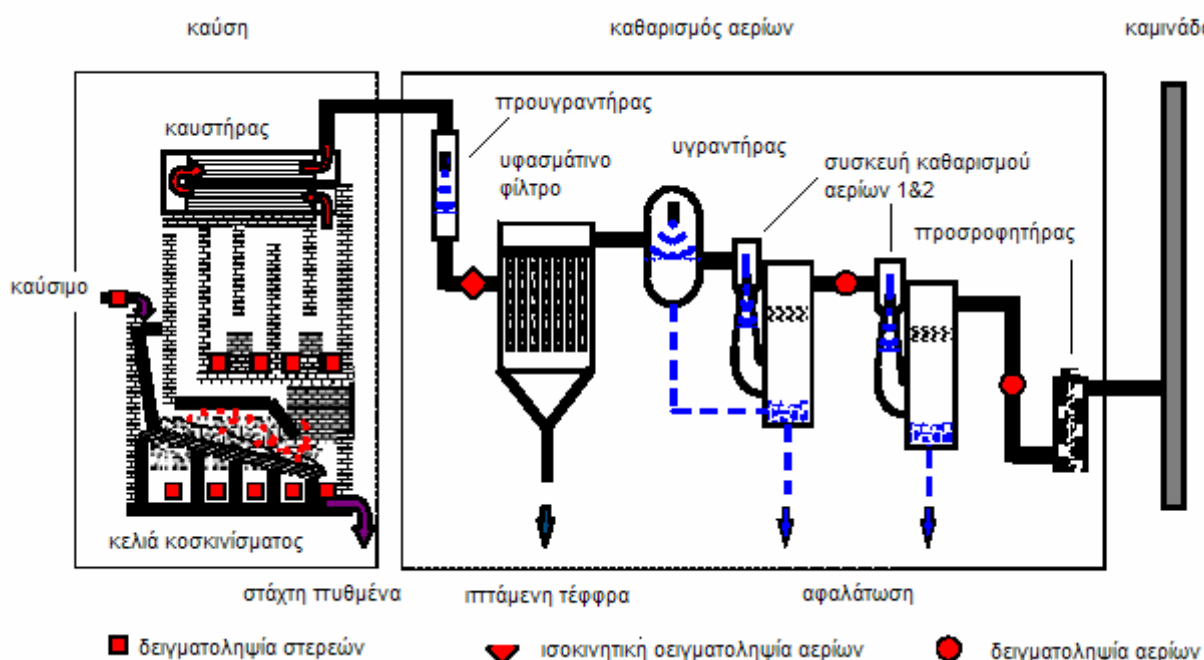
Δοκιμές που διεξάχθηκαν στις πιλοτικές κλίμακας εγκαταστάσεις καύσης δημοτικών στερεών αποβλήτων Tamara στο Ερευνητικό Κέντρο Karlsruhe της Γερμανίας απέδειξαν ότι, στα σύγχρονα εργοστάσια καύσης δημοτικών στερεών αποβλήτων που είναι εξοπλισμένα με κατάλληλες συσκευές υγρού καθαρισμού αερίων (wet scrubbing systems), είναι εφικτή η ανακύκλωση του βρωμίου από πλαστικά απορρίμματα που περιέχουν βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας. Διάφοροι τύποι εμπορικών προϊόντων που έχουν ως βάση το βρώμιο μπορούν να παραχθούν συμπεριλαμβανομένου και του βρωμίου, του υδροβρωμίου ή του βενζοϊκού βρωμιδίου.

Δοκιμές που περιλάμβαναν πλαστικά από ΑΗΗΕ και μονωτικούς αφρούς που περιέχουν βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας έδειξαν ότι η ανάκτηση ενέργειας είναι μια εφικτή οικολογικά λύση στην διαχείριση αποβλήτων, ικανοποιώντας και τα πιο αυστηρά όρια εκπομπών. Αυτή μπορεί να είναι μια προτιμότερη οδός ανάκτησης είτε όταν η ανακύκλωση κρίνεται μη πρακτική είτε σε έναν μειούμενο αριθμό περιπτώσεων, όπου παλαιά απόβλητα δεν πληρούν τις νομοθετικές απαιτήσεις για ποιότητα προϊόντων.

Στις δοκιμές που περιγράφονται έχει εκτιμηθεί ο αντίκτυπος της εισαγωγής σημαντικά υψηλότερων επιπέδων πλαστικών που περιέχουν ΒΕΦ στην τροφοδοσία εγκαταστάσεων ανάκτησης ενέργειας. Αυτό αναμένεται να προσφέρει συγκεκριμένα οφέλη όσον αφορά την αεριοποίηση των βαρέων μετάλλων από τις στάχτες του πυθμένα, παρέχοντας την δυνατότητα επεξεργασίας τόσο αυτών όσο και του βρωμίου και αυξάνοντας την πιθανότητα για ασφαλή χρήση της στάχτης από τα κόσκινα διαχωρισμού σε εφαρμογές όπως τα κτίρια και οι κατασκευές.

#### Σχεδιασμός και λειτουργία του εργοστασίου

Το πιλοτικό εργοστάσιο Tamara στο Ερευνητικό Κέντρο της Karlsruhe περιλαμβάνει έναν μεγάλο καυστήρα με παλινδρομικές εσχάρες με συνηθισμένη παραγωγή της τάξης των 200 έως 250 kg / h. Μια σχηματική αναπαράσταση του εργοστασίου φαίνεται στο Σχήμα. Ο σχεδιασμός του θαλάμου καύσης μπορεί να τροποποιηθεί από την αρχική αντίστροφη ροή (**counter-current**) σε γεωμετρία παράλληλης ροής με την εγκατάσταση μεταβλητών στοιχείων οροφής. Για όλες τις δοκιμές που περιγράφονται στην παρούσα εργασία, εγκαταστάθηκαν μόνο δύο στοιχεία οροφής.



Σχήμα 6.2. Πιλοτικές εγκαταστάσεις του εργοστασίου Tamara για την καύση δημοτικών στερεών απορριμμάτων

Η αφαίρεση της σκόνης πραγματοποιείται από ένα υφασμάτινο φίλτρο που αποτελείται από σωλήνες υφάσματος PTFE (polytetrafluoroethylene, πολυτετραφθοριοαιθυλένιο), επικαλυμμένους με μεμβράνη CORETEX™. Για τον καθαρισμό της ροής του αερίου υπάρχει σύστημα υγρού καθαρισμού των αερίων δύο σταδίων με ξεχωριστό στάδιο ύφανσης. Η πρώτη συσκευή καθαρισμού αερίων λειτουργεί με σταθερό pH ίσο με 1 ή χαμηλότερο για την απομάκρυνση των HCL, HBr, HF και Hg από την ροή των αερίων. Η δεύτερη συσκευή καθαρισμού αερίων προσαρμόζεται σε pH ίσο περίπου με 7, κυρίως για την απορρόφηση του SO<sub>2</sub>.

Κατά την διάρκεια των δοκιμών, το εργοστάσιο λειτουργούσε με θερμοκρασία καύσης που διατηρήθηκε στην πρώτη καμνοδόχο σε ένα σταθερό επίπεδο περίπου

1000° C. Αυτή η θερμοκρασία βρίσκεται στο άνω άκρο του εύρους θερμοκρασιών που παρατηρούνται σε εργοστάσια μεγάλης κλίμακας. Επιλέχθηκε ώστε να επιτευχθεί υψηλή απελευθέρωση πτητικών προϊόντων από το στρώμα που σχηματίζεται στην καπνοδόχο και βέλτιστη απομάκρυνση στην αέρια φάση.

Πρόγραμμα δοκιμών:

Με βάση παλιότερες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο εργοστάσιο καύσης Tamara, ο κύριος σκοπός αυτού του προγράμματος δοκιμών ήταν η μέτρηση της επιρροής των αυξανόμενων επιπέδων βρωμίου στην διαδικασία καύσης και σε όλα τα προϊόντα του εργοστασίου. Αυτό επιτεύχθηκε με την προσθήκη συγκεκριμένων κλασμάτων από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στο συνηθισμένο μίγμα της τροφοδοσίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση υψηλών συγκεντρώσεων βρωμίου στην εξαέρωση των μετάλλων.

Το σύνηθες καύσιμο που χρησιμοποιείται στο εργοστάσιο Tamara είναι ένα μίγμα που αποτελείται από 70% οργανικά / πράσινα απόβλητα και 30% καύσιμα που έχουν εξαχθεί από απόβλητα (refuse derived fuel, RDF). Η προσθήκη του κλάσματος των RDF αυξάνει την χαμηλή θερμική αξία του μείγματος σε επίπεδα της τάξης των 9 έως 10 MJ / kg, επίπεδο τυπικό των στερεών δημοτικών αποβλήτων της δυτικής Ευρώπης. Σε αυτή την σειρά δοκιμών, το κλάσμα των RDF αντικαταστάθηκε από μια ποσότητα από καθένα από τα δοκιμαστικά καύσιμα που θα μπορούσαν να αποτελέσουν ισοδύναμο ενεργειακό πόρο. Ως δοκιμαστικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες από συγκεκριμένους τύπους πλαστικών αποβλήτων που θεωρήθηκαν αντιπροσωπευτικοί των υλικών που είναι διαθέσιμα στην αγορά το έτος 2000.

Οι τύποι αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Τα MIX 1 και MIX 2, δύο είδη αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, θρυμματισμένα υπολείμματα που περιέχουν ανάμεικτα πολυμερή.
- TV 1, θρυμματισμένα καλύμματα τηλεοράσεων
- TV 2, θρυμματισμένα καλύμματα τηλεοράσεων από διαφορετική πηγή
- PWB, θρυμματισμένοι πίνακες τυπωμένων κυκλωμάτων (πίνακες τυπωμένων ηλεκτρικών συνδέσεων)

Οι Πίνακες 7.5 και 7.6 παρουσιάζουν μία βασική ανάλυση καυσίμων για αυτά τα κλάσματα.

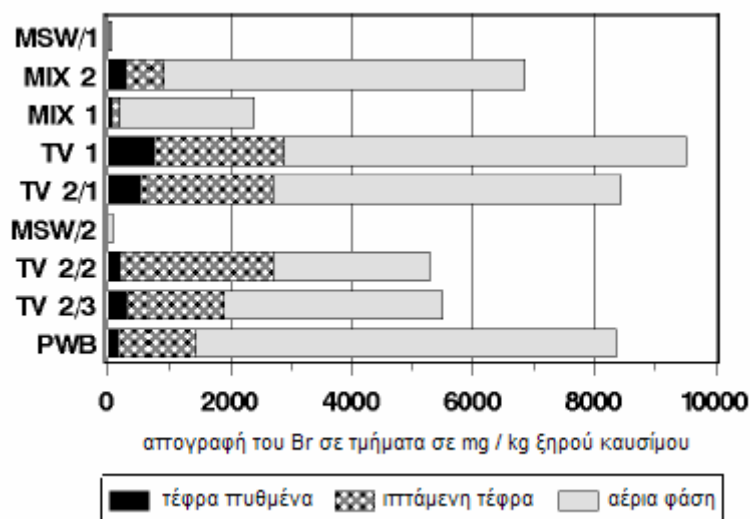
	<b>MIX 1</b>	<b>MIX 2</b>	<b>TV 1</b>	<b>TV 2</b>	<b>PWB</b>
Κατώτερη θερμική αξία (MJ / kg)	31	25.4	38	35.7	16
Τέφρα (%)	10.6	18.9	1.22	1.19	48
C (%)	67.4	56.6	82.2	81.5	53.7
H (%)	6.84	5.97	7.21	7.09	5.59
N (%)	2.94	2.81	0.99	0.66	1.90
S (%)	0.11	0.1	0.03	0.02	0.19
O (%)	8.2	8.24	1.07	3.24	8.44

Πίνακας 6.5. Ανάλυση καυσίμων για τα κλάσματα απορριμμάτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού [2]

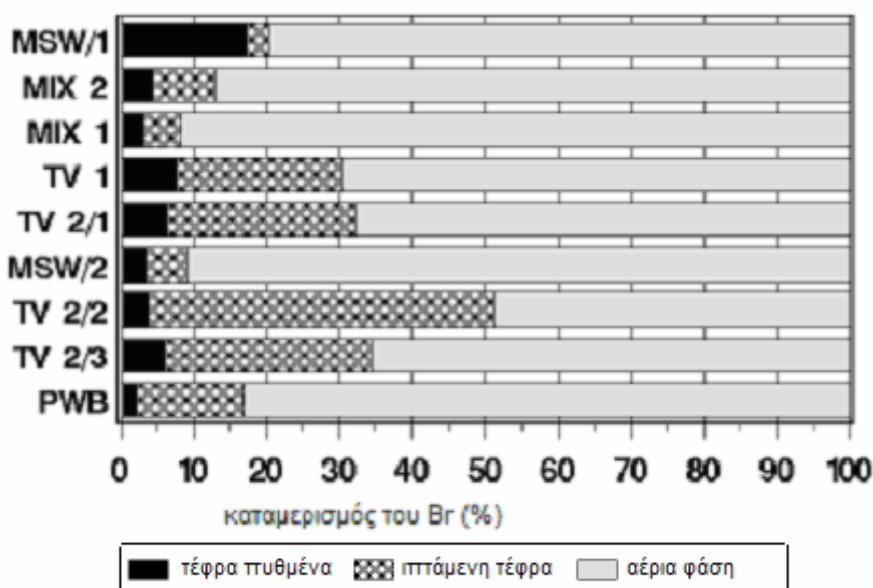
	MIX 1	MIX 2	TV 1	TV 2 1/2	TV 2 3/4	TV 2 5/6	PWB
<b>Cl</b>	31350	56400	19040	6850	1520	3540	23000
<b>K</b>	810	70	<20	540	570	750	720
<b>Ca</b>	9980	1260	<10	500	900	1000	17620
<b>Cr</b>	70	6	<1	<16	27	22	220
<b>Mn</b>	60	4	<1	7	<20	<12	230
<b>Fe</b>	1570	80	<2	145	640	225	3095
<b>Ni</b>	110	8	<1	16	30	35	470
<b>Cu</b>	2720	80	<1	20	60	140	66200
<b>Zn</b>	850	40	<1	210	305	220	1310
<b>As</b>	18	15	55	30	25	20	40
<b>Br</b>	13100	17400	34900	26600	26000	25000	18540
<b>Rb</b>	<10	.	<1	<20	50	<15	<20
<b>Sr</b>	70	4	<1	<7	<15	<10	160
<b>Mo</b>	6	95	6	5	5	5	3
<b>Cd</b>	70	110	70	20	22	13	40
<b>Sb</b>	6950	7190	23980	14540	13000	10900	5730
<b>Sn</b>	580	935	170	70	80	310	5550
<b>Ba</b>	390	<25	<20	120	290	135	770
<b>Pb</b>	3500	1010	220	145	170	220	4960

Πίνακας 6.6. Ανάλυση των κλασμάτων των απορριμμάτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (επίπεδα σε mg / kg) [2]

Το βρώμιο είναι το βασικότερο στοιχείο που σχετίζεται με τους επιβραδυντές φλόγας από τα υλικά που βρίσκονται στα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Ο απόλυτος και ποσοστιαίος καταμερισμός του βρωμίου απεικονίζεται στα Σχήματα 6.3 και 6.4, που παρουσιάζουν την σημαντική αύξηση της απογραφής του βρωμίου κατά την καύση των πλαστικών. Με την εξαίρεση του MIX 1, απογραφές βρωμίου μεταξύ 0.5 και 1% κατά βάρος επιτεύχθηκαν σε όλες τις δοκιμές καύσης. Το επίπεδο αυτό είναι 100 φορές υψηλότερο από τις τυπικές συγκεντρώσεις των δημοτικών στερεών απορριμμάτων.



Σχήμα 6.3. Απόλυτος καταμερισμός του βρωμίου κατά τμήματα [2]

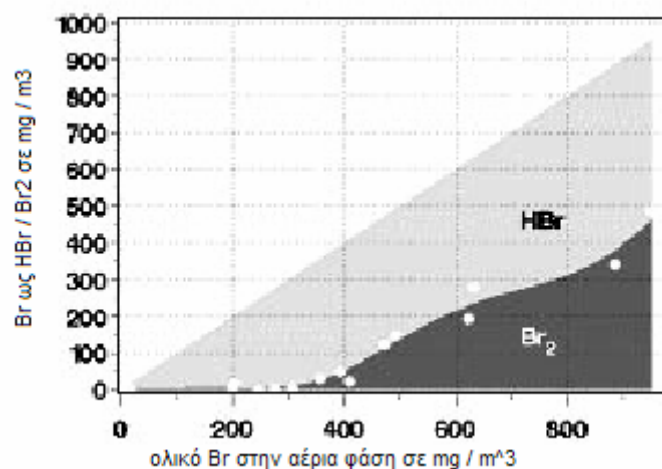


Σχήμα 6.4. Ποσοστιαίος καταμερισμός του Br (υπολογισμός της εισαγωγής με βάση την εξαγωγή) [2]

Στο Σχήμα 6.4. παρουσιάζεται το υψηλό ποσοστό μέχρι 90%, του Br που καταλήγει στην αέρια φάση. Στην περίπτωση της καύσης των καλυμμάτων των τηλεοράσεων - οι τρεις δοκιμές TV 2 και η TV 1 – ένα σημαντικό ποσό, μεταξύ 25% και πάνω από 40% του Br μένει στην ιπτάμενη τέφρα.

Μόλις η συνολική συγκέντρωση του βρωμίου στην αέρια φάση υπερβεί την τιμή των  $300 \text{ mg} / \text{m}^3$  παρατηρείται η παρουσία στοιχειώδους βρωμίου  $\text{Br}_2$  (όπως φαίνεται στο σχήμα 6.5). Η κατανομή μεταξύ  $\text{HBr}$  και  $\text{Br}_2$  ελέγχεται σημαντικά από το περιεχόμενο θείου στα αέρια της καπνοδόχου. Η παρουσία του  $\text{Br}_2$  συνοδεύεται από την εξαφάνιση του  $\text{SO}_2$  και την διαπίστωση ότι όλο το θείο στην αέρια φάση είναι

στην μορφή  $\text{SO}_3$ . Μπορεί να θεωρηθεί ότι ο σχηματισμός του  $\text{Br}_2$  περιορίζεται εφόσον είναι διαθέσιμο αρκετό  $\text{SO}_2$ .



Σχήμα 6.5. Καταμερισμός του βρωμίου στην αέρια φάση

Σύστημα καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκε

Το εργοστάσιο Tamara είναι εξοπλισμένο με ένα σύστημα δύο σταδίων υγρού καθαρισμού αερίων. Κατά την διάρκεια των δοκιμών καύσης, τα απαέρια από τον λέβητα συλλέχθηκαν ανάντι του φίλτρου και κατόντη της πρώτης και της δεύτερης συσκευής καθαρισμού των αερίων. Στο Σχήμα 6.2 φαίνονται οι θέσεις δειγματοληψίας.

Το σύστημα καθαρισμού αερίων είναι ένα τροποποιημένο σύστημα Ventury. Στην τυπική κατάσταση λειτουργίας του εύκολα επιτυγχάνεται συμμόρφωση με όλα τα όρια για τις εκπομπές, ακόμα και για υψηλά επίπεδα  $\text{HCl}$  και  $\text{HBr}$ . Στην πρώτη δοκιμή καύσης με το δείγμα MIX 2 μετρήθηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις  $\text{Br}_2$  και το σύστημα καθαρισμού αερίων δεν μπορούσε να μεταχειριστεί αυτό το είδος με την απαραίτητη αποτελεσματικότητα. Οπότε, για να αντιμετωπιστούν τα υψηλά ποσά του στοιχειώδους  $\text{Br}_2$ , προστέθηκε  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  στο ουδέτερο σύστημα καθαρισμού σε όλες τις επακόλουθες δοκιμές.

Η ολική ικανότητα απομάκρυνσης του υγρού συστήματος καθαρισμού των αερίων φαίνεται στον πίνακα 7.7. Τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι το χλώριο απομακρύνεται πάντα κατά περίπου 99%. Τα επίπεδα που επιτεύχθηκαν για το βρώμιο δεν είναι τόσο υψηλά αλλά η τυπική αποδοτικότητα κυμαίνεται μεταξύ 95% και 99%. Το χαμηλό ποσοστό στη δοκιμή του δείγματος MIX 2 οφείλεται στο γεγονός ότι δεν προστέθηκε καθόλου θειώδες άλας ή εστέρας (thiosulphate) στη δεύτερη συσκευή καθαρισμού αερίων αφού δεν αναμενόταν να υπάρχει καθόλου στοιχειώδες  $\text{Br}_2$  στα απαέρια.

	Συσκευή καθαρισμού 1 (g / l)		Συσκευή καθαρισμού 2 (g / l)		Ολική ικανότητα απομάκρυνσης (%)	
	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
MIX 2	42.1	3.7	2.4	7.7	99.98	68.78
MIX 1	30.0	2.5	1.5	3.2	99.97	99.18
TV 1	30.6	6.4	1.4	14.3	99.96	93.18

TV 2.1	26.4	7.3	8.6	11.3	99.90	95.77
TV 2.2	29.7	4.5	1.2	4.2	99.88	99.33
TV 2.3	29.6	7.6	1.2	8.7	99.87	99.22
PWB	43.9	9.6	1.7	20.4	99.94	96.79

Πίνακας 6.7. Συγκεντρώσεις Cl και Br στις εκροές του συστήματος καθαρισμού των αερίων [2]

Στις εκροές από το όξινο σύστημα καθαρισμού των αερίων, μπορεί να επιτευχθεί συγκέντρωση βρωμίου μέχρι και 10 g / l. Αυτή η συγκέντρωση θα μπορούσε να αυξηθεί σε μία μέγιστη τιμή 18 g / l στο πρώτο στάδιο ενός συστήματος αντίστροφης ροής με δύο στάδια όξινου καθαρισμού αερίων. Στη δεύτερη συσκευή καθαρισμού, επιτεύχθηκαν συγκεντρώσεις βρωμίου μέχρι και 20 g / l. Ωστόσο, σε αυτές τις εκροές το Br είναι παρόν στην μορφή βρωμιδίου και συνοδεύεται από υψηλές συγκεντρώσεις θειωδών ενώσεων (το οξειδωμένο αναγωγικό πρόσθετο).

Η αεριοποίηση των μετάλλων:

Η πτητικότητα των μετάλλων σε θερμικές διεργασίες εξαρτάται κυρίως από την μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στην διαδικασία. Ένας επιπλέον καθοριστικός παράγοντας είναι η χημική κατάσταση του μετάλλου. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η πτητικότητα των μετάλλων αυξάνεται με την απογραφή Cl στο καύσιμο, αφού τα χλωριούχα συχνά έχουν τα χαμηλότερα σημεία βρασμού από όλα τα μεταλλικά συστατικά. Όπως τα χλωριούχα, πολλά βρωμίδια μετάλλων έχουν παρόμοιο και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα χαμηλότερο σημείο βρασμού. Συνεπώς, το Br αναμένεται επίσης να ευνοεί την αύξηση της πτητικότητας. Κατά την διαδικασία της αξιολόγησης της επίδρασης και των δύο αλογόνων στην κινητικότητα των μετάλλων πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη και η αναλογία των μοριακών τους βαρών. Το μοριακό βάρος του Br είναι περίπου 2.25 φορές μεγαλύτερο από αυτό του Cl και η συγκέντρωσή του στα δημοτικά στερεά απόβλητα είναι 100 φορές μικρότερη από ότι του Cl. Για αυτόν τον λόγο δεν παρατηρείται η επίδραση του Br στην καύση απορριμμάτων.

Η ποσοστιαία αεριοποίηση ορίζεται ως το κλάσμα των μετάλλων που μεταφέρεται έξω από το στρώμα των καυσίμων και βρίσκεται στον καυστήρα και στην ιπτάμενη τέφρα. Με την εξαίρεση του υδραργύρου., καθόλου αέρια μεταλλικά είδη δεν ανιχνεύθηκαν σε απαέρια σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200 °C.

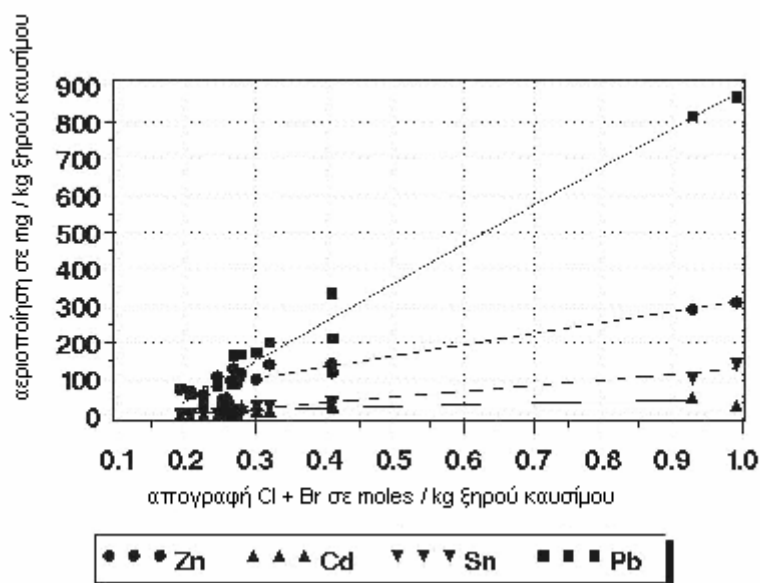
Συνδυασμένη επιρροή των Cl και Br

Σύμφωνα με την εμπειρία από παλιότερες δοκιμές καύσης στο εργοστάσιο Tamara με υψηλές συγκεντρώσεις Br στην είσοδο, η αεριοποίηση των βαρέων μετάλλων επαυξάνεται από την παρουσία και του Cl και του Br στα καύσιμα. Ειδικά για Cu, Zn, Sb, Sn και Pb παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην μεταφορά τους στην ιπτάμενη τέφρα.

Συνεπώς, ένας σχεδόν γραμμικός συσχετισμός μπορεί να παρατηρηθεί ανάμεσα στα ποσά ορισμένων μετάλλων ( για παράδειγμα Zn, Cd, Sn και Pb ) που μεταφέρονται από το στρώμα των καυσίμων και το μοριακό άθροισμα των δύο αλογόνων ( όπως



φαίνεται στο σχήμα 6.6). Στην περίπτωση άλλων μετάλλων, η σχέση δεν είναι τόσο γραμμική.



Σχήμα 6.6. Αεριοποίηση Zn, Cd, Sn, και Pb συναρτήσει της συσσωρευμένης μοριακής απογραφής του Cl και Br στο καύσιμο [2]

#### Ανακύκλωση του βρωμίου

Ένας σημαντικός σκοπός της δοκιμής ήταν η ανάκτηση του Br από τις εκροές του όξινου συστήματος καθαρισμού αερίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικό σύστημα συμπιεσμένων στηλών από συσκευές καθαρισμού αερίων με παράκαμψη (packed-column bypass scrubber system) που περιλαμβάνει δύο όξινα και ένα ουδέτερο στάδιο. Τα δύο όξινα στάδια λειτούργησαν σε κατάσταση αντίστροφης ροής ώστε να συγκεντρωθεί HCl και Br στην πρώτη συσκευή καθαρισμού.

Το σύστημα καθαρισμού αερίων με παράκαμψη λειτούργησε για 24 ώρες χωρίς καθόλου εκκενώσεις. Ο όγκος του διαλύματος καθαρισμού των αερίων ήταν στο πρώτο στάδιο 4.1 l και στα άλλα δύο 5 l στο καθένα. Κατά μέσο όρο, μέσα από το σύστημα πέρασε όγκος αερίου  $11.5 \text{ m}^3 / \text{h}$ . Το ουδέτερο στάδιο δεν λειτούργησε με αναγωγικό μέσο. Οι συγκεντρώσεις των Cl και Br στα διάφορα στάδια καταγράφονται στον Πίνακα 7.8.

	Συγκεντρώσεις ( g / l )					
	Στάδιο 1		Στάδιο 2		Στάδιο 3	
	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
MIX 2	151.9	18.3	10.1	0.6	0.08	0.60
MIX 1	29.3	3.3	0.6	0.02	0.02	0.09
TV 1	24.6	10.4	0.04	0.2	0.03	0.62
TV 2.1	15.8	9.8	0.03	0.2	0.02	0.50
MSW	54.8	1.6	0.36	0.01	0.02	0.01

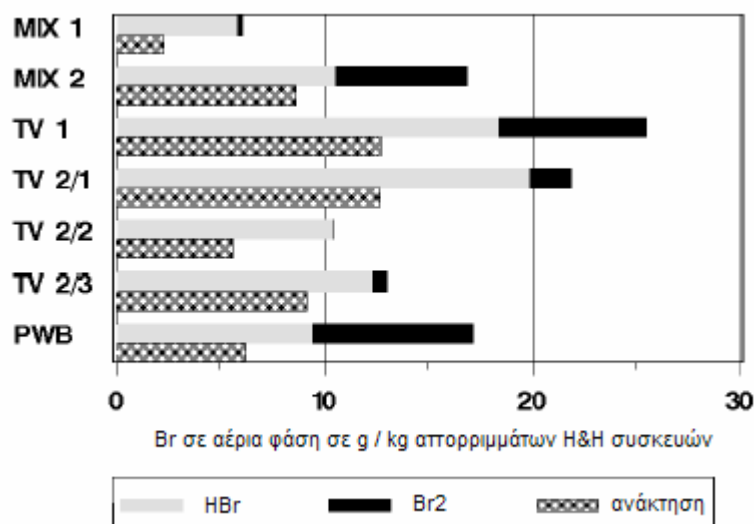
TV 2.2	32.1	8.6	0.16	0.04	0.02	0.01
TV 2.3	31.3	14.7	0.1	0.1	0.02	0.01
PWB	50.2	18.1	0.24	0.3	0.02	0.93

Πίνακας 6.8. Συγκεντρώσεις Cl και Br στα διάφορα στάδια του συστήματος καθαρισμού των αερίων

Είναι φανερό ότι οι συγκεντρώσεις χλωρίου στο πρώτο στάδιο, με την εξαίρεση της δοκιμής με το δείγμα MIX 2, ήταν παρόμοιας τάξης μεγέθους με αυτές μετά την πρώτη συσκευή (όξινου) καθαρισμού αερίων του τυπικού υγρού συστήματος καθαρισμού στις εγκαταστάσεις Tamara.

Ωστόσο, σε όλες τις δοκιμές οι συγκεντρώσεις βρωμίου ήταν πολύ υψηλότερες στην πρώτη συσκευή καθαρισμού με παράκαμψη από ότι ήταν στην αντίστοιχη τυπική συσκευή. Η δεύτερη συσκευή καθαρισμού με παράκαμψη, που ήταν επίσης όξινη, περιείχε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κι από τα δύο αλογόνα, υποδεικνύοντας ότι η συγκέντρωση στην πρώτη συσκευή ήταν πολύ αποδοτική. Στην τρίτη συσκευή καθαρισμού, υπό ουδέτερες συνθήκες, δεν απορροφήθηκε σχεδόν καθόλου βρώμιο (αυτή η συσκευή λειτουργούσε χωρίς καθόλου  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

Με χρήση των όγκων των απαερίων και των εκροών όπως επίσης και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων, έγινε μια προσεγγιστική εκτίμηση των αποδόσεων της απορρόφησης. Η βάση για τους υπολογισμούς είναι η ποσότητα του βρωμίου που απελευθερώθηκε ανά κιλό αποβλήτων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζονται οι υπολογισμένες ποσότητες βρωμίου που απελευθερώθηκαν, ξεχωριστά απεικονισμένες ως HBr και Br<sub>2</sub> όπως και η συνολική ποσότητα του Br που ανακτήθηκε στο σύστημα καθαρισμού με παράκαμψη.



Σχήμα 6.7. Απελευθέρωση και ανάκτηση βρωμίου στο σύστημα καθαρισμού αερίων με παράκαμψη [2]

Λαμβάνοντας υπόψη πολλές πηγές λαθών για μια τέτοια εκτίμηση, ειδικά την υπερεκτίμηση του HBr από την μέθοδο δειγματοληψίας, μπορεί να γίνει η υπόθεση

ότι το σύστημα καθαρισμού με παράκαμψη ανακτά όλο το HBr αλλά σχεδόν καθόλου Br<sub>2</sub> σε στοιχειακή μορφή καθώς δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα μέσο αποχρωματισμού που να περιείχε Br, όπως τα δισουλφίδια [2].

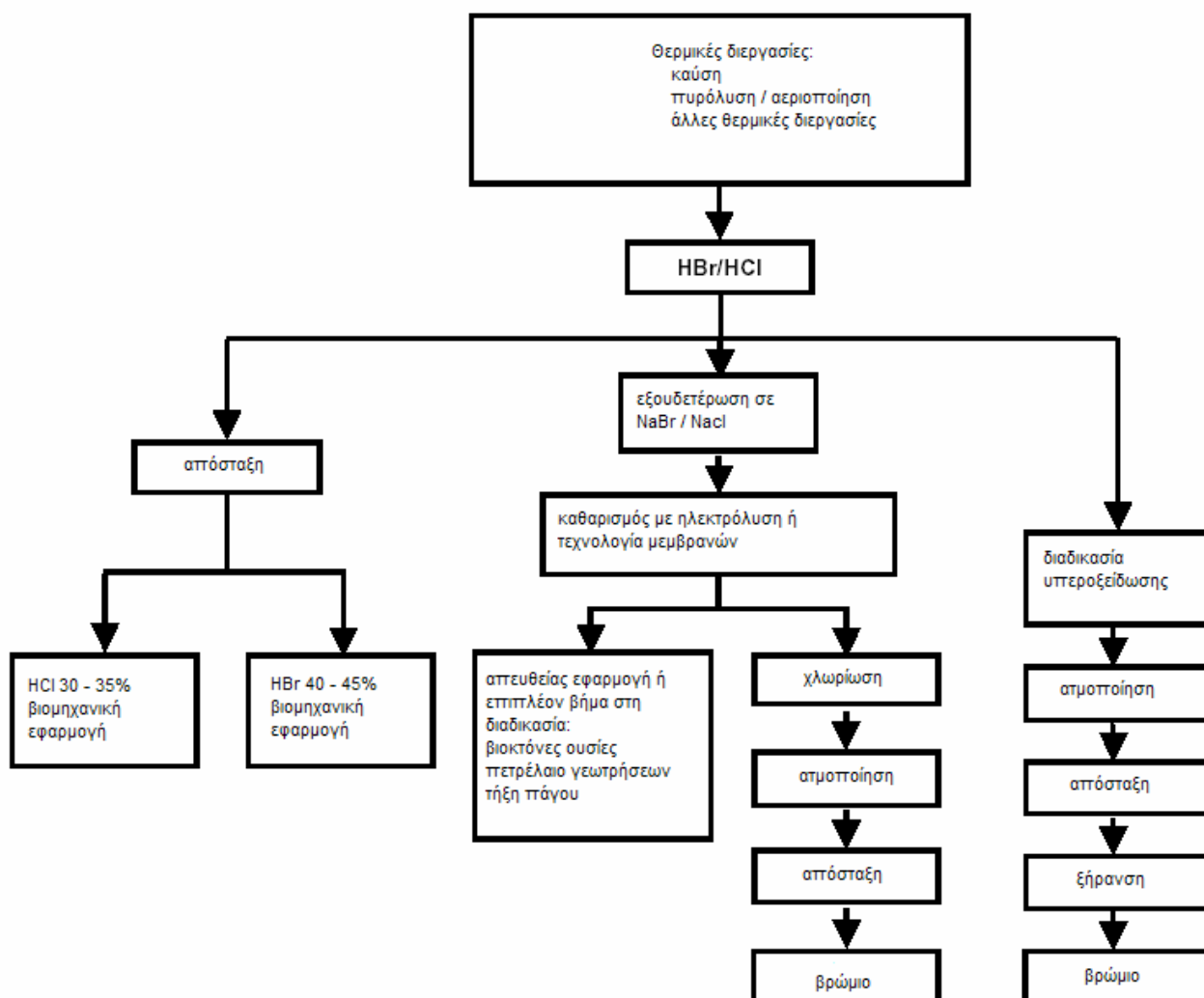
❖ Συν-καύση και διάβρωση: μια μελέτη που αφορά το HBr και το ελεύθερο βρώμιο

Μια μελέτη διάβρωσης πραγματοποιήθηκε από την EBFRIIP στα TNO και AKZO Nobel Engineering στην Ολλανδία για την εκτίμηση των επιπτώσεων του HBr στον καυστήρα [49], [53]. Αν τα πλαστικά με BFRs δεν υπερβαίνουν το 3% του συνολικού βάρους (ποσό μεγαλύτερο κατά 10 έως 15 φορές από αυτό που αντιστοιχεί στην σημερινή κατάσταση) δεν υπάρχει αυξημένη διάβρωση του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την ανάκτηση ενέργειας. Ο κύριος λόγος είναι ότι όλο το βρώμιο στην τροφοδοσία μετατρέπεται σε HBr (υδροβρωμικό οξύ) και όχι σε βρώμιο. Εκτιμάται ότι οι μηχανισμοί διάβρωσης οφείλονται κυρίως στο χλώριο και οι ρυθμοί διάβρωσης των διαφόρων τμημάτων του καυστήρα δεν θα αλλάξουν σημαντικά με την προσθήκη των AHHE στα δημοτικά στερεά απορρίμματα. Η παρουσία θείου στην τροφοδοσία αποτρέπει την παρουσία ελεύθερου βρωμίου σε αυτά τα επίπεδα.

#### 6.4.2. Χημική επεξεργασία βρωμίου μετά την θερμική επεξεργασία

Το βρώμιο που περιέχεται σε πλαστικά από AHHE με επιβραδυντές φλόγας απελευθερώνεται κατά την διάρκεια θερμικών διεργασιών όπως η αποτέφρωση και η πυρόλυση / αεριοποίηση. Κάτω από τυπικές συνθήκες, ανάλογα με το περιεχόμενο σε θείο και το μέγιστο επίπεδο βρωμίου που είναι παρόν στην τροφοδοσία, το βρώμιο απελευθερώνεται ως HBr. Για την αποφυγή υπερβολικών ποσών εκπομπών, το απελευθερωμένο HBr που περιέχεται στα απαέρια της καπνοδόχου πρέπει να περάσει από υγρό σύστημα καθαρισμού αερίων. Η πρώτη συσκευή καθαρισμού πρέπει να λειτουργεί κάτω από όξινες συνθήκες. Το οξύ που θα χρησιμοποιείται, για παράδειγμα HF, HCl ή HBr, πρέπει να υγρανθεί στο υδατικό διάλυμα. Οι συνήθεις κλίβανοι αποτέφρωσης διαθέτουν σύστημα από δύο συσκευές υγρού καθαρισμού αερίων, στο οποίο η δεύτερη συσκευή λειτουργεί με ένα αναγωγικό μέσο, όπως το δισουλφιδικό νάτριο (*sodium bisulphite*) ή το φορμικό νάτριο (*sodium formiate*) σε pH περίπου 7.4 – 7.8 [2].

Τρεις διαδικασίες είναι διαθέσιμες για των μετατροπή των τριών αυτών οξέων σε χρησιμοποιήσιμα προϊόντα: η απόσταξη (*distillation*), η εξουδετέρωση (*neutralisation*) και η υπεροξειδωση (*peroxide*) [14]. Οι παραπάνω διαδικασίες απεικονίζονται στο σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8. Πιθανές μέθοδοι ανακύκλωσης βρωμίου από AHHE [2]

Διαδικασία απόσταξης (distillation):

Είναι δυνατόν να γίνει απόσταξη του ανακτημένου υδατικού διαλύματος του HBr, HCl και HF. Εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε νερό, δεν θα ήταν οικονομικά εφικτό να μεταφερθεί σε μεγάλη απόσταση η άλμη (διάλυμα άλατος σε νερό) που προέρχεται από τη συσκευή καθαρισμού, επομένως η μονάδα απόσταξης πρέπει να είναι εγκατεστημένη στην ίδια τοποθεσία με τον θάλαμο καύσης [2].

Διαδικασία ουδετεροποίησης (neutralization):

Η δεύτερη επιλογή είναι η εξουδετέρωση του HBr με NaOH. Το NaBr που σχηματίζεται θα διαλυθεί στο διάλυμα της συσκευής καθαρισμού. Το υγρό από την συσκευή αντλείται για να επιτευχθεί μια σταθερή ποιότητα άλατος. Η ροή της άλμης μπορεί να υποστεί επεξεργασία σε διάφορα στάδια καθαρισμού όπως η ηλεκτρόλυση ή η τεχνολογία μεμβρανών για την παραγωγή καθαρού διαλύματος άλμης έτοιμου για χρήση σε ορισμένες εφαρμογές.

Για την ανάκτηση βρωμίου από το διάλυμα άλμης χρησιμοποιείται χλώριο για την απελευθέρωση του  $\text{Br}_2$  που στη συνέχεια εξέρχεται με την μορφή ατμού. Αυτή η επιλογή είναι εφικτή μόνο εάν η τροφοδοσία χλωρίου είναι διαθέσιμη στην συγκεκριμένη τοποθεσία. Διαφορετικά η εγκατάσταση μπορεί να είναι πολύ ακριβή και αντικοινομική [2].

Διαδικασία υπεροξειδωσης (peroxide process):

Η τρίτη εναλλακτική διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη της όξινης ροής που περιέχει το  $\text{HBr}$  με υπεροξείδιο και την απομάκρυνση του ατμού από  $\text{Br}_2$  που σχηματίζεται. Όταν απελευθερωθεί το  $\text{Br}_2$  πρέπει να υποστεί απόσταξη για την απομάκρυνση του  $\text{Cl}_2$  και άλλων στοιχείων με χαμηλό σημείο βρασμού εάν είναι παρόντα. Ένα βήμα ξήρανσης με θειικό οξύ είναι απαραίτητο για να καταστεί το  $\text{Br}_2$  έτοιμο για μεταφορά.

### 6.4.3. Πυρόλυση

Μια ‘καθαρή’ εναλλακτική λύση για την επεξεργασία των αποβλήτων είναι η παραγωγή στερεών, υγρών και αέριων καυσίμων μέσω πυρόλυσης [49]. Η πυρόλυση είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους για την επεξεργασία πολύπλοκων μειγμάτων από απόβλητα πολυμερών και την ανάκτηση του περιεχόμενου τους σε υλικά και ενέργεια [55]. Κατά την πυρόλυση μπορούν να ανακτηθούν όλα τα μέταλλα και να διαχωριστούν από τα υπολείμματα. Επιλεγμένες προσθήκες κατά την διάρκεια της πυρόλυσης μπορούν να παγιδεύσουν συστατικά όπως το χλώριο, το βρώμιο και τα βαρέα μέταλλα. Αν τα απόβλητα περιέχουν μέταλλα ή ανθρακικό ασβέστιο, το βρώμιο και το χλώριο παγιδεύονται επιλεκτικά από αυτά τα προϊόντα.

Η πυρόλυση είναι η προεπεξεργασία των αποβλήτων σε μέσες θερμοκρασίες (450-750 °C) απουσία οξυγόνου. Η διάσπαση της περιεχόμενης οργανικής ύλης οδηγεί στον σχηματισμό αέριας και στερεής φάσης. Η τεχνική της πυρόλυσης αυξάνει την αξία του ενεργειακού περιεχόμενου των αποβλήτων παράγοντας ένα σταθερό στερεό καύσιμο που μπορεί να αποθηκευτεί και ένα πλεόνασμα αερίου προς καύση. Οι σύγχρονες τάσεις δείχνουν ότι μία μονάδα μπορεί να επεξεργαστεί 2 με 6 mton/ h αντιστοιχώντας σε δυνατότητα μεταξύ 15000 και 50000 mton/ year. Από την άλλη μικροί, φούρνοι πυρόλυσης από 2 t/ h μπορούν να ανταποκριθούν στις τοπικές απαιτήσεις. Μετά την πυρόλυση, η στερεά και αέρια φάση πρέπει να διατιμηθούν. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες κλιβάνων, όπως της μετακινούμενης κλίνης και της ρευστοποιημένης κλίνης. Οι κλίβανοι μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- με έμμεση θέρμανση από καύσιμα, ηλεκτρισμό ή ατμό (πυρόλυση)
- με απευθείας θέρμανση από τα αέρια τα οποία παράγονται από την ολική ή μερική καύση των αερίων της πυρόλυσης και/ ή των στερεών (αεριοποίηση)

Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 30 έως 60 min (περιστρεφόμενος κλίβανος) ή μέχρι και λίγες ώρες για σταθερή κλίνη. Αυτές οι τεχνολογίες είναι οικονομικά κατάλληλες για μια αποκεντρωμένη διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων (μικρές μονάδες όπου τα απορρίμματα αποσυναρμολογούνται τοπικά) [49]. Τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή ως πρώτες ύλες για την πετροχημική βιομηχανία, ενώ τα πρόσθετα στα πολυμερή υλικά (όπως τα μέταλλα ή τα ανόργανα σωματίδια) παραμένουν στα υπολείμματα [55].

Για την εκτίμηση της δυνατότητας ανάκτησης βρωμίου ή υδροβρωμίου HBr από τεχνικής και οικονομικής άποψης, πραγματοποιήθηκαν δύο πιλοτικές δοκιμές. Για την προσομοίωση της διαδικασίας πυρόλυσης/ αεριοποίησης επιλέχθηκε το Κέντρο Ενεργειακής Έρευνας στην Ολλανδία (ECN, *Energy Research Centre of the Netherlands*) για τις πιλοτικές δοκιμές της διαδικασίας *Pyromaat* (Gibros/ PEC). Πιλοτικές δοκιμές για την πυρόλυση των ΑΗΗΕ πραγματοποιήθηκαν επίσης στο Ερευνητικό Κέντρο Karlsruhe της Γερμανίας, για την ανάπτυξη του προγράμματος *Haloclean*.

#### ❖ Πρόγραμμα *Haloclean* [49]

Ο σκοπός της συγκεκριμένης διαδικασίας πυρόλυσης είναι να διαχωριστούν τα πρόσθετα βρωμιούχα συστατικά από τα αδρανή και πολύτιμα μέταλλα στα ηλεκτρονικά απόβλητα. Στο Ερευνητικό Κέντρο Karlsruhe της Γερμανίας δημιουργήθηκε ένα πιλοτικό εργοστάσιο για την θερμική- χημική επεξεργασία δύο σταδίων με στόχο την μετατροπή των υλικών των ΑΗΗΕ που περιέχουν αλογόνα σε ‘καθαρά’ καύσιμα και σε υπολείμματα από όπου θα μπορούν να ανακτηθούν ευγενή μέταλλα. Το πιλοτικό εργοστάσιο περιλαμβάνει δύο περιστρεφόμενους φούρνους, αερίου καυσίμου και η θερμοκρασία ποικίλει μεταξύ των 250 και 450 °C. Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται ανάμεσα στην μία και τέσσερις ώρες. Ο στόχος του προγράμματος περιλαμβάνει την ανάκτηση του βρωμίου και την παραγωγή ελαίων που να είναι ‘καθαρά’ από βρώμιο.

Αφού το περιεχόμενο σε βρώμιο μετά το δεύτερο βήμα ήταν επίσης πολύ υψηλό για την χρήση των ελαίων της πυρόλυσης σε περαιτέρω χημικές διαδικασίες όπως η σύνθεση της μεθανόλης της ανακτημένης φαινόλης, απαιτείται ένα επιπλέον βήμα επεξεργασίας όπως για παράδειγμα με πολυπροπυλένιο. Από το υπόλειμμα της πυρόλυσης, φάνηκε ότι μετά από δύο στάδια πυρόλυσης περίπου το 45% του υλικού παρέμεινε στο υπόλειμμα, ανεξαρτήτως από την θερμοκρασία ή τον χρόνο της διαδικασίας. Τα ηλεκτρονικά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε αέριο υδροβρώμιο, σε ένα σχεδόν αποβρωμιωμένο έλαιο και ένα υπόλειμμα που περιέχει τα ευγενή μέταλλα σε μια πιο συγκεντρωμένη μορφή. Όλα αυτά τα κλάσματα είναι κατάλληλα για περαιτέρω χρήση. Το 2006, οι πιλοτικές εγκαταστάσεις θα λειτουργήσουν για έξι μήνες δίπλα σε μια εταιρία αποσυναρμολόγησης, για την εκτίμηση των πρακτικών αποτελεσμάτων της διαδικασίας.

#### ❖ Πιλοτική δοκιμή στις εγκαταστάσεις ‘Pyromaat’

Σε μια πιλοτική δοκιμή που πραγματοποιήθηκε για την βιομηχανία του βρωμίου στο Ενεργειακό Ερευνητικό Κέντρο (ERC, *energy research centre*) της Ολλανδίας διαπιστώθηκε ότι είναι δυνατή η ανάκτηση του βρωμίου μέσω θερμικών διεργασιών. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα στάδια της αεριοποίησης, της πυρόλυσης (550 °C), ενώ και η αεριοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (>1230 °C) εξετάζεται ως πιθανή λύση. Σε πιλοτικές δοκιμές στις εγκαταστάσεις του ERC ‘Pyromaat’, το βρώμιο ανακτήθηκε με υγρό αλκαλικό καθαρισμό του αερίου από το κλάσμα των πλαστικών και εγκρίθηκε από την βιομηχανία βρωμίου [49].

Οι εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν έναν αντιδραστήρα πυρόλυσης (550 °C), έναν αποτεφρωτήρα (>1230 °C) και ένα υγρό (αλκαλικό) σύστημα καθαρισμού των αερίων. Το αλκαλικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,06 M NaOH και το pH διατηρήθηκε στην τιμή 7 [54.α].

Εκτός από τις έρευνες που πραγματοποιούνται στις δύο πιλοτικές εγκαταστάσεις που προαναφέρθηκαν, έχουν διεξαχθεί και αρκετά πειράματα σε εργαστηριακό επίπεδο με στόχο τη μελέτη της δυνατότητας ανακύκλωσης του βρωμίου από τα πλαστικά των ΑΗΗΕ με πυρόλυση. Στη συνέχεια αναφέρονται συνοπτικά επτά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, με στόχο των προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την ανάκτηση βρωμίου με τη μέθοδο της πυρόλυσης.

#### ❖ Πρώτο πείραμα: αποτοξίνωση των βρωμιούχων ελαίων πυρόλυσης [14]

Στόχος της συγκεκριμένης έρευνας ήταν η ανάπτυξη μιας καινοτόμας τεχνολογίας για την πυρολυτική μετατροπή των βρωμιούχων φαινολών σε ένα αναγωγικό μέσο με στόχο την ανάκτηση προϊόντος για εμπορική χρήση. Οι βρωμιούχες φαινόλες είναι τοξικά προϊόντα, που ρυπαίνουν τα έλαια της πυρόλυσης των ΑΗΗΕ. Τα πειράματα πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν με 2,6-διβρωμοφαινόλη, TBBPA, έλαια από πυρόλυση των ΑΗΗΕ και πολυπροπυλένιο ή πολυαιθυλένιο σε κάψουλες υπό σταθερή ατμόσφαιρα με ήμι-ισοθερμικές συνθήκες (300-400 °C), με διαφορετικό χρόνο παραμονής (10-30 min). Βέλτιστες συνθήκες παρουσιάστηκαν κατά την χρήση του πολυπροπυλενίου στους 350 °C με χρόνο παραμονής 20 min. Τα κύρια προϊόντα της πυρόλυσης αναγνωρίστηκαν ως HBr και φαινόλη.

Επομένως, η πυρολυτική επεξεργασία των ΑΗΗΕ με στόχο την ανάκτηση υλικών και ενέργειας θα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό υψηλά τοξικών βρωμιούχων συστατικών, κυρίως βρωμιούχων φαινολών μαζί με μη βρωμιούχα οργανικά, κυρίως φαινολών. Τα έλαια της πυρόλυσης πρέπει να υποβληθούν σε αποβρωμίωση πριν από την περαιτέρω χρήση τους.

Πολλές μέθοδοι είναι γνωστές για την αποσύνθεση των οργανικών συστατικών που περιέχουν αλογόνα. Μεταξύ τους, η υδροαφαλογονοποίηση που διεξάγεται στους 250-400 °C παρουσία καταλυτών που περιέχουν μέταλλα (χρησιμοποιείται συχνά η ομάδα οκτώ) και καθαρό υδρογόνο. Ωστόσο, απουσία καταλυτών, απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες (700-1400 °C) για την ανταλλαγή ατόμων αλογόνου με υδρογόνο. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή δύναμη του δεσμού C-Br, που απαιτεί υψηλή ενέργεια για τη διάσπασή του. Εκτός από το καθαρό υδρογόνο, οι υδρογονάνθρακες (μεθάνιο, n-εξάνιο) μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αντίδραση ανταλλαγής. Στην βιβλιογραφία η πυρόλυση του TBBPA, της βρωμοναφθαλίνης, του βρωμοκυκλοεξανίου και του βρωμοεξανίου παρουσία δοτών υδρογόνων (**tetralin**, **eicosane**) αναφέρεται στους 600 °C σε κάψουλες, όπου καταγράφηκαν υψηλά επίπεδα ανάκτησης HBr για χρόνους παραμονής 30 και 60 min. Η θερμοκρασία για την πραγματοποίηση της αναγωγικής αφαλογόνωσης μπορεί να μειωθεί ακόμα περισσότερο, καθώς για τις βρωμιούχες φαινόλες ο σχηματισμός ριζών λόγω της διάσπασης του δεσμού C-Br έχει αναφερθεί και για θερμοκρασία ίση με 250 °C.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν να εξετασθεί εάν το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αναγωγική πηγή για την αφαλογόνωση των βρωμιούχων φαινολών στους 300-400 °C. Όπως αποδείχτηκε,

οι βρωμιούχες φαινόλες μπορούν να αποβρωμιωθούν με αναγωγικό μέσο το PP ή το PE με ανάκτηση HBr και φαινολών σε θερμοκρασιακό εύρος 350-400 °C. Το PP παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό αποβρωμίωσης από ότι το PE και η χρήση του PP μπορεί να μειώσει την θερμοκρασία της αντίδρασης αποβρωμίωσης. Επομένως, το PP είναι αποτελεσματικό για την αποβρωμίωση των ελαίων πυρόλυσης από ΑΗΗΕ [14].

❖ Δεύτερο πείραμα: κινητική της πυρόλυσης των υλικών συσκευασίας ηλεκτρονικών συσκευών σε ατμόσφαιρα αζώτου [56]

Οι συσκευασίες των ηλεκτρονικών αποτελούνται από ρητίνες με υψηλό περιεχόμενο σε σιλίκονη (60-80% κατά βάρος) και οι υπολειμματικές ρητίνες που παράγονται κατά την διαδικασία συσκευασίας IC αποτελούν περίπου το 30-50% κατά βάρος των συνολικών συστατικών από ρητίνες. Η τήξη και αποσύνθεσή τους είναι δύσκολη, οπότε οι XYTA είναι ο κύριος τρόπος διάθεσής τους. Ωστόσο, επειδή τα πλαστικά υλικά είναι κυρίως μη βιοδιασπάσιμα, οι XYTA δεν είναι πρακτική λύση για την διάθεση τους.

Στα πλαίσια του συγκεκριμένου πειράματος ερευνήθηκε η κινητική της πυρόλυσης των υλικών συσκευασίας των ηλεκτρονικών συσκευών, για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης (5, 10, 15, 20 K/min) σε αδρανή ατμόσφαιρα με χρήση θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (thermogravimetric analysis, TGA). Τα χαρακτηριστικά της πυρόλυσης των δειγμάτων εξετάστηκαν από SEM, XRD, FTIR, ICP-MS (plasma-mass spectrometer) και EA. Αναλύθηκε η επίδραση των συνθηκών θέρμανσης στην επιφανειακή περιοχή και στην δομή των πόρων των δειγμάτων. Δύο στάδια αντίδρασης συνθέτουν την πυρόλυση των υλικών συσκευασίας των ηλεκτρονικών συσκευών, όταν άζωτο είναι παρόν στο φέρον αέριο. Παρουσιάζονται οι σχετικές παράμετροι της κινητικής, συμπεριλαμβανομένου και της ενέργειας ενεργοποίησης, του παράγοντα προ της λογαριθμικής και της σειράς των αντιδράσεων.

Ο ρυθμός μετατροπής  $x$  των υλικών των ηλεκτρονικών συσκευασιών που πυρολύονται ορίζεται ως:

$$X = (W_o - W) / (W_o - W_{oo}) \quad (6.1)$$

Όπου  $W_o$ ,  $W$  και  $W_{oo}$  αντιπροσωπεύουν την αρχική, την στιγμιαία και την τελική μάζα του δείγματος αντιστοίχως.

Ο ρυθμός μετατροπής στην πυρόλυση  $dx/dt$  μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω αντίδραση:

$$dx/dt = k f(x) \quad (6.2)$$

Η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης  $k$  εκφράζεται από την αντίδραση Arrhenius:

$$k = A \exp (-E/RT) \quad (6.3)$$



Όπου  $A$  είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $T$  η θερμοκρασία της αντίδρασης. Η συνάρτηση μετατροπής, ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, εκφράζεται ως εξής:

$$f(x) = (1-x)^n \quad (6.4)$$

όπου  $n$  η τάξη της αντίδρασης. Με αντικατάσταση των εξισώσεων (6.3) και (6.4) στην (6.2) προκύπτει:

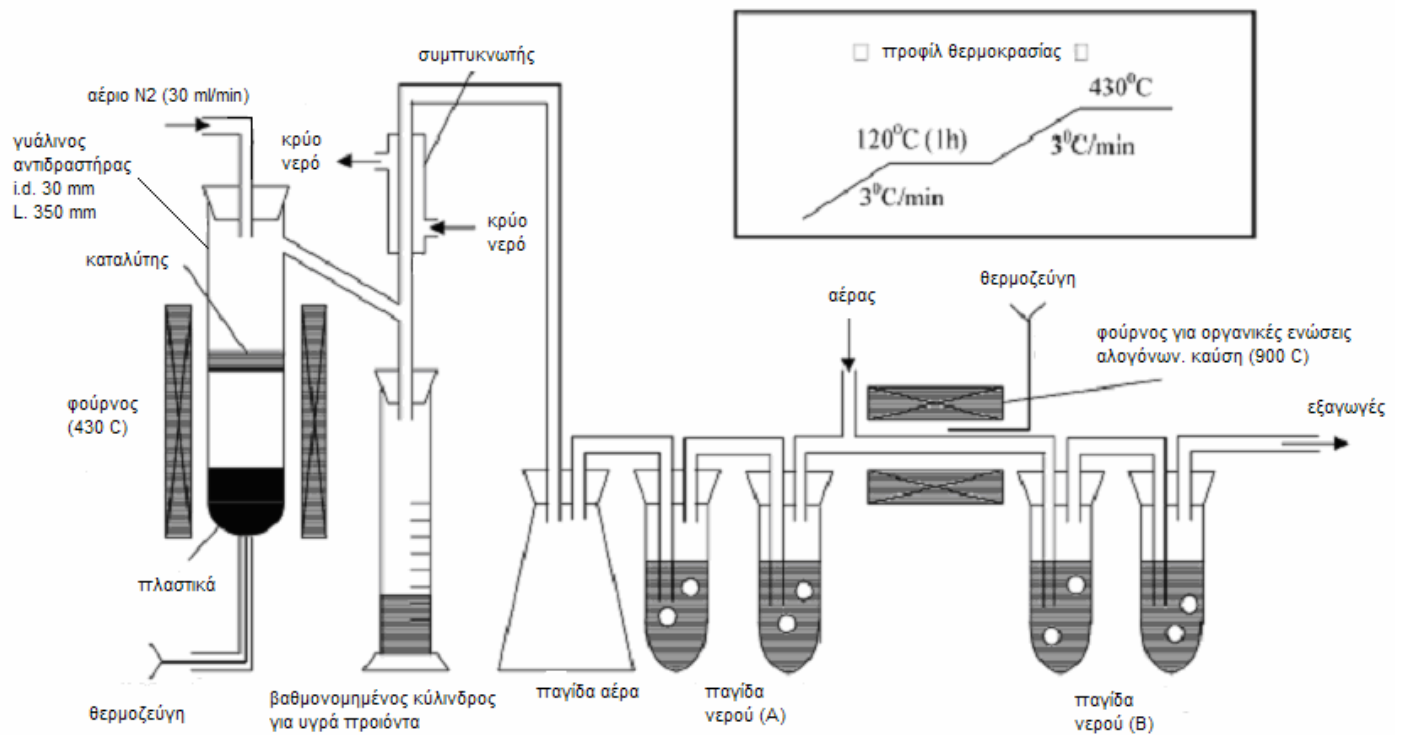
$$\ln(dx/dt) = \ln[A(1-x)^n] - E/RT \quad (6.5)$$

Οι ενέργειες ενεργοποίησης μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες. Τα αποτελέσματα θα είναι χρήσιμα για την ανάπτυξη συστημάτων πυρόλυσης ή αποτέφρωσης για πλαστικά απορρίμματα από ηλεκτρονικά εξαρτήματα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στο σύστημα της πυρόλυσης περιλαμβάνονται δύο στάδια αντίδρασης. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η αποσύνθεση των εποξικών ρητινών και των φαινολικών ρητινών σε ενδιάμεσα προϊόντα, που μπορεί να είναι οργανικά υλικά χαμηλότερου μοριακού βάρους, με ταυτόχρονη απελευθέρωση πτητικών. Στο δεύτερο στάδιο, τα ενδιάμεσα προϊόντα, με επιπλέον πυρόλυση σχηματίζουν τα τελικά προϊόντα, που είναι ο άνθρακας, η σιλικόνη, η πίσσα και τα πτητικά αέρια. Η τελική θερμοκρασία αντίδρασης και το εύρος της αντίδρασης αυξάνονται όταν ο ρυθμός θέρμανσης αυξάνεται. Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να χωριστεί σε τρεις ομάδες. Η παρατηρούμενη θερμική συμπεριφορά ερμηνεύεται με βάση τις δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις, την αποσύνθεση των εποξικών ρητινών και των φαινολών, που είναι τα κύρια συστατικά των ρητινών των υλικών συσκευασίας ηλεκτρονικών συσκευών [56].

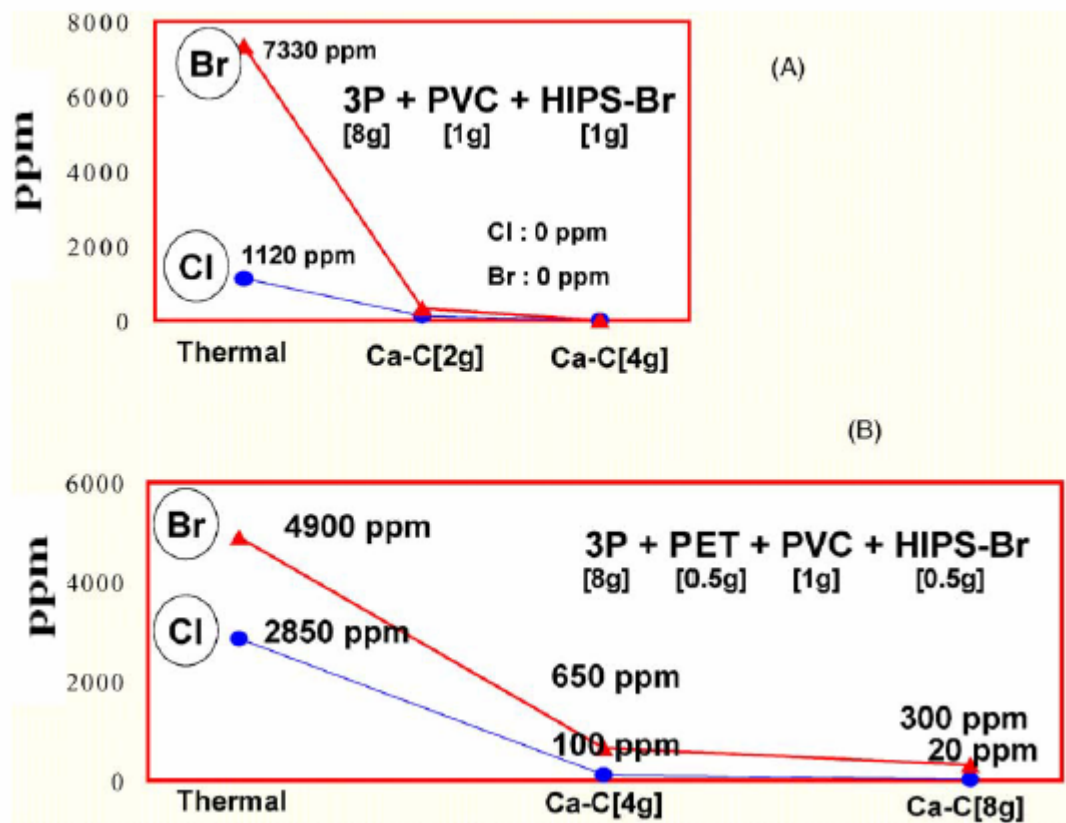
❖ Τρίτο πείραμα: μελέτες πυρόλυσης των πλαστικών PP/ PE/ PS/ PVC/ HIPS-Br αναμειγμένα με PET και αφαλογόνωση των υγρών προϊόντων [57]

Η πυρόλυση των PP/ PE/ PS/ PVC/ HIPS-με BEΦ αναμειγμένων με PET πραγματοποιήθηκε στους 430 °C κάτω από ατμοσφαιρική πίεση με χρήση διαδικασίας ημι-διαλείποντος έργου. Η παρουσία του PET στο μείγμα της πυρόλυσης επηρέασε σημαντικά τον σχηματισμό των προϊόντων της αποσύνθεσης και την συμπεριφορά διάσπασης του μείγματος των πλαστικών. Παρατηρήθηκαν οι εξής επιδράσεις του PET στην πυρόλυση του μείγματος των πλαστικών:

1. η απόδοση σε υγρά προϊόντα μειώθηκε και ο σχηματισμός αέριων προϊόντων αυξήθηκε
2. ένα υπόλειμμα με υφή κεριού σχηματίστηκε εκτός από το ανθρακικό υπόλειμμα
3. δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός του  $SbBr_3$  στα υγρά προϊόντα
4. η απόδοση σε χλωριούχα αλκάνια αυξήθηκε όπως επίσης και του βινυλοβρωμίου και του αιθυλοβρωμίου. Η χρήση σύνθετων καταλυτών  $Ca-C$  απομάκρυνε πλήρως το περιεχόμενο του χλωρίου και του βρωμίου από τα υγρά προϊόντα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, ωστόσο παρουσία του PET το καταλυτικό πείραμα έδωσε υγρά προϊόντα με περιεχόμενο 310 ppm σε Br και 20 ppm σε Cl. Επιπροσθέτως, ο καταλύτης αύξησε την απόδοση σε υγρά προϊόντα περίπου 3-6% κατά βάρος καθώς και ενίσχυσε την εξέλιξη του αέριου προϊόντος και μείωσε την απόδοση σε υπόλειμμα. Οι υγροί υδρογονάνθρακες απαλλαγμένοι από τα αλογόνα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία σε ένα διυλιστήριο ή ως καύσιμα.



Σχήμα 6.9. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για την πυρόλυση του μείγματος των πλαστικών που περιείχε PET (PE 3 g, PP 3 g, PS 2 g)



Σχήμα 6.10. Επίδραση του Ca-C στην αφαλογόνωση του μείγματος των πλαστικών (Α) και του μείγματος που περιείχε PET (Β)

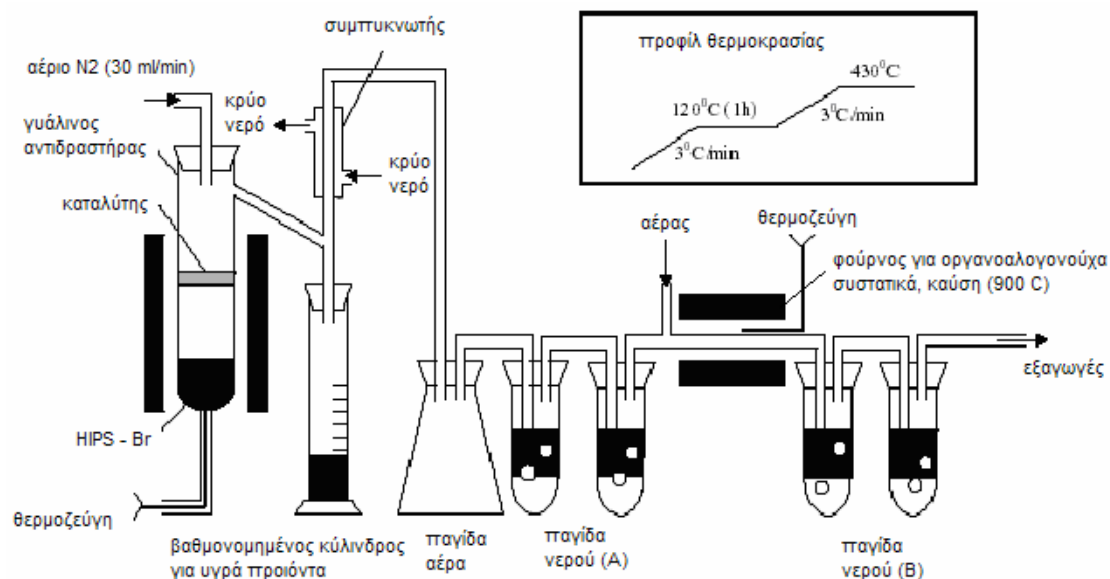
Η χρήση του καταλύτη Ca-C απομάκρυνε ποσοστό μεγαλύτερο από 94% του βρωμίου και μεγαλύτερο από 99% του χλωρίου που περιεχόταν στα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης του μείγματος πλαστικών που περιείχε PET. Η πλήρης απομάκρυνση του περιεχόμενου σε αλογόνα και η ανάπτυξη τροποποιημένων καταλυτών είναι σε εξέλιξη [57].

❖ Τέταρτο πείραμα: επίδραση του PET στην πυρόλυση HIPS που περιέχει BEΦ και καταλυτική αποβρωμίωση των υγρών προϊόντων [8]

Η πυρόλυση HIPS που περιείχε BEΦ (δεκαβρωμοδιφαινυλοξείδιο, DDO) σε μείγμα με PET πραγματοποιήθηκε στους 430 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση σε αντιδραστήρα ημι διαλείποντος έργου (batch). Η προσθήκη του PET στο HIPS-Br επηρέασε σημαντικά τον σχηματισμό των προϊόντων της αποδόμησης και την συμπεριφορά της διάσπασης του HIPS-Br. Προέκυψαν οι εξής παρατηρήσεις σχετικά με την προσθήκη του PET κατά την πυρόλυση του HIPS-Br:

- ο ρυθμός του σχηματισμού και η απόδοση σε υγρά προϊόντα μειώθηκαν
- ο σχηματισμός των υπολειμματικών και αέριων προϊόντων αυξήθηκε
- ο μέσος αριθμός ατόμων άνθρακα στα υγρά προϊόντα μειώθηκε από 12,5 σε 9,1
- η απόδοση σε υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους μειώθηκε και το ποσό των υδρογονανθράκων από C<sub>6</sub> σε C<sub>10</sub> διπλασιάστηκε
- βαριά υπολείμματα κηρώδους υφής σχηματίστηκαν στο πάνω μέρος του τοιχώματος του γυάλινου αντιδραστήρα εκτός από το στερεό υπόλειμμα στον πυθμένα του αντιδραστήρα
- συστατικά αντιμονίου παρατηρήθηκαν στο στερεό υπόλειμμα σε αντίθεση με τον σχηματισμό του τριβρωμιδίου του αντιμονίου (SbBr<sub>3</sub>) που ανιχνεύτηκε στα υγρά προϊόντα του HIPS-Br απουσία του PET.

Επιδιώχθηκε η αποβρωμίωση των βρωμιούχων υγρών υδρογονανθράκων με χρήση καταλυτών με βάση τον σίδηρο και το ασβέστιο για την παραγωγή υδρογονανθράκων απαλλαγμένων από αλογόνα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία σε διυλιστήριο ή ως καύσιμο.



Σχήμα 6.11. Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για την πυρόλυση των HIPS-Br και του μείγματος του HIPS-BR με το PET.

Δείγμα	Καταλύτης	Κατανομή βρωμιούχων (κατά βάρος %)				
		Υγρό (L)	Αέριο (G)		Υπόλειμμα	
			Οργανικό αέριο	Ανόργανο αέριο	Στερεό	Κηρός
HIPS-Br	-	76	0,21	8,5	5,51	0
HIPS-Br/ PET	-	17,4	1,04	50,0	0,33	2,39
HIPS-Br/ PET	Ca-C (4 g)	11,5	1,33	0,08	0,65	0,08
HIPS-Br/ PET	Fe-C (4 g)	7,2	0,97	0,07	5,81	0,08

Πίνακας 6.9. Διανομή του περιεχόμενου σε βρώμιο στα προϊόντα της διάσπασης του HIPS-Br και του μείγματος του HIPS-Br με το PET με και χωρίς καταλυτική αποβρωμίωση στους 430 °C.

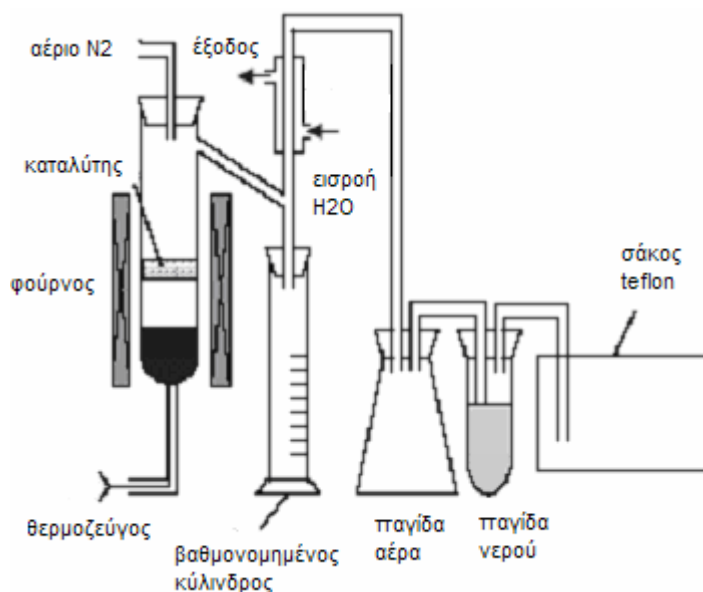
Συμπερασματικά, η προσθήκη του 20% PET στο HIPS-Br έχει αξιοσημείωτη επίδραση στον σχηματισμό των προϊόντων διάσπασης, όσον αφορά την διάσπαση των μεμονωμένων συστατικών του HIPS-Br. Η παρουσία μικρών ποσών PET κατά την πυρόλυση του μίγματος συμβάλλει στη μείωση της παραγωγής υγρών προϊόντων βρωμίου κατά 50%. Συνεπώς η διαδικασία αποβρωμίωσης των υγρών προϊόντων θα είναι σημαντικά πιο εύκολη από ότι στην περίπτωση του μίγματος χωρίς PET [8].

- ❖ Πέμπτο πείραμα: θερμική διάσπαση των PE και PS αναμεμιγμένων με ABS-Br και αποβρωμίωση των ελαίων της πυρόλυσης από καταλύτες που βασίζονται σε Fe και Ca [58]

Μείγματα πολυμερών που περιείχαν 8 g υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (PE) ή πολυστυρενίου (PS) και 2 g ABS συμπολυμερούς που περιείχε έναν εποξικό πολυβρωμιούχο επιβραδυντή φλόγας διασπάστηκαν θερμικά στους 450 °C. Για την καταλυτική διάσπαση χρησιμοποιήθηκαν  $\text{FeOOH}$  και δύο ανθρακικά συστατικά που βασίζονται στον σίδηρο (Fe-C) και το ασβέστιο (Ca-C), ενώ η επίδρασή τους στο ποσό του βρωμίου και του αζώτου και η διανομή στα έλαια της πυρόλυσης καθορίστηκε από ανάλυση GC-AED.

Ο αντιδραστήρας ημι-διαλείποντος έργου (semi-batch) καθαρίστηκε πριν από τα πειράματα με ροή αερίου αζώτου. Τα πτητικά προϊόντα της διάσπασης συμπυκνώθηκαν σε έναν συμπυκνωτή και συλλέχθηκαν ως έλαια σε έναν βαθμονομημένο κύλινδρο που επέτρεψε τον καθορισμό του ρυθμού συσσώρευσης. Τα αέρια προϊόντα που δεν μπορούσαν να συμπυκνωθούν διαβιβάστηκαν μέσα από μια φιάλη με νερό για την παγίδευση της αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) και του υδροκυανίου ( $\text{HCN}$ ) ή του υδροβρωμικού οξέος ( $\text{HBr}$ ) πριν συλλεχθούν σε ένα σάκκο από Teflon τα αέρια που είναι μη διαλυτά στο νερό. Για την καταλυτική διαδικασία, 2 g από καταλύτες βασισμένους στον σίδηρο ή το ασβέστιο με μέσο μέγεθος σωματιδίων του 1 mm τοποθετήθηκαν σε ανοξείδωτο ατσάλινο πλέγμα μέσα στον αντιδραστήρα 13 cm πάνω από τον πυθμένα του αντιδραστήρα, σε κατάσταση επαφής με την αέρια φάση (vapor phase contact, VPC). Δηλαδή, οι καταλύτες βρίσκονται σε επαφή και αντιδρούν με τα πτητικά προϊόντα από την βασική διάσπαση των πολυμερών.

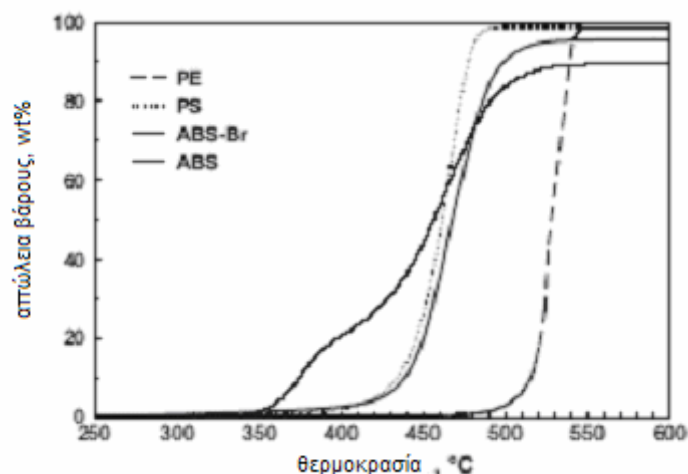
Τα προϊόντα της διάσπασης ταξινομήθηκαν ως αέρια, υγρά (έλαια), κατάλοιπα κεριού που επικάλυπταν τα τοιχώματα του γυάλινου αντιδραστήρα που ήταν εκτός του φούρνου και υπόλειμμα άνθρακα που έμεινε στον πυθμένα του αντιδραστήρα.



Σχήμα 6.12. Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για την θερμική διάσπαση των μειγμάτων πολυμερών των PE/ABS-Br και PS/ABS-Br στους 450 °C.

#### Αποτελέσματα

Οι καμπύλες TG για τα PE, PS και ABS-Br που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.13 δείχνουν διαφορετική συμπεριφορά κατά την διάρκεια της θερμικής διάσπασης των μεμονωμένων πολυμερών.



Σχήμα 6.13. Καμπύλες TG για τα πολυμερή PE, PS, ABS-Br και ABS

Η θερμική και καταλυτική διάσπαση των μειγμάτων των πολυμερών των PE/ABS-Br και PS/ABS-Br πραγματοποιήθηκε στους 450 °C. Συμπερασματικά, η θερμική διάσπαση του μείγματος PE/ABS-Br παράγει έλαια που περιέχουν ευρύ φάσμα από κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες και περίπου 3000 ppm αζώτου και 2000 ppm βρωμίου. Τα παράγωγα βενζίνης ήταν τα κύρια συστατικά στα έλαια της πυρόλυσης για το μείγμα PS/ABS-Br ενώ το ποσό του οργανικού αζώτου και του βρωμίου ήταν περίπου 4000 και 2000 ppm αντιστοίχως. Το FeOOH και ο καταλύτης με βάση τον ανθρακικό σίδηρο απομάκρυνε πλήρως το βρώμιο από τα έλαια της πυρόλυσης των PE/ABS-Br αλλά το αποτέλεσμα ήταν χαμηλότερο για τα έλαια των PS/ABS-Br λόγω του υψηλότερου χρόνου αντίδρασης. Αυτοί οι καταλύτες επίσης μείωσαν το ποσό του αζώτου στα έλαια μετατρέποντας τις ενώσεις νιτριλίου σε αέρια αμμωνία. Τα ανθρακικά συστατικά με βάση το ασβέστιο συνέβαλαν στη μείωση της συγκέντρωσης του αζώτου στα έλαια των PE/ABS-Br αλλά και στην αύξηση της συγκέντρωσης του αζώτου στα έλαια των PS/ABS-Br. Η αποτελεσματικότητα των ανθρακικών συστατικών ως προς την απομάκρυνση του βρωμίου από τα έλαια της πυρόλυσης ήταν μικρότερη σε σχέση με τους καταλύτες σιδήρου [58].

Συμπερασματικά, οι καταλύτες με βάση τον σίδηρο απομάκρυναν το βρώμιο από τα έλαια της πυρόλυσης και μείωσαν το ποσό του αζώτου μετατρέποντας τις ενώσεις νιτριλίου σε αμμωνία. Οι καταλύτες με βάση το ανθρακικό ασβέστιο είχαν χαμηλότερη απόδοση, ειδικά στην πυρόλυση του μείγματος PS/ABS-Br. Τα υγρά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα έλαια ή ως τροφοδοσία στην διαδικασία διύλισης του πετρελαίου (feedstock in petroleum refinery).

❖ Έκτο πείραμα: ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, πυρόλυση πρότυπων πολυμερών με επιβραδυντές φλόγας [59]

Η επεξεργασία με πυρόλυση των πρότυπων πολυμερών πραγματοποιήθηκε με στόχο την μελέτη της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ, που περιέχουν ΒΕΦ. Η πυρόλυση υψηλής απόδοσης πολυστυρενίου και εποξικών ρητινών, με επιβραδυντές φλόγας, πραγματοποιήθηκε σε συστήματα συνεχούς ροής και σε κλειστά συστήματα. Σε όλες

τις περιπτώσεις, τρία κλάσματα προήλθαν από την επεξεργασία με πυρόλυση: αέρια προϊόντα (κυρίως HBr), έλαια πυρόλυσης και υπολείμματα. Τα προϊόντα της πυρόλυσης αναλύθηκαν με φασματομετρία FT-IR και GC-MS και η εξέλιξη του βρωμίου παρακολούθηθηκε με ειδικό ηλεκτρόδιο βρωμίου.

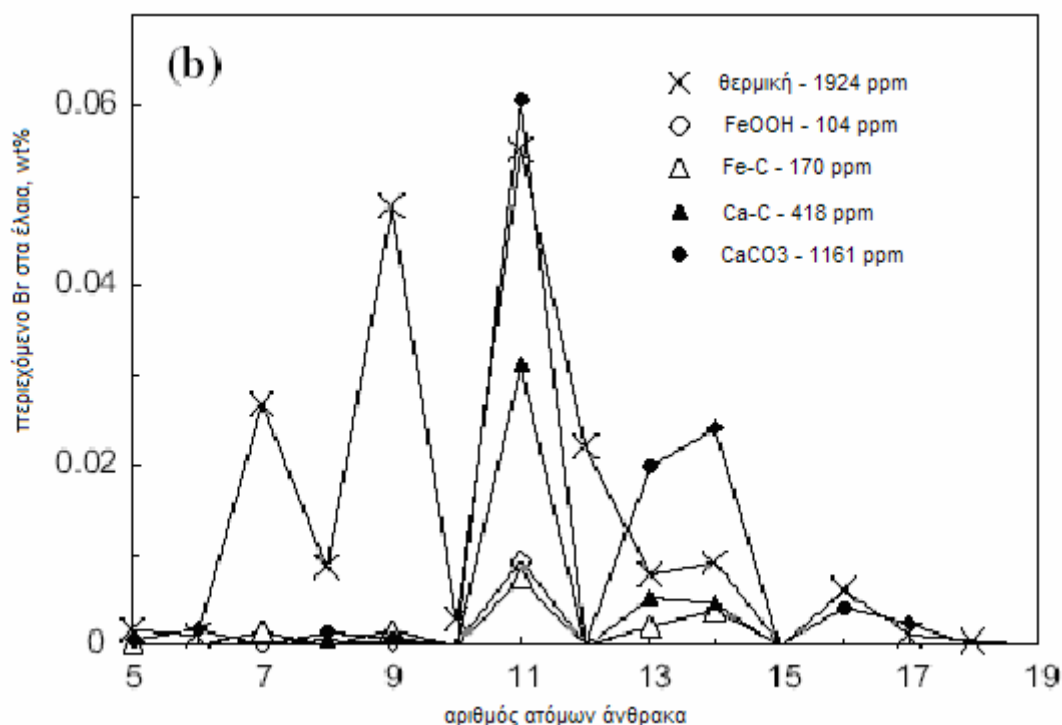
Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του αλκαλικού υλικού στην πυρόλυση και διαπιστώθηκε ότι, όσον αφορά την εποξική ρητίνη, είναι αποτελεσματικό στην μείωση του περιεχόμενου των ελαίων και των πτητικών προϊόντων σε βρώμιο, με αποτέλεσμα την ανάκτηση του βρωμίου από τα υπολείμματα με πλύση. Η επεξεργασία με αλκαλικό υλικό φάνηκε να είναι λιγότερο αποτελεσματική σε πολυμερή στυρενίου που περιείχαν ΒΕΦ.

Συμπερασματικά, στην διαδικασία ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ με πυρόλυση, το αέριο κλάσμα θα έπρεπε να είναι κατάλληλο για ανάκτηση HBr, τα έλαια για ανάκτηση χημικών ή παραγωγή καυσίμων και το υπόλειμμα για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Όσον αφορά την εποξική ρητίνη, σχεδόν όλοι αυτοί οι στόχοι μπορούν να επιτευχθούν με επεξεργασία με αλκαλικό υλικό, ενώ το βρώμιο μπορεί να ανακτηθεί με πλύση του υπολείμματος. Το μη κολλώδες υπόλειμμα είναι πιο κατάλληλο για ανάκτηση μετάλλων, ενώ τα έλαια περιέχουν χαμηλότερο ποσό βρωμιούχων ουσιών, που είναι επικίνδυνες αν τα έλαια πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Εν τω μεταξύ η σύνθεση των ελαίων κατευθύνεται προς την παραγωγή φαινολών. Το μικρό θερμοκρασιακό εύρος επιτρέπει την μείωση του κόστους πυρόλυσης. Ωστόσο, η πυρόλυση συνεχούς ροής απαιτεί σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα παραμονής στον αντιδραστήρα. Αντιθέτως, ένα κλειστό σύστημα πυρόλυσης δίνει παρόμοια αποτελέσματα σε μικρότερους χρόνους παραμονής. Ο έλεγχος της δευτερεύουσας αντίδρασης αποσύνθεσης πρέπει να εξαρτάται πάρα πολύ από την επαφή του χημικού αντιδραστήριου και επομένως στην μεγέθυνση του αντιδραστήρα, που θα είναι δύσκολος στον χειρισμό. Επιπλέον προβλήματα θα μπορούσαν να προκύψουν από την ανάπτυξη αυξημένης πίεσης μέσα στον αντιδραστήρα. Ενώ οι εποξικές ρητίνες είναι το κύριο πολυμερές των πλακετών κυκλωμάτων, οι συσκευασίες των ΑΗΗΕ συχνά κατασκευάζονται από στυρένιο με πρόσθετους επιβραδυντές φλόγας, όπου η βασική επεξεργασία είναι λιγότερο αποτελεσματική [59].

- ❖ Έβδομο πείραμα: απομάκρυνση αζώτου, βρωμίου και χλωρίου από τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης PP/ PE/ PS/ PVC/ PVC/ABS-Br με χρήση καταλυτών με βάση τον Fe και το Ca [55]

Η θερμική και καταλυτική διάσπαση ενός περίπλοκου μείγματος πολυμερών πραγματοποιήθηκε στους 450 °C σε ατμοσφαιρική πίεση σε μια διαδικασία διαλείποντος έργου. Το μείγμα περιείχε PE, PP, PS, ABS-Br και PVC σε αναλογία βάρους 3/3/2/1/1. Εξετάστηκε η επίδραση των καταλυτών με βάση τον σίδηρο (FeOOH και του σύνθετου Fe-C) και το ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub> και του σύνθετου Ca-C) για την απομάκρυνση συστατικών που περιέχουν άτομα αζώτου, βρωμίου και χλωρίου σε ελαιώδη προϊόντα. Οι καταλύτες σιδήρου δίνουν καλύτερα αποτελέσματα για την απομάκρυνση βρωμίου από τα έλαια, ενώ οι καταλύτες ασβεστίου έχουν υψηλή απόδοση στην απομάκρυνση χλωρίου, ωστόσο και τα δύο είδη καταλυτών έχουν χαμηλή απόδοση στην απομάκρυνση του αζώτου. Οι σύνθετοι καταλύτες με άνθρακα παράγουν τρεις φορές λιγότερο χλώριο αλλά και μεγαλύτερα ποσά αζώτου στα έλαια της διάσπασης. Ο σύνθετος καταλύτης Ca-C δείχνει μεγαλύτερη απόδοση

ως προς την απομάκρυνση του βρωμίου σε σχέση με το  $\text{CaCO}_3$ , ενώ ο σύνθετος καταλύτης Fe-C έχει ελαφρώς χειρότερο αποτέλεσμα από ότι το  $\text{FeOOH}$ .



Σχήμα 6.14. Διάγραμμα των υγρών προϊόντων που προέκυψαν κατά την αποσύνθεση του μείγματος PE/ PP/ PS/ ABS-Br/ PVC (3/3/2/1/1) με χρήση καταλυτών με βάση τον Fe και το Ca στους 450 °C.

Οι καταλύτες με βάση τον σίδηρο και οι σύνθετοι καταλύτες σιδηρού-άνθρακα βρέθηκε ότι απομακρύνουν αποτελεσματικά περισσότερο από το 90% κατά βάρος του οργανικού βρωμίου από τα έλαια της πυρόλυσης, ενώ οι καταλύτες με βάση το ασβέστιο έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του χλωρίου. Το μεγαλύτερο μέρος των υγρών προϊόντων αποτελείται από αρωματικά παράγωγα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμα έλαια ή σαν τροφοδοσία σε διυλιστήριο πετρελαίου [55].

#### 6.4.3.1. Συμπεράσματα για την πυρόλυση

Η πυρόλυση μπορεί να είναι μια αρκετά αποδοτική μέθοδος για την θερμική επεξεργασία των πλαστικών με ΒΕΦ. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι σε μορφή αερίων, ελαίων και στερεών υπολειμμάτων. Τα έλαια της πυρόλυσης μπορούν να υποστούν αφαλογόνωση με χρήση καταλυτών. Τα αέρια της πυρόλυσης είναι κατάλληλα για την ανάκτηση HBr. Ωστόσο, οι βέλτιστες συνθήκες και καταλύτες της διεργασίας αφαλογόνωσης των ελαίων δεν έχουν προσδιοριστεί ακόμα και υπάρχουν αρκετά λειτουργικά προβλήματα που πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω.

Συγκεκριμένα, για πλαστικά που περιέχουν HIPS-Br η παρουσία 20% PET οδηγεί στη μείωση του περιεχομένου Br στα ελαιώδη προϊόντα (με αύξηση της συγκέντρωσης του στην αέρια φάση), γεγονός που καθιστά τα έλαια κατάλληλα για



χρήση στην πετροχημική βιομηχανία. Εάν όμως το μίγμα των πλαστικών περιέχει HIPS και εποξικές ρητίνες, τότε η επεξεργασία με αλκαλικό υλικό είναι αποτελεσματική για την αποβρωμίωση των ρητινών, όχι όμως και για το HIPS. Τέλος για την περίπτωση μείγματος πλαστικών (PE, PP, PS, ABS-Br, PVC) οι καταλύτες με βάση τον σίδηρο και το ασβέστιο απομακρύνουν αποτελεσματικά το βρώμιο και το χλώριο αντίστοιχα από τα έλαια της πυρόλυσης, ωστόσο δεν απομακρύνουν το άζωτο.

## 6.5. Εργαστηριακές έρευνες

- ❖ Εξαγωγή BEΦ από πολυμερή απόβλητα με χρήση διαφόρων διαλυμάτων και υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα [13]

Τεχνικές που χρησιμοποιούνται συχνά για σύνθετα που περιέχουν αλογόνα, όπως η υγειονομική ταφή και η καύση, έχουν το μειονέκτημα ότι μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή διαβρωτικών βρωμιούχων αερίων και διοξινών. Η εξάλειψη των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας από τα πολυμερή πριν από την ανακύκλωση με εξαγωγή τους θα μειώσει τέτοιες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Μία από τις πιο πρόσφατες μεθόδους για τον διαχωρισμό αλογονωμένων επιβραδυντών φλόγας από πολυμερή είναι η υπερκρίσιμη εξαγωγή υγρού (SFE, supercritical fluid extraction) με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα (se-CO<sub>2</sub>). Τα υπερκρίσιμα υγρά έχουν διαλυτότητα παρόμοια με αυτή των οργανικών διαλυμάτων και ιδιότητες μεταφοράς παρόμοιες με αυτές των αερίων. Επειδή το se-CO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται μη πολικό διάλυμα, πολικά διαλύματα (τροποποιητές) προστίθενται για να αυξήσουν την πολικότητα της υπερκρίσιμης φάσης και την διαλυτότητα των πολικών συστατικών.

Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία εξετάστηκε η εξαγωγή BEΦ σε καθαρή μορφή και σε υψηλές συγκεντρώσεις από διάφορα πολυμερή υλικά. Μελετήθηκαν επίσης, τα διάφορα μέσα εξαγωγής που οδηγούν σε υψηλές αποδόσεις εξαγωγής και η αναγνώριση και χαρακτηρισμός του εξαγόμενου υλικού με χρήση φυσικό-χημικών μεθόδων και τεχνικών χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας, όπως ανάλυση φθορισμού ενεργειακής διασποράς ακτινών X (energy dispersive X-ray fluorescence analysis, EDXRF), υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με υπεριώδη ανίχνευση (high performance liquid chromatography with ultraviolet detection HPLC/UV), αέρια χρωματογραφία/ φασματοσκοπία μάζας και υπέρυθη φασματοσκοπία (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS και infrared spectroscopy, IR).

Μελετήθηκε η εξαγωγή μιας μεγαλύτερης σειράς από BEΦ από ότι σε προηγούμενες έρευνες. Η χρήση τεσσάρων διαφορετικών διαδικασιών και διαφόρων διαλυμάτων και ο υπολογισμός της απόδοσης εξαγωγής για κάθε διάλυμα αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της μελέτης. Ο χαρακτηρισμός των εξαγόμενων επιβραδυντών φλόγας με χρήση διαφορετικών τεχνικών παρέχει πληροφορίες σχετικά με το αποτέλεσμα των διεργασιών και διαλυμάτων σχετικά με την καθαρότητα των εξαγόμενων επιβραδυντών φλόγας και των πολυμερών υλικών. Τα εξεταζόμενα δείγματα πολυμερών προήλθαν από προστατευτικά καλύμματα τηλεοράσεων και προσωπικών υπολογιστών και συλλέχθηκαν από τοπικό εργοστάσιο ανακύκλωσης.

Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν βαθμονομήθηκαν με HPLC και τα δείγματα αναφοράς των επιβραδυντών φλόγας προήλθαν από τον Aldrich, Promochem and Great Lakes Sales (Germany). Πριν την εξαγωγή πραγματοποιήθηκε προετοιμασία των δειγμάτων, ανάλυση του τύπου του πολυμερούς, ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης βρωμίου και αναγνώριση του επιβραδυντή φλόγας. Μετά την διαδικασία εξαγωγής πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των εξαγόμενων δειγμάτων

Διάφορες διαδικασίες χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας σε καθαρή μορφή και υψηλή συγκέντρωση από διάφορα πολυμερή υλικά. Οι διαδικασίες αυτές συμπεριλαμβάνουν:

- εξαγωγή με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα (se-CO<sub>2</sub>),
- εξαγωγή με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα με τροποποιητή
- εξαγωγή με διαλύτη
- και εξαγωγή **soxhlet**.

Η απόσπαση με χρήση se-CO<sub>2</sub> απέφερε χαμηλές αποδόσεις εξαγωγής (μεταξύ 6% και 20%) πιθανώς λόγω της χαμηλής πίεσης του se-CO<sub>2</sub> που χρησιμοποιήθηκε. Η απόδοση εξαγωγής του TBBPA με se-CO<sub>2</sub> σε πίεση 20,2 MPa ήταν πολύ χαμηλή (8%) αλλά αυξήθηκε σε 90% σε πίεση 50,6 MPa. Η χρήση τολουενίου, οξεικού νιτρίλιου, και **THF** ως τροποποιητών στο se-CO<sub>2</sub> αύξησε την απόδοση εξαγωγής πολλών επιβραδυντών φλόγας.

Κατά την εξαγωγή **soxhlet**, επιτεύχθηκαν υψηλές αποδόσεις εξαγωγής για τα TBBPA, TBBPA-ddp [TBBPA-δι-(2,3-διβρωμοπροπυλαιθέρας)], TBBPA-co (TBBPA-ανθρακικοολιγομερές) και δεκα-BDE (μεταξύ 93 and 100%) με χρήση της προπανόλης-1 ως διαλύτη. Όταν χρησιμοποιήθηκε τολουένιο αντί για την προπανόλη-1 πραγματοποιήθηκε ανεπαρκής εξαγωγή του επιβραδυντή φλόγας.

Για τον έλεγχο της ικανότητας αναπαραγωγής των διαδικασιών που εκτελέστηκαν, κάποια πειράματα και μετρήσεις επαναλήφθηκαν αρκετές φορές. Το φάσμα των εξαγόμενων δειγμάτων συγκρίθηκε με αυτό των δειγμάτων αναφοράς, έτσι ώστε να αποκτηθούν πληροφορίες για τις χρησιμοποιούμενες διαδικασίες εξαγωγής και να εξαχθούν μόνο οι επιβραδυντές φλόγας και όχι τα πολυμερή.

Οι ΒΕΦ έχουν διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες όσον αφορά την πολικότητα και την διαλυτότητά τους, ώστε είναι δύσκολο να βρεθεί ένα μόνο διάλυμα για την εξαγωγή όλων των επιμέρους ουσιών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα τολουένιο είναι το πιο αποτελεσματικό διαλυτικό μέσο για την εξαγωγή των περισσότερων επιβραδυντών φλόγας. Επομένως η μελέτη προτείνει την χρήση μεθόδων για την εξαγωγή των περισσότερων επιβραδυντών φλόγας με χρήση τολουενίου ως διαλυτικού μέσου. Ένα μείγμα από τολουένιο και προπανόλη (1-propanol) είχε επίσης επιτυχία στην περίπτωση του **PS-HI** για την μείωση της διαλυτότητας του πολυμερούς [13].

Στον Πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν μαζί με τις αποδόσεις εξαγωγής βρωμίου που επιτεύχθηκαν.

Διαδικασίες όπως η αντίδραση διαλύτη-διαλύματος (solvolysis) ή η υπερκρίσιμη οξείδωση με νερό είναι πιθανές μελλοντικές εναλλακτικές, εάν αποδειχτούν κατάλληλες και οικονομικά εφαρμόσιμες [49].

Δείγμα	Επιλεγμένος διαλύτης <sup>α</sup>	Απόδοση εξαγωγής του βρωμίου (%)			
		se-CO <sub>2</sub> + διαλύτης μετά την επεξεργασία <sup>β</sup>	Τροποποιητής + se-CO <sub>2</sub>	Εξαγωγή με διαλύτη	Εξαγωγή soxhlet <sup>γ</sup>
ABS/ TBBPA	Τολουένιο	89,5	91,9	100	100
PS/ TBBPA-dbp	Acetonitrile	28,1	59,4	93,8	100
ABS-PC/ TBBPA-ae	Τολουένιο	42,9	71,4 (THF)	73,8 ( THF+ προπανόλη-1 (3:1) )	9,5 (προπανόλη-1) 64,3 (τολουένιο) 93,1
ABS/ TBBPA-co	Τολουένιο	93,1	100	99	15,2 (προπανόλη-1)
ABS/ TBPE	Τολουένιο	42,5	76,4	99,1	99,1 (τολουένιο)
PS-HI/HBCD	Τολουένιο + προπανόλη-1	3,1	6,2	7,7	3,1
PS-HI/ deca-BDE	Τολουένιο + προπανόλη-1 (1:1)	26,3	90,8	100	98,7

<sup>α</sup> ο διαλύτης χρησιμοποιήθηκε εκτός αν αναγράφεται διαφορετικός διαλύτης

<sup>β</sup> η επεξεργασία με se-CO<sub>2</sub> ακολουθήθηκε από εξαγωγή με τον διαλύτη που αναφέρεται στην δεύτερη στήλη

<sup>γ</sup> η εξαγωγή soxhlet πραγματοποιήθηκε με προπανόλη-1 σαν διαλύτη, εκτός και αν αναγράφεται διαφορετικός διαλύτης

Πίνακας 6.10. Αποδόσεις εξαγωγής του βρωμίου που επιτεύχθηκαν [13] με χρήση διαφόρων διαδικασιών εξαγωγής

- ❖ Το πολυπροπυλένιο ως αναγωγικό μέσο για την αφαιολόγωση των βρωμιούχων οργανικών συστατικών (2005)

Εξετάζεται μια νέα μέθοδος για την αποβρωμίωση οργανικών με ένα αναγωγικό μέσο όπως το πολυπροπυλένιο. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα για την αποφυγή της γρήγορης οξειδωσης του πολυμερούς. Μέσω της διαδικασίας αποτοξίνωσης, σχηματίζονται υδροβρώμιο και μικρά βρωμιούχα αλκάνια. Πειράματα σε κλειστές αμπούλες διεξάγονται με TBBPA, διβρωμοφαινόλη, penta-BDE, διχλωροφαινόλη και ένα έλαιο που σχηματίζεται από την πυρόλυση των τυπωμένων πλακετών κυκλωμάτων στην διαδικασία Haloclean<sup>®</sup>. Η αντίδραση εξετάζεται υπό ισοθερμικές συνθήκες σε θερμοκρασιακό εύρος 300-400 °C και ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 10 έως 30 min. Οι βέλτιστες συνθήκες παρατηρήθηκαν στους 350 °C και για χρόνο παραμονής 20 min. Καθώς οι χλωριούχες φαινόλες δεν καταστρέφονται κάτω από αυτές τις συνθήκες, η διαδικασία μπορεί να είναι πολύτιμη για την ανάκτηση υδροβρωμίου από ένα μείγμα αλογονωμένων υλικών τροφοδοσίας. Επίσης, σε ατμοσφαιρική πίεση, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση μεταξύ του πολυπροπυλενίου και των βρωμιούχων συστατικών, όπως αποδεικνύεται από την θερμοβαρυτομετρική (thermogravimetric) ανάλυση. Το βρωμοβενζένιο έχει επιταχυντικό αποτέλεσμα στον ρυθμό απώλειας βάρους του πολυμερούς, αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί επίσης να επιβραδυνθεί.

Συμπερασματικά, η αποβρωμίωση με την βοήθεια του πολυπροπυλενίου είναι ένας ελπιδοφόρος μηχανισμός αντίδρασης που επιτυγχάνει πολύ αποδοτική αποβρωμίωση για αρκετά βρωμιούχα αρωματικά που εξετάστηκαν σε θερμοκρασία αντίδρασης 350 °C και σε υπολογισμένη πίεση περίπου 1 MPa. Η μεταφορά υδρογόνων μεταξύ του πολυπροπυλενίου και των βρωμιούχων συστατικών λαμβάνει επίσης χώρα υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, αλλά μαζί με βρωμοβενζένιο, δεν φαίνεται να είναι πολύ ευδιάκριτο το φαινόμενο. Καθώς οι χλωριούχες ουσίες που αλληλεπιδρούν αντέχουν τις συνθήκες της αντίδρασης, η αντίδραση μπορεί να οδηγήσει σε μια νέα διαδικασία για την ανάκτηση υδροβρωμίου και μικρών βρωμιούχων αλκανίων από οργανικά απόβλητα που περιέχουν βρώμιο. Μέχρι τώρα, δεν έχουν καθοριστεί οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για μια τέτοια διαδικασία και μελλοντικοί στόχοι είναι ο έλεγχος παραμέτρων, όπως το θερμοκρασιακό εύρος και ο χρόνος επαφής ανάμεσα στα δύο αντιδρώντα και η ικανότητα αντίδρασης διαφόρων ουσιών [60].

- ❖ Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική υδρογονόλυση των βρωμιούχων διφαινυλαιθέρων [61]

Οι εμπορικοί PBDEs που παρασκευάζονται με την βρωμίωση των διφαινυλαιθέρων, είναι μίγματα από διάφορα συστατικά. Η υδρογονόλυση παρέχει μια πιθανή μέθοδο για την διάσπαση των PBDEs με αντικατάσταση των ατόμων βρωμίου με άτομα υδρογόνου, με προϊόν διφαινυλαιθέρα. Παρότι αυτό το συστατικό είναι εν δυνάμει τοξικό και βιοσυσσωρεύεται στα ψάρια, είναι βιοδιασπάσιμο. Δηλαδή η υδρογονόλυση μπορεί να είναι χρήσιμη τεχνολογία για την αποβρωμίωση των μορίων PBDE πριν την βιοδιάσπαση.

Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία εξετάστηκε η συμβατική και η ηλεκτροκαταλυτική υδρογονόλυση (*electrocatalytic hydrogenolysis, ECH*) σαν

μέθοδοι για την αποβρωμίωση των PBDEs. Η ECH περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική μείωση ενός αρχικού διαλύματος για την παραγωγή ατόμων υδρογόνου που αντιδρούν χημικά με οργανική ουσία.

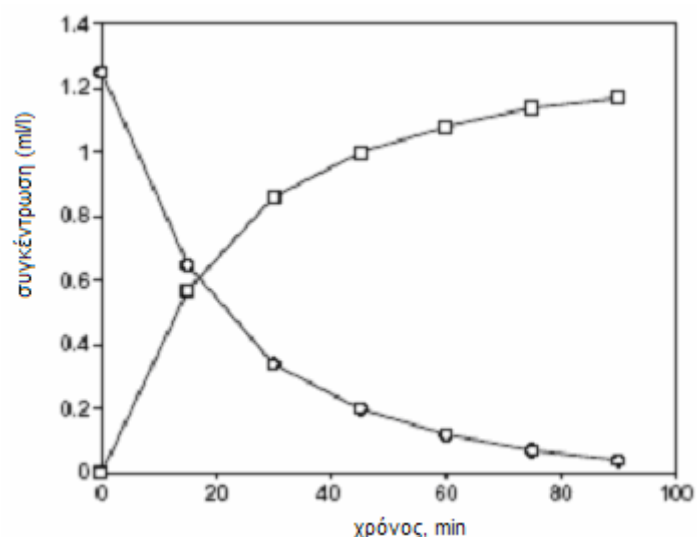
Εξετάστηκαν οι μέθοδοι της καταλυτικής υδρογονόλυσης σε διάλυμα μεθανόλης και της ηλεκτροκαταλυτικής υδρογονόλυσης σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης. Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκε παλλάδιο ή αλουμίνη ως καταλύτης. Για την μέθοδο ECH χρησιμοποιήθηκε ένα διαιρεμένο κελί με ροή από άκρη σε άκρη, με καθόδους άνθρακα και διαστατικά σταθερές ανόδους  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ . Και οι δύο μέθοδοι είχαν σαν αποτέλεσμα την επαρκή διαδοχική αποβρωμίωση με ουσιαστικά πλήρη απομάκρυνση του βρωμίου από τους PBDEs, αλλά η μέθοδος ECH είχε πιο περιορισμένα αποτελέσματα λόγω της μειωμένης διαλυτότητας των PBDEs σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης.

Στον Πίνακα 6.12 παρουσιάζονται τα συστατικά των BDEs που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα.

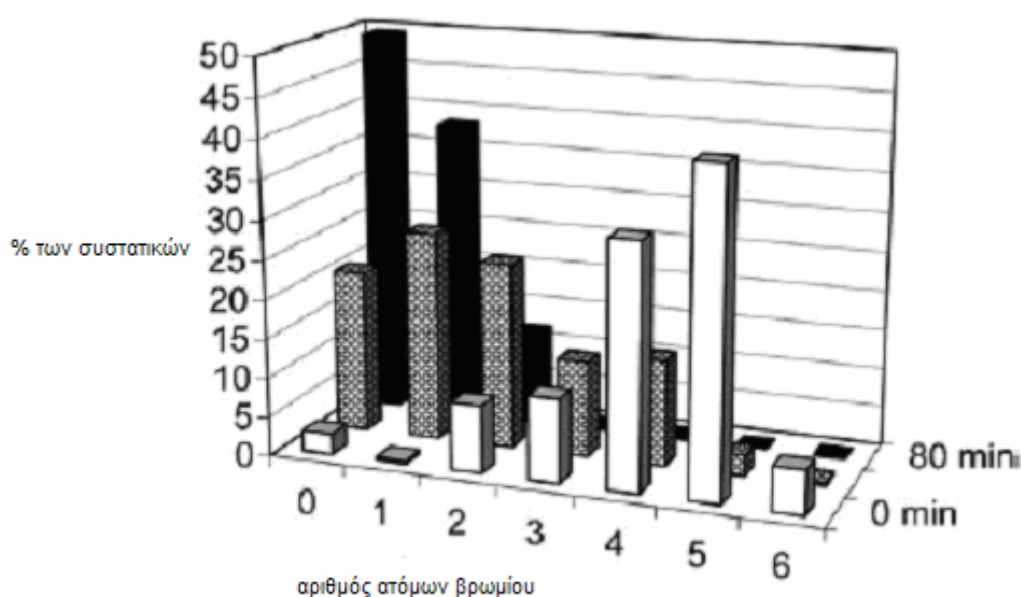
Αριθμός BDE	Δομή
1	2-MonoBDE
2	3-MonoBDE
3	4-MonoBDE
15	4,4'-DiBDE
17	2,2',4-TriBDE
28	2,4,4'-TriBDE
47	2,2',4,4'-TetraBDE
66	2,3',4,4'-TetraBDE
85	2,2',3,4,4'-PentaBDE
99	2,2',4,4',5-PentaBDE
100	2,2',4,4',6-PentaBDE
153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE
154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE

Πίνακας 6.11. Συστατικά των BDE που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη

Στο σχήμα 6.15 παρουσιάζεται η υδρογονόλυση του 4-MBDE και η παραγωγή του φαινυλαιθέρα. Παρατηρούμε ότι η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 90 περίπου λεπτά.



Εικόνα 6.15. Καταλυτική υδρογονόλυση του 4-MBDE. Συγκέντρωση του 4-MBDE (άδειοι κύκλοι) και του φαινυλαιθέρα (άδεια τετράγωνα) σε συνάρτηση με το χρόνο



Εικόνα 6.16. Καταλυτική υδρογονόλυση του εμπορικού πεντα-BDE. Σύνθεση του μίγματος (%) σε φαινυλαιθέρα και μόνο- έως δέκα-βρωμιούχα συστατικά σε συνάρτηση με το χρόνο. Αρχική σύσταση του μείγματος (άσπρες στήλες), μετά από 40 λεπτά (γραμμοσκιασμένες στήλες) και μετά από 80 λεπτά (μαύρες στήλες).

Συμπερασματικά, η καταλυτική υδρογονόλυση αποτελεί μια εφαρμόσιμη μέθοδο για την αποβρωμίωση των πολυβρωμιούχων διφαινυλαιθέρων και πιθανόν άλλων βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας. Περαιτέρω έρευνα είναι απαραίτητη για τον καθορισμό του βέλτιστου υποστρώματος, των ποσοστών των καταλυτών και για τον καθορισμό της μακροβιότητας του καταλύτη [61].

## 6.6. Μέθοδοι επεξεργασίας των ΑΗΗΕ με δυνατότητες εφαρμογής

Σύμφωνα με οικονομική εκτίμηση που πραγματοποιήθηκε από το Πανεπιστήμιο του Βελγίου στις Βρυξέλλες η πιθανή αξία του ενεργειακού περιεχομένου των πολυμερών είναι σχεδόν 40 MJ/kg, που αντιστοιχεί σε 80 €/ mton [49].

Βασικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σε εμπορικές εγκαταστάσεις για πλαστικά από απόβλητα συσκευασίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τα πλαστικά από ΑΗΗΕ [49]. Αυτά τα απορρίμματα δεν περιέχουν υψηλά ποσά βαρέων μετάλλων ή αλογόνων. Επομένως, αυτές οι διαδικασίες πρέπει να αναβαθμιστούν για τα ΑΗΗΕ.

Για πλαστικά απόβλητα από ΑΗΗΕ, η ανάκτηση ενέργειας σε κλιβάνους τσιμέντου ή στην βιομηχανία του ατσαλιού μπορεί να είναι μια πιθανή εναλλακτική λύση.

### ❖ Βιομηχανίες τσιμέντου

Τα ΑΗΗΕ μπορούν να υποστούν θερμική επεξεργασία στις βιομηχανίες τσιμέντου, ως υποκατάστατα των συμβατικών καυσίμων. Εξαιτίας των αλκαλικών συνθηκών στην διαδικασία παρασκευής τσιμέντου, τα απαέρια θα περιέχουν μικρό ποσό ρυπαντών [49]. Αποδείχτηκε πρόσφατα ότι το  $\text{CaCO}_3$  έχει κατασταλτική επίδραση στις εκπομπές διοξινών από την καύση του PVC [59].

Σχεδόν όλες οι διεργασίες στην παραγωγή τσιμέντου ενέχουν εκπομπές σκόνης. Οι κύριες πηγές (μύλοι θραύσης, κόσκινα, μύλοι άλεσης, φαρίνας, περιστροφικοί κλίβανοι, συστήματα ψύξης, ζύγισης, αποθήκευσης, συσκευασίας κ.λ.π.) ελέγχονται με διάφορα συστήματα. Χρησιμοποιούνται σακκόφιλτρα για τους θραυστήρες και τα κόσκινα και ηλεκτρόφιλτρα για τους κλίβανους και τους μύλους τσιμέντου. Στη χώρα μας, για τους κλίβανους είναι καθιερωμένη η χρήση ηλεκτρόφιλτρων [62].

### ❖ Χυτήρια μετάλλων [49]

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αποσυναρμολόγησης, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων διαχωρίζονται χειροκίνητα και τεμαχίζονται, καθώς περιέχουν πολύτιμα μέταλλα. Ένα χυτήριο μετάλλου, όπως το Boliden στη Σουηδία, υπόκειται σε περιορισμούς ως προς την επεξεργασία μετάλλων που περιέχουν ουσίες όπως PCB, Hg, Be. Επιπλέον, προκύπτει οικονομική επιβάρυνση από ουσίες όπως το χλώριο και ο υδράργυρος (που απαιτούν επιπλέον επεξεργασία), την αλουμίνη (επιπλέον απώλειες λόγω σκουριάς) ή το αντιμόνιο (καθώς μεγάλες ποσότητές του προκαλούν προβλήματα στην διαδικασία). Εξαιτίας των PXDD/F και άλλων εκπομπών, πολλά χυτήρια έχουν εγκαταστήσει και προσαρμόσει συσκευές καθαρισμού αερίων για να κρατήσουν τις εκπομπές των διοξινών κάτω από τα ευρωπαϊκά όρια εκπομπών ( $0,1 \text{ ng TCDD} / \text{m}^3\text{N}$ ). Οι δοκιμές στο Boliden έδειξαν ότι είναι δυνατή η επεξεργασία των πλαστικών αποβλήτων από τις τοπικές κοινότητες, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα. Επίσης προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι ΒΕΦ δεν αυξάνουν τις εκπομπές διοξινών/ φουρανίων, αν οι βιομηχανικές διαδικασίες διενεργούνται σύμφωνα με τις κατάλληλες τεχνικές και υγειονομικές προδιαγραφές. Το χυτήριο Rönnskär ανακυκλώνει άνω των 35 000 τόνων ηλεκτρονικών αποβλήτων ανά έτος. Στο Boliden πραγματοποιήθηκε έλεγχος των εκπομπών από τις καμινάδες, στα

υπολείμματα της καύσης, τα βαρέα μέταλλα και τους PBDEs στο αίμα των εργαζομένων, όπως επίσης και στα ιζήματα που έχουν αποθεθεί γύρω από το εργοστάσιο και οι τεχνικοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ηλεκτρονικός εξοπλισμός μπορεί να υποστεί επεξεργασία σε μεγάλη κλίμακα χωρίς να οδηγήσει σε προβλήματα για το περιβάλλον, την δημόσια υγεία ή την ασφάλεια.

Ένα άλλο χυτήριο μετάλλων που χρησιμοποιεί μεγάλη ποσότητα πολύτιμων μετάλλων είναι το Unicore, που επεξεργάζεται 250 000 τόνους ανά έτος. Η συγκεκριμένη εταιρία θεωρεί ότι από έναν στόχο ανακύκλωσης περίπου 75%, το 10% μπορεί να επιτευχθεί μέσω της ανάκτησης ενέργειας από την αντικατάσταση καυσίμων με πλαστικά και το 65% χάρη σε μια διαδικασία ανάκτησης μετάλλων. Αφού ο όγκος των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (printed circuit boards, PCBs) αυξάνεται παγκοσμίως από τους 90 000 mtons το έτος 2003 μέχρι τους 156 000 mtons ανά έτος το 2009, η σημασία αυτής της διαδικασίας θα αυξάνεται με τον καιρό. Η συγκεκριμένη διαδικασία έχει απόδοση ανάκτησης μετάλλων μέχρι και 98%.

Μια άλλη θερμική διεργασία, για την ανάκτηση βρωμίου από ΑΗΗΕ, είναι η χύτευση χαλκού (*copper smelter process*). Στην Γερμανία σχεδιάζεται η κατασκευή ενός χυτηρίου για τυπωμένες πλακέτες κυκλωμάτων, όπου θα υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης βρωμίου στην μορφή HBr 47%. Ήδη βρίσκονται σε εξέλιξη έρευνες για την εύρεση της βέλτιστης επεξεργασίας των πλούσιων σε βρώμιο υπολειμμάτων που εξετάστηκαν από την συν-καύση και τις δοκιμές ανακύκλωσης με τροφοδοσία βρωμίου. Πραγματοποιήθηκε μια βασική μελέτη διαδικασίας με χρήση προσομοίωσης ASPEN+ από υπολογιστή, που επιτρέπει τον διαχωρισμό του HBr από τα υπόλοιπα συστατικά για την δημιουργία διαλύματος 47% HBr. Εξαιτίας θεϊκών ή θεϊκού οξέος (ανάλογα με το pH), η απόδοση σε HBr ήταν χαμηλότερη από ότι αναμενόταν. Εναλλακτικά μπορεί να εγκατασταθεί μια επιπλέον στήλη απόσταξης για την ανάκτηση και αυτού του τμήματος βρωμίου. Η πιθανή παρουσία HF μπορεί να επηρεάσει το υλικό κατασκευής για το χτίσιμο αυτής της μονάδας, μέσω άμεσης σύνδεσης με το σύστημα καθαρισμού των αερίων της θερμικής διεργασίας. Τελικά παράγονται οι εξής ροές: ένα μείγμα HCl και HF, HBr 47% και μια μικρή ροή θεϊκού οξέως ρυπασμένου με HBr.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η δυνατότητα ανάκτησης του βρωμίου με χρησιμοποίηση χλωρίου, καθώς αυτή είναι η τυπική διαδικασία σε όλον τον κόσμο. Τα κύρια βήματα της διαδικασίας είναι ένα βήμα χλωρίωσης καθώς και ένας πύργος εκροής (*streaming out tower*) για την συγκέντρωση του βρωμίου. Με αυτή την διαδικασία μπορούν να επιτευχθούν αποδόσεις > 90%. Το ανακτημένο βρώμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά ως πρώτη ύλη. Μια εναλλακτική διαδικασία για την παραγωγή βρωμίου, αν δεν υπάρχει διαθέσιμο χλώριο επί τόπου, θα μπορούσε να είναι η χρήση υπεροξειδίου μέσα στην ροή του HBr [53].

- ❖ Ανάλυση των γνωστών και νέων τύπων πολυαλογονούχων αρωματικών ουσιών στις στάχτες κλίβανου από διαδικασία ανακύκλωσης αλουμινίου

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση γνωστών και νέων τύπων πολυαλογονούχων αρωματικών ουσιών σε στάχτες κλιβάνου. Τα δείγματα που εξετάστηκαν προήλθαν από ένα χυτήριο αλουμινίου ενός εργοστασίου ανάκτησης μετάλλου στην νότια Φιλανδία [63].



Ο σχηματισμός επίμονων βιοσυσσωρευόμενων τοξικών ουσιών ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης διεργασίας χυτηρίου αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα για την διεργασία ανακύκλωσης αλουμινίου. Η διαχείριση του κινδύνου των επικινδύνων εκπομπών και απορριμμάτων απαιτεί περισσότερη έρευνα και ανάπτυξη της διαδικασίας χύτευσης για την ελαχιστοποίηση της απόδοσης τοξικών χημικών και τον αποτελεσματικό καθαρισμό των απαερίων (που έχει επιτευχθεί αποτελεσματικά για πολυχλωριωμένα συστατικά με δομή παρόμοια των διοξινών).

- ❖ Βήμα απομάκρυνσης των αλογόνων για την χρησιμοποίηση των υπολειμμάτων σε υψικαμίνους

Αν και η βιομηχανία μετάλλων διενεργεί κάποιες πιλοτικές δοκιμές, η βιομηχανία πλαστικών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού δεν έχει ξεκινήσει αντίστοιχες δοκιμές. Αν γινόταν δοκιμές, θα περιλάμβαναν την επεξεργασία των αποβλήτων με πυρόλυση ή άλλες διαδικασίες απομάκρυνσης HCl/HBr με αποτέλεσμα την παραγωγή κοκ ή άλλου καυσίμου [49].

## 6.7. Συμπεράσματα

Τα πλαστικά με ΒΕΦ μπορούν να υποστούν επεξεργασία με διάφορες μεθόδους για την ανάκτηση του περιεχόμενου τους σε βρώμιο αλλά και την απόδοση της θερμικής ενέργειας που περιέχουν. Οι έρευνες στις πιλοτικές εγκαταστάσεις καύσης στην Γερμανία έδειξαν ότι η καύση μπορεί να αποτελέσει ασφαλή μέθοδο επεξεργασίας, εάν χρησιμοποιούνται υγρά συστήματα καθαρισμού των αερίων εκπομπών για τον περιορισμό των PBDDs/Fs, που παράγονται κατά την διάρκεια της διεργασίας. Το βρώμιο μπορεί να ανακτηθεί σε μορφή HBr, Br<sub>2</sub> ή NaBr και να επαναπωληθεί στην βιομηχανία βρωμίου.

Η επαναχρησιμοποίηση των πλαστικών μετά την επεξεργασία τους δεν φαίνεται προσοδοφόρα μέθοδος, καθώς τα πλαστικά είναι πολύ φθηνά ως πρώτη ύλη με αποτέλεσμα να είναι περιορισμένη η ζήτηση της αγοράς για ανακυκλωμένα πλαστικά. Επιπλέον, ενδέχεται μετά από αρκετούς διαδοχικούς κύκλους ανακύκλωσης οι ΒΕΦ να παράγουν PBDDs/Fs πάνω από τα επιτρεπτά όρια, με τη σταδιακή διάσπασή τους. Επομένως η επεξεργασία των πλαστικών από ΑΗΗΕ με θερμικές μεθόδους συνδυάζει την παραγωγή ωφέλιμου έργου, την αποτελεσματική επεξεργασία αποβλήτων τα οποία είναι ενδεχομένως βλαβερά και την ελαχιστοποίηση των υπολειμμάτων που πρέπει να διατεθούν στη συνέχεια σε κατάλληλους χώρους. Ευαίσθητα σημεία για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός συστήματος θερμικής επεξεργασίας είναι ο έλεγχος των αερίων εκπομπών. Βελτιστοποίηση απαιτείται για την διαδικασία αποσυναρμολόγησης των συσκευών, που σήμερα γίνεται χειρωνακτικά στις περισσότερες εγκαταστάσεις ανακύκλωσης ηλεκτρονικών.

Η ολοένα αυξανόμενη εμφάνιση βρωμιούχων συστατικών σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα αλλά και η έκθεση του ανθρώπου σε αυτά τα συστατικά μέσω της διατροφής έχει προκαλέσει αυξημένες ανησυχίες. Η προσθήκη των πλαστικών από ΑΗΗΕ στους σύγχρονους καυστήρες της ΕΕ για δημοτικά,

στερεά απορρίμματα μπορεί να περιορίσει άμεσα το πρόβλημα της διασποράς των συστατικών αυτών στο περιβάλλον. Μελέτες διάβρωσης έδειξαν ότι, αν τηρηθούν κάποιες αναλογίες, οι καυστήρες δεν κινδυνεύουν από την παραγωγή διαβρωτικών αερίων.

Το έτος 2000 υπήρχαν 304 μεγάλα εργοστάσια καύσης δημοτικών στερεών αποβλήτων στην Ευρώπη. Μεγάλα εργοστάσια θεωρούνται αυτά που έχουν ικανότητα επεξεργασίας μεγαλύτερη των 30 000 τόνων ετησίως. Τα συνήθη εργοστάσια έχουν ικανότητα μεγαλύτερη των 100 000 τόνων ετησίως. Το 96% των μεγάλων εργοστασίων ανακτούν ενέργεια από τα απόβλητα. Η ικανότητα καύσης στερεών δημοτικών απορριμμάτων αυξάνεται και εκσυγχρονίζεται. Υπάρχει η τάση να αντικαθιστούνται οι μικρές εγκαταστάσεις από μεγαλύτερες που έχουν καλύτερη περιβαλλοντική απόδοση, βελτιωμένη αποδοτικότητα ενέργειας και χαμηλότερο κόστος λειτουργίας [2]. Με βάση αυτά τα δεδομένα, κρίνεται ότι σήμερα υπάρχουν στην Ευρώπη οι εγκαταστάσεις για την επεξεργασία πλαστικών με ΒΕΦ και έχει εκτιμηθεί ότι η ροή των πλαστικών από ΑΗΗΕ μπορεί να προστεθεί με ασφάλεια σε αυτή των δημοτικών στερεών απορριμμάτων.

Εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας των πλαστικών με ΒΕΦ, όπως η πυρόλυση και η επεξεργασία σε κλίβανους τσιμέντου ή χυτήρια, βρίσκονται υπό ανάπτυξη και έχουν δώσει ήδη ευνοϊκά αποτελέσματα για την ανάκτηση βρωμίου. Για την διαχείριση του βρωμίου που περιέχεται σε πλαστικά από ΑΗΗΕ είναι ανάγκη να τεθούν ορισμένες προτεραιότητες. Καταρχήν πρέπει να καθοριστεί η καταλληλότερη μέθοδος επεξεργασίας και ανακύκλωσης για τα συγκεκριμένα πλαστικά. Στη συνέχεια, να προσδιοριστεί κατά πόσο οι ροές των απορριφθέντων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών είναι διαθέσιμες για ανάκτηση, με την διαμόρφωση αποτελεσματικού συστήματος συλλογής και διαχείρισης των ΑΗΗΕ. Επιπλέον, πρέπει να καθοριστούν οι τεχνοοικονομικοί παράγοντες βιωσιμότητας του έργου, όπως η ύπαρξη χλωρίου στην τοποθεσία επεξεργασίας και η ύπαρξη αγοράς για τις μορφές του ανακτημένου βρωμίου.

#### ❖ Επεξεργασία των πλαστικών με ΒΕΦ στις εγκαταστάσεις καύσης της Ευρώπης

Η ικανότητα καύσης δημοτικών στερεών αποβλήτων που απαιτείται για να ανακτηθεί το βρώμιο στα συλλεγόμενα πλαστικά μπορεί να υπολογιστεί με βάση την διαθέσιμη ποσότητα των πλαστικών που περιέχουν βρώμιο και τον ρυθμό με τον οποίο αυτή η ποσότητα μπορεί να προστεθεί στις εγκαταστάσεις καύσης. Η συνολική ποσότητα των απορριμμάτων πλαστικών από ΑΗΗΕ που ήταν διαθέσιμα για συλλογή στην Ευρώπη το έτος 2000 ήταν 777 000 τόνοι. Ποσοστό περίπου 12.5% του συνόλου (95 000 τόνοι) περιέχει ΒΕΦ, με ένα τυπικό επίπεδο βρωμίου της τάξης του 8 - 9%. Από αυτό μπορεί να υπολογιστεί ότι η ποσότητα του βρωμίου που θα είναι πιθανόν διαθέσιμο για ανακύκλωση είναι της τάξης των 8 000 τόνων ανά έτος [2].

Με βάση τα παραπάνω και τις δοκιμές στις εγκαταστάσεις Tamara όπως αναφέρθηκαν, το 2 - 3% των πλαστικών από ΑΗΗΕ με επιβραδυντές φλόγας μπορεί να προστεθεί με ασφάλεια στη ροή καύσης δημοτικών απορριμμάτων. Με αυτό το ρυθμό, η αναλογία της ικανότητας καύσης στερεών δημοτικών αποβλήτων προς τα πλαστικά με επιβραδυντές φλόγας που θα προστεθεί κυμαίνεται μεταξύ του 33:1 και 50:1. Δεδομένα για τις δυνατότητες επεξεργασίας των σύγχρονων εγκαταστάσεων καύσης δίνονται στον Πίνακα 7.13.

Χώρα	(Α) Πλαστικά με επιβραδυντές φλόγας (χιλιάδες τόνοι / έτος )	(Β) Ικανότητα καύσης στερών δημοτικών αποβλήτων (χιλιάδες τόνοι / έτος )	Αναλογία Β:Α
Γερμανία	37	13300	360
Γαλλία	26	10800	420
Αγγλία	26	21000	815
Ιταλία	19	2150	114
Ισπανία	12	1200	100
Άλλες	8	13800	1700

Πίνακας 6.12. Ικανότητα των εργοστασίων καύσης δημοτικών στερεών αποβλήτων για την ανακύκλωση του βρωμίου που περιέχεται στα πλαστικά από ΑΗΗΕ [2]

Από τα δεδομένα του Πίνακα φαίνεται πως από την πλευρά της ανάκτησης ενέργειας υπάρχει επαρκής ικανότητα για την ανακύκλωση όλου του βρωμίου που περιέχεται στα πλαστικά απορριμμάτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού με επιβραδυντές φλόγας.

#### ❖ Εκτίμηση ροής των ΒΕΦ στην πορεία του χρόνου

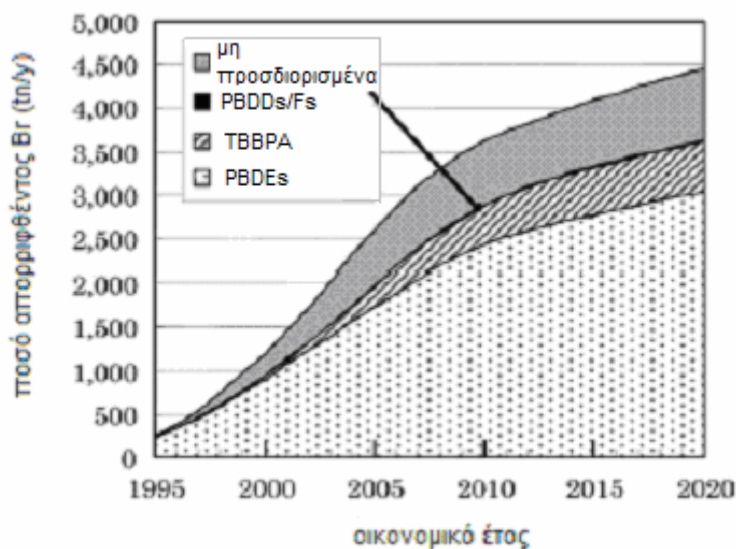
Σε Ιαπωνική μελέτη πραγματοποιήθηκε ανάλυση ροής στην πορεία του χρόνου, που αφορούσε δύο τύπους ΒΕΦ (PBDEs και TBBPA) και δύο τύπους σχετικών συστατικών, του Sb (που χρησιμοποιείται με τους ΒΕΦ για αναστολή της φλόγας) και των PBDDs/Fs (που είναι αθέλητα παραπροϊόντα), σε πέντε κατηγορίες μεγεθών απορριφθέντων τηλεοράσεων [64]. Η μελέτη περιλάμβανε δύο σενάρια με αντικατάσταση των ΒΕΦ και σύγκριση με το σενάριο ‘business as usual’. Αν και η αντικατάσταση των ΒΕΦ με μη-ΒΕΦ στην Ιαπωνία μέχρι το έτος 2006 θα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του απορριφθέντος βρωμίου, η ποσότητα βρωμίου στις απορριφθείσες τηλεοράσεις θα παρουσιάσει το μέγιστο ύψος της ως το οικονομικό έτος 2009.

Τα εμπόδια για την αντικατάσταση των ΒΕΦ με μη-ΒΕΦ ποικίλουν: το κόστος είναι σχετικά υψηλό, η ανακύκλωση υλικών από πλαστικά που περιέχουν μη-ΒΕΦ είναι δύσκολη, το όφελος της λήψης μέτρων είναι αβέβαιο επειδή η τοξικότητα των μη-ΒΕΦ είναι άγνωστη, το χρωμάτισμα των πλαστικών που περιέχουν μη-ΒΕΦ είναι σχετικά δύσκολο [64]. Για την εκτίμηση των μελλοντικών ροών απορριφθέντος βρωμίου κρίθηκε απαραίτητη η διαμόρφωση σεναρίων. Τα σενάρια που χρησιμοποιήθηκαν ορίστηκαν ως εξής:

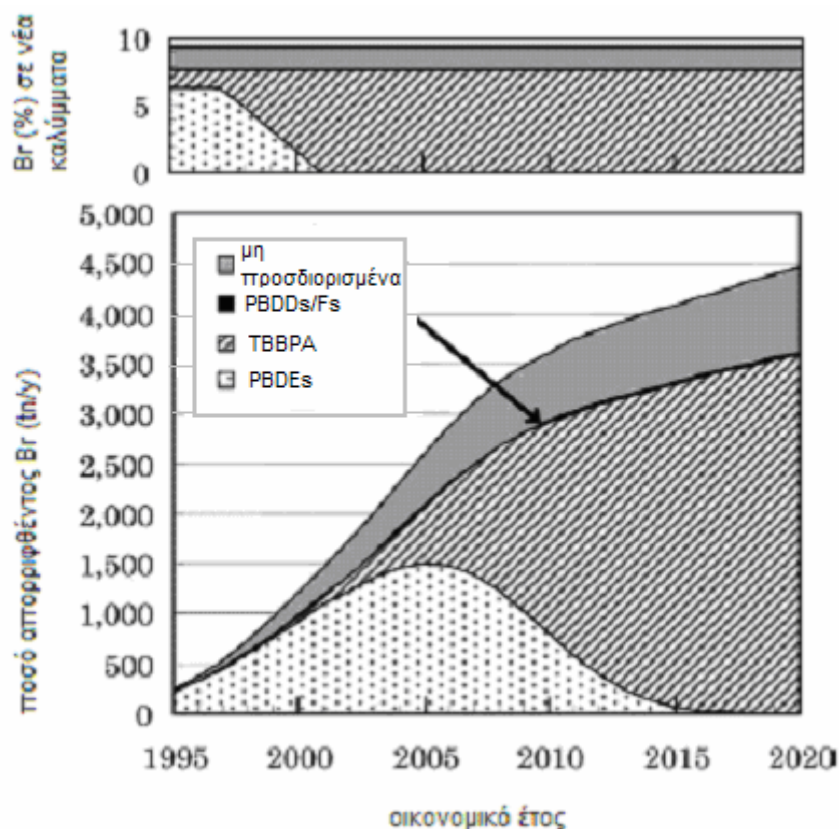
Σενάριο ‘business as usual’: η σύσταση των συσκευών τηλεοράσεων στα τέλη της δεκαετίας του 90 παραμένει σταθερή.

1<sup>ο</sup> εναλλακτικό σενάριο (χωρίς PBDEs): η αντικατάσταση των PBDEs με την TBBPA (συμπεριλαμβανόμενων και των πολυμερών με μικρή αλυσίδα) προχώρησε με σταθερό ρυθμό από τα οικονομικά έτη 1998-2001, η χρήση των PBDEs μηδενίστηκε από το οικονομικό έτος 2001 (το ποσό βρωμίου είναι σταθερό).

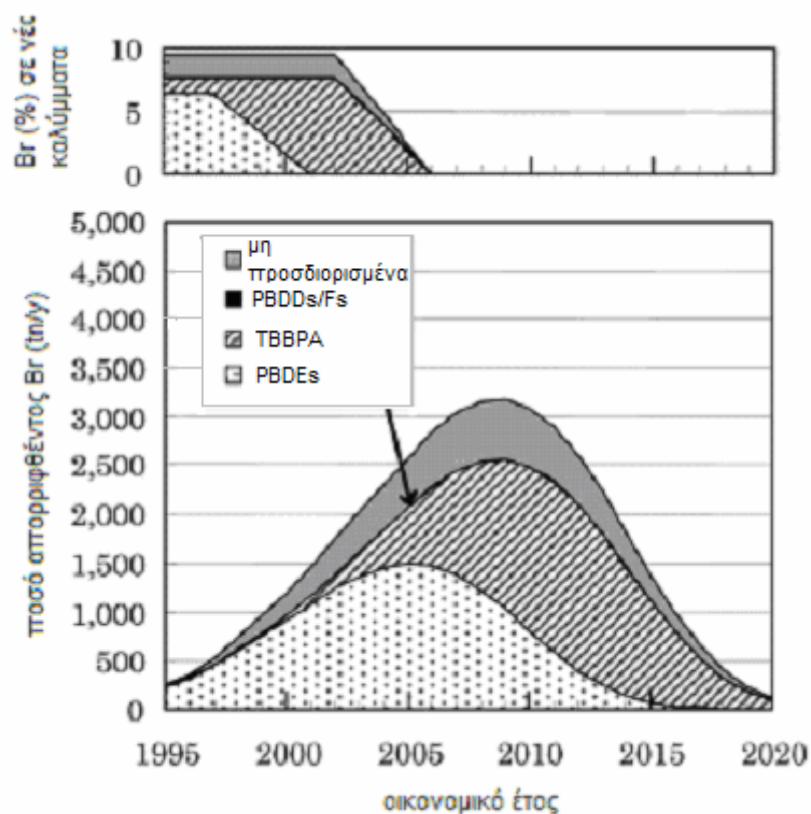
2<sup>ο</sup> εναλλακτικό σενάριο (χωρίς ΒΕΦ): μέχρι το οικονομικό έτος 2002, αυτό το σενάριο είναι ίδιο με το προηγούμενο. Από το οικονομικό έτος 2003 η αντικατάσταση των ΒΕΦ με μη-ΒΕΦ προχωρά με σταθερό ρυθμό μέχρι το οικονομικό έτος 2006, οπότε ολοκληρώνεται.



Σχήμα 6.17. Προβλεπόμενη ποσότητα απορριφθέντος Br σε καλύμματα από απορριφθείσες τηλεοράσεις που παράχθηκαν στην Ιαπωνία, για το σενάριο BAU [64].



Σχήμα 6.18. Εκτίμηση της ποσότητας βρωμίου από τηλεοράσεις για το 1<sup>ο</sup> εναλλακτικό σενάριο (χωρίς PBDEs) [64]



Σχήμα 6.19. Υπολογισμένο απορριφθέν βρώμιο από τηλεοράσεις για το 2<sup>ο</sup> εναλλακτικό σενάριο (χωρίς BEΦ) [64]

Το 1<sup>ο</sup> εναλλακτικό σενάριο (χωρίς PBDE) οδηγεί στην μείωση του απορριφθέντος βρωμίου από PBDEs από τα οικονομικά έτη 1995 έως 2020 κατά 33 000 τόνους (στην περίπτωση μη αντικατάστασης θα είχαμε 55 000 τόνους Br προερχόμενου από PBDEs). Το ποσό παρουσιάζει μέγιστο το έτος 2005. Το 2<sup>ο</sup> εναλλακτικό σενάριο (χωρίς BEΦ) προκαλεί την μείωση των συσσωρευμένων ποσών από απορριφθέν βρώμιο τα οικονομικά έτη 1995 έως 2020 κατά 29 000 τόνους (από 72 000 τόνους στην περίπτωση μη εφαρμογής του) [64].

Τα παραπάνω σχήματα παρουσιάζουν την παραγωγή βρωμίου κατά την πάροδο του χρόνου ανάλογα με το είδος επιβραδυντή φλόγας από όπου προήλθε. Παρατηρούμε, ότι παρά την απαγόρευση χρήσης των PBDEs (σχήμα 6.18) εξαιτίας των επιβλαβών περιβαλλοντικών συνεπειών τους, η ροή βρωμίου από πλαστικά από ΑΗΗΕ είναι σημαντική. Για αυτό είναι εξίσου σημαντική η καθιέρωση της ανακύκλωσης αυτών των πλαστικών για την ανάκτηση του βρωμίου, δεδομένου ότι ακόμα και με τη λήψη περιοριστικών μέτρων για ορισμένους BEΦ, η ροή του βρωμίου θα είναι αυξημένη για αρκετά χρόνια μετά την εφαρμογή των μέτρων.

Η αντικατάσταση των BEΦ από φωσφορούχους επιβραδυντές φλόγας λογικά θα προκαλέσει παραγωγή αντιστοιχών ποσών φωσφορούχων ενώσεων, για τις οποίες δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία σχετικά με τις οδούς αποικοδόμησής τους και τα παραπροϊόντα τους. Για τις συγκεκριμένες ενώσεις απαιτείται επιπλέον έρευνα πριν ληφθεί η απόφαση να αντικαταστήσουν οριστικά όλους τους BEΦ.

## ❖ Μελλοντικές τάσεις

### Οικοετικέτες ( ecolabels )

Από το έτος 1994, αρκετές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές έχουν αποκτήσει την ετικέτα του μπλε αγγέλου στην Γερμανία, υποδεικνύοντας τον περιορισμό στην χρήση ορισμένων επιβραδυντών φλόγας και άλλων χημικών που πιθανόν σχηματίζουν διοξίνες και φουράνια.

Το Σκανδιναβικό συμβούλιο των υπουργών δημιούργησε τον Σκανδιναβικό κύκνο το έτος 1989, ως την επίσημη ετικέτα για τα κράτη της Σουηδίας, Δανίας, Νορβηγίας, Ισλανδίας και Φιλανδίας. Τα ηλεκτρονικά προϊόντα όπως οι υπολογιστές, οι τηλεοράσεις και τα υφάσματα που έχουν την συγκεκριμένη ετικέτα δεν επιτρέπεται να περιέχουν ΒΕΦ σε διάφορα τμήματά τους.

Το σήμα Άνθος της ΕΕ έχει ενεργοποιηθεί από το έτος 1992, ως μέρος του σχεδίου για την τοποθέτηση οικο-ετικετών στην ΕΕ. Στα πλαίσια αυτού του σχεδίου, η χρήση των συστατικών deca-BDE και mono-BDE έως deca-BDE δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 25 g κατά βάρος στα πλαστικά που χρησιμοποιούνται στους προσωπικούς υπολογιστές, στα ψυγεία, στους φορητούς υπολογιστές και στις τηλεοράσεις. Επιπλέον, οι επιβραδυντές φλόγας που έχουν χαρακτηριστεί επικίνδυνοι για το περιβάλλον (PBBs, penta-BDE και octa-BDE) δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν στις αναφερόμενες ομάδες προϊόντων και σε στρώματα, υφάσματα και μηχανήματα πλυντηρίων σε περιεχόμενο μεγαλύτερο του 0,1 % [65].

Οι οικοετικέτες αντιπροσωπεύουν την ελπιδοφόρο αρχή μιας γενικευμένης κίνησης για προϊόντα περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον. Η εισαγωγή αυτών των ετικετών είναι πολύ σημαντική για την διαχείριση των συσκευών στο τέλος ζωής τους, καθώς διασφαλίζουν ότι πληρούνται ορισμένα κριτήρια κατά την παραγωγή τους. Η ανακύκλωση των συσκευών είναι πιο εύκολη όταν πληρούνται αυτά τα κριτήρια και δεν υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στην κατασκευή των συσκευών από διαφορετικές εταιρίες, εξασφαλίζοντας ομοιογένεια στην ροή τροφοδοσίας της διαδικασίας ανακύκλωσης.

### 6.8. Εξελίξεις στην τεχνολογία των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας

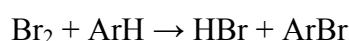
Τα περισσότερα πρόσθετα επιβραδυντών φλόγας αναπτύχθηκαν χημικά κατά την χρονική περίοδο 1950-1980 και αυτά που έχουν σύγχρονο εμπορικό ενδιαφέρον αναθεωρήθηκαν μόλις πρόσφατα. Πρόσφατη εξέλιξη αποτελεί η προσθήκη λειτουργικοποιημένων νανοσωματίων πηλού (*functionalized nanoclays*) στα πολυμερή, καθώς βρέθηκε ότι βελτιώνουν την απόδοσή τους κατά τη διάρκεια φωτιάς, επειδή μειώνουν το ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας. Επίσης γίνονται προσπάθειες να αντικατασταθούν οι σχηματισμοί αντιμονίου-βρωμίου στην εσωτερική επένδυση των υφασμάτων με είδη που να έχουν ως βάση τον φώσφορο [66].

Η βρωμίωση των οργανικών συστατικών πραγματοποιείται συνήθως με χρήση ισομοριακής αναλογίας βρωμίου με την ουσία. Το παραγόμενο HBr χρησιμοποιείται είτε στην προετοιμασία βρωμιούχων προϊόντων πρόσθετης αξίας ή απορρίπτεται,

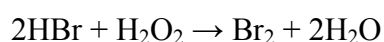


δημιουργώντας περιβαλλοντικά προβλήματα. Πρόσφατα, μελετήθηκε ένας καταλύτης για μια ενσωματωμένη ανακύκλωση του HBr με οξείδωση και στη συνέχεια βρωμίωση των οργανικών προϊόντων [67]. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου συνίσταται στην παραγωγή της TBBPA σε μια ενοποιημένη προσέγγιση της βρωμίωσης και της οξυβρωμίωσης της διφαινόλης-A (bisphenol-A, BA), με στόχο την εκμετάλλευση και των δύο ατόμων του κάθε μορίου βρωμίου. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν 2,05 mol βρωμίου και 2,1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ως οξειδωτικό μέσο) ανά mol BA που καταλύθηκε από στρωματοποιημένο διπλό υδροξείδιο Mg-Al με ανταλλαγή του νιτρικού (LDH-WO<sub>4</sub>) με αποτέλεσμα την οικονομία ατόμων σε ένα σύστημα διπλής φάσης που περιέχει διχλωροαιθάνιο και νερό με αυτόματη ροή προς τα πίσω (auto-reflux), για πρώτη φορά. Αυτό είναι αρκετά εντυπωσιακό όταν συγκρίνεται με την διαδικασία που χρησιμοποιείται προς το παρόν, στην οποία χρησιμοποιούνται >4 mol βρωμίου ανά mol BA. Η TBBA που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο επιτρέπει τον έλεγχο των ρυπαντών μέσα στην διαδικασία και συμμορφώνεται με τις 14 προδιαγραφές, που διαμορφώθηκαν από την Αμερικάνικη Διοίκηση Δημόσιας Υγείας (APHA, American Public Health Administration), για τις χρωματικές αξίες και για βρώμιο που μπορεί να υδρολυθεί. Οι προδιαγραφές αυτές είναι πολύ σημαντικές για την προώθηση ενός προϊόντος στην αγορά. Οι επιδράσεις των αναλογιών των μορίων των H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BA και Br<sub>2</sub>/BA, της συγκέντρωσης του καταλύτη, του διαλύματος και της θερμοκρασίας στις αποδόσεις και στην ποιότητα του προϊόντος μελετήθηκαν σε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης των παραμέτρων. Ως καταλύτες στην παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι Mg-Al και Ni-Al-LDH-WO<sub>4</sub> και οι πρόδρομοι τους. Η ετερογένεια και η επαναχρησιμοποίηση του Mg-Al-LDH-WO<sub>4</sub> ήταν καλά τεκμηριωμένες. Ο καταλύτης παρουσίασε συνεχή δραστηριότητα και επιλεκτικότητα για τέσσερις ανακυκλώσεις.

Η συνήθης βρωμίωση με χρήση στοιχειακού βρωμίου δείχνει ένα μέγιστο 50% στην αποδοτικότητα των ατόμων, όσον αφορά την κατανάλωση βρωμίου. Αυτό κάνει την διαδικασία πιο ακριβή και παράγει ένα μεγάλο ποσό υδροβρωμίου, που απορρίπτεται.



Γίνονται προσπάθειες για την εκμετάλλευση του απορριπτέου HBr με οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου



Η διαδικασία της βρωμίωσης σε συνδυασμό με την οξυβρωμίωση της BA με χρήση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub>/BA = 2,1/ 2,05/ 1 (αναλογία mole) υποβοηθούμενη από το LDH-WO<sub>4</sub> είναι η πιο αποδοτική από άποψη κόστους, καθώς το κόστος ανά τόνο πρώτης ύλης είναι το μικρότερο. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι επίσης η πιο φιλική προς το περιβάλλον, αφού τα παραγόμενα απορρίμματα έχουν μειωθεί κατά πολύ [67].

Ο έλεγχος των ρυπαντών στην πηγή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την επεξεργασία των προϊόντων ή παραπροϊόντων μιας διαδικασίας. Τα πλεονεκτήματα αυτά δεν είναι μονάχα οικονομικής φύσεως αλλά και από περιβαλλοντική άποψη είναι προτιμότερος ο έλεγχος της ρύπανσης στην πηγή από την λήψη αντιρρυπαντικών μέτρων και τις προσπάθειες αποκατάστασης του περιβάλλοντος μετά τον εντοπισμό του προβλήματος. Ο χρόνος που χρειάζεται ένα σύστημα για να επανέλθει σε ισορροπία αφού ληφθούν μέτρα για την αντιμετώπιση

του προβλήματος είναι σημαντικός, για αυτό είναι προτιμότερη η πρόληψη ή μείωση των ρυπαντών στην πηγή, σε οποιαδήποτε παραγωγική διαδικασία.

### **6.8.1. Τάσεις**

Στα πρόσφατα χρόνια η βιομηχανία του βρωμίου έχει αναπτύξει ένα εύρος ΒΕΦ με βάση πολυμερή βραχείας αλυσίδας, που παρουσιάζουν υψηλή συμβατότητα με διάφορα πλαστικά υποστρώματα. Έτσι επιτεύχθηκε ο συνδυασμός της πυρασφάλειας με την καλή μηχανική απόδοση των πλαστικών σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές ολοένα αυξανόμενης πολυπλοκότητας. Η βιομηχανία των πλαστικών συνέβαλε ώστε να γίνει διαθέσιμο ένα εύρος από πρώτες ύλες που περιέχουν αυτούς τους νέους τύπους βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας. Είναι επίσης διαθέσιμοι μη αλογονωμένοι επιβραδυντές φλόγας όπως οι φωσφορούχοι ή αυτοί που περιέχουν άλλα ανόργανα συστατικά [2].

## **7. Διαχειριστικές προτάσεις για πλαστικά από ΑΗΗΕ**

### **7.1. Εισαγωγή**

Ο ορισμός του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται σε αυτήν την εργασία είναι αυτός που χρησιμοποιείται στην πρόταση για οδηγία της ευρωπαϊκής ένωσης για τα ΑΗΗΕ. Στην πρόταση ως ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές ορίζονται όλες οι συσκευές που για τη λειτουργία τους απαιτούν ηλεκτρικό ρεύμα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και οι οποίες χρησιμοποιούν εναλλασσόμενο ρεύμα τάσεως μέχρι 1000 V ή συνεχές ρεύμα τάσεως μέχρι 1500 V. Ο ορισμός περιλαμβάνει ηλεκτρικές συνδέσεις και καλώδια που αποτελούν τμήμα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, αλλά όχι καλώδια μεταφοράς, όπως, π.χ., τα υποθαλάσσια ή τα εμποδωμένα μέσα σε κατασκευές όπως κτήρια και δρόμοι [2].

Τα πλαστικά έχουν καταστεί βασικός παράγοντας για καινοτομίες στην βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, κάνοντας τις πληροφορίες, την επικοινωνία και το εμπόριο προσιτά και οικονομικά ανεκτά για έναν ολοένα αυξανόμενο αριθμό ατόμων. Τα πλαστικά αρχικά χρησιμοποιήθηκαν στα προστατευτικά καλύμματα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, ενώ τώρα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κατασκευή και λειτουργικότητα των εξοπλισμών, με αποτέλεσμα την μείωση του βάρους και του μεγέθους των συσκευών όπως και την μείωση του κόστους κατασκευής. Ο ταχύς ρυθμός των αλλαγών στην τεχνολογία αυξάνει την ποσότητα των αποβλήτων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών ταχύτερα από τον μέσο ρυθμό αύξησης των δημοτικών απορριμμάτων [2]. Άλλη μία συνέπεια των καινοτομιών αυτών είναι το γεγονός ότι η σύνθεση των ΑΗΗΕ θα γίνεται συνεχώς πιο πολύπλοκη.

Τις τελευταίες δεκαετίες η αντιρρυπαντική τεχνολογία και όλες οι τεχνολογίες διαχείρισης στερεών αποβλήτων (υγειονομική ταφή αποβλήτων ή υπολειμμάτων, θερμική επεξεργασία, μηχανική διαλογή, βιοσταθεροποίηση, στερεοποίηση, τεχνολογίες ανακύκλωσης και άλλες) έχουν εμφανίσει ραγδαία εξέλιξη, ενώ έχει αναπτυχθεί και πολύ αξιόλογη εμπειρία σε όλα τα επίπεδα [6]. Η εμπειρία που έχει



αποκτηθεί από διάφορες εταιρίες και φορείς στην ανακύκλωση συγκεκριμένων συσκευών πρέπει να χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη συστημάτων για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ.

Παρά την πρακτική και θεωρητική ανάπτυξη στον τομέα της ανακύκλωσης των υπολογιστών και ηλεκτρονικών, υπάρχουν ελλείψεις στην πλήρη περιγραφή της διαδικασίας ανάκτησης, όσον αφορά τις διαχειριστικές προκλήσεις για τα πολύπλοκα και γρήγορα απαρχαιωμένα προϊόντα υψηλής τεχνολογίας [83]. Η απουσία ενός πλαισίου αναφοράς δυσκολεύει τις προσπάθειες αυτών που θέλουν να συμπεριλάβουν περιβαλλοντικά ασφαλείς λύσεις στον σχεδιασμό και την διαχείριση. Δύο ζητήματα βασικής σημασίας για την διαχείριση ηλεκτρονικών στο τέλος ζωής τους είναι το περιεχόμενο σε μέταλλα και το περιεχόμενο σε πλαστικά.

## **7.2. Μέταλλα στα απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών**

Τα πλαστικά δεν είναι η κύρια πηγή μετάλλων στα ΑΗΗΕ. Εκτός από το περιεχόμενό του σε πλαστικά, ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός αποτελείται από έναν συνδυασμό πολλών μετάλλων, σιδηρούχων και μη. Η ποσότητα αυτών που παραμένουν με το κλάσμα των πλαστικών στα απόβλητα εξαρτάται από το είδος της διαδικασίας διαχωρισμού που χρησιμοποιείται. Ένα σημαντικό μέρος των βαρέων μετάλλων, κυρίως χαλκός, ψευδάργυρος, κασσίτερος και μόλυβδος, είναι παρόντα σε καθαρή μορφή, όπως, π.χ., σε σύρματα από χαλκό ή σε κράματα μετάλλων (μέσα συγκόλλησης). Πριν την ανάκτηση του περιεχόμενου πλαστικού στα ΑΗΗΕ, για παράδειγμα μέσω μηχανικής ανακύκλωσης ή παραγωγής ενέργειας, το κλάσμα των μετάλλων πρέπει να έχει απομακρυνθεί αποτελεσματικά.

Το επίπεδο των μετάλλων και των βαρέων μετάλλων που περιέχεται στα πλαστικά των ΑΗΗΕ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Συγκεκριμένα, επηρεάζονται από το είδος των μηχανημάτων και το πότε παράχθηκαν. Δεδομένα που συγκρίνουν τα πλαστικά από διάφορους τομείς και πλαστικά από ΑΗΗΕ με πλαστικά ηλεκτρονικών που παράγονται σήμερα έχουν δημοσιευτεί από τον συνεταιρισμό APME. Τα δεδομένα δείχνουν ότι το επίπεδο των βαρέων μετάλλων στα σημερινά πλαστικά από ΑΗΗΕ είναι παρόμοιο με των τυπικών δημοτικών στερεών αποβλήτων. Με το πέρασμα του χρόνου μετά την παραγωγή των προϊόντων που είναι σήμερα απόβλητα, πραγματοποιήθηκαν πολλές αλλαγές στα υλικά, στις χρωστικές ουσίες και τα διάφορα πρόσθετα. Τα πλαστικά στις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές που παράγονται σήμερα και θα είναι απόβλητα στο μέλλον περιέχουν σημαντικά χαμηλότερο συνολικό επίπεδο βαρέων μετάλλων από ότι τα πλαστικά στα σημερινά ΑΗΗΕ [2].

## **7.3. Πλαστικά στα απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών**

Στην δυτική Ευρώπη, παράχθηκαν 6 εκατομμύρια τόνοι ΑΗΗΕ το έτος 1998 και η ποσότητα αυτή αναμένεται να αυξηθεί κατά 3-5% ανά έτος. Στις Η.Π.Α. μια πρόσφατη έρευνα προέβλεψε ότι πάνω από 315 εκατομμύρια υπολογιστών θα είχαν αποσυρθεί μέχρι το έτος 2004 [48].

Εξαιτίας του περιεχομένου τους σε επικίνδυνα υλικά, τα ΑΗΗΕ μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα κατά την φάση διαχείρισης των αποβλήτων που δεν έχουν υποστεί κατάλληλη προ-επεξεργασία. Πολλές χώρες έχουν συντάξει νομοσχέδια για την βελτίωση της επαναχρησιμοποίησης, της ανακύκλωσης και άλλων μορφών ανάκτησης τέτοιων αποβλήτων, ώστε να μειωθεί η απόρριψη τους [48]. Τα πλαστικά των ΑΗΗΕ που περιέχουν ΒΕΦ απαιτούν ειδική επεξεργασία πριν την διάθεσή τους και η ανακύκλωσή τους αποτελεί αντικείμενο έρευνας στην βιομηχανία και τις δυτικοευρωπαϊκές χώρες.

Όταν το πλαστικό υλικό ανακυκλώνεται μηχανικά, το υλικό θα είναι εκτεθειμένο σε θερμοκρασίες μέχρι και 250 °C κατά τη διάρκεια των βημάτων της διαδικασίας, όπως η εξαγωγή ή η έγχυση σε καλούπια. Αφού έχει εκτεθεί σε αυτούς τους παράγοντες, το ανακυκλωμένο προϊόν πρέπει να έχει ιδιότητες ανάλογες με αυτές του αρχικού υλικού για να τηρηθούν οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή. Πρέπει να διατηρεί τις διάφορες φυσικές ιδιότητές του, να έχει το ίδιο χρώμα, τον ίδιο βαθμό πυρασφάλειας και δεν πρέπει να περιέχει τοξικά παραπροϊόντα, όπως οι διοξίνες/φουράνια, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τα όρια που έχουν θεσπιστεί, π.χ. *German Chemical Banning Ordinance* [50].

Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ είναι ένα σημαντικό θέμα όχι μόνο για την επεξεργασία των αποβλήτων αλλά και για την ανάκτηση πολύτιμων υλικών. Η EPA έχει αναγνωρίσει επτά σημαντικά πλεονεκτήματα όταν απόβλητα σιδηρού και ατσαλιού χρησιμοποιούνται στην θέση πρώτων υλών [48]. Με την χρήση ανακυκλωμένων προϊόντων ως πρώτων υλών γίνεται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1

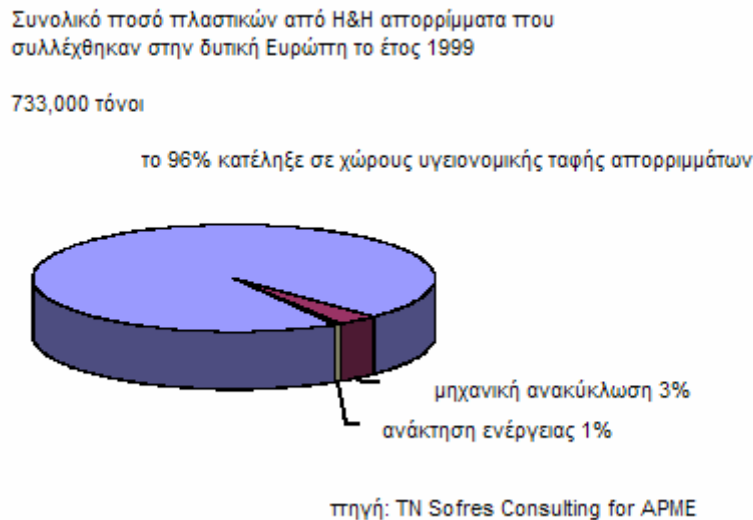
Υλικά	Εξοικονόμηση ενέργειας (%)
Αλουμίνιο	95
Χαλκός	85
Σίδηρος και ατσάλι	74
Μόλυβδος	65
Ψευδάργυρος	60
Χαρτί	64
Πλαστικά	>80

Πίνακας 7.1.α. Εξοικονόμηση ενέργειας μέσω ανακυκλωμένων προϊόντων [48]

Τα πλαστικά σε κάποιους εξοπλισμούς ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών πρέπει να ενσωματώνουν επιβραδυντές φλόγας, σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της κοινής γνώμης για ασφάλεια αλλά και με τους κανονισμούς πυρασφάλειας. Η παρουσία των επιβραδυντών φλόγας στα πλαστικά που προέρχονται από αυτές τις συσκευές πρέπει να ληφθεί σοβαρά κατά την λήψη αποφάσεων διαχείρισης αποβλήτων, επηρεάζοντας και την επιλογή και τον σχεδιασμό της μεθόδου ανακύκλωσης [2]. Οι εξοπλισμοί από ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές που έχουν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους μπορούν να θεωρηθούν πολύτιμοι πόροι αντί για προβλήματα, αλλά είναι σημαντικό να επιλεγεί η διαδρομή ανάκτησης αυτών των πόρων κατάλληλα ώστε να είναι οικολογικά αποδοτική, συνδυάζοντας την μέγιστη περιβαλλοντική προστασία με οικονομικά αποδεκτές επιλογές.

#### ❖ Διαχείριση των πλαστικών από τα ΑΗΗΕ

Το μεγαλύτερο μέρος (έως και 96%) των πλαστικών που περιέχονται στα ΑΗΗΕ καταλήγει προς το παρόν στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.



Σχήμα 7.1. Διαχείριση πλαστικών από απορρίμματα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού [2]

Ο συνεταιρισμός APME θεωρεί ότι ο πιο σημαντικός στόχος στην διαχείριση απορριμμάτων είναι η αλλαγή κατεύθυνσης από τις χωματερές και η ανάκτηση με οικολογικά αποδοτικό τρόπο. Απαιτείται δημιουργικός διάλογος για την εύρεση των βέλτιστων λύσεων σχετικά με την ανάκτηση ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, με βάση την εμπειρία και υψηλής ποιότητας τεχνικές και στατιστικές μελέτες. Οι χορηγοί του συνεταιρισμού APME διεξάγουν έρευνες και μεγάλης κλίμακας δοκιμές για να καθορίσουν τις πιο αποδοτικές οικολογικές μεθόδους για το κλάσμα των πλαστικών [2].

Προτεινόμενα διαχειριστικά μέτρα για τα απόβλητα με σειρά προτεραιότητας είναι τα εξής: μείωση του ποσού των παραγόμενων αποβλήτων, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, καύση, διάθεση σε χωματερές. Για τα πλαστικά, η ανακύκλωση και χρήση ανακυκλωμένων πλαστικών στη θέση παρθένων υλικών οδηγεί στην μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται και στην μείωση των παραγόμενων αερίων εκπομπών. Για την μείωση της κατανάλωσης στερεών ή υγρών καυσίμων και των συνεπαγόμενων αερίων εκπομπών, μπορεί να προωθηθεί η καύση προϊόντων χαρτιού, εφόσον δεν είναι διαθέσιμα ως εναλλακτικές ούτε βιοκαύσιμα ούτε το φυσικό αέριο [52].

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφεται η ενεργειακή αξία ορισμένων ειδών πλαστικών, αλλά και άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα σε εγκαταστάσεις θερμικής επεξεργασίας στην Ευρώπη, αλλά και σε βιομηχανίες στην Ελλάδα. Παρατηρούμε ότι η ενεργειακή αξία ορισμένων τύπων πλαστικών υπερβαίνει αυτή των ελαστικών, που χρησιμοποιούνται ως καύσιμες ύλες, μεταξύ άλλων και στη βιομηχανία τσιμέντου. Επομένως είναι οικονομικά συμφέρουσα η ενεργειακή αξιοποίηση των πλαστικών, με βάση τις σύγχρονες πρακτικές.

Υλικό	BTU/pound
Πλαστικά	
Πολυουρεθάνη	19900
Πολυπροπυλένιο	19850
Πολυστυρένιο	17800
Ελαστικά	17800
Εφημερίδες	8000
Δέρμα	7200
Ξύλο	6700
Δημοτικά στερεά απορρίμματα (κατά μέσο όρο)	4500
Απορρίμματα φαγητού	2600
Υγρά καύσιμα	20900
Άνθρακας	9600

Πίνακας 7.1.β. Ενεργειακή αξία ορισμένων συνηθισμένων υλικών [68]

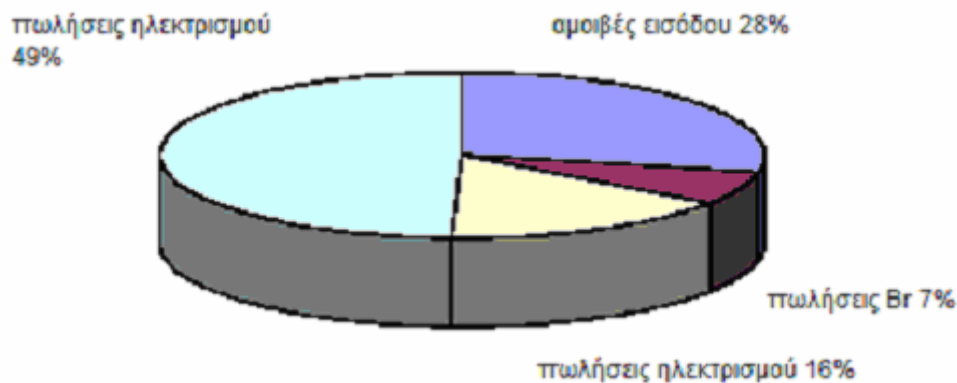
#### 7.4. Διαχείριση βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας

Υπάρχει η αντίληψη ότι οι ΒΕΦ επηρεάζουν αρνητικά την διαχείριση των πλαστικών στο τέλος ζωής τους, μέσω του σχηματισμού PBDDs/Fs. Στην πράξη, υπάρχει πλήθος δεδομένων και πρακτική εμπειρία που αποδεικνύουν ότι η διαχείριση των πλαστικών συμμορφώνεται πλήρως με την νομοθεσία, που ορίζει τα αυστηρότερα όρια για PBDD/F και είναι συμβατή με ένα μεικτό πρόγραμμα διαχείρισης αποβλήτων [53].

##### ❖ Οικονομικά δεδομένα για την ανακύκλωση βρωμίου σε εγκαταστάσεις καύσης

Κατά την τυπική λειτουργία ενός καυστήρα στερεών δημοτικών αποβλήτων μπορεί να γίνει επεξεργασία 20 τόνων απορριμμάτων ανά ώρα. Κανονικά, για ένα οικονομικά αποδοτικό σύστημα απαιτείται η παράλληλη λειτουργία αρκετών γραμμών παραγωγής. Αν ποσοστό 3% των πλαστικών αποβλήτων που περιέχουν 2.5% κατά βάρος βρώμιο προστεθούν σε τρεις γραμμές παραγωγής (1800 kg / h πλαστικών), αυτό αντιπροσωπεύει 45 kg / h βρωμίου στην τροφοδοσία. Σε μια συνηθισμένη απόδοση συσκευής καθαρισμού αερίων μεγαλύτερη του 97% και απόδοση ανακύκλωσης βρωμίου μεγαλύτερη του 90%, μια τέτοια μονάδα θα μπορούσε να ανακυκλώσει 310 τόνους βρωμίου ανά έτος. Είναι δυνατό να γίνει απόσταξη HBr ως διάλυμα 48%, οπότε το επίπεδο ανακύκλωσης θα είναι περίπου 660 τόνοι HBr 48% ανά έτος.

Στο σχήμα 7.2. παρέχεται μία ένδειξη των επιμέρους εσόδων ενός εργοστασίου καύσης στερεών δημοτικών αποβλήτων όπου ανακυκλώνεται βρώμιο με ρυθμό 500 τόνων ανά έτος.



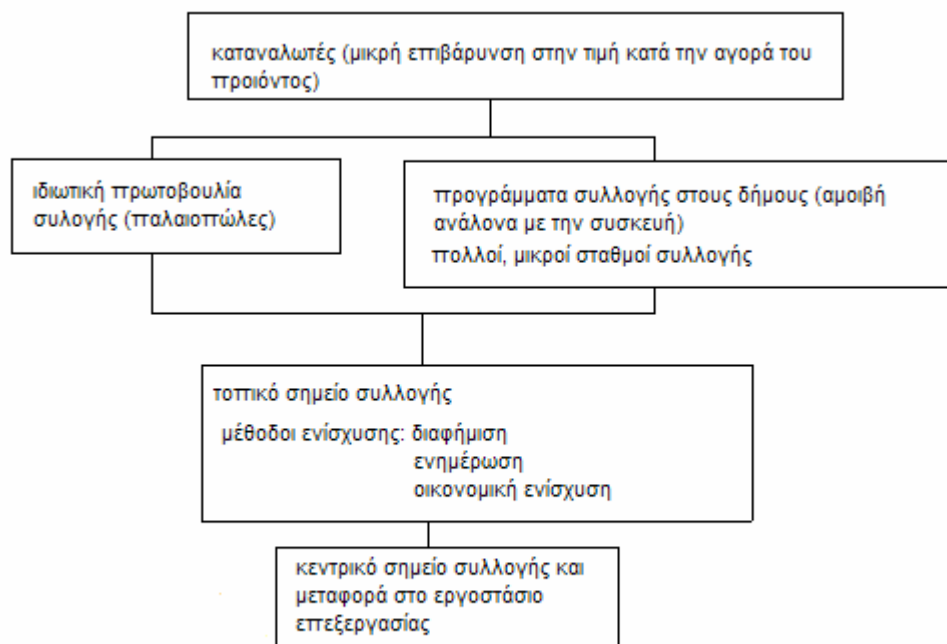
Σχήμα 7.2. Έσοδα εργοστασίου καύσης στερεών δημοτικών απορριμμάτων [2]

Το εύρος των εσόδων των εργοστασίων καύσης δημοτικών στερεών απορριμμάτων στην Ευρώπη είναι αρκετά μεγάλο και σε πολλές περιπτώσεις η συνεισφορά των αμοιβών εισόδου είναι μεγαλύτερης αναλογίας από ότι φαίνεται στο σχήμα 7.2. Μια άλλη προσέγγιση στην ανακύκλωση βρωμίου είναι η πυρόλυση. Στην περίπτωση μιας αποκλειστικής ή πολλαπλού σκοπού εγκατάστασης με χρήση τέτοιας Φδιαδικασίας, είναι δυνατόν να τροφοδοτούνται 4 τόνοι ανά ώρα καθαρών πλαστικών από ΑΗΗΕ με ικανότητα ανακύκλωσης 83 kg / h βρωμίου ή περίπου 660 τόνων βρωμίου ή 1250 τόνων ΗΒr 48% ετησίως [2].

## 7.5. Δυνατότητες διαχείρισης των ΒΕΦ στον ελληνικό χώρο

### 7.5.1. Διαχειριστικό μοντέλλο

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής για την συλλογή των ΑΗΗΕ, με στόχο την ανακύκλωση τους. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι φορείς που μπορούν να αναλάβουν την συλλογή και μεταφορά των αποβλήτων, όπως επίσης και τα βασικά βήματα για τον σχεδιασμό ενός τέτοιου δικτύου.



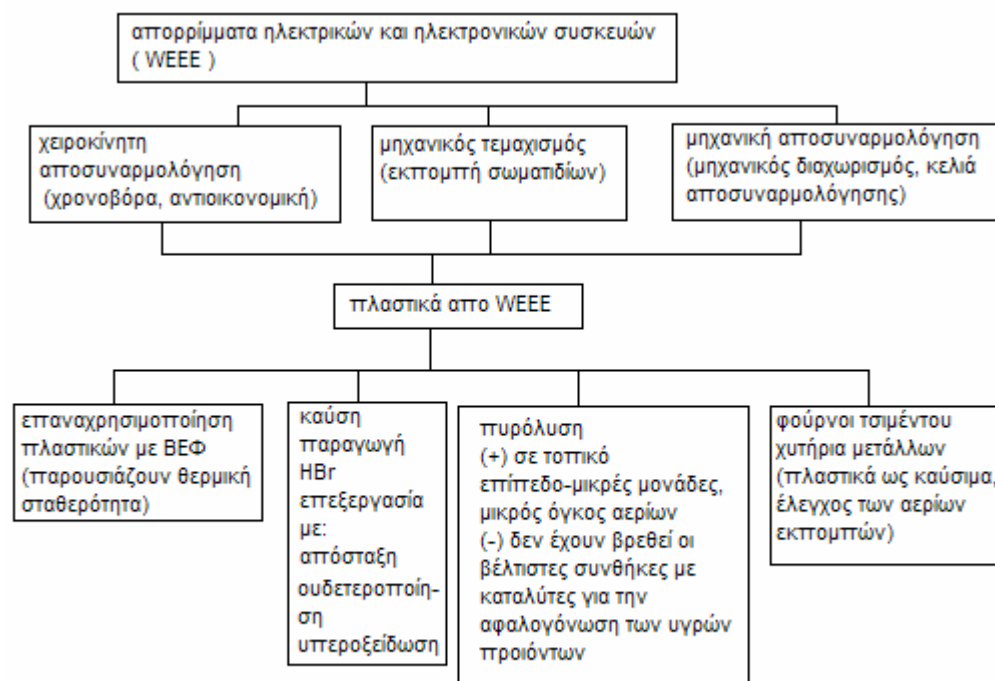
Σχήμα 7.3. Συλλογή των απορριμμάτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού

Στο σχήμα 7.4. παρουσιάζονται συνοπτικά οι εναλλακτικές δυνατότητες επεξεργασίας για πλαστικά με ΒΕΦ, όπως προέκυψαν από την έρευνα στην διεθνή βιβλιογραφία. Παρότι η συν-καύση των πλαστικών με στερεά δημοτικά απορρίμματα σε σύγχρονες εγκαταστάσεις καύσης έχει καλή απόδοση στην ανάκτηση βρωμίου, δεν είναι μια μέθοδος που ενδείκνυται για τον ελληνικό χώρο. Στην Ελλάδα δεν υπάρχει η κατάλληλη υποδομή για τη συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας, επειδή δεν υπάρχουν εγκαταστάσεις καύσης στερεών δημοτικών αποβλήτων. Επομένως, η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου θα είχε πολύ αυξημένο κόστος, για την κατασκευή εργοστασίου επεξεργασίας. Επιπλέον, υπάρχει έλλειψη στο προσωπικό που θα ήταν απαραίτητο για την στελέχωση μιας τέτοιας εγκατάστασης, αφού δεν υπάρχει εμπειρία από ανάλογες εγκαταστάσεις στην Ελλάδα.

Επιπροσθέτως, η αποτέφρωση συμβάλλει στην αύξηση των ρύπων (ιδιαίτερα τοξικών ενώσεων όπως βαρέα μέταλλα, διοξίνες, φουράνια) είτε με την έκλυσή τους στην ατμόσφαιρα είτε καθώς παρακρατούνται στην τέφρα των μονάδων. Η αποτέφρωση μη επικίνδυνων αποβλήτων είναι η μεγαλύτερη πηγή εκπομπών διοξινών και φουρανίων στην Ευρώπη. Όταν ο έλεγχος των εκπομπών δεν είναι αυστηρός παράγονται σημαντικές ποσότητες σωματιδίων κατά την αποτέφρωση αποβλήτων. Για όλους τους παραπάνω λόγους, απορρίπτεται η διαδικασία συν-καύσης ΑΗΗΕ με δημοτικά στερεά απορρίμματα.

Σαν μέτρο για την διαχείριση των πλαστικών με ΒΕΦ προτείνεται καταρχάς η μείωση στην πηγή. Δηλαδή προτείνεται η μείωση των παραγόμενων ΑΗΗΕ με διαλογή των εξαρτημάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά και απομάκρυνση τους από την ροή των αποβλήτων. Μετά την συλλογή των ΑΗΗΕ και πριν την αποσυναρμολόγηση τους είναι απαραίτητος ο έλεγχος τους από εξειδικευμένο προσωπικό. Προσδιορίζονται έτσι οι συσκευές και τα εξαρτήματα που θα μπορούσαν να

επαναχρησιμοποιηθούν. Οι συσκευές μπορούν στη συνέχεια να επιδιωρθωθούν, εάν είναι απαραίτητο και να μεταφερθούν σε κοινωφελή ιδρύματα, για την επαναχρησιμοποίησή τους. Τα εξαρτήματα που λειτουργούν ακόμα μπορούν να διατεθούν σε ιδιωτικές εταιρίες, με μικρή οικονομική επιβάρυνση.



Σχήμα 7.4. Επεξεργασία των πλαστικών από ΑΗΗΕ

Μετά την διαλογή στην πηγή, το επόμενο με σειρά προτεραιότητας διαχειριστικό μέτρο για πλαστικά με ΒΕΦ είναι η ανακύκλωση τους. Δηλαδή ο μηχανικός διαχωρισμός τους σε διαφορετικά είδη πλαστικών, η κονιορτοποίηση, το λιώσιμο και η επανέγχυση τους σε καλούπια. Αποδείχτηκε πειραματικά ότι τα πλαστικά με ΒΕΦ διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες για πέντε κύκλους ανακύκλωσης και ότι οι εκπομπές PBDD/Fs δεν αποτελούν απειλή για την υγεία των εργαζομένων κατά τη διάρκεια της μηχανικής ανακύκλωσης. Τα πλαστικά προϊόντα που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο θα πρέπει να έχουν κατάλληλη σήμανση, ανάλογα με το πόσες φορές έχουν ανακυκλωθεί. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται το γεγονός ότι δεν θα ανακυκλωθούν πλαστικά με ΒΕΦ περισσότερες από τέσσερις φορές. Τα πλαστικά που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν περαιτέρω, μπορούν να διατεθούν για πυρόλυση σε τοπικές εγκαταστάσεις μικρού μεγέθους ή να διατεθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής μετά την σταθεροποίηση/στερεοποίηση τους.

Εναλλακτικές μεθοδολογίες επεξεργασίας είναι η καύση του κλάσματος των πλαστικών σε φούρνους τσιμέντου για την απόδοση της περιεχόμενης ενέργειας ή η επεξεργασία των ΑΗΗΕ σε χυτήριο τσίγκου.

### 7.5.2. Υπολογισμός του ποσού των πλαστικών με ΒΕΦ από ΑΗΗΕ που παράγεται στην Ελλάδα

Η ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ στη χώρα μας για την περίοδο 2003 έως 2006 υπολογίζεται μεταξύ των 170.000 και 175.000 τόνων, αντιπροσωπεύοντας περίπου τι 3,8% κατά βάρος του συνόλου των δημοτικών αποβλήτων. Η ποσότητα αυτή ισοδυναμεί με 14,4 Kg ανά κάτοικο το χρόνο, κατά μέσο όρο [51]. Από την ΕΕ απαιτείται η ξεχωριστή συλλογή τουλάχιστον 4 kg ΑΗΗΕ/ κάτοικο/ έτος. Τα πλαστικά αποτελούν περίπου το 20% κατά βάρος των ΑΗΗΕ. Το 30% κατά βάρος των πλαστικών περιέχει επιβραδυντές φλόγας και το 41% αυτών είναι αλογονωμένοι επιβραδυντές φλόγας. Άρα το ποσό των πλαστικών με αλογονωμένους επιβραδυντές φλόγας που παράγεται ετησίως στην Ελλάδα είναι ίσο με  $(175\ 000 * 0,2 * 0,3 * 0,41)$  τόνους ή 4305 τόνους. Από την ΕΕ απαιτείται η κατά ελάχιστο ανακύκλωση 1196 τόνων πλαστικών με αλογονωμένους επιβραδυντές φλόγας (ή 49 000 τόνων ΑΗΗΕ).

### 7.6. Προυποθέσεις και στοιχεία για την εφαρμογή των εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας

#### ❖ Χυτήρια μετάλλων

Πιλοτικές δοκιμές όπως αυτές στο χυτήριο του Boliden έχουν δείξει ότι τα χυτήρια έχουν την δυνατότητα επεξεργασίας τεμαχισμένων υλικών ΑΗΗΕ. Συνδυάζοντας τον μηχανικό τεμαχισμό και διαχωρισμό ανεπιθύμητων υλικών (λόγου χάρι ο Hg και τα PCBs είναι ανεπιθύμητα στη διαδικασία χύτευσης) ως προεπεξεργασία των ΑΗΗΕ, τα χυτήρια έχουν την δυνατότητα για ανάκτηση ενέργειας και υλικών.

Η απομάκρυνση των αλογόνων πραγματοποιείται σε έναν περιστρεφόμενο κλίβανο με επαναθέρμανση των αερίων μαζί με προσθήκες κοκ, σε θερμοκρασία περίπου 1200 °C. Με αυτή τη διαδικασία οι αλογονούχες ενώσεις με ένα τμήμα του μολύβδου διαχωρίζονται στην σκόνη, που αποστέλλεται για επεξεργασία σε χυτήριο τσίγκου (zinc, ψευδαργύρου) [69].

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης για τα χυτήρια είναι ο φούρνος τήξης του μετάλλου. Ο έλεγχος των εκπομπών σε ένα τυπικό χυτήριο γίνεται με: μετάκαυση (για το CO) και με πλυντήριδες διαφόρων τύπων για τα σωματίδια ή με σακκόφιλτρα [62].

Νέες απαιτήσεις: για παράδειγμα οριοθέτηση νέων οριακών τιμών για τις εκπομπές με στόχο την προστασία των εργαζομένων. Βελτιστοποίηση των συνθηκών διασποράς και έκλυσης των ρύπων, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση στο περιβάλλον. Λήψη μέτρων για τον αυστηρότερο έλεγχο των εκπομπών, λόγου χάρι με την εγκατάσταση στήλης ενεργού άνθρακα ή στήλης *Florisil* για τα απαέρια.

Περιορισμοί: κατά τις πιλοτικές δοκιμές στο χυτήριο Boliden [69] δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη αύξηση στην παραγωγή διοξινών. Η επίδραση όμως του αυξημένου φορτίου αλογόνων στην διάβρωση του εξοπλισμού καθαρισμού αερίων πρέπει να εκτιμηθεί σε δοκιμές απόδοσης μεγάλης διάρκειας.



Η συγκεκριμένη μέθοδος επεξεργασίας θεωρείται αρκετά οικονομική, ανάλογα με την αξία αγοράς των ανακτημένων προϊόντων. Το κόστος επεξεργασίας κυμαίνεται από €350 έως €800 ανά τόνο αποβλήτων.

Στην Ελλάδα η παραγωγή χυτοσιδήρου σε χυτήρια ανέρχεται ετησίως στην τιμή των 7003 τόνων ανά έτος, ενώ η παραγωγή μολύβδου (που προέρχεται κυρίως από την ανακύκλωση συσσωρευτών αυτοκινήτων) εκτιμάται στους 10 000 τόνους ανά έτος [62]. Επομένως τα χυτήρια μετάλλων έχουν επαρκή δυναμική για την επεξεργασία ΑΗΗΕ.

#### ❖ Βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου

Υπάρχουν τέσσερις εταιρίες παραγωγής τσιμέντου που λειτουργούν οκτώ εργοστάσια σε όλη την Ελλάδα (στον Βόλο, στην Εύβοια, στην Ελευσίνα, στην Θεσ/νίκη, στην Πάτρα, στην Βοιωτία, στην Αυλίδα και στον Ασπρόπυργο). Η συνολική παραγωγή τσιμέντων το έτος 1989 στην Ελλάδα ήταν 12 319 000 τόνοι [62]. Δηλαδή, οι βιομηχανίες τσιμέντων έχουν την δυναμική για την επεξεργασία των πλαστικών από ΑΗΗΕ και την εκμετάλλευση του ενεργειακού περιεχομένου τους.

Οι διεργασίες παραγωγής τσιμέντου συνδέονται με την εκπομπή κυρίως σωματιδιακής ύλης και ο έλεγχος των εκπομπών γίνεται συνήθως με ηλεκτροστατικά φίλτρα, των οποίων η απόδοση είναι πολύ υψηλή [70].

#### 7.6.1. Έλεγχος αερίων εκπομπών

Η απομάκρυνση των αερίων ρύπων πραγματοποιείται γενικά είτε με απορρόφηση σε υγρό διάλυμα είτε με προσρόφηση σε υλικά με ενεργό επιφάνεια, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο ασβέστης. Για τον υγρό καθαρισμό των αερίων χρησιμοποιείται διάλυμα έκπλυσης και τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι σε υγρή μορφή [37]. Η απορρόφηση των ρύπων επιτυγχάνεται με χρήση επιλεγμένου υγρού έκπλυσης σε πύργους απορρόφησης με πληρωτικά υλικά ή με βαθμίδες ισορροπίας. Η διαλυτότητα του αερίου στον υγρό διαλύτη πρέπει να είναι υψηλή, ώστε να απαιτούνται λογικές ποσότητες διαλύτη. Το νερό είναι ο πιο δημοφιλής διαλύτης που χρησιμοποιείται σε συσκευές απορρόφησης και σε συνδυασμό με ένα οξύ ή μια βάση μπορεί να παρουσιάσει βελτιωμένη απόδοση στην απομάκρυνση συγκεκριμένου αερίου [70].

Τα στερεά υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητές είναι συνήθως πολύ πορώδη με εξαιρετικά μεγάλους λόγους επιφάνειας προς βάρος. Τυπικό παράδειγμα στερεών προσροφητών είναι οι ενεργοί άνθρακες και η σίλικα ( $\text{SiO}_2$ ) [70]. Ο ενεργός άνθρακας έχει αποδειχτεί αρκετά αποτελεσματικός για την απομάκρυνση χλωριομένων οργανικών ενώσεων. Το πάχος του φίλτρου κυμαίνεται από 700-1000 mm, ενώ ο χρόνος παραμονής των αερίων είναι 5-10 sec. Η ταχύτητα ροής κυμαίνεται από 0,1 έως 0,15 m/ sec και οι απώλειες πίεσης από 8 έως 15 mbar. Ο βαθμός απόδοσης τους για τις διοξίνες και τα φουράνια κυμαίνεται από 98,7 έως και 99,98% [37]. Η απόδοση των περισσότερων προσροφητών παραμένει εξαιρετικά υψηλή σχεδόν μέχρι ο προσροφητής να κορεστεί πλήρως από το ροφούμενο είδος. Σε αυτό το σημείο ο προσροφητής μπορεί να ανανεωθεί ή να αναγεννηθεί [70].

Μια άλλη μέθοδος, ευρέως χρησιμοποιούμενη, για τον έλεγχο οργανικών αερίων εκπομπών είναι η χημική μετατροπή των ρύπων σε μη ρυπογόνα υλικά, με χρήση καυστήρων και καταλυτικών φίλτρων. Οι καυστήρες φλόγας βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στον έλεγχο αερολυμάτων, ατμών και οσμών (τα αέρια οξειδώνονται σε έναν θάλαμο ψεκασμού στην θερμοκρασία αυτογενούς ανάφλεξης ή πάνω από αυτήν). Τα καταλυτικά φίλτρα χρησιμοποιούνται πολύ συχνά στην βιομηχανία για τον έλεγχο των εκπομπών οργανικών ατμών από βιομηχανικούς φούρνους (τα αέρια οξειδώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο ανάφλεξης). Το κύριο πλεονέκτημα των καταλυτικών φίλτρων είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους, που έχει θετικές οικονομικές επιπτώσεις. Ωστόσο, συχνά το κόστος του καταλύτη είναι υψηλό [70].

Σύστημα	Κόστος εγκατάστασης (\$/ m <sup>3</sup> )	Ετήσιο κόστος λειτουργίας (\$/m <sup>3</sup> )
Συμπυκνωτήρας	28,00	14,00
Απορροφητής	10,40	28,00
Καυστήρας	8,20	8,40 + καύσιμο
Καταλυτικό φίλτρο	11,60	28,00 + καύσιμο

Πίνακας 7.2. Σύγκριση βιομηχανικών συστημάτων απομάκρυνσης αερίων ρύπων [70].

Το πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης πλαστικών από ΑΗΗΕ σε χυτήρια ή σε εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου είναι η απόδοση της μεγάλης τους θερμικής αξίας. Επιπλέον δεν περιέχουν θείο, όπως τα συμβατικά καύσιμα, γεγονός που θα οδηγήσει στην μείωση των εκπομπών SO<sub>2</sub>. Στα μειονεκτήματα των πλαστικών από ΑΗΗΕ περιλαμβάνεται η περιεκτικότητα τους σε χλώριο και χαλκό. Το περιεχόμενο χλώριο των αποβλήτων θεωρείται ότι περιορίζει τη χρήση τους σε υψικαμίους, λόγω της δημιουργίας διαβρωτικών συνθηκών, με μόλυνση του νερού ψύξης. Ίχνη χαλκού κάνουν το ατσάλι πιο εύθραυστο, όσον αφορά τις μεταλλουργικές διεργασίες παραγωγής ατσαλιού και σιδήρου [71].

## 7.7. Υλοποίηση της εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

Η εταιρία *ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α.Ε.*<sup>®</sup> είναι υπεύθυνη για την οργάνωση της χωριστής συλλογής, μεταφοράς, προσωρινή αποθήκευσης, επαναχρησιμοποίησης και επεξεργασίας των ΑΗΗΕ. Ο ρόλος της εταιρίας είναι οργανωτικός και ελεγκτικός. Η εταιρία λειτουργεί με μη-επενδυτικό χαρακτήρα και με βάση την αρχή της μη επιδίωξης κερδών.

Η εταιρία έχει ως πρωταρχική επιδίωξη την επίτευξη των Εθνικών Στόχων, έτσι όπως αυτοί καθορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ελληνική Κυβέρνηση, καθώς και τον αποτελεσματικό έλεγχο του κόστους της Εναλλακτικής Διαχείρισης των ΑΗΗΕ. Η συμμετοχή των παραγωγών ΗΗΕ στην *ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α.Ε.*<sup>®</sup> τους εξασφαλίζει απαλλαγή από την εκπλήρωση των υποχρεώσεων τους, σχετικά με την Εναλλακτική Διαχείριση των ΑΗΗΕ που αφορούν στη δραστηριότητά τους. Επίσης, τους παρέχεται το δικαίωμα επισήμανσης των προϊόντων τους με το Ειδικό

Σήμα ως απόδειξη συμμετοχής τους στο Συλλογικό Σύστημα Εναλλακτικής Διαχείρισης ΑΗΗΕ [72].

Η αγορά πληροφορικής στην Ελλάδα περιλαμβάνει 350 επιχειρήσεις. Ένα μεγάλο μερίδιο της αγοράς (περίπου 71%) ελέγχεται από 12 μεγάλες εταιρίες, αλλά και σημαντικό μερίδιο αγοράς (28,9%) επιμερίζεται σε πολλές μικρότερες εταιρίες [91.β]. Για να συμβληθεί ένας παραγωγός ΗΗΕ με την *ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α.Ε.*<sup>®</sup> πρέπει να υπογράψει σύμβαση και να υποβάλει κάθε μήνα την περιοδική δήλωση με τις ποσότητες ΗΗΕ (ανά κατηγορία προϊόντος) που παράγει, εισάγει ή μεταπωλεί. Πρέπει στη συνέχεια να καταβάλει στην *ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α.Ε.*<sup>®</sup> τις αντίστοιχες χρηματικές εισφορές (βάσει των δηλωθέντων ποσοτήτων).

Το συνολικό κόστος της Εναλλακτικής Διαχείρισης των ΑΗΗΕ περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους κόστη:

- Κόστος Συλλογής, Μεταφοράς και Προσωρινής Αποθήκευσης των ΑΗΗΕ
- Κόστος Μεταφοράς των ΑΗΗΕ στις Μονάδες Επεξεργασίας
- Κόστος Επεξεργασίας των ΑΗΗΕ
- Κόστος Ευαισθητοποίησης-Ενημέρωσης Κοινού
- Διοικητικό κόστος Συστήματος

Η χρηματοδότηση της Εναλλακτικής Διαχείρισης των ΑΗΗΕ πραγματοποιείται από την χρηματική εισφορά ανακύκλωσης που επιβαρύνει όλα τα νέα προϊόντα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που πωλούνται στην Ελλάδα. Υπόχρεοι για την καταβολή της εισφοράς ανακύκλωσης είναι οι παραγωγοί ΗΗΕ. Η 1<sup>η</sup> Ιουλίου 2004 αποτελεί την ημερομηνία εκκίνησης των οικονομικών υποχρεώσεων των παραγωγών, ανεξαρτήτως της ημερομηνίας συμμετοχής τους στο Σύστημα.

Ο υπολογισμός της εισφοράς ανακύκλωσης προκύπτει από το συνολικό κόστος της εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ και βασίζεται στις εξής παραμέτρους:

- Βιωσιμότητα του συστήματος Εναλλακτικής Διαχείρισης
- Το Κόστος Διαχείρισης θα πρέπει να καλύπτεται από τις χρηματικές εισφορές των συμμετεχόντων παραγωγών
- Μη-επίδραση στον ανταγωνισμό μεταξύ ομοειδών προϊόντων
- Ποσότητες διακίνησης ανά κατηγορία προϊόντων
- Δυσκολία Συλλογής.
- Δυσκολία Επεξεργασίας.
- Δαπάνη απομάκρυνσης επικινδύνων υλικών
- Αξία Πώλησης υλικών που προκύπτουν από την επεξεργασία
- Ποσότητες επιμέρους προϊόντων που πρόκειται να διακινηθούν και να επεξεργασθούν

Η χρηματική εισφορά βαρύνει τον υπόχρεο παραγωγό του κάθε προϊόντος. Το ποσό της χρηματικής εισφοράς (που προσδιορίζεται από τα συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης) αναγράφεται ξεχωριστά στα τιμολόγια πώλησης σε όλα τα στάδια πώλησης των προϊόντων, εκτός από τα τιμολόγια που απευθύνονται στους τελικούς αγοραστές. Στα τιμολόγια που απευθύνονται στον τελικό καταναλωτή η χρηματική εισφορά συμπεριλαμβάνεται στην τιμή του προϊόντος και τιμολογείται ενιαία. Στο Κεφάλαιο 5 του παραρτήματος παρατίθεται αναλυτικός κατάλογος για τις χρηματικές

εισφορές που απαιτούνται για την εναλλακτική διαχείριση των συσκευών, ανάλογα με την κατηγορία που ανήκουν.

Οι διακινητές (διανομείς) υποχρεούνται να διακινούν στην αγορά μόνο τα είδη ΗΗΕ που είναι ενταγμένα σε εγκεκριμένο σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης, καθώς και να προμηθεύονται τα είδη αυτά από παραγωγούς που είναι εγγεγραμμένοι στο προβλεπόμενο από την νομοθεσία μητρώο.

Η *ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α.Ε.*<sup>®</sup> έχει αδειοδοτηθεί και υποχρεούται να καλύψει το σύνολο της Ελληνικής επικράτειας. Το σύστημα αναμένεται να καλύψει το 67% του πληθυσμού της χώρας το έτος 2006. Το 2008 αναμένεται κάλυψη του πληθυσμού σε επίπεδο 90 % περίπου [72].

## **7.8. Συμπεράσματα**

Για να γίνει αποτελεσματική σύγκριση των μεθόδων επεξεργασίας πλαστικών με ΒΕΦ πρέπει να γίνουν διαθέσιμα και στοιχεία για το κόστος της επεξεργασίας σε εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου. Μια τεχνοοικονομική μελέτη είναι επίσης απαραίτητη για την συσχέτιση κόστους-οφέλους για το σύνολο της διεργασίας από την συλλογή των ΑΗΗΕ μέχρι την ανάκτηση των υλικών. Τοπικές επισκέψεις πρέπει να πραγματοποιηθούν στα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου ή στα χυτήρια που θα αναλάβουν την επεξεργασία ΑΗΗΕ ή πλαστικών από ΑΗΗΕ. Πρέπει να προσδιοριστούν τα υπάρχοντα συστήματα καθαρισμού αερίων εκπομπών και οι επιπλέον μονάδες που θα πρέπει να προστεθούν. Τα συστήματα ελέγχου των εκπομπών θα αξιολογηθούν με βάση την απόδοση τους, την ηλικία τους και την κατάσταση τεχνολογικής εξέλιξης. Πρέπει να διασφαλιστεί ότι υπάρχουν κλειστοί χώροι αποθήκευσης για την τέφρα που θα παραχθεί από την διεργασία και κλειστά οχήματα για την μεταφορά της σε κατάλληλους χώρους διάθεσης.

Η συλλογή των ΑΗΗΕ γίνεται από τους δήμους ή τις τοπικές κοινότητες. Στην συνέχεια θα πραγματοποιείται η εξέταση τους σε εργαστήριο διαλογής των εξαρτημάτων που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν (χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση). Με βάση τον πληθυσμό του κάθε δήμου, πρέπει να εκτιμηθεί ο αριθμός των εργαζομένων που απαιτείται για την εξέταση των συσκευών και την διαλογή των εξαρτημάτων. Για τα τμήματ των ΑΗΗΕ, που δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, ο τεμαχισμός τους στην καλύτερη περίπτωση πραγματοποιείται σε μονάδα μηχανικού διαχωρισμού κοντά στη μονάδα επεξεργασίας.

## Αναφορές

1. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) - Joint declaration of the European Parliament, the Council and the Commission relating to Article 9. Official Journal L 037 , 13/02/2003 P. 0024 – 0039
2. [www.apme.org](http://www.apme.org) (Association of Plastics Manufactures in Europe) Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark FE, Tange L, Drohman D, Fisch H. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of the-art combustion facilities.
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Official Journal L 037 , 13/02/2003 P. 0019 – 0023
4. Alae M, Arias P, Sjodin A, Bergmand A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. Environment International 29 (2003) 683– 689
5. Realff MJ, Raymond M, Ammons JC. E-waste, an opportunity. Materials Today 13 (2004) 40-45
6. Καινοτόμες μέθοδοι διαχείρισης απορριμμάτων, επιμέλεια Γιάννης Βλαχάκης TEE 2321 (29/11/04) 75
7. Π.Δ. 117/2004 (ΦΕΚ 82/Α`/5.3.2004) Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις των Οδηγιών 2002/95 «σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» και 2002/96 «σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού».
8. Bhaskar T, Kaneko J, Muto A, Sakata Y, Jakab E, Matsui T, Uddin A. Effect of poly(ethylene terephthalate) on the pyrolysis of brominated flame retardant containing high impact polystyrene and catalytic debromination of the liquid products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 765 – 777
9. Νεώτερο εγκυκλοπαιδικό λεξικό «Ήλιου», τόμος Δ, λύμα Βρώμιο.
10. Darnerud PO. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. Environment International 29 (2003) 841– 853
11. Agrella C, ter Schurea AFH, Svedera J, Bokenstranda A, Larssona P, Zegersb BN. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) at a solid waste incineration plant I: atmospheric concentrations. Atmospheric Environment 38 (2004) 5139- 5148

12. Kemmlein S, Hahn O, Jann O. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 5485–5493.
13. Altwaiq A, Wolf M, van Eldik R. Extraction of brominated flame retardants from polymeric waste material using different solvents and supercritical carbon dioxide. *Analytica Chimica Acta* 491 (2003) 111–123
14. Hornung A, Balabanovich AI, Donner S, Seifert H. Detoxification of brominated pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003) 723 – 733
15. Hardya ML, Biesemeier J, Manor O, Gentit W. Industry-sponsored research on the potential health and environmental effects of selected brominated flame retardants. *Environment International* 29 (2003) 793– 799
16. Tohka A, Zevenhoven R. Processing wastes and waste-derived fuels containing brominated flame retardants. Helsinki University of Technology Department of Mechanical Engineering. Energy Engineering and Environmental Protection Publications. Espoo 2001 TKK-ENY-7. Final report for study funded by Ekokem Oy Ab support funding. (apurahoitus) 2001
17. Webera R, Kuchb B. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated–chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29 (2003) 699– 710
18. Legler J, Brouwer A. Are brominated flame retardants endocrine disruptors? *Environment International* 29 (2003) 879– 885
19. Sjodin A, Carlsson H, Thuresson K, Sjolín S, Bergman A, Ostman C. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 448-454
20. Watanabe I, Sakai S. Environmental release and behavior of brominated flame retardant. *Environment International* 29 (2003) 665– 682
21. Law RJ, Alaei M, Allchin CR, Boon JP, Lebeuf M, Lepom P, Stern GA. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. *Environment International* 29 (2003) 757– 770
22. Santillo D, Johnston P. Playing with fire: the global threat presented by brominated flame retardants justifies urgent substitution. *Environment International* 29 (2003) 725– 734
23. Behnisch PA, Hosoe K, Sakai S. Combinatorial bio/chemical analysis of dioxin and dioxin-like compounds in waste recycling, feed/food, humans/wildlife and the environment. *Environment International* 27 (2001) 495–519
24. Domingo JL. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers through the diet *Journal of Chromatography* 1054 (2004) 321–326

25. Kima BH, Ikonomidou MG, Leea SJ, Kima HS, Changa YS. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human blood samples from Korea. *Science of the Total Environment* xx (2004) xxx-xxx
26. Smeds N, Saukko P. Brominated flame retardants and phenolic endocrine disrupters in Finnish human adipose tissue. *Chemosphere* 53 (2003) 1123–1130
27. Gouin T, Harner T. Modelling the environmental fate of the polybrominated diphenyl ethers. *Environment International* 29 (2003) 717– 724
28. Gouin T, Harner GL, Daly F, Wania D, Mackay D, Jones KC. Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control. *Atmospheric Environment* 39 (2005) 151–166
29. Hakk H, Letcher RJ. Metabolism in the toxicokinetics and fate of Brominated flame retardants—a review. *Environment International* 29 (2003) 801– 828
30. Eljarrata E, de la Cala A, Ralduaa D, Duranb C, Barceloa D. Brominated flame retardants in *Alburnus alburnus* from Cinca River Basin (Spain). *Environmental Pollution* 133 (2005) 501 – 508
31. ter Schurea A, Agrell C, Bokenstrand A, Sveder J, Larsson P, Zegers BN. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 5149 – 5155
32. Choi JW, Onodera J, Kitamura K, Hashimoto S, Ito H, Suzuki N, Sakai S, Morita M. Modified clean-up for PBDD, PBDF and PBDE with an active carbon column—its application to sediments. *Chemosphere* 53 (2003) 637–643
33. Rupp S, Metzger JW. Brominated–chlorinated diphenyl ethers formed by thermolysis of polybrominated diphenyl ethers at low temperatures. *Chemosphere* xxx (2005) xxx-xxx
34. Ebert J, Bahadir M. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environment International* 29 (2003) 711 – 716
35. Οικονομόπουλος Α. Διαχείριση ρύπανσης αέρα, νερών και εδάφους (Πανεπιστημιακές παραδόσεις)
36. Barontini F, Cozzani V, Petarca L. The influence of aluminum on the thermal decomposition of hexabromocyclododecane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003) 353 – 368
37. Σκορδίλης Α. Η θερμική επεξεργασία απορριμμάτων και Rdf. Εκδόσεις Κόσμος επε

38. Riess M, Thoma H, Vierle O, van Eldik R. Identification of flame retardants in polymers using curie point pyrolysis-gas chromatography:mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 53 (2000) 135 – 148
39. de Boer J, Cofino WP. First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenylethers (PBDEs). *Chemosphere* 46 (2002) 625–633
40. Covaci A, Voorspoelsa S, de Boerb J. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review. *Environment International* 29 (2003) 735– 756
41. Eljarrat E, Barcel D. Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples. *Trends in Analytical Chemistry* 23 (2004) 727-736
42. Schlummer M, Brandl F, Maurer A, Eldik R. Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment by means of HPLC–UV/MS and GPC–HPLC–UV. *Journal of Chromatography A* 1064 (2005) 39 – 51
43. Sanchez-Prado L, Llompart M, Lores M, Garcia-Jares C, Cela R. Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 1071 (2005) 85 – 92
44. Sjodin A, Jones RS, Lapeza CR, Focant JF, McGahee EE, Patterson DG Jr. Semiautomated high-throughput extraction and cleanup method for the measurement of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls, and polychlorinated biphenyls in human serum. *Anal. Chem.* 2004, 76, 1921-1927
45. Li L, Barshick CM, Millay JT, Welty AV, King FL. Determination of bromine in flame-retardant plastics using pulsed glow discharge mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 75 (2003) 3953-3961
46. Polo M, Quintana G, Lompart M, et al. Development of a Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/ Tandem Mass Spectrometry Method for Polybrominated Diphenyl Ethers and polybrominated biphenyls in water wamples. *Analytical Chemistry* 76 (2004) 1054-1062.
47. Ebert J, Lorenz W, Bahadir M. Optimization of the analytical performance of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/F). *Chemosphere* 39 (1999) 977-986
48. Cui J, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials* 99 (2003) 243 – 263
49. Tange L, Drohman D. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 35 – 40



50. Imai T, Hamm S, Rothenbacher KP. Comparison of the recyclability of flame-retarded plastics. *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 652 – 656
51. . [www.econews.gr](http://www.econews.gr)
52. Finnveden G, Johansson J, Lind P, Moberg A. Life cycle assessment of energy from solid waste—part 1: general methodology and results. *Journal of Cleaner Production* 13 (2005) 213–229
53. Tangel L, Drohmann D. Environmental issues related to end-of-life options of plastics containing brominated flame retardants. *Fire and Materials* 28 (2004) 403–410
54. Boerrigter H. Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase 1: Literature survey/status update, evaluation, and ranking of combustion, gasification, and pyrolysis based technologies. ECN Biomass NOVEMBER 2000
- 54.a. Boerrigter H. Implementation of thermal processes for feedstock recycling of bromine and antimony, with energy recovery, from plastics waste of electrical and electronic equipment (WEEE) Phase 2: Production of bromine salt in staged-gasification to determine technical feasibility of bromine recovery. ECN Biomass. October 2001.
55. Brebu M, Bhaskar T, Murai K, Muto A, Sakata Y, Uddin A. Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABSeBr pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 225 – 230
56. Liou TH. Pyrolysis kinetics of electronic packaging material in a nitrogen atmosphere. *Journal of Hazardous Materials* 103 (2003) 107 – 123
57. Bhaskar T, Kaneko J, Muto A, Sakata Y, Jakab E, Matsui T, Uddin A. Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004) 27 – 33
58. Brebu M, Bhaskar T, Murai K, Muto A, Sakata Y, Uddin A. Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oil by Fe- and Ca-based catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 459 – 467
59. Luda MP, Euringer N, Moratti U, Zanetti M. WEEE recycling: Pyrolysis of fire retardant model polymers. *Waste Management* 25 (2005) 203–208
60. Hornung A, Donner S, Balabanovich A, Seifert H. Polypropylene as a reductive agent for dehalogenation of brominated organic compounds. *Journal of Cleaner Production* 13 (2005) 525 – 530

61. Bonin PML, Edwards P, Bejan D, Lo CC, Bunce NJ, Konstantinov AD. Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers. *Chemosphere* 58 (2005) 961 – 967
62. Οικονομόπουλος Α. Επιλεγμένες βιομηχανικές διεργασίες με σημαντικές αέριες εκπομπές (Πανεπιστημιακές παραδόσεις)
63. Sinkkonen S, Lahtiper M, Vattulainen A, Takhistov V, Igor V. Viktorovskii I, Utsal V, Paasivirta J. Analyses of known and new types of polyhalogenated aromatic substances in oven ash from recycled aluminium production. *Chemosphere* 52 (2003) 761–775
64. Tasaki T, Takasuga T, Osako M, Sakai S. Substance flow analysis of brominated flame retardants and related compounds in waste TV sets in Japan. *Waste Management* 24 (2004) 571–580
65. Kemmlein S, Herzke D, Law RJ. BFR—governmental testing programme. *Environment International* 29 (2003) 781– 792
66. Horrocks AR, Kandola BK, Davies PJ, Zhang S, Padbury SA. Developments in flame retardant textiles - a review. *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 3-12
67. Choudary BM, Someshwar T, Venkat Reddy C, Lakshmi Kantam M, Jeeva Ratnam K, Sivaji LV. The first example of bromination of aromatic compounds with unprecedented atom economy using molecular bromine. *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 397 – 409
68. Subramanian PM. Plastics recycling and waste management in the US. *Resources, Conservation and Recycling* 28 (2000) 253 – 263
69. Mark F, Lehner T. Plastics recovery from waste electrical and electronic equipment in non-ferrous metal processes. [www.apme.org](http://www.apme.org)
70. . Γεντεκάκης Ι. Ατμοσφαιρική ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες. Πανεπιστήμιο Πάτρας. Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Εκδόσεις Τζιόλα
71. Fink J.K. Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999) 239–252
72. [www.electrocycle.gr](http://www.electrocycle.gr) (ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α. Ε. Συλλογικό Σύστημα Εναλλακτικής Διαχείρισης Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού)
73. Kopaeek B, Kopaeek P. Intelligent disassembly of electronic equipment. *Annual Reviews in Control* 23 (1999) 165 – 170
74. Stevels ALN, Ram AAP, Deckers E. Take-back of discarded consumer electronic products from the perspective of the producer. Conditions for success. *Journal of Cleaner Production* 7 (1999) 383 – 389

75. Ochiai I. Environmental protection in the electronic and electrical industries. *Journal of Materials Processing Technology* 59 (1996) 233 – 238
76. Menad N. Cathode ray tube recycling. *Resources, Conservation and Recycling* 26 (1999) 143–154
77. Lee CH, Chang SL, Wang KM, Wen LC. Management of scrap computer recycling in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 73 (2000) 209 – 220
78. Lee CH, Chang CT, Fan K, Chang TC. An overview of recycling and treatment of scrap computers. *Journal of Hazardous Materials* 114 (2004) 93 – 100
79. [www.statistics.gr](http://www.statistics.gr) (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία)
80. [www.mof.gov.cy/cystat](http://www.mof.gov.cy/cystat) (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία Κύπρου)
81. [www.cyprus.gov.cy](http://www.cyprus.gov.cy)
82. <http://aix.meng.auth.gr> (Εργαστήριο μεταφοράς θερμότητας και περιβαλλοντικής μηχανικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης)
83. White CD, Masanet E, Meisner Rosen C, Beckman SL. Product recovery with some byte: an overview of management challenges and environmental consequences in reverse manufacturing for the computer industry. *Journal of Cleaner Production* 11 (2003) 445 – 458
84. Goggin K, Browne J. Electronic products recovery—PAWS, a BRITE-EURAM project. *Computers in Industry* 36 (1998) 65 – 74
85. Nagurney A, Toyasaki F. Reverse supply chain management and electronic waste recycling: a multitiered network equilibrium framework for e-cycling. *Transportation Research Part E* xx (2004) xxx-xxx
86. Berkhout F, Hertin J. De-materialising and re-materialising: digital technologies and the environment. *Futures* 36 (2004) 903 – 920

## Παράρτημα

### i. Δράση εταιριών για την προστασία του περιβάλλοντος και την ανακύκλωση

#### ❖ Αποσυναρμολόγηση *minidisks*, ένα παράδειγμα εφαρμογής

Η εταιρία *Sony DADC Austria* είναι μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς μονάδων οπτικής αποθήκευσης, με κύριο προϊόν τα *minidisks*. Πραγματοποιείται αυτόματη ανακύκλωση των μονάδων που δεν ικανοποιούν τα απαιτούμενα υψηλά πρότυπα ποιότητας. Το κύτταρο αποσυναρμολόγησης αποτελείται από δύο μέρη: ένα σύστημα τροφοδοσίας και το σύστημα αποσυναρμολόγησης. Επιπλέον υπάρχει η μονάδα ελέγχου του κυττάρου, μια μονάδα μεταφοράς μεταξύ των δύο τμημάτων και αισθητήρες για τον έλεγχο της διαδικασίας [73].

#### ❖ Βιομηχανία Philips

Οι τηλεοράσεις Philips έχουν υψηλότερη αποδοτικότητα στην ανακύκλωση από τις υπόλοιπες ( 50% έναντι 43% ), για τους εξής λόγους:

- Ο σχεδιασμός για την κατασκευή και επιδιόρθωση τους έχει βελτιωθεί. Αυτό αυτομάτως είχε ως αποτέλεσμα την μείωση των τμημάτων τους και επομένως την βελτίωση της αποσυναρμολόγησης τους.
- Οι περιβαλλοντικά επισφαλείς ουσίες έχουν αφαιρεθεί. Αυτό οδήγησε στην μείωση της ρύπανσης των κλασμάτων των υλικών, γεγονός που τα καθιστά πιο κατάλληλα για ανακύκλωση (προδιαγραφές χυτηρίων)
- Πλαστικά καλύμματα χωρίς επιβραδυντές φλόγας
- Τα ηλεκτρονικά έχουν μειωθεί. Ως αποτέλεσμα, είναι μικρότερο το κλάσμα που περιέχει πολύπλοκο μείγμα υλικών και επομένως είναι μικρότερο το κλάσμα των απορριμμάτων
- Μείωση του μεγέθους των συσκευών ( *miniaturization* ). Εξαιτίας αυτού, το βάρος των τηλεοράσεων έχει μειωθεί σημαντικά. Εφόσον χρησιμοποιούνται λιγότερες πρώτες ύλες, παράγονται λιγότερα απορρίμματα στο τέλος ζωής του προϊόντος [74].

#### ❖ Περιβαλλοντική προστασία στη βιομηχανία Hitachi [75].

Συνοπτικά οι κύριοι στόχοι της βιομηχανίας Hitachi είναι:

1. η πρόληψη της ρύπανσης και της μόλυνσης στις διαδικασίες κατασκευής μέσω περιβαλλοντική διαχείρισης και η επένδυση σε βελτιώσεις
2. η καθιέρωση προγράμματος δράσης για περιβαλλοντικά ζητήματα όπως η προστασία του στρώματος του όζοντος, η μείωση των βιομηχανικών απορριμμάτων και η ανακύκλωση των προϊόντων
3. η ανάπτυξη τεχνολογιών καινοτόμων για τα προϊόντα, με στόχο την βελτίωση της αποδοτικότητας της ενέργειας

Τον Ιούνιο του έτους 1991 η εταιρία ίδρυσε το γραφείο για την περιβαλλοντική πολιτική, με στόχο την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων της εταιρίας. Στις δραστηριότητες του γραφείου περιλαμβάνονται: η επεξεργασία των

βιομηχανικών απορριμμάτων (με εργοστάσιο καύσης και εργοστάσιο υγροποίησης πλαστικών) και η ανακύκλωση των προϊόντων (σχεδιασμός προϊόντων, υλικά και απορρίμματα οικιακών συσκευών)

- ❖ Έρευνα υποστηριζόμενη από την βιομηχανία για τις πιθανές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον από επιλεγμένους ΒΕΦ [15]

Σκοπός αυτής της μελέτης είναι η παρουσίαση όλης της έκτασης των στοιχείων τα οποία έχουν συγκεντρωθεί από την βιομηχανία και η παρουσίαση των πηγών όπου ο ερευνητής μπορεί να αναζητήσει πληροφορίες.

Η βιομηχανία των επιβραδυντών φλόγας, είτε ως μεμονωμένες εταιρίες είτε σε συνεργασία μεταξύ εταιριών, έχει διεξάγει μελέτες μεγάλης έκτασης για τα εμπορικά προϊόντα deca-, octa-, penta- και deca-BDE, την TBBPA και το HBCDD.

Για προϊόντα που παράγονται από διάφορες εταιρίες είναι κοινή πρακτική για τους κατασκευαστές να σχηματίζουν διεθνείς εταιρικές συνεργασίες για την χρηματοδότηση ερευνών και επομένως να μοιράζονται τα αποτελέσματα και τα έξοδα. Η εταιρία Dow ανέπτυξε πρώτη το πολυβρωμιωμένο διφαινυλιούχο οξείδιο (DBDPO) και δημοσίευσε αρκετά άρθρα σχετικά με την εκτεταμένη τους έρευνα για το συγκεκριμένο προϊόν. Ένα άλλο παράδειγμα χορηγίας από έναν παραγωγό είναι η δουλειά του Carlson με χορηγία της εταιρίας Great Lakes Chemical, σχετικά με την πιθανότητα για τα τρία εμπορικά προϊόντα πολυβρωμιωμένο διφαινυλιούχο οξείδιο/αιθέρα (polybrominated diphenyl oxide/ether, PBDPO/ PBDE) να επηρεάσουν ηπατικά ένζυμα.

Άσχετα με το αν ο χορηγός είναι μία μεμονωμένη εταιρία ή διεθνής εταιρική συνεργασία, οι μελέτες διεξάγονται γενικά στο εμπορικό προϊόν παρά σε ένα μεμονωμένο συστατικό. Η καταχώρηση των προϊόντων και άλλες ρυθμιστικές απαιτήσεις τυπικά καθορίζουν ότι ως αντικείμενο της έρευνας πρέπει να χρησιμοποιείται το εμπορικό προϊόν. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για την ασφάλεια του εργασιακού χώρου και για βιομηχανικούς σκοπούς υγιεινής, καθώς πληροφορίες για την ασφάλεια των εργαζομένων αποκτούνται καλύτερα από μελέτες πάνω στο ίδιο το προϊόν παρά πάνω στα συστατικά του. Το ίδιο ισχύει και για την έκθεση σε οργανισμούς στο περιβάλλον.

Διαθεσιμότητα μελετών χορηγούμενων από την βιομηχανία πάνω σε επιλεγμένους βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας

Η έρευνα που έχει γίνει από διεθνείς εταιρικές συνεργασίες σχετικά με τοξικολογία στα θηλαστικά και το περιβάλλον παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Η έρευνα πάνω στις PBDD και τα PBDF, την παρακολούθηση τους στον εργασιακό χώρο και την παραγωγή τους κατά την καύση και ανακύκλωση βρίσκονται στον Πίνακα 2. Ο Πίνακας 3 περιλαμβάνει την έρευνα που έχει γίνει στην περιβαλλοντική διασπορά των διάφορων βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας και ο Πίνακας 4 περιλαμβάνει την έρευνα που έχει γίνει και δεν ανήκει σε κάποια από τις προηγούμενες κατηγορίες.

Research project and year performed	Publication
Toxicity of HIPS/DBDPO/Sb2O3 combustion products; 1987 <sup>a</sup>	<a href="#">Pinkerton et al., 1989</a>
Acute toxicity of 2,3,7,8-TBDF in the rat; 1987 <sup>a</sup>	<a href="#">Hardy et al., 1990</a>
Subchronic toxicity (28-D) of 2,3,7,8-TBDF in the rat; 1988 <sup>a</sup>	<a href="#">Hardy et al., 1990</a>
Subchronic toxicity (90-D) of 2,3,7,8-TBDD in the rat (in cooperation with Bayer); 1992 <sup>a</sup>	<a href="#">Ivens et al., 1993</a>
TBBPA Biodegradation: Aerobic soil (64-D); Anaerobic soil (64-D) Sediment/water microbial; 1989 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">World Health Organization, 1995</a>
TBBPA: Acute toxicity to fish, algae, oysters; 1988 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">World Health Organization, 1995</a>
TBBPA: Fish early life stage; 1989 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">WHO, 1995</a> ; <a href="#">TBBPA, 2002</a>
TBBPA: Daphnia life cycle; 1989 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">WHO, 1995</a> ; <a href="#">TBBPA, 2002</a>
TBBPA: Sediment organism toxicity; 1989 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">WHO, 1995</a> ; <a href="#">TBBPA, 2002</a>
TBBPA: Fish, oyster and chironomid bioconcentration; 1989 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">WHO, 1995</a> ; <a href="#">TBBPA, 2002</a>
TBBPA: Chromosome aberration; 2001 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">TBBPA, 2002</a>
TBBPA: Developmental toxicity in the rat; 2001 <sup>a</sup>	Manuscript in preparation
TBBPA: Subchronic toxicity in the rat (90 D); 2002 <sup>a</sup>	Manuscript in preparation
TBBPA: Rat two generation reproduction w/developmental neurotoxicity evaluation; 2003 <sup>a</sup>	Manuscript in preparation
DBDPO: Developmental toxicity in the rat, Day 0–19 of Gestation; 2001 <sup>a</sup>	<a href="#">Hardy et al., 2002</a> <a href="#">Hardy et al., 2001</a>
DBDPO, OBDPO: Measurement of water solubility, vapor pressure, octanol–water partition coefficient; 1997 <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">Hardy, 2002a</a>
DBDPO, OBDPO: Mutagenicity testing—Ames and/or Chromosome Aberration <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">Hardy, 2002a</a>
DBDPO: Algae Acute <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">Hardy, 2002a</a>
OBDPO: Fish, Algae, Daphnia Acute toxicity; Daphnia 21 D <sup>a</sup>	Reported in: <a href="#">Hardy, 2002a</a>
DBDPO: Sediment organism toxicity, terrestrial plant toxicity, earthworm survival and reproduction; 2001 <sup>a</sup>	Manuscript in preparation
DBDPO and 2,2',4,4'-TeBDPO: Photolysis; 2001 <sup>a</sup>	Manuscript in preparation
DBDPO: 32 Wk Anaerobic Sediment Degradation; 2001 <sup>a</sup>	<a href="#">Schaeffer et al., 2001</a> Full manuscript in preparation
HBCD: Measurement of water solubility, vapor pressure, octanol–water partition coefficient; 1997 <sup>a</sup>	Robust summary available under EPA's High Production Volume (HPV) Program. <a href="http://www.epa.gov">http://www.epa.gov</a>
HBCD: Developmental toxicity in the rat; 1999 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Subchronic oral toxicity in the rat (28 D); 1996 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>

Research project and year performed	Publication
HBCD: Subchronic oral toxicity in the rat (90 D); 2001 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Acute toxicity fish, Daphnia, algae; 1997 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Fish early life stage; 2001 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Fish bioconcentration; 2000 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Daphnia life cycle; 1998 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Chromosome aberration; 1996 <sup>a</sup> ; Mouse micronucleus (in cooperation with BASF); 2000 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
HBCD: Skin sensitization; 1996 <sup>a</sup>	Robust summary available in: <a href="#">HBCD, 2002</a>
<sup>a</sup> Sponsored by the American Chemistry Council's Brominated Flame Retardant Industry Panel (BFRIP).	

Πίνακας 1.1. Έρευνα για την τοξικότητα και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ορισμένων ΒΕΦ [15]

Research project and year performed	Publication
Workplace monitoring: PBDD/F in a commercial polymer extrusion facility (in cooperation with Hoechst-Celanese and NIOSH); 1988 <sup>a</sup>	Reported in WHO, 1994
Analysis of molded flame retarded polymers for PBDD/F content; 1989 <sup>a</sup>	McAllister et al., 1990
Air monitoring: PBDD/F in atmosphere surrounding operating TV; 1990 <sup>a</sup>	Ranken et al., 1990
Analytical method development for the ultra trace analysis of PBDD/F in certain BFRs; 1989–1992 <sup>a</sup>	Ranken et al., 1994 Tondeur et al., 1990
Incineration of Electrical/Electronic plastics (in cooperation with APME); 1992–1998 <sup>a,b</sup>	Mark and Vehlow, 1999 Tange et al., 2001 Vehlow and Mark, 1997 Vehlow, 2000 Vehlow et al., 2002
Incineration of EPS/XPS Building Insulation Foams (in cooperation with EXIBA) <sup>b</sup>	Mark and Vehlow, 1995
Potential for formation of lower brominated DPEs and/or PBDD/F on recycle of HIPS/DBDPO/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 2000 <sup>c</sup>	GfA, 1999a Hamm et al., 2001 Squires, 2001
Potential for workplace exposure to PBDD/F emissions during recycle of HIPS/DBDPO/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1999 <sup>c</sup>	Erlangen, 1999 Squires, 2001
Potential for workplace exposure to PBDD/F at the injection molding machine during recycle of HIPS/DBDPO/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1999 <sup>c</sup>	GfA, 1999b
Potential for workplace exposure to PBDD/F at the extruder during recycle of HIPS/DBDPO/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1999 <sup>c</sup>	GfA, 1999c
Potential for emission of TBBPA from computer monitors; 2002 <sup>c</sup>	Manuscript in preparation

<sup>a</sup> Sponsored by the American Chemistry Council's Brominated Flame Retardant Industry Panel (BFRIP).

<sup>b</sup> Sponsored by the CEFIC European Brominated Flame Retardant Industry Panel (EBFRIP).

<sup>c</sup> Sponsored by the Bromine Science and Environmental Forum (BSEF).



Πίνακας 1.2. Έρευνα για την ανάλυση, παρακολούθηση στον εργασιακό χώρο, ανακύκλωση και καύση ορισμένων ΒΕΦ [15]

Research project and year performed	Publication
Monitoring for selected BFRs in Lake Ontario; 2001–2003 <sup>a</sup>	Alaee et al. Study is on-going
Distribution of DBDPO in the environment; 2000 <sup>a</sup>	Hardy, 2000
Comparative Analysis of PBDEs in Environmental Samples; 1999–2001 <sup>b</sup>	De Boer and Cofino, 2002
Detection of BFRs in the environment, analytical methods; 2001 <sup>a</sup>	Ariano, 2001
PBDE Environmental Levels in Europe; 1998–2001 <sup>b</sup>	de Boer et al., 2001 Zegers et al., 2001 De Boer and Allchin, 2001 Zegers et al., 2000
Potential for Long Range Transport of Selected BFRs; 2002 <sup>b</sup>	Hardy and Smith, 1999 Wania and Dugani, 2002 Wania, 2003

<sup>a</sup> Sponsored by the American Chemistry Council's Brominated Flame Retardant Industry Panel (BFRIP).

<sup>b</sup> Sponsored by the Bromine Science and Environmental Forum (BSEF).

Πίνακας 1.3. Έρευνα για την περιβαλλοντική κατανομή ορισμένων ΒΕΦ [15]

Research project and year performed	Publication
Life safety benefits of BFRs in the US; 1997 <sup>a</sup>	<a href="#">Clarke, 1997</a>
Life cycle analysis of flame retardants in TV cabinets; 2000 <sup>b</sup>	<a href="#">Simonson and Stripple, 2000</a> <a href="#">Simonson et al., 2000a</a> <a href="#">Simonson et al., 2000b</a> . LCA study of TV sets with V0 and HB enclosure material. <i>Organohalogen Compounds</i> 47:245–248
Survey to determine status of U.S. industrial hygiene monitoring data on certain BFRs, 2000 <sup>a</sup>	No publication anticipated based on lack of data availability
Feasibility of bromine recovery from electronic waste (in cooperation with APME) <sup>c,b</sup>	<a href="#">Tange et al., 2001</a> <a href="#">Vehlow et al., Undated</a>
Assessment of DBDPO blood and air levels in Sweden.	<a href="#">Hardy, 2001a</a> <a href="#">Hardy, 2001b</a>
Assessment of publications re PBDEs in breast milk; 2001 <sup>a</sup>	<a href="#">LaKind and Berlin, 2001</a>
Contribution to expert panel on breast milk monitoring, 2001 <sup>a</sup>	<a href="#">LaKind (Guest Editor), 2002</a>

<sup>a</sup> Sponsored by the American Chemistry Council's Brominated Flame Retardant Industry Panel (BFRIP).

<sup>b</sup> Sponsored by the Bromine Science and Environmental Forum (BSEF).

<sup>c</sup> Sponsored by the CEFIC European Brominated Flame Retardant Industry Panel (EBFRIP).

Πίνακας 1.4. Έρευνα που δεν εμπίπτει σε κάποια από τις προηγούμενες κατηγορίες [15]

## ii. Ανακύκλωση μεμονωμένων συσκευών ή εξαρτημάτων

### ❖ Ανακύκλωση λυχνιών καθοδικών ακτίνων (cathode ray tubes, CRTs) [76]

Δύο επικίνδυνα υλικά που περιέχονται στις ηλεκτρονικές συσκευές είναι ο μόλυβδος και οι πολυβρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας. Ειδικά οι CRT περιέχουν γυαλί με μόλυβδο. Σε μια οθόνη υπολογιστή, περισσότερο του 98% του μολύβδου είναι στην CRT. Αυτό το υλικό γενικά δεν είναι αποδεκτό ως επαναχρησιμοποιητέο συστατικό, μόνο αυτά από τις τηλεοράσεις μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και αποτελούν προς το παρόν μικρή αγορά. Η αμερικάνικη εταιρία *Envirocycle* έχει αναπτύξει μια διαδικασία για την ανακύκλωση κάθε γυαλιού που περιέχεται στην CRT. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει καθαρισμό και διαχωρισμό του γυαλιού. Το προϊόν που προκύπτει χρησιμοποιείται για την κατασκευή νέου γυαλιού για CRT. Ορισμένες βιομηχανίες κονιορτοποίησαν γυαλί από CRTs σε διαδικασίες χύτευσης, για την κατακράτηση βαρέων μετάλλων, αντί για άμμο ή σκουριά.

Οι λυχνίες καθοδικών ακτίνων στις οθόνες των υπολογιστών περιέχουν ορισμένα επικίνδυνα υλικά, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος, οπότε η απόρριψη μιας παλιάς ή κατεστραμμένης CRT αποτελεί σοβαρό και οικονομικό πρόβλημα. Ο συνολικός αριθμός των οθονών υπολογιστών που απορρίπτεται στον κόσμο αναμένεται να φτάσει την τιμή των 30 εκατομμυρίων μονάδων το έτος 2005. Η αύξηση στον ρυθμό παραγωγής υπολογιστών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των επικινδύνων υλικών που εισάγονται στην παγκόσμια αγορά.

Material	Weight (kg)	Price (\$/kg)	Total price	%
Aluminium	1.09	1.89	2.06	28.55
Copper	1.82	0.18	0.33	4.57
ABS plastic	3.64	0.33	1.20	16.64
PS plastic	0.10	0.04	0.004	0.06
POM plastic	0.03	0.04	0.0012	0.01
Sheet metal	1.48	0.04	0.06	0.84
Circuit boards	2.27	0.08	0.18	2.50
Internal CRT steel	1.82	0.33	0.6	8.32
Cardboard	2.30	0.22	0.51	7.06
CRT glass	9.09	0.25	2.27	31.45
Total	23.64	0.3054	7.22	100.00

Πίνακας 2.1. Ποσό υλικών μιας οθόνης και τιμή (κόστος) για κάθε κιλό για ανακύκλωση προϊόντων [76].

Κάθε οθόνη CRT και τηλεόραση περιέχει περίπου 0,4 κιλά και 1 κιλό μολύβδου αντίστοιχα, στην μορφή οξειδίου του μολύβδου. Χρησιμοποιείται για την προστασία κατά της ακτινοβολίας και για την σταθεροποίηση του γυαλιού. Ο μόλυβδος είναι τοξικός για τα φυτά και τα ανθρώπινα κύτταρα. Η διαδικασία απορρόφησης πραγματοποιείται όταν ο μόλυβδος είναι διαλυμένος σε άλας που μπορεί μετά να απορροφηθεί από φυτό ή ανθρώπινους ιστούς. Ο μόλυβδος έχει συσσωρευτική επίδραση στα κύτταρα και στα περισσότερα ανθρώπινα όργανα. Μακρόχρονη έκθεση μπορεί να είναι βλαβερή ή ακόμα και θανάσιμη. Όταν το γυαλί θραύεται σε μια

εγκατάσταση συμπίκνωσης απορριμμάτων, τα αιωρούμενα σωματίδια μολύβδου μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για την υγεία.

Οι νομοθετικοί κανονισμοί απαγορεύουν την απόρριψη των CRTs σε χωματερές, για την αποφυγή της μόλυνσης του υπόγειου υδροφορέα από διάφορα βαρέα μέταλλα που περιέχονται σε αυτές. Αυτά τα υλικά πρέπει να απορρίπτονται σε ειδικούς ΧΥΤΑ, με άδεια για επικίνδυνα απορρίμματα. Αυτοί οι κανονισμοί ώθησαν κάποιες βιομηχανίες να εξετάσουν το θέμα της ανακύκλωσης των CRTs.

Η αποσυναρμολόγηση και περαιτέρω απομόνωση των επικίνδυνων υλικών είναι η πιο δελεαστική επιλογή για την ανακύκλωση μιας CRT. Υπάρχουν δύο επιλογές: η επαναχρησιμοποίηση των τμημάτων της ή η επεξεργασία εκ νέου των υλικών.

Η CRT στις οθόνες των υπολογιστών και στις τηλεοράσεις περιέχουν όχι μόνο γυαλί, αλλά και πλαστικά με ΒΕΦ. Αναφέρθηκε ότι οι υπολογιστές και οι έγχρωμες τηλεοράσεις χαρακτηρίζονται από μεγάλους όγκους και υψηλές συγκεντρώσεις επιβραδυντών φλόγας. Η διαδικασία καύσης αυτών των υλικών μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή διοξινών στο μείγμα των αερίων, που είναι πολύ τοξικά συστατικά [76].

#### ❖ Διαχείριση απορριμμάτων υπολογιστών στην Taiwan [77]

Η EPA της Taiwan αποφάσισε ότι τον Ιούλιο του 1997 ότι η ανακύκλωση των απορριμμάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών θα είναι ευθύνη των παραγωγών. Σύμφωνα με αυτό το διάταγμα, οι παραγωγοί, εισαγωγείς και πωλητές των προσωπικών υπολογιστών πρέπει να ανακτήσουν και να ανακυκλώσουν τους υπολογιστές που έχουν αρχικά πουλήσει. Τον Ιούνιο του 1998, ένα πρόγραμμα ανακύκλωσης υπολογιστών υπό την ευθύνη των παραγωγών εφαρμόστηκε επίσημα στην Taiwan. Χάρη σε αυτό το πρόγραμμα, οι καταναλωτές μπορούν να φέρουν τους ανεπιθύμητους προσωπικούς τους υπολογιστές στα επιλεγμένα σημεία συλλογής και να παραλάβουν χρηματική αμοιβή. Προς το παρόν, μόνο έξι είδη υπολογιστών μπορούν να ανακυκλωθούν στα πλαίσια αυτού του προγράμματος. Αυτά είναι: οι φορητοί υπολογιστές, οι οθόνες, οι σκληροί δίσκοι, τα τροφοδοτικά, οι τυπωμένες πλακέτες κυκλωμάτων και τα περιβλήματα των κεντρικών μονάδων.

#### Παραδοσιακή επεξεργασία απορριμμάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών

Σύμφωνα με στατιστικές που δημοσιεύτηκαν από τον Σύνδεσμο Προώθησης Πληροφοριών στην Taiwan, η παραγωγή των προσωπικών υπολογιστών στην χώρα το έτος 1998 αντιστοιχεί στο 13% της παγκόσμιας παραγωγής προσωπικών υπολογιστών.

Παρότι δεν υπάρχει εξειδικευμένη εταιρία ανακύκλωσης στην Taiwan, ορισμένοι τοπικοί ανακυκλωτές απορριμμάτων συλλέγουν μεγάλες ποσότητες υπολογιστών από μεγάλους οργανισμούς όπως σχολεία. Μετά την παραλαβή των υπολογιστών, γίνεται αφαίρεση των πλαστικών και μεταλλικών καλυμμάτων από την κεντρική μονάδα του υπολογιστή και την οθόνη. Η CRT που προέρχεται από την έγχρωμη οθόνη μπορεί να αποσυναρμολογηθεί για την ανάκτηση ορισμένων εξαρτημάτων. Το ανακτημένο πλαστικό και σίδηρο μπορεί να πωληθεί σε τοπικό δευτερεύον εργοστάσιο ανακύκλωσης. Τα υπόλοιπα υλικά, μεταξύ τους και το πληκτρολόγιο, το ποντίκι, η

τυπωμένη πλακέτα του κυκλώματος, το γυαλί από την σπασμένη CRT και άλλα εξαρτήματα χαμηλής αξίας απορρίπτονται σε χωματερές ή παρανόμως.

Από τον Ιούνιο του 1998, όλοι οι υπεύθυνοι για την παραγωγή ή εισαγωγή των παρακάτω ειδών υπολογιστών έπρεπε να πληρώσουν την απαιτούμενη αμοιβή επεξεργασίας, σύμφωνα με το νέο σύστημα ανακύκλωσης υπολογιστών.

Item	Fee (NT\$/unit)
Notebook computer	200
PC main printed circuit board	75
PC hard disk	75
PC power supplier	12.5
PC shell	12.5
PC monitor	125

Πίνακας 2.2. Αμοιβές επεξεργασίας απορριφθέντων υπολογιστών [77]

Προς το παρόν, το δίκτυο στην Ταϊβάν περιορίζεται στην συλλογή και αποθήκευση των υπολογιστών, λόγω της έλλειψης εγκαταστάσεων επεξεργασίας και τεχνολογιών ανακύκλωσης για υπολογιστές.

Item	Reward money (NT\$/unit)
Notebook computer	100
PC main frame (shell + main printed circuit board)	100
PC monitor	100

Source: EPA of Taiwan; US\$1 = NT\$35.

Πίνακας 2.3. Αμοιβές καταναλωτών για απορριφθέντες υπολογιστές [77]

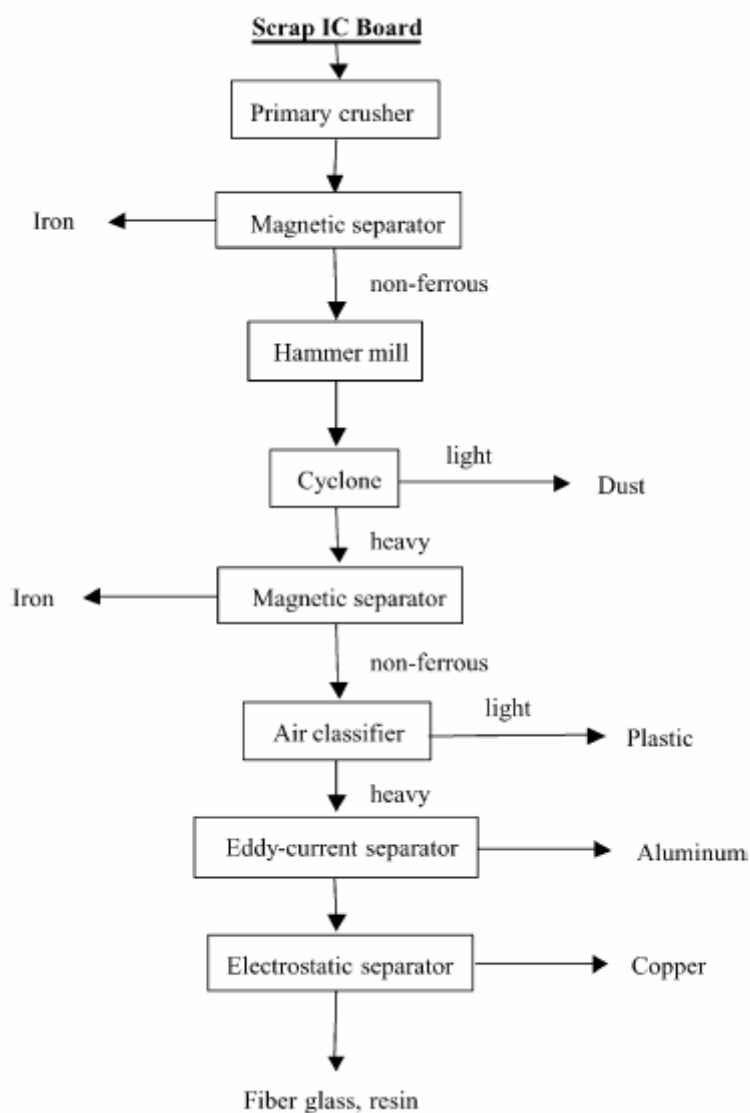
Σύμφωνα με την EPA της Ταϊβάν οι μέθοδοι επεξεργασίας πλαστικών που περιέχουν ΒΕΦ ιεραρχούνται ως εξής: ανακύκλωση πλαστικών, καύση, διάθεση σε ΧΥΤΑ [77].

#### ❖ Επεξεργασία και ανακύκλωση των απορριφθέντων ηλεκτρονικών υπολογιστών (2004) [78]

Με την χρήση της διαδικασίας αποσυναρμολόγησης, χρήσιμα και επικίνδυνα υλικά μπορούν χειρωνακτικά να αφαιρεθούν και να ανακτηθούν. Με βάση τις ιδιότητες των ανακτημένων υλικών, μπορούν να σταλούν σε κατάλληλες εγκαταστάσεις για επιπλέον επεξεργασία ή ανακύκλωση. Η συγκεκριμένη μελέτη συνοψίζει τις διαθέσιμες τεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν για την επεξεργασία και ανακύκλωση των εξαρτημάτων από λυχνίες καθοδικής ακτίνας και από τυπωμένες πλακέτες κυκλωμάτων με ενσωματωμένα κυκλώματα. Συγκεκριμένο εργοστάσιο στην Ταϊβάν μπορεί να ανακτήσει 94,5% κατά βάρος και 45,99% κατά βάρος χρήσιμων υλικών από τις κύριες μηχανές (δηλαδή από: την κεντρική μονάδα επεξεργασίας, το τροφοδοτικό ενέργειας, τον ανεμιστήρα, το πληκτρολόγιο, τον δίσκο του DVD και του CD, τον σκληρό δίσκο, τον δίσκο μνήμης RAM, την πλαστική θήκη του περιβλήματος κ.α.)

Τον Ιούνιο του έτους 1998, ένα πρόγραμμα ανακύκλωσης με ευθύνη των παραγωγών για απορριπτέους ηλεκτρονικούς υπολογιστές εφαρμόστηκε επίσημα στην Ταϊβάν. Οι

παραγωγοί και εισαγωγείς προσωπικών υπολογιστών είναι υπεύθυνοι για την ανάκτηση και ανακύκλωση των προϊόντων τους που πωλούνται στην Ταϊβάν. Στα πλαίσια του προγράμματος, αρκετά τοπικά εργοστάσια ανακύκλωσης ιδρύθηκαν για την επεξεργασία και ανακύκλωση των απορριπτέων υπολογιστών που παράγονται στην Ταϊβάν. Οι πρακτικές ανακύκλωσης και δεδομένα ενός εξ αυτών των εργοστασίων παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 2.1. Διάγραμμα ροής της φυσικής μεθόδου ανακύκλωσης των IC boards της εταιρίας Huei-Chia-Dien [78]

Οι συνηθισμένες διαδικασίες ανακύκλωσης που χρησιμοποιούνται από τα πέντε εργοστάσια ανακύκλωσης που ιδρύθηκαν είναι οι εξής:

1. Οι κύριες μηχανές που έχουν συλλεχθεί (7kg/ τεμάχιο) και οι οθόνες (8 kg/ τεμάχιο) αποσυναρμολογούνται χειρωνακτικά.
2. μετά την αποσυναρμολόγηση, το πλαστικό ή σιδερένιο περίβλημα, ο σκληρός δίσκος, το τροφοδοτικό ενέργειας και τα μεταλλικά τμήματα μπορούν να πωληθούν απευθείας στους τοπικούς ανακυκλωτές.

3. η ανακτημένη CRT θα υποστεί επεξεργασία από μια συσκευή θέρμανσης ηλεκτρικού καλωδίου, για τον διαχωρισμό του γυαλιού από το πλαίσιο
4. η φθορίζουσα επικάλυψη στην επιφάνεια του γυαλιού απομακρύνεται χειρωνακτικά από μια συσκευή αναρρόφησης κενού
5. η φθορίζουσα επικάλυψη στέλνεται σε εργοστάσιο επεξεργασίας απορριμμάτων για σταθεροποίηση
6. το διαχωρισμένο πλαίσιο και το γυαλί στέλνονται σε εργοστάσιο κεραμικών ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων. Ωστόσο, οι παραγωγοί των απορριφθέντων γυαλιών από CRT πρέπει να πληρώσουν για αυτή την εφαρμογή
7. όλοι οι πυκνωτές (που πιθανόν περιέχουν PCB) που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 1 cm και ύψος μεγαλύτερο από 2 cm αφαιρούνται χειρωνακτικά από το πλαίσιο.
8. μετά την αφαίρεση των πυκνωτών, το πλαίσιο θα περάσει από μια σειρά μονάδων φυσικού διαχωρισμού για σύνθλιψη, άλεσμα, μαγνητικό διαχωρισμό και διαχωρισμό αέρα για την ανάκτηση σιδηρούχων και μη σιδηρούχων μετάλλων που περιέχονται σε αυτό.
9. τα μεταλλικά τεμάχια που αποκτήθηκαν μπορούν να πωληθούν σε τοπικούς ανακυκλωτές μετάλλων, ενώ τα μη μεταλλικά τεμάχια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά τροφοδοσίας για την παραγωγή αγαλμάτων ή διακοσμητικών κήπων.

Συμπερασματικά, στην Ταϊβάν μεγάλο ποσοστό ανάκτησης (94,75% κατά βάρος) μπορεί να επιτευχθεί για την ανακύκλωση των κυρίων μηχανών, ενώ μικρό ποσοστό παρατηρείται στις οθόνες (45,99% κατά βάρος), επειδή υπάρχει μικρή δυνατότητα ανακύκλωσης στην τοπική αγορά για γυαλί από CRT [78].

### iii. Ανακύκλωση πλαστικών από στερεά δημοτικά απορρίμματα

#### ❖ Ανακύκλωση πλαστικών και διαχείριση απορριμμάτων στις Η.Π.Α. (2000) [68]

Τα δημοτικά στερεά απορρίμματα που παράγονται ετησίως έχουν ξεκινήσει να μειώνονται, για παράδειγμα από 211,5 εκατομμύρια τόνους το έτος 1995 σε 209,7 εκατομμύρια τόνους το έτος 1996. Οι ρυθμοί ανακύκλωσης και κομποστοποίησης αυξάνονται. Η απόθεση σε ΧΥΤΑ μειώνεται (από 60,9% σε 55,5% το έτος 1996). Η επεξεργασία απορριμμάτων με καύση επίσης αυξάνεται. Αυτό οφείλεται κυρίως στις αυξημένες αποδόσεις των καινούργιων αποτεφρωτήρων και την ικανότητα τους στην απομάκρυνση σωματιδιακών ρύπων και βλαβερών αερίων. Το έτος 1997 ανακυκλώθηκαν περίπου 317 εκατομμύρια κιλά μπουκαλιών υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (*high density polyethylene, HDPE*) και 294 εκατομμύρια κιλών μπουκαλιών από PET (*polyethylene terephthalate*).

Σήμερα πάνω από 19000 κοινότητες συμμετέχουν σε κάποια μορφή ανακύκλωσης. Το 78% του πληθυσμού των Η.Π.Α. έχουν πρόσβαση σε προγράμματα ανακύκλωσης.

Τα πλαστικά παρουσιάζουν ιδιαίτερη ανάπτυξη επειδή έχουν χαμηλή πυκνότητα, χαρακτηρίζονται από αντοχή και σχέδιο φιλικό προς χρήση, μορφοποιούνται εύκολα και έχουν χαμηλό κόστος. Στα δημοτικά στερεά απορρίμματα τα πλαστικά αποτελούν περίπου το 11-12% κατά βάρος. Οι τύποι πλαστικών που βρίσκονται σε αυτά είναι : PET, HDPE, LDPE, PP, PS κ.α.

Προς το παρόν περισσότερες από 1700 επιχειρήσεις που χειρίζονται και ασχολούνται με την ανάκτηση πλαστικών στο τέλος χρήσης τους. Μια ευρεία ποικιλία από νέα προϊόντα, όπως οι κάμερες μίας χρήσης, παγκάκια σε πάρκα, τζιν, κασέτες για βίντεο, μπουκάλια απορρυπαντικών και παιχνίδια παράγονται ή συσκευάζονται σε ανακυκλωμένα πλαστικά. Περισσότερα από 1500 προϊόντα διαθέσιμα στην αγορά είναι καταγεγραμμένα στον Οδηγό προϊόντων με ανακυκλωμένα πλαστικά (*Recycled Plastic Products Source*) που δημοσιεύτηκε από την APC (*American plastic council*, αμερικάνικο συμβούλιο πλαστικών).

Ωστόσο ο ρυθμός ανακύκλωσης έχει μειωθεί. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη ζήτηση της αγορά για ανακυκλωμένες ρητίνες σε μια οικονομία όπου οι παρθένες ρητίνες έχουν πολύ μικρό κόστος, λόγω των χαμηλού ενεργειακού κόστους και την κακή κατάσταση της οικονομίας παγκοσμίως.

Εναλλακτικά, τα πλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανάκτηση ενέργειας. Τα πλαστικά προέρχονται συνήθως από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, επομένως έχουν αποθηκευμένη ενεργειακή αξία μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο υλικό βρίσκεται συνήθως στην ροή απορριμμάτων. Η ενεργειακές αξίες αρκετών συνήθων υλικών φαίνονται στον πίνακα. Το έτος 1997 υπήρχαν 112 εγκαταστάσεις ανάκτησης ενέργειας που λειτουργούσαν σε 31 πολιτείες σε όλη την χώρα με ικανότητα σχεδιασμού περίπου 101500 τόνους ημερησίως.



iv. **Επιπλέον πληροφορίες για βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας**

Fibre	Flame Retardant Structural Components	Mode of Introduction*
<i>Natural</i>		
Cotton	Organo-phosphorous and nitrogen-containing monomeric or reactive species	F
Wool	Antimony-organo-halogen systems	F
<i>Regenerated</i>		
Viscose	Organo-phosphorous and nitrogen/sulphur containing species, polysilicic acid and complexes	A
<i>Inherent Synthetic</i>		
Polyester	Organo-phosphorous species: Phospinic acidic comonomer, phosphorous containing additive	C
Acrylic	Halogenated comonomer (35-50% w/w) plus antimony compounds	C
Polypropylene	Halo-organic compounds usually as brominated derivates	A
Polyhaloalkenes	PVC, polyvinylidene chloride	H
<i>High heat and flame resistant (aromatic)</i>		
Polyaramids	Poly(m-phenylene isophthalamide), poly(p-phenylene terephthalamide)	Ar

\* F = Chemical finish ; A = Additive introduce during fiber production; C = Copolymeric modifications;

H = Homopolymer; Ar = Aromatic homo- or copolymer

Πίνακας 4.1. Επιβραδυντές φλόγας σε υφάσματα και τρόπος εισαγωγής τους [16]

- ❖ Στους επόμενους δύο Πίνακες παρατίθενται συνοπτικά οι μέθοδοι εξαγωγής, καθαρισμού και ανίχνευσης που χρησιμοποιούνται για τους ΒΕΦ σε βιοτικά δείγματα.

Sample	Compounds	Pretreatment	Extraction	Cleanup	Detection	Rec. (%)	References
Benthic org. (crab, sea star, shrimps)	PBDEs	Homogenisation mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (2 h), Hex/Acet = 3:1	Acidified silica, elution with Hex	ECNI-MS	>80	Voorspoels et al., 2002
Mussels	PBDEs	–	SLE with DCM/MeOH/H <sub>2</sub> O	Silica, elution with P	ECNI-MS	n.r.	Booij et al., 2002
Mussels, marine fish	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (6 h), Hex/Acet = 4:1	Multilayer silica column and alumina	ECNI-MS	>75	Christensen et al., 2002
Fish	PBDEs	Homogenisation	LSE with Hex/Acet and Hex	(1) Treatment with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) Florisil®, elution with Hex	ECD or EI-MS	>70	Watanabe et al., 1987
Fish	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (16 h), DCM/Hex = 1:1	(1) Florisil®, elution with Hex/ DE = 94:6 (2) Treatment with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AED	>80	Johnson and Olson, 2001
Fish, marine mammals	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (6 h), Hex/Acet = 3:1	(1) GPC for lipid removal (2) Silica, elution with Hex (3) Treatment with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ECNI-MS	n.r.	de Boer et al., 2001
Fish	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (24 h), Hex/Acet = 1:1	(1) GPC for lipid removal (2) Silica, elution with DCM	EI or ECNI-MS	70–120	Dodder et al., 2002
Fish	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Column extraction with 300 ml DCM	(1) GPC on Biobeads SX3, eluent DCM/Hex (2) Silica, elution with DCM	EI-HRMS	65–120	Alaee et al., 2001a
Fish	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Column extraction with DCM	(1) GPC for lipid removal (2) Silica, elution with Hex	ECD	71–106	Manchester-Neesvig et al., 2001
Salmon (muscle, eggs)	PBDEs, MeO-PBDEs		SLE with Hex/Acet and Hex/DE	(1) GPC for lipid removal (2) KOH/EtOH partitioning neutral compounds (3) Silica, elution with Hex (4) HPLC, NO <sub>2</sub> -column phenolic compounds (5) Derivatization with CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (6) Treatment with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ECNI-MS	80–90	Asplund et al., 1999
Fish, fish feed	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (2 h), Hex/Acet = 3:1	Acidified silica, elution with Hex	EI-MS, ECNI-MS	>80	Jacobs et al., 2002a
Fish oil	PBDEs	Dilution in Hex	–	Acidified silica, elution with Hex	ECNI-MS	>80	Jacobs et al., 2002a,b
Seal, herring	PBDEs, MeO-PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Column extraction with 300 ml Hex/Acet = 7:3 and 300 ml Hex/DE = 9:1	(1) GPC on PL-gel, eluent Hex/DCM = 1:1 (2) Florisil, elution with Hex/DCM = 1:1	EI-MS	50–115	Haglund et al., 1997
Porpoise blubber, fish, cormorant	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (4 h), Hex	(1) Alumina, elution with Hex (2) Silica, elution with Hex	ECNI-MS	n.r.	Law et al., 2002; Allchin et al., 1999

Whale blubber	PBDEs	Homogenization with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mixing with alumina	SFE with CO <sub>2</sub> , 40 °C, 281 bar, trap C <sub>18</sub> , elution with 2 ml Hex and 2 ml DCM	–	EI-MS	n.r.	van Bavel et al., 1999a
Porpoises, crab, sole	PBDEs	Homogenization with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Column extraction with 250–300 ml, DCM/Hex = 1:1	(1) Multicolumn with acid silica–silica–basic silica, elution with DCM/Hex = 1:1 (2) Alumina, elution with DCM/Hex = 1:1	EI-HRMS	40–120	Ikonomou et al., 2002a
Marine mammals	PBDEs, natural Br comp.	–	MAE with EtAc/Hex = 1:1	(1) GPC (2) Silica, elution with Hex	ECNI-MS	75–89	Vetter, 2001; Vetter et al., 2001
Fish, bird eggs	PBDEs	Homogenization with Ultra-Turrax	SLE, Hex/Acet (1:2.5) and Hex/DE (9:1)	(1) Treatment with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) GPC, eluent DCM/Hex = 1:1 (3) Silica, elution with Hex and Hex/DE = 4:1	ECNI-MS	39–65	Jansson et al., 1991
Bird eggs	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ASE (3 × 15 min, with Hex/Acet = 1:1)	(1) GPC (2) Silica, elution with Hex/Tol = 6:4	EI-LRMS	n.r.	Herzke et al., 2001
Bird eggs	PBDEs	Mixing with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet with D/H = 1:1	(1) GPC (2) Florisil®, elution with Hex	EI-HRMS	n.r.	Norstrom et al., 2001
Chicken fat	PBDEs	Dissolution in DCM	–	(1) Acid silica, elution with Hex (2) Multicolumn with acid silica–silica–basic silica, elution with DCM/Hex = 1:1 (3) Alumina, elution with DCM/Hex = 1:1	EI-HRMS	>75	Huwe et al., 2002
Fish, meat, vegetables	PBDEs	Freeze-drying	(1) Saponification with KOH/EtOH (2 h) (2) LLE with Hex  Soxhlet (5 h) with Tol	(1) Multicolumn with AgNO <sub>3</sub> /silica–acid silica–silica–basic silica, elution with DCM/Hex = 5:95 (2) Active carbon, elution with DCM/Hex = 1:3	EI-HRMS	>80	Ohta et al., 2002

Solvents: Hex—hexane, Acet—acetone, DCM—dichloromethane, DE—diethyl ether, EtAc—ethyl acetate, Pent—pentane, i-PrOH—2-propanol, AcN—acetonitrile, Tol—toluene, MeOH—methanol, EtOH—ethanol.

n.r.—not reported.

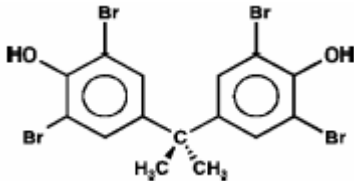
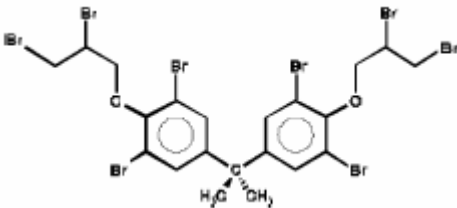
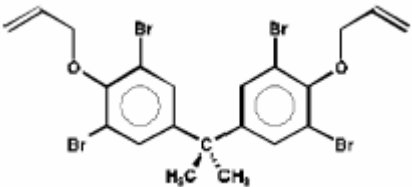
Πίνακας 4.2. Ανάλυση για αβιοτικά δείγματα (μύδια, ψάρια, θαλάσσια θηλαστικά, πουλιά, αυγά, κρέας) [40]

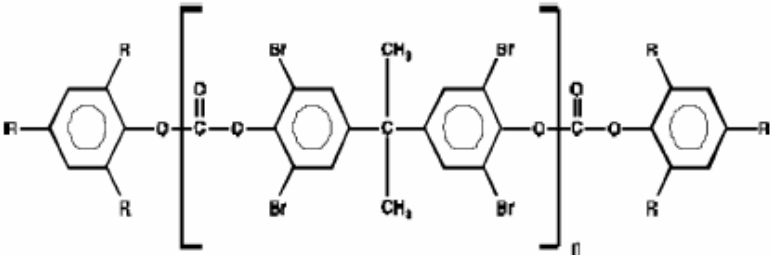
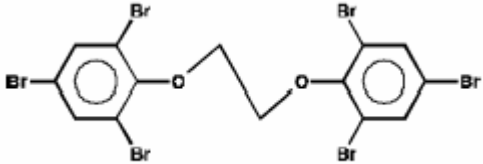
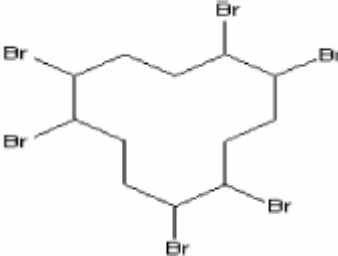
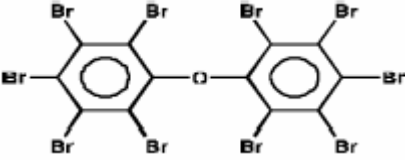
Sample	Compounds	Sample pretreatment	Extraction	Cleanup	Detection	Rec. (%)	References
Adipose tissue	PBDEs	Drying with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Soxhlet (2 h), Hex/DCM/Acet = 3:1:1	(1) Acid silica (2) Acid silica/alumina, elution Hex	EI-MS	81–102	Covaci et al., 2002a,c
Adipose tissue	PBDEs	Drying with Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mixing with alumina	SFE with CO <sub>2</sub> , 40 °C, 300 atm, trapping on PX21/C <sub>18</sub> , elution with Hex/DCM	–	EI-MS, TOF-MS	n.r.	van Bavel et al., 1999b
Adipose tissue/ liver	PBDEs	Homogenisation	Ultra Turrax extraction with i-PrOH/Hex = 2:3 and Hex	(1) Lipide × 5000 partitioning (after mixing with i-PrOH, formic acid) (2) Column elution with MeOH in H <sub>2</sub> O and AcN (3) Alumina and silica columns, elution with Hex (4) GPC on bio-beads SX-3	EI-HRMS	57–84	Meironyté et al., 2001
Adipose tissue	PBDEs	Homogenisation	Soxhlet (24 h), Tol	(1) Silica gel (2) Activated carbon (Carbopack C) (3) Activated alumina	EI-HRMS	42–104	Strandman et al., 1999
Human breast adipose tissue	PBDEs	Homogenisation	Hex/DCM	(1) GPC (2) Florisil®, elution with Hex	ECNI-MS	n.r.	She et al., 2000; Petreas et al., 2002
Serum	PBDEs	Acetic acid addition	Hex/DCM	(1) Florisil, eluted with Hex/DCM	Dual GC-ECD	n.r.	Petreas et al., 2002
Serum	PBDEs	HCl and i-PrOH addition	Hex/MBTE = 1:1	(1) Washing with KCl solution (2) KOH/EtOH partitioning (3) Treatment with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4) Acid silica, elution with H	ECNI-MS	69–95	Sjödén et al., 1999
Serum	PBDEs, TBBP-A	(1) Formic acid/ i-PrOH (4:1) (2) Ultra sonication (3) Dilution with H <sub>2</sub> O	SPE on Isolute ENV + ® (200 mg, 6 ml)	(1) Lipid decomposition with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) Wash with H <sub>2</sub> O, acetate buffer and H <sub>2</sub> O/MeOH (3) Elution with DCM/MeOH = 1:1	ECNI-MS	56–111	Thomsen et al., 2001b
Milk	PBDEs	Homogenisation, mixing with formic acid and Lipide × 5000	(1) Wash with MeOH/H <sub>2</sub> O (2) Elute with AcN	Alumina and silica columns, elution with Hex GPC on Bio-beads SX-3, elution with Hex/DCM	EI-HRMS	57–84	Meironyté et al., 1999
Milk	PBDEs, TBBP-A	(1) Formic acid/i-PrOH (4:1) (2) Ultrasonication (3) Dilution with H <sub>2</sub> O	SPE on Oasis™ HLB (500 mg, 6 ml)	(1) Lipid decomposition with conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) Wash with H <sub>2</sub> O, acetate buffer and H <sub>2</sub> O/MeOH (3) Elution with DCM/MeOH = 1:1	ECNI-MS	49–83	Thomsen et al., 2002a
Milk	PBDEs	Saponification with ethanolic KOH	LLE with Hex	(1) Multilayer column acid silica–silica–base silica, elution with Hex	EI-HRMS	>80	Ohta et al., 2002
Milk	PBDEs	–	LLE with Hex/Acet	(1) Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) GPC (3) Florisil®, elution with H	EI-HRMS	85–110	Ryan and Patry, 2000

Solvents: Hex—hexane, Acet—acetone, DCM—dichloromethane, MTBE—methyl *tert*-butyl ether, i-PrOH—2-propanol, AcN—acetonitrile, Tol—toluene, MeOH—methanol.  
n.r.—not reported.

Πίνακας 4.3. Ανάλυση ανθρώπινων ιστών και υγρών (λιπώδεις ιστοί, ορός αίματος, γάλα) [40]

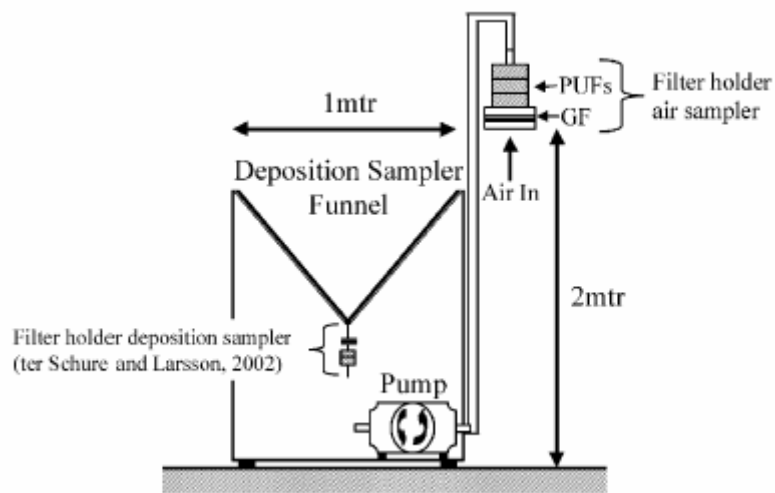
❖ Δομή ορισμένων ΒΕΦ

Επιβραδυντής φλόγας	Δομή	Περιεχόμενο βρωμίου (%)
TBBPA		8,6±0,4
TBBPA-bis-(2,3-dibromopropylether) (TBBPA-dbp)		3,2
TBBPA-bisallylether (TBBPA-ae)		4,2

<p>TBBPA-carbonatoligomer (TBBPA-co), n=10, . . . , 50)</p>		<p>10,2</p>
<p>1,2-bis(tribromophenoxy)-ethane (TBPE)</p>		<p>10,6</p>
<p>Δεκαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο (Hexabromocyclododecane, HBCD)</p>		<p>6,5</p>
<p>Δεκαβρωμοδιφαινυλ αιθέρας (decabromodiphenylether, DECA)</p>		<p>7,6</p>

Σχήμα 4.1. Δομή ορισμένων ΒΕΦ

❖ Συσκευή δειγματοληψίας



Σχήμα 4.2. Συσκευή δειγματοληψίας, που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα μέτρησης ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των PBDEs. Αποτελείται από ένα ξύλινο σκέπαστρο με ένα χωνί από ανοξείδωτο ατσάλι ( $1 \text{ m}^2$ ), συνδεδεμένο με τη συσκευή συγκράτησης του φίλτρου εναπόθεσης. Μέσα στο σκέπαστρο υπάρχει μια αντλία υψηλού όγκου αέρα που αντλεί αέρα στα 2 m πάνω από το έδαφος μέσω φίλτρων (GF και 3 PUFs στη σειρά) μέσα στην συσκευή συγκράτησης του φίλτρου. (PUF: polyurethane foam plug) [11]

v. ΑΗΗΕ που απορρίπτονται ετησίως στην Ελλάδα

A) Ερευνητική μεθοδολογία

Στόχος της έρευνας ήταν η εύρεση στατιστικών δεδομένων, για τον υπολογισμό του ποσού των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που απορρίπτονται ετησίως στην Ελλάδα και των πλαστικών που περιέχονται σε αυτές. Τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για την διαμόρφωση ενός στοιχειωδώς προγράμματος για την διαχείριση πλαστικών με ΒΕΦ.

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα τεύχη των περιοδικών και τα βιβλία, όπου αναζητήθηκαν πληροφορίες, με βάση τη βιβλιοθήκη ή το ίδρυμα, όπου αυτά βρίσκονται.

❖ Βιβλιοθήκη του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας (ΤΕΕ), Αθήνα

- Περιοδικό: Πλαστικά χρονικά
- Τεύχος 162 (Νοέμβριος - Δεκέμβριος 2004)
- Τεύχος 164 (Μάρτιος - Απρίλιος 2005)

Ανάμεσα στις χώρες τις ΕΕ με την μεγαλύτερη κατανάλωση σε πλαστικά είναι και η Ελλάδα (~500000 tn/yr), 40-45 kg/άτομο. Τα πλαστικά έχουν θερμιδικό περιεχόμενο ισοδύναμο με του κάρβουνου, αλλά αποδεσμεύουν κατά την καύση τους λιγότερο CO<sub>2</sub>.

Ο δεκάλογος των πλαστικών, σελ.24

- Τεύχος 163 (Ιανουάριος - Φεβρουάριος 2005)

Σύστημα περιβαλλοντικής διαχείρισης κατά ISO – 1400 (ή ΕΜΑΣ).

World trade organization: στοιχεία για εισαγωγές – εξαγωγές πλαστικών.

- Τεύχος 159

- Τεύχος 158

- Τεύχος 154

Κατανομή πλαστικών στην Ελλάδα το έτος 1999: 383000 tn/yr.

- Τεύχος 155

Γενικό συμπέρασμα: και παράγονται πλαστικά στην Ελλάδα και πραγματοποιούνται εξαγωγές τους. Δεν υπάρχουν στοιχεία για τις χρήσεις στο εξωτερικό. Στο εσωτερικό δεν χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές (αλλά σε συσκευασίες για τρόφιμα, φαρμακευτικά υλικά, πόματα κ.α.)

- Περιοδικό: Τεχνικά Χρονικά

Από τον Ιανουάριο έως τον Νοέμβριο του έτους 1992 εκδόθηκαν ένα τεύχος ανά μήνα. Δεν περιείχαν σχετικά στοιχεία.

- Βιομηχανία και περιβάλλον

- Τεύχος 7, Αύγουστος – Οκτώβρης 1995

Δεν περιείχε στοιχεία για την κατανάλωση πλαστικών στον τομέα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, αλλά περιείχε στοιχεία για την σύσταση των πλαστικών απορριμμάτων στα στερεά δημοτικά απορρίμματα.

- Τεύχος 6

Ανακύκλωση πλαστικών στην περιφέρεια Κρήτης, Ν. Σάκκας.

Το πλαστικό που ανακτάται με μηχανική κατεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους:

- Με παρθένα υλικά για την παραγωγή ορισμένων τύπων πλαστικών συμπυκνωμάτων
- Για την παραγωγή πλαστικών εξαρτημάτων δύο στρώσεων, εξωτερικά παρθένο υλικό και εσωτερικά ανακυκλωμένο, με αναλογία 55/45.



- Σαν ενδιάμεση στρώση σε φύλλο τριών στρώσεων (ανακυκλωμένο 60%, παρθένα στρώση 40%)
- Δραστική βελτίωση των ιδιοτήτων των πλαστικών με ειδικές πρόσθετες ουσίες, για την παραγωγή νέων εξαρτημάτων χωρίς την προσθήκη παρθένων υλικών (η βελτίωση των ιδιοτήτων των πλαστικών γίνεται με την αύξηση των δεικτών ροής – melt index – τους)

❖ **Ελληνικό ινστιτούτο υγιεινής και ασφάλειας της εργασίας (ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε)**

Στο συγκεκριμένο Ινστιτούτο παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τις νομοθετικές πράξεις, που έχουν ως στόχο να προστατέψουν τους εργαζομένους, από την έκθεση τους σε επικίνδυνες ουσίες στον εργασιακό χώρο (τοξικές, επικίνδυνες, καρκινογόνες κ.α.) και σε επιβλαβείς συνθήκες (αυξημένα επίπεδα θορύβου, ακτινοβολίας κ.α.)

❖ **Εθνική στατιστική υπηρεσία**

Η Εθνική στατιστική υπηρεσία δεν είχε στοιχεία για το ποσό των ΑΗΗΕ που απορρίπτονται ετησίως στην Ελλάδα, είχε όμως κάποια γενικά στοιχεία για την επιχειρησιακή δραστηριότητα στον τομέα της ανακύκλωσης στην Ελλάδα.

Κωδικός		Αριθμός επιχειρήσεων	Κέρδος σε εκατομμύρια ευρώ
<b>Επιχειρηματικός τομέας 2002</b>			
3710	Ανακύκλωση μεταλλικών αποβλήτων και τεμαχισμένων υλικών	49	44,02
3720	Ανακύκλωση μη μεταλλικών αποβλήτων και τεμαχισμένων υλικών	125	11,44
<b>Επιχειρηματικός τομέας 2001</b>			
3710	Ανακύκλωση μεταλλικών αποβλήτων και τεμαχισμένων υλικών	37	29,11
3720	Ανακύκλωση μη μεταλλικών αποβλήτων και τεμαχισμένων υλικών	103	13,96
<b>Επιχειρηματικός τομέας 2000</b>			
3710	Ανακύκλωση μεταλλικών αποβλήτων και τεμαχισμένων υλικών	46	16,96
3720	Ανακύκλωση μη	69	4,7

	μεταλλικών αποβλήτων και τεμαχισμένων υλικών		
--	---	--	--

Πίνακας 5.1. Δραστηριοποίηση ελληνικών επιχειρήσεων στον τομέα της ανακύκλωσης [79]

Στον παραπάνω πίνακα απαριθμούνται οι ιδιωτικές επιχειρήσεις που ασχολούνται με την ανακύκλωση υλικών στην Ελλάδα και τα κέρδη τους. Γίνεται φανερό ότι ο ιδιωτικός τομέας μπορεί να συνδράμει με τους δημόσιους φορείς για την ανακύκλωση υλικών και την μείωση της ροής αποβλήτων.

#### **Β) Υπολογισμός του ποσού των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που απορρίπτονται ετησίως στην Ελλάδα**

Εφόσον δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για το ποσό των ΑΗΗΣ που απορρίπτονται ετησίως στην Ελλάδα, έγινε προσεγγιστικός υπολογισμός τους με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση στοιχεία για την Κύπρο και την ΕΕ.

- Στην Κύπρο εκτιμάται ότι για το έτος 1998, η παραγωγή ΑΗΗΣ ανήλθε σε 6 500 τόνους [80]. Ο πληθυσμός της Κύπρου το τέλος του έτους 2001 ήταν 793 100 [81]. Επομένως η παραγωγή ΑΗΗΣ στην Κύπρο μεταξύ των ετών 1998 και 2001 ήταν περίπου 8,2 kg ανά κάτοικο.
- Για την ΕΕ εκτιμάται ότι το ποσό των ΑΗΗΣ είναι 12-20 Kg/κάτοικο/έτος κατά μέσο όρο [82].

Ο πληθυσμός της Ελλάδας το έτος 2001 ήταν 10 206 539 κάτοικοι [79]. Επομένως το ποσό ΑΗΗΣ που παράχθηκε το έτος 2001 στην Ελλάδα, με βάση την αναλογία της Κύπρου είναι: 83 693 620 κιλά ή 83 693,62 τόνοι, ενώ με βάση την ελάχιστη αναλογία της ΕΕ είναι: 122 478 468 κιλά ή 122 478,468 τόνοι (μέσος όρος: 103 086 τόνοι). Επιλεγεται προς περαιτέρω χρήση το ποσό που προέκυψε με χρήση της ελάχιστης αναλογίας της ΕΕ, ως το πιο αντιπροσωπευτικό για τον ελληνικό χώρο.

Αναμένεται ότι η ετήσια αύξηση του όγκου των αποβλήτων αυτών σε Ευρωπαϊκό επίπεδο θα κυμαίνεται μεταξύ 3% και 5%. Αυτό σημαίνει ότι κάθε 5 χρόνια θα παράγονται περίπου 16-28% περισσότερα ΑΗΗΣ και ότι η συνολική ποσότητά τους θα διπλασιασθεί εντός 12 ετών. Η αύξηση αυτή είναι περίπου 3 φορές υψηλότερη από τη μέση αύξηση των δημοτικών στερεών αποβλήτων [80].

Σύμφωνα με στοιχεία της Ένωσης παραγωγών πλαστικών της Ευρώπης [2] τα πλαστικά αποτελούν 20% κατά βάρος των ΑΗΗΣ. Από τα πλαστικά αυτά, το 30% περίπου έχει επιβραδυντές φλόγας και το 41% από αυτά περιέχει αλογονωμένους επιβραδυντές φλόγας. Επομένως, η προσεγγιστική τιμή των πλαστικών με ΒΕΦ από ΑΗΗΣ που διατίθενται ετησίως είναι περίπου **3 013 τόνοι** ή 3 013 000 κιλά (έγινε η παραδοχή ότι όλοι οι αλογονωμένοι επιβραδυντές φλόγας είναι βρωμιούχοι και όχι χλωριούχοι).

#### **Γ) Κατάλογος χρηματικών εισφορών, όπως διαμορφώθηκε από την ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ Α.Ε.**

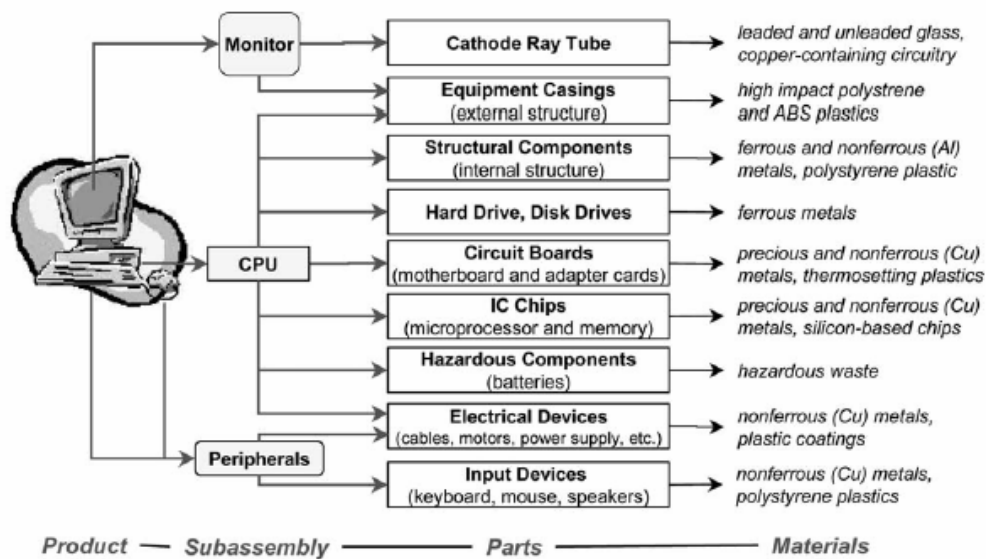
Κατηγορία ΗΗΕ (*)	Είδος Προϊόντος	Εισφορά ανά μονάδα βάρους (€/τόννο) χωρίς το ΦΠΑ	ΦΠΑ 19%	Εισφορά ανά μονάδα βάρους (€/τόννο) συμπεριλαμβανομένου του ΦΠΑ
1	Μεγάλες οικιακές συσκευές	72,03	13,69	85,72
2	Μικρές οικιακές συσκευές	80,51	15,30	95,81
3	Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	254,24	48,31	302,55
4	Καταναλωτικά είδη	254,24	48,31	302,55
5	Φωτιστικά είδη	677,97	128,81	806,78
	Λαμπτήρες	0,101 (ανά τεμάχιο)	0,019	0,120 (ανά τεμάχιο)
6	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαιρουμένων των μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανικών εργαλείων)	101,7	19,32	121,02
7	Παιχνίδια, εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού	152,54	28,98	181,52
9	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	152,54	28,98	181,52
10	Συσκευές αυτόματης διανομής	76,27	14,49	90,76

Πίνακας 5.2. Χρηματικές εισφορές για την εναλλακτική διαχείριση συσκευών [72]

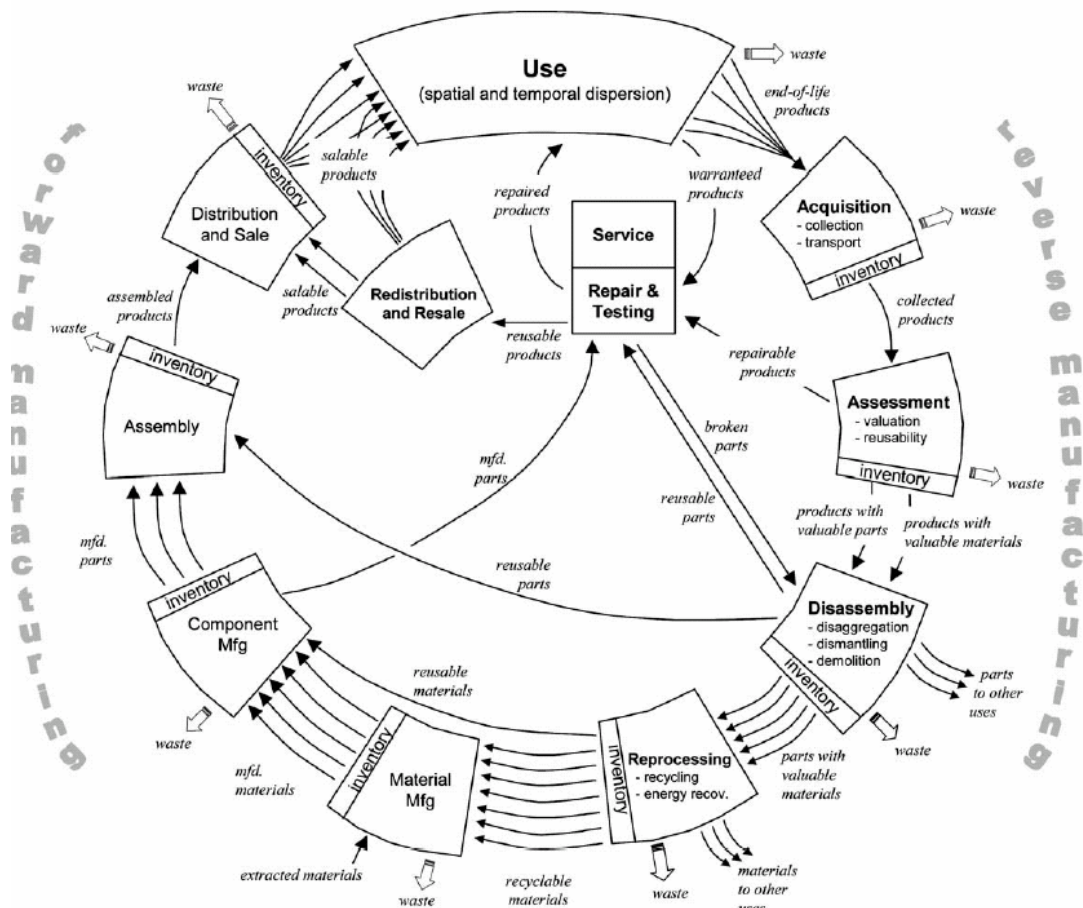
#### vi. Διαχειριστικά μοντέλα και προβλήματα για ΑΗΗΕ

- ❖ Διαχειριστικές και περιβαλλοντικές δυσκολίες στην αντίστροφη κατασκευή για την βιομηχανία των υπολογιστών [83].

Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι διπλός: η περιγραφή της ανάκτησης των υπολογιστών σε κάθε βήμα της διαδικασίας και ο σχεδιασμός ενός περιβαλλοντικού πλαισίου έρευνας για την διαχείριση της ανάκτησης.



Σχήμα 5.1. Τα εξαρτήματα και υλικά ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή [83]



Σχήμα 5.2. Κύκλος τροφοδοσίας (κατασκευή στα αριστερά και αντίστροφη κατασκευή στα δεξιά) [83]

Στόχος σήμερα στην αλυσίδα της αντίστροφης τροφοδοσίας είναι η ανάπτυξη αναβαθμισμένων προϊόντων με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στον χρόνο και με μεγαλύτερες δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης [83].

- ❖ Ανάκτηση ηλεκτρονικών προϊόντων – PAWS, ένα ερευνητικό έργο της BRITE-EURAM [84]

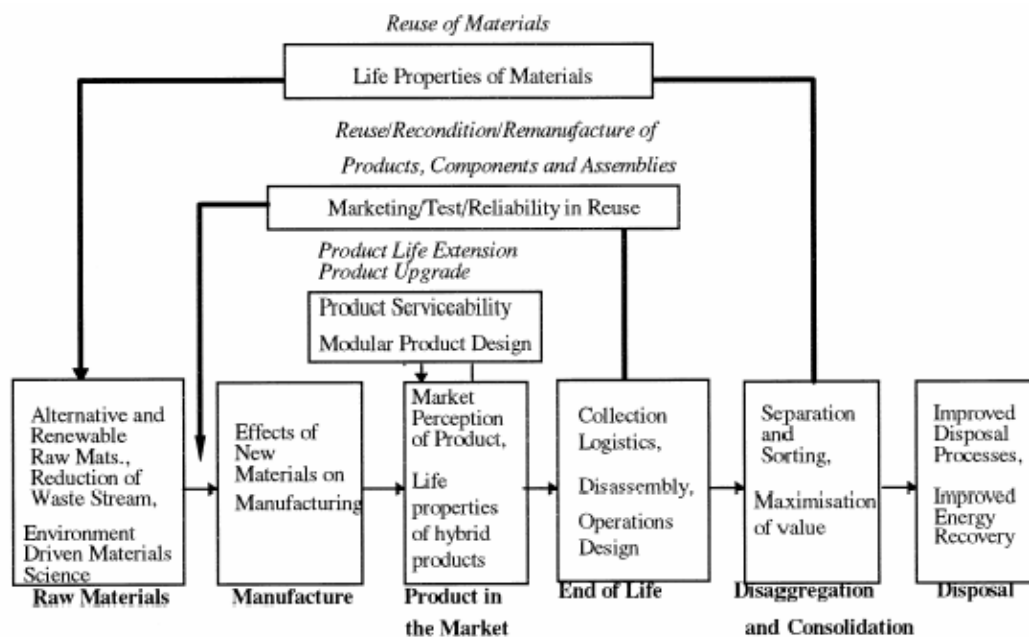
#### Εργασιακές πιέσεις

Πιέσεις της αγοράς: για να μπορούν να προωθούν τα προϊόντα τους ως περιβαλλοντικά φιλικά οι πελάτες απαιτούν από τους παραγωγούς να συμμορφώνονται με τα αντίστοιχα στάνταρτ.

Πιέσεις από ανταγωνιστές: η ανακύκλωση των προϊόντων μπορεί να ειπωθεί ως ένα ανταγωνιστικό πλεονέκτημα. Οι εταιρίες Hewlett Packard, British Telecom, NEC, Daimler Benz, Mercedes Benz, και Rank Xerox έχουν ήδη ξεκινήσει την ανάκτηση προϊόντων τους για επαναχρησιμοποίηση/ ανακύκλωση/ αναμόρφωση. Αυτό τους δίνει συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με αυτούς που δεν ανακυκλώνουν τα προϊόντα τους και θα ξεκινήσουν μόνο όταν αναγκαστούν από αντίστοιχες νομοθετικές ρυθμίσεις.

#### Τεχνικά ζητήματα

Επαναχρησιμοποίηση είναι 'η χρήση ενός προϊόντος ή ενός τμήματος του στην ίδια μορφή για την ίδια χρήση χωρίς την κατασκευή του'



Σχήμα 5.3. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής υλικών των πιο βασικών τεχνολογικών ζητημάτων για την ανάκτηση υλικών [84]

Το θέμα της ανάκτησης υλικών, όπως παρουσιάζεται στην παραπάνω φιγούρα, μπορεί γενικά να θεωρηθεί ότι αφορά: το σχεδιασμό των υλικών και την επιλογή και σχεδιασμό των προϊόντων, τις τεχνολογίες της διαδικασίας και τον σχεδιασμό της διαδικασίας, τα προϊόντα και την παραγωγή, την διαχείριση της ροής τροφοδοσίας, τα λογιστικά και τις πληροφορίες συστημάτων.

#### Σχεδιασμός και επιλογή υλικών και σχεδιασμός προϊόντων

Υπάρχει μια σειρά οδηγιών που είναι γνωστές ως *DFD guideline* (design for disassembly, σχεδιασμός για αποσυναρμολόγηση). Αυτές οι κατευθυντήριες οδηγίες περιλαμβάνουν διάφορες προτάσεις, όπως το να είναι ο σχεδιασμός των προϊόντων αρθρωτός, ώστε να διευκολύνεται και η αναβάθμιση των προϊόντων και η αποσυναρμολόγηση ή να χρησιμοποιούνται συνδετήρες αντί κόλλας για τις ενώσεις. Οι οδηγίες αυτές παρέχουν μια περιεκτική λίστα από προτάσεις για έναν σχεδιαστή προϊόντων, ώστε να διευκολύνεται η ανάκτηση υλικών.

Τεχνολογίες της διαδικασίας και σχεδιασμός της

Προς το παρόν, το μεγαλύτερο μέρος της αποσυναρμολόγησης γίνεται χειροκίνητα και αυτό γενικά καλύπτει τις ανάγκες, αλλά επειδή ο όγκος των προϊόντων θα αρχίσει να αυξάνει δραματικά, θα παρουσιαστεί η ανάγκη για την ανάπτυξη τεχνολογιών διαδικασίας για την αυτοματοποίηση των χειροκίνητων δραστηριοτήτων.

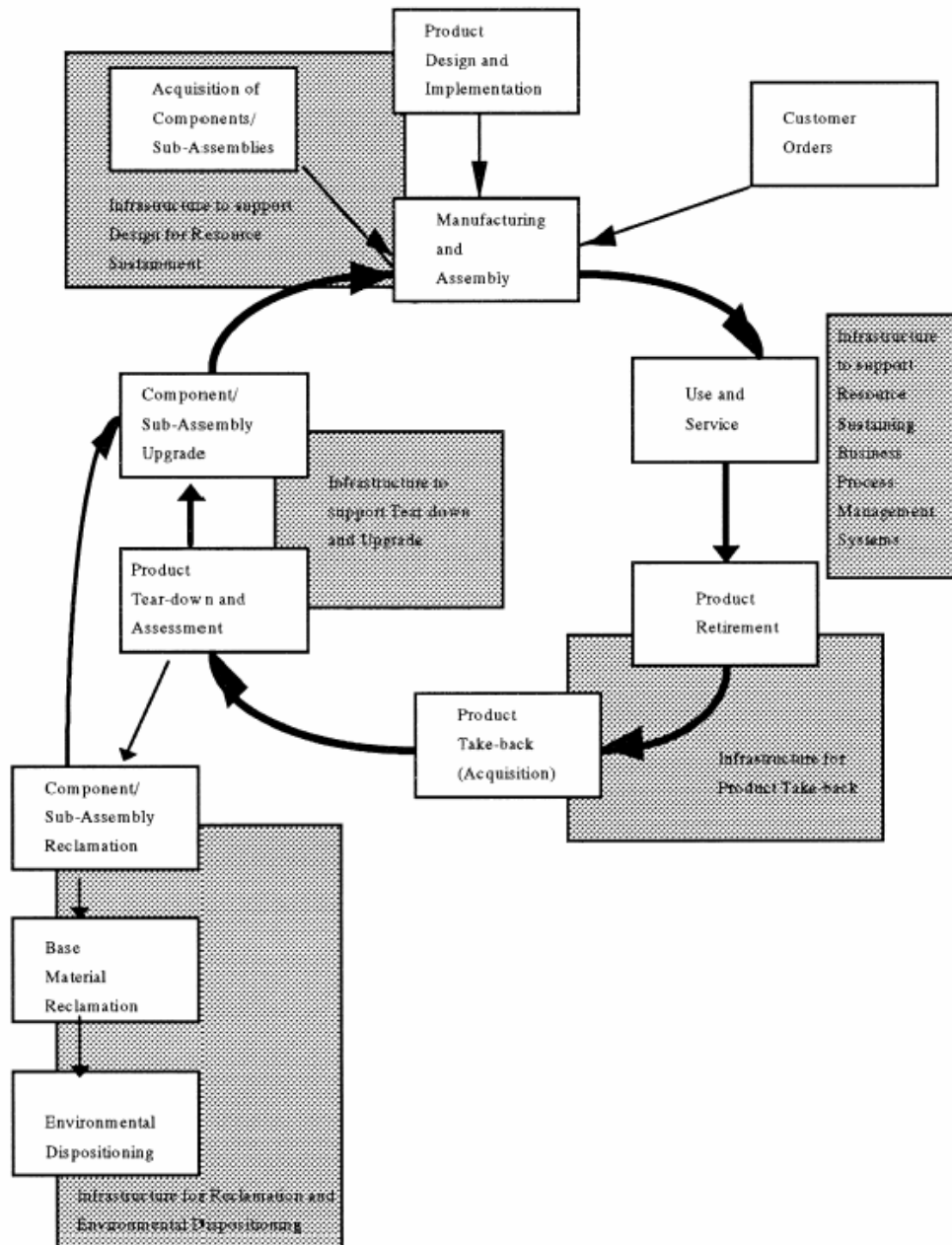
Ο σχεδιασμός της διαδικασίας αποσυναρμολόγησης πρέπει να λαμβάνει υπόψη τον αριθμό, την πολυπλοκότητα και τον χρόνο των επιμέρους εργασιών που απαιτούνται για την αποσυναρμολόγηση ενός προϊόντος. Πρέπει να σχεδιαστούν και να αναπτυχθούν σταθερές κινήσεις αποσυναρμολόγησης που δεν θα προκαλούν ζημιά στα εξαρτήματα που έχουν δυνατότητα για επαναχρησιμοποίηση.

Προϊόν και παραγωγή

Ο σχεδιασμός της παραγωγής πρέπει να γίνεται με βάση την διαθεσιμότητα των πρώτων υλών και την ζήτηση της αγοράς.

Αναγνώριση προϊόντος: μπορεί ένα προϊόν να αναγνωριστεί από τον τύπο του και μόνο ή από τον κωδικό του;

Σχεδιασμός αποσυναρμολόγησης, ζητήματα ασφάλειας και αξιοπιστίας του προϊόντος (έχει την ίδια ποιότητα με ένα αντίστοιχο προϊόν που δεν περιέχει ανακυκλωμένα εξαρτήματα;)



Σχήμα 5.4. Επαγγελματικό μοντέλο διατήρησης πόρων (E. Reay, Resource sustainment, private communication relating to PAWS project, Multis, June 1995.) [84]

Κριτήρια για μια τυπολογία ανάκτησης πόρων: βάση πελατών, γεωγραφική κάλυψη πελατών, πολυπλοκότητα προϊόντων (βάθος καταστατικών προϊόντων, εύρος υλικών που χρησιμοποιούνται), βαθμός επαναχρησιμοποίησης, ανακύκλωση-ανάκτηση, επαναπώληση, επιδιόρθωση εξαρτημάτων, και δυνατότητες ανακατασκευής για την επαναπώληση των βασικών υλικών που ανακτήθηκαν, νομικές απαιτήσεις. Για μια διαδικασία ανακύκλωσης το σύστημα πληροφοριών πρέπει να είναι ικανό να παρουσιάσει κοστολόγια διανομής, υλικών και κατασκευής [84].

- ❖ Συλλογή των απορριφθέντων ηλεκτρονικών καταναλωτικών προϊόντων, από την πλευρά των παραγωγών. Συνθήκες για επιτυχία (1999) [74]

Το κόστος συλλογής και ανακύκλωσης των απορριφθέντων τηλεοράσεων μπορεί να μειωθεί σημαντικά με τον συνδυασμό βελτιώσεων στον σχεδιασμό τους, τεχνολογικών βελτιώσεων και με την βελτίωση των οικονομικών της διαδικασίας παραγωγής. Οι αρχές πρέπει να ενισχύσουν επιπλέον την οικο-αποδοτικότητα της διαδικασίας ανακύκλωσης, με την διαμόρφωση κατάλληλης υποστηρικτικής πολιτικής. Εκτιμάται, ότι σε σύγκριση με την παρούσα κατάσταση, το ολικό περιβαλλοντικό όφελος επί του ποσοστού του κόστους μπορεί να αυξηθεί κατά 4 έως 8 φορές. Είναι πολύ μικρότερες οι προοπτικές της βελτίωσης της απόδοσης, στο τέλος ζωής μικρότερων καταναλωτικών ηλεκτρονικών προϊόντων (ραδιόφωνα, βίντεο κ.α.). Ωστόσο, επειδή οι τηλεοράσεις αποτελούν περίπου το 60% κατά βάρος της ολικής ροής των απορριμμάτων, οι δυνατότητες συνολικής βελτίωσης είναι μεγάλες.

Τα πιο σημαντικά κριτήρια για την εφαρμογή της αποσυναρμολόγησης είναι:

- Η μείωση του κόστους ανακύκλωσης που μπορεί να επιτευχθεί ως εξής:
  - Με αποσυναρμολόγηση των τμημάτων που αποτελούνται από ένα υλικό (π.χ. ABS), που οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης ανακύκλωσης
  - Με αποσυναρμολόγηση των τμημάτων, που είναι φτιαγμένα από υλικά τα οποία περιέχουν στοιχεία που επιφέρουν κυρώσεις, παράγοντας απόβλητα μεγαλύτερης αξίας. Τα συγκεκριμένα στοιχεία επιφέρουν οικονομικές ποινές, όταν το κλάσμα που περιέχει τα υλικά με αυτά τα στοιχεία πωλείται σε βιομηχανία *refinery* μετάλλων (όπως ο μόλυβδος, Pb ή ο ψευδάργυρος, Zn).
- Η επίτευξη συγκεκριμένης αποδοτικότητας στην επαναχρησιμοποίηση των υλικών [74]

#### ❖ Έξυπνη αποσυναρμολόγηση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού (1999) [73]

Η πλήρης ή ημι-αυτοματοποιημένη αποσυναρμολόγηση θα αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία στο άμεσο μέλλον, ειδικά για τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα. Σε σχέση με τα λογιστικά της ανακύκλωσης, προτείνεται μια νέα έννοια με βάση τις οικογένειες αποσυναρμολόγησης, όπως επίσης και ένα εύελκτο, αρθρωτό και έξυπνο κύτταρο (με την έννοια της βασικής οργανωτικής μονάδας) αποσυναρμολόγησης.

Η ανάγκη για ημι-αυτοματοποιημένες λύσεις στην διαδικασία αποσυναρμολόγησης μπορεί να εκτιμηθεί από την γερμανική αγορά ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, όπου περισσότεροι από 2 εκατομμύρια τόνοι τον χρόνο από ηλεκτρονικά απορρίμματα αναμένονται στην επόμενη δεκαετία.

Μέσα στην ΕΕ τα ηλεκτρονικά απορρίμματα έχουν ήδη φτάσει τους 10-12 εκατομμύρια τόνους τον χρόνο.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας της ανακύκλωσης ηλεκτρονικών απορριμμάτων, διάφορα θέματα πρέπει να αναλυθούν:

- Τα λογιστικά της συλλογής
- Η αποσυναρμολόγηση
- Η επαναχρησιμοποίηση των τμημάτων που είναι χρησιμοποιήσιμα
- Η ανάκτηση πολύτιμων και σπάνιων υλικών
- Η ανακύκλωση μη επικινδύνων υλικών
- Η απόρριψη των επικινδύνων και τοξικών ουσιών



## Αποσυναρμολόγηση (σύγχρονες μέθοδοι)

Μέχρι τώρα έχει επιτευχθεί ένας πολύ υψηλός βαθμός αυτοματισμού και εφαρμογή της επιστήμης των ρομπότ, αλλά μόνο στην διαδικασία της συναρμολόγησης. Έχουν γίνει κάποιες πιλοτικές έρευνες για την αυτοματοποιημένη αποσυναρμολόγηση των ηλεκτρολογίων (Austrian Research Centre in Seibersdorf), των οθονών (Siemens, Germany) και των τυπωμένων πλακετών κυκλωμάτων (University Braunschweig) αλλά δεν υπάρχει αυτοματοποιημένη λύση για τον υπολογιστή.

Τα ήδη υπάρχοντα σχέδια αποσυναρμολόγησης δεν είναι καθόλου ευέλικτα και έχουν αναπτυχθεί για ένα συγκεκριμένο προϊόν ή για συγκεκριμένη εργασία. Για έναν εργοστασιακό χρήστη ένα τέτοιο σύστημα είναι οικονομικό μονάχα για μεγάλες ποσότητες τους ίδιου προϊόντος.

Ειδικά για τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά προϊόντα υπάρχουν διάφορες επιλογές σχετικά με το τέλος του κύκλου ζωής τους:

- Η αναβάθμιση
- Η επαναχρησιμοποίηση και επιδιόρθωση
- Η ανακατασκευή
- Η επαναπώληση
- Η ανακύκλωση των υλικών και
- Η απόρριψη

## Κύτταρα αποσυναρμολόγησης



Σχήμα 5.5. Τμήματα ενός κελιού αποσυναρμολόγησης

Οι 'οικογένειες αποσυναρμολόγησης' είναι ομάδες παρόμοιων ή διαφορετικών προϊόντων που απαιτούν σχεδόν τις ίδιες διεργασίες αποσυναρμολόγησης, που διεξάγονται με τα ίδια εργαλεία.

Ο σχεδιασμός ενός κύτταρου ανακύκλωσης μπορεί γενικά να αναλυθεί στα εξής βήματα:

- Ανάλυση: ποια τμήματα είναι τα πιο κατάλληλα για ανακύκλωση

- Καθορισμός των διαδικασιών αποσυναρμολόγησης για τα επιλεγμένα συστατικά.  
Απόφαση: χειρωνακτικά ή αυτοματοποιημένα;
- Επιλογή των εργαλείων, αρχίζοντας με τις πιο εύκολες λειτουργίες

Συμπερασματικά, η διαδικασία σχεδιασμού και ανάπτυξης τέτοιων κυττάρων είναι χρονοβόρα. Επομένως ένα σύστημα για τον σχεδιασμό με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή είναι ένα αποδοτικό εργαλείο για την μείωση του χρόνου σχεδιασμού. Ένα τέτοιο σύστημα, υπό ανάπτυξη, είναι το *DEROBPLAN*, που υποστηρίζει τον σχεδιαστή και μειώνει τον χρόνο σχεδιασμού [73].

#### ❖ Διαχείριση της αλυσίδας αντίστροφης τροφοδοσίας και ανακύκλωση ηλεκτρονικών απορριμμάτων (2004) [85]

Η ανακύκλωση των ηλεκτρονικών απορριμμάτων διαφέρει από την ανακύκλωση οικιακών απορριμμάτων για δύο σημαντικούς λόγους. Πρώτον, τα ηλεκτρονικά απορρίμματα σε αντίθεση με τα οικιακά αποτελούνται συνήθως από αρκετά υλικά, ορισμένα εκ των οποίων είναι επικίνδυνα. Δεύτερον, τα ηλεκτρονικά απόβλητα μπορεί να περιέχουν πολύτιμα υλικά αλλά και υλικά που μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν (όπως ορισμένα εξαρτήματα υπολογιστών). Επομένως, μπορεί να είναι εφικτή και προσοδοφόρα η συλλογή και επεξεργασία των ηλεκτρονικών απορριμμάτων, από πηγές που είναι διάσπαρτες χωρικά. Επιπλέον, υπάρχουν πλέον αρκετές κυβερνητικές οδηγίες για την ανακύκλωση ηλεκτρονικών απορριμμάτων ή την οικολογική διαχείριση, ώστε να κρίνεται απαραίτητη η λήψη κατάλληλων μέτρων.

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει θέματα ανακύκλωσης. Ορισμένοι ασχολήθηκαν με ένα μοντέλο ανακύκλωσης που βελτιστοποιεί δύο παραμέτρους απόδοσης - το συνολικό κέρδος και τον ρυθμό ανακύκλωσης - με χρήση γραμμικού προγραμματισμού. Η ανακύκλωση μελετήθηκε επίσης ως σύστημα στοχαστικής ανακατασκευής και στοχαστικό δυναμικό πρόβλημα, με ανάλυση της δομής της βέλτιστης πολιτικής. Μια άλλη προσέγγιση είναι η θεώρηση του προβλήματος με καθορισμό του βαθμού αποσυναρμολόγησης σε ένα συγκεκριμένο σημείο στον χρόνο. Παρότι ορισμένοι ερευνητές μελέτησαν το πρόβλημα της ανακύκλωσης σε σχέση με την αλυσίδα τροφοδοσίας, περιόρισαν τις διατυπώσεις τους σε ένα κόσμο γραμμικού προγραμματισμού. Στην παρούσα εργασία έγινε ανάλυση της αλυσίδας τροφοδοσίας και μελετήθηκε η διαχείριση για την συλλογή, ανακύκλωση και την επεξεργασία των ηλεκτρονικών απορριμμάτων, τα οποία μπορούν τελικά να μετατραπούν σε προϊόντα με ζήτηση από τους καταναλωτές.

#### Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε το μοντέλο για ένα πολυεπίπεδο δίκτυο ανάκτησης προϊόντων, αποτελούμενο από πηγές ηλεκτρονικών απορριμμάτων, φορείς ανακύκλωσης, επεξεργαστές και καταναλωτές, σε σχέση με τις αγορές ζήτησης για τα ξεχωριστά προϊόντα. Εξάχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την λήψη αποφάσεων και οι επικρατούσες συνθήκες του ισοζυγίου, μαζί με τις συνθήκες απόκλισης από την βέλτιστη κατάσταση.

Το μοντέλο μπορεί να επεκταθεί περαιτέρω σε διάφορες κατευθύνσεις. Για παράδειγμα, στην πράξη οι υπεύθυνοι για την ανακύκλωση πρέπει να αντιμετωπίσουν την αβεβαιότητα σε ότι αφορά τις ποσότητες και την ποιότητα των ηλεκτρονικών απορριμμάτων που θα λάβουν. Μια άλλη επέκταση της συγκεκριμένης έρευνας είναι ο συνδυασμός των συστημάτων παραγωγής και διανομής των προϊόντων, εφόσον πολλές οδηγίες σχετικά με την ανακύκλωση ορίζουν ότι πρέπει να υλοποιηθεί από τους παραγωγούς. Τέλος, πολύ σημαντική είναι η συλλογή δεδομένων από εμπειρικές έρευνες [85].

#### ❖ Ψηφιακή τεχνολογία και περιβάλλον (2004) [86]

Η συγκεκριμένη μελέτη αναγνωρίζει τρεις κύρους τύπους επιπτώσεων των τεχνολογιών πληροφορίας και επικοινωνίας (information and communication technologies, ICTs). Πρώτον, τις άμεσες επιπτώσεις από την παραγωγή και χρήση των ICTs στο περιβάλλον (χρήση πόρων και ρύπανση σε σχέση με την παραγωγή των συσκευών και υποδομών, κατανάλωση ηλεκτρισμού από συσκευές, απόρριψη ηλεκτρονικών αποβλήτων). Δεύτερον, τις έμμεσες επιπτώσεις που σχετίζονται με την επίδραση των ICTs στην διαδικασία παραγωγής, στα προϊόντα και τα συστήματα διανομής αντικατάσταση των υλικών αγαθών με αγαθά της πληροφορίας και αντικατάσταση των ταξιδιών με επικοινωνία από απόσταση). Τρίτον, επιπτώσεις στην δομή και συμπεριφορά, κυρίως μέσω της παρακίνησης της αλλαγής στις δομές και της μεγέθυνσης της οικονομίας μέσω των ICTs και μέσω της επίδρασης τους στον τρόπο ζωής και στα συστήματα αξιών.

#### Συμπεράσματα

Εκ πρώτης όψεως, οι ICTs φαίνεται να έχουν θετικές επιπτώσεις ευρείας κλίμακα στην αειφόρο ανάπτυξη, ειδικά μέσω των αλλαγών στην δομή της οικονομίας και την αυξημένη απόδοση στην παραγωγή και τα λογιστικά. Ορισμένες θετικές επιπτώσεις πρέπει να εξισορροπηθούν έναντι των αρνητικών επιπτώσεων. Κατά πόσον τα έξυπνα συστήματα, τα προϊόντα και οι υπηρεσίες θα μειώσουν τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο της οικονομίας εξαρτάται κατά μεγάλο μέρος από τον τρόπο σχεδιασμού και την χρήση τους και το πώς θα υποστηριχθούν από τα συστήματα μεταφοράς, ενέργειας και ανάκτησης.

Προτείνονται τρεις μέθοδοι προσέγγισης:

- ποιοτικές μελέτες μεγάλης κλίμακας για την ανάπτυξη και εκτίμηση του πλήθους των εναλλακτικών τρόπων ανάπτυξης, με σχεδιασμό που να στοχεύει στην διατήρηση του περιβάλλοντος
- ποσοτικές μελέτες ευρείας κλίμακας για την σχέση αυτών των τεχνολογιών με περιβαλλοντικούς δείκτες
- ανάλυσης των τάσεων στους διάφορους τομείς και των επιπτώσεων των ICTs που επηρεάζουν την διατήρηση του περιβάλλοντος και εκτίμηση των επιπτώσεων [20].

#### ❖ Ηλεκτρονικά απόβλητα, ανάκτηση υλικών και ενέργειας [5]

Για τα ηλεκτρονικά προϊόντα υπάρχει μια σειρά από προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν σε επίπεδο στρατηγικής, κανένα από τα οποία δεν είναι πιο ενδιαφέρον από την συλλογή, επειδή υπάρχει το πρόβλημα του υπολογισμού του όγκου όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η αρχική συλλογή των προϊόντων που απορρίπτονται έχει προσεγγιστεί με πολλούς τρόπους και είναι πιθανόν να έχει πολλές διαφορετικές διευθετήσεις ανάλογα με την τοποθεσία. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, για παράδειγμα, αρκετές εταιρίες επιτρέπουν στο κοινό να επιστρέφει σε αυτές τα προϊόντα ταχυδρομικώς, ειδικά αν έχουν ακόμα υπολειμματική αξία, όπως οι οθόνες σύγχρονης γενιάς. Αυτό έχει πολύ υψηλό κόστος και είναι απίθανο να είναι αποτελεσματικό για ογκώδη αντικείμενα που είναι απαρχαιωμένα ή έχουν σπάσει. Ορισμένες πολιτείες έχουν κέντρα συλλογής όπου τα προϊόντα μπορούν να παραδοθούν και μη κερδοσκοπικές οργανώσεις έχουν αρχίσει να δημιουργούνται και παίρνουν πίσω προϊόντα που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν μέσω άλλων καναλιών, όπως υπολογιστές μηδενικού κόστους για μη προνομιούχες ομάδες. Ένας μηχανισμός που αποκτά αυξανόμενη δημοτικότητα είναι το 'ειδικό γεγονός' που διοργανώνεται σε δημόσια τοποθεσία όπως μια πανεπιστημιούπολη ή ένας χώρος μεταπουλήματος ηλεκτρονικών συσκευών, όπου το κοινό καλείται να έρθει και να αφήσει τα ηλεκτρονικά του απόβλητα, συχνά με μια αμοιβή για κάθε αυτοκίνητο ή αντικείμενο. Αυτό μπορεί να λειτουργήσει καλά στην Αμερική όπου τα προαστιακά μεγάλα μαγαζιά έχουν μεγάλους χώρους στάθμευσης και είναι οι κύριες αγορές για μεταπούλημα αγαθών, αλλά είναι πιθανό ότι θα είναι πολύ πιο δύσκολο να εφαρμοστεί στην Ευρώπη.

Στην Ευρώπη, ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα σχετικά ώριμα συστήματα για την συλλογή των ηλεκτρονικών αποβλήτων για παράδειγμα το σύστημα SWICO στην Ελβετία και ο ολλανδικός συνεταιρισμός για την διάθεση των προϊόντων Metalectro (NVMP, Netherlands Association for Disposal of Metalectro Products) ή τα προγράμματα ICT για τον εξοπλισμό της τεχνολογίας πληροφοριών. Το πρόγραμμα NVMP εγκαθίδρυσε τοπικά κέντρα που συλλέγουν το 80% των ηλεκτρονικών αποβλήτων, με τα υπόλοιπα να έρχονται μέσω εμπορών λιανικής. Υπολογίζεται ότι 77% των τηλεοράσεων και 64% άλλων μικρών «καφέ αγαθών» (brown goods) ανακυκλώνονται.

Το πρόβλημα με τους μηχανισμούς συλλογής είναι ότι μπορεί να έχουν πολύ υψηλή μεταβλητότητα σε όγκο, και κατά συνέπεια και στο κόστος ανά αντικείμενο που συλλέγεται. Για παράδειγμα, ένα ειδικό γεγονός μπορεί να είναι αναποτελεσματικό εξαιτίας φτώχης δημοσιότητας, τοποθεσίας ή καιρού. Μια συγκεκριμένη τοποθεσία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια πολύ αξιόπιστη ροή από υλικά αλλά έχει υψηλά καθορισμένα γενικά έξοδα. Οι μη κερδοσκοπικές οργανώσεις δεν είναι υποχρεωμένες να συλλέγουν τα ηλεκτρονικά απόβλητα και μπορεί να καθυστερήσουν την ανακύκλωση αν πάρα πολλά αντικείμενα απορριφθούν επειδή δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Η τιμή που χρεώνεται στο κοινό μπορεί να δράσει ως αποτρεπτικός παράγοντας αποθαρρύνοντας την συμμετοχή και χαμηλώνοντας τον όγκο που συλλέγεται. Στην Ευρώπη, νομοθετικές πρωτοβουλίες έχουν ορίσει ότι οι κατασκευαστές πρέπει να χρηματοδοτήσουν και να αναπτύξουν σχέδια για την ανάκτηση τέτοιων προϊόντων. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η ευρύτερη διανομή της νομοθετικής εξουσίας σε επίπεδο πολιτείας έχει οδηγήσει σε ένα πλήθος διαφορετικών λύσεων, αποδυναμώνοντας την δύναμη διαπραγμάτευσης με της εταιρίες. Αυτό που είναι εμφανές είναι ότι με την ισχύουσα κατάσταση ανάπτυξης

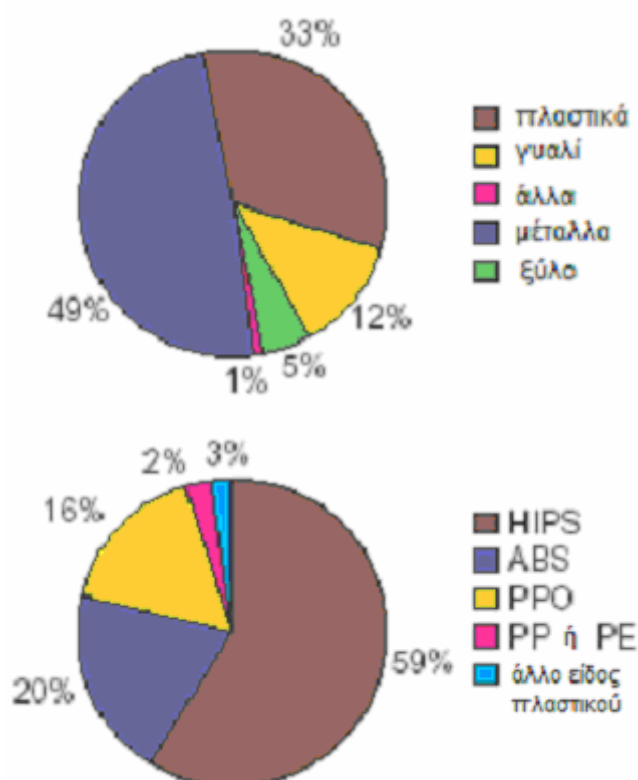
κανένας μηχανισμός συλλογής δεν επικρατεί των άλλων και απαιτείται η συνέχιση της συλλογής δεδομένων σχετικά με τους όγκους και τα κόστη.

Η κρισιμότητα του μηχανισμού συλλογής έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να επικρατήσει στο κόστος και στην κλίμακα της ολικής αντίστροφης αλυσίδας παροχής και στους τύπους λύσεων που μπορούν να ληφθούν υπόψη. Για παράδειγμα, ένα σχέδιο που μπορεί να παραδώσει υψηλούς και συνεχείς όγκους από υλικά θα ευνοεί συστήματα με σημαντική επένδυση κεφαλαίου. Ωστόσο, σε κάποιο σημείο, το πρόσθετο κόστος, είτε λόγω της εντατικοποίησης του συστήματος συλλογής με την αύξηση του ρυθμού συμμετοχής των καταναλωτών μέσω δαπανών διαφήμισης ή λόγω της αύξησης της γεωγραφικής κάλυψης και επομένως των εξόδων μεταφοράς, θα ξεπεράσει τα προβλεπόμενα οικονομικά ή θα έχει ως αποτέλεσμα τον κορεσμό της αγοράς. Σε άλλα συστήματα προϊόντων, όπως τα χαλιά, αυτό αποδείχτηκε ιδιαίτερα δύσκολος παράγοντας για να εξισορροπηθεί. Αποτελεσματικές τεχνολογίες υπάρχουν για την ανάκτηση υψηλής αξίας μονομερών από πολυαμίδια-6 (polyamide-6) μέσω αποπολυμερισμού (depolymerization) σε **carpolactam**, αλλά η ανάπτυξη των κατάλληλων συστημάτων συλλογής και δικτύων παραγωγής με χρήση άλλων υλικών για χαλιά έχει αποδειχθεί πολύ δύσκολη. Στα ηλεκτρονικά, τα προβλήματα αυξάνονται από την αδυναμία πρόβλεψης της ποιότητας της ροής των υλικών προς ανακύκλωση όσον αφορά την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους και για ορισμένα υλικά από το γεγονός ότι τα συστήματα κατασκευής με τα οποία σχετίζονται έχουν μεταφερθεί offshore. Αυτό οδηγεί στην ειρωνική κατάσταση ότι η εξαγωγή των ηλεκτρονικών αποβλήτων μπορεί να είναι ο σωστός τρόπος αντιμετώπισης τους επειδή οι λειτουργίες ανάκτησης υλικών μπορεί να ωφεληθούν από την εγγύτητα των τελικών αγορών. Ωστόσο το συνέδριο της Βασιλείας (**Basel Convention**) που διοργανώθηκε από την ΕΕ και άλλα μέλη του οργανισμού **OECD** (Organization for Economic Corporation and Development, Οργανισμός για Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη) επικεντρώθηκε στον περιορισμό της μετακίνησης των επικινδύνων αποβλήτων και της επεξεργασίας τους όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην πηγή παραγωγής. Ο στόχος ήταν να αποτραπεί η πρόκληση βλάβης στην ανθρώπινη και περιβαλλοντική υγεία μέσω επισφαλούς μεταχείρισης των απορριμμάτων σε περιοχές όπου τα όρια είναι χαμηλότερα ή η εφαρμογή τους είναι ελλιπής. Η προληπτική προσέγγιση είναι κατάλληλη μέχρι να γίνουν διαθέσιμα και να εφαρμοστούν ώριμα συστήματα συλλογής απορριμμάτων και παρακολούθησης των περιβαλλοντικών ορίων και των ορίων υγείας για παγκόσμιες επιχειρήσεις ανάκτησης.

Στις προηγούμενες παραγράφους δόθηκε έμφαση στην ανθρώπινη πλευρά των συστημάτων ανακύκλωσης ηλεκτρονικών. Αποτελεσματικές τεχνολογίες για την επεξεργασία των αποβλήτων αυτών αναπτύσσονται, οι οποίες φαίνεται ότι συνδυάζουν την αποσυναρμολόγηση και την οργανωμένη ανακύκλωση μέσω της κατάταξης του προϊόντος σε κομμάτια ενός ή περισσότερων υλικών τα οποία μπορούν να χωριστούν με την χρήση των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων. Τα ηλεκτρονικά προϊόντα, όπως τα αυτοκίνητα είναι συνδυασμός ορισμένων πολύτιμων επί μέρους συστατικών όπως ο κεντρικός μικροεπεξεργαστής ή ο σκληρός δίσκος και αυτών που έχουν αξία μόνο ως υλικά, όπως ο τυπωμένος πίνακας του κυκλώματος ή το προστατευτικό κάλυμμα. Οι επιλογές ανάκτησης που επιλέγονται πρέπει να εξισορροπούν τα κόστη των δοκιμών και τις αποσυναρμολόγησης, τα οποία τείνουν να είναι εντατική εργασία, με την αυξημένη αξία των συστατικών πάνω από την αξία των υλικών τους. Ο τεχνολογικός κύκλος ζωής ενός προϊόντος έχει στενή σχέση με

αυτή την απόφαση. Για παράδειγμα, οι CRTs είναι ένα ώριμο προϊόν για προσωπικούς υπολογιστές και έχει παρατηρηθεί ραγδαία πτώση στις τιμές ώστε να υπάρξει ανταγωνισμός με τις οθόνες υγρού κρυστάλλου (LCDs, liquid crystal displays) που έχουν εισχωρήσει στην αγορά. Το κέρδος από την επαναπώληση των ανακτημένων CRTs είναι για αυτόν τον λόγο πολύ μικρό στις αρχικές τους αγορές. Αυτό αποθαρρύνει τις δοκιμές και την ανακαίνιση των CRTs και αυξάνει την ανάγκη για ανάκτηση του γυαλιού που περιέχει μόλυβδο (lead glass), των μετάλλων και των πλαστικών. Ωστόσο, καθώς η αγορά για CRTs μειώνεται, το γυαλί που περιέχει μόλυβδο θα αχρηστευτεί και θα παρουσιαστεί πρόβλημα διάθεσης σε διαφορετικό επίπεδο.

Το πρόβλημα είναι πιο πολύπλοκο για τον υπολογιστή, καθώς ολόκληρα συστήματα ή υποσυστήματα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και ο ρυθμός της βαθμιαίας αχρήστευσης για τα τσιπ και τους σκληρούς δίσκους έχει επιβραδυνθεί αλλά οι τιμές για νέα εξαρτήματα εξακολουθούν να πέφτουν. Επιπλέον, οι τεχνολογίες δοκιμών, αποσυναρμολόγησης και ανακύκλωσης έχουν αυξανόμενο κόστος ανάλογα με την παραγωγή. Επομένως, για επιχειρήσεις μικρής κλίμακας που έχουν αναλάβει την αντιμετώπιση διαχρονικών ροών ηλεκτρονικών προϊόντων, η αποσυναρμολόγηση ήταν δυνατή, αλλά καθώς οι όγκοι, η μεταβλητότητα και η ηλικία των συστημάτων αυξάνεται, θα υπάρξει ανάγκη αλλαγής προς μεγαλύτερη παραγωγή και πιο οργανωμένες επιχειρήσεις.



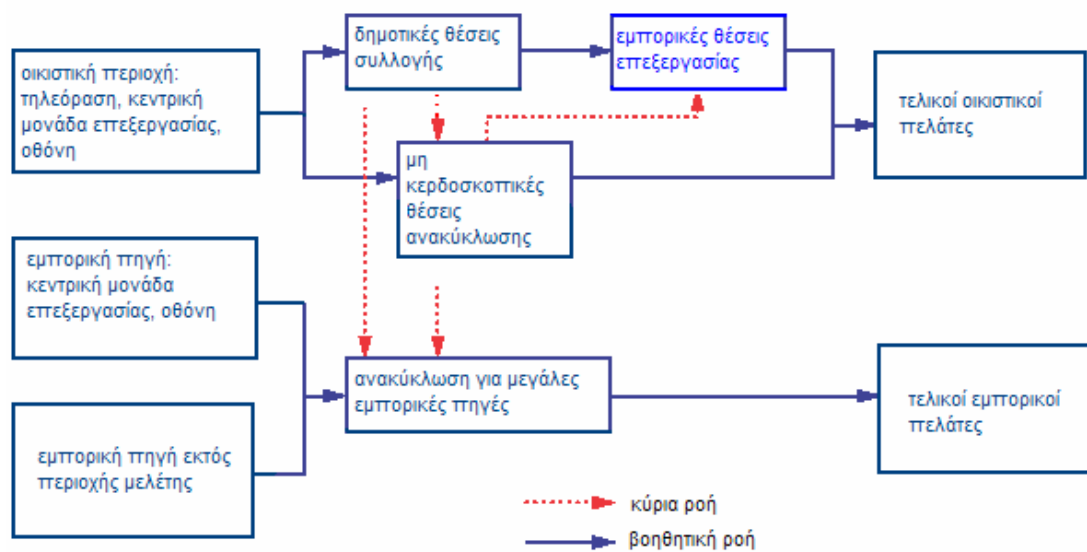
Σχήμα 5.6. Τυπική σύσταση ΑΗΗΕ [5]

Για κάθε διαδικασία διαχωρισμού των ΑΗΗΕ, τα δύο σημαντικά θέματα είναι η απελευθέρωση των περιεχόμενων προϊόντων, ώστε να μην είναι πλέον δεμένα χημικά ή φυσικά το ένα με το άλλο και η εξεύρεση των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων που

διαφοροποιούν περισσότερο τα υλικά. Η απελευθέρωση των μετάλλων από τα πλαστικά διεξάγεται συνήθως με εντατικό τεμαχισμό και ανακάτεμα του συστήματος για το σπάσιμο των φυσικών συνδετήρων όπως οι βίδες και άλλα συνδετικά μέσα. Αυτό επίσης μειώνει το μέγεθος των κομματιών. Τα μέταλλα μπορούν να διαχωριστούν με την χρήση των ιδιοτήτων τους ως σίδερα ή των παραμαγνητικών ιδιοτήτων τους, πριν από την αποστολή τους στο χυτήριο για την ανάκτηση των κλασμάτων των μετάλλων μέσω υγρής πυκνότητας. Ορισμένες φορές αυτό μπορεί να γίνει χωρίς καθόλου διαχωρισμό, απλά με μείωση μεγέθους για αύξηση πυκνότητας, με το καύσιμο κλάσμα (πλαστικά) να ανακτάται ως ενέργεια. Η ανάκτηση ενέργειας από τα πλαστικά περιπλέκεται πιθανώς από την παρουσία βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας στα συστατικά και πλαστικών πολυμερισμένων βινυλοχλωριδίων. Αν ο διαχωρισμός των μετάλλων ακολουθηθεί από διαχωρισμό πλαστικών, αυτά τα υλικά μπορούν να ανακτηθούν με βάση τις διαφορές σε πυκνότητα, υδροφοβία, φάσμα ακτινοβολίας, διαλυτότητα ή πολικότητα επιφανείας.

#### Μελέτη υπόθεσης για τοπικό σύστημα (στις Ηνωμένες Πολιτείες)

Στα πλαίσια της έρευνας, σε συνεργασία με Νομοθετικό Σώμα της Πολιτείας της Georgia, έγινε προσπάθεια για την κατανόηση των ζητημάτων που αφορούν τον σχεδιασμό αποτελεσματικής υποδομής για την ανακύκλωση ηλεκτρονικών αποβλήτων, συγκεκριμένα, απορρίμματα τηλεοράσεων και υπολογιστών, που αποτελούν τον κύριο όγκο των ηλεκτρονικών προϊόντων για τα οποία απαιτείται ανακύκλωση. Η προσέγγιση ξεκινά με την ανάπτυξη ενός περιγράμματος των υπαρχόντων και πιθανών διεξόδων ανακύκλωσης για υλικά στην περιοχή μελέτης και με την πρόσθεση σημείων συλλογής με βάση την διαίρεση της περιοχής σε τμήματα οικονομικής ανάπτυξης. Όπως έχει ήδη τονισθεί, υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα σχετικά με την ροή των αγαθών και την ποιότητα αυτής της ροής. Επιπροσθέτως, μπορεί να υπάρχουν οικονομικές ευκαιρίες ανάπτυξης που να σχετίζονται με την προσέλκυση μιας επιχείρησης ανακύκλωσης, όπως η ανακύκλωση γυαλιού από CRT, στην συγκεκριμένη περιοχή. Για την συγκεκριμενοποίηση ορισμένης από αυτήν την αβεβαιότητα, μπορούν να αναπτυχθούν σενάρια που αντιπροσωπεύουν τα πάνω και κάτω άκρα τεσσάρων παραμέτρων. Αυτές είναι: ποσοστιαία συμμετοχή του πληθυσμού, το ποσοστό των τηλεοράσεων και υπολογιστών με οθόνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αν μπορεί να γίνει η ανακύκλωση γυαλιού CRT εκτός της περιοχής μελέτης ή όχι.



Σχήμα 5.7. Απόσπασμα ροής προϊόντων από τους τελικούς καταναλωτές στους φορείς ανακύκλωσης [5]