

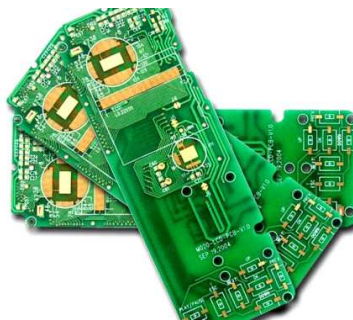
ΑΝΩΤΑΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΤΟΜΕΑ

ΤΜΗΜΑ: ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ
ΠΛΑΚΕΤΩΝ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΗΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**



Από τους φοιτητές: ΜΟΥΡΑΤΙΔΗ ΔΙΑΜΑΝΤΗ, ΚΑΣΙΜΑΤΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΣΙΝΙΟΡΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Φεβρουάριος, 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ειλικρινά τους καθηγητές και υπεύθυνους ερευνητικούς συμβούλους της πτυχιακής αυτής εργασίας, κ. Σινιόρο Παναγιώτη και κ. Μανουσάκη Νικόλαο, τόσο για την αποδοχή της πρότασης μας να συνεργαστούμε όσο και για τις συμβουλές και την καθοδήγηση τους κατά τη διάρκεια συγγραφής της εργασίας μας. Οι γνώσεις και η εμπειρία τους ήταν η κινητήριος δύναμη για την έναρξη και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και τους ευχαριστούμε πολύ που μας εμπιστεύτηκαν.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

[Πίνακας 1.1 - Κατηγορίες ΑΗΗΕ](#) 11

[Πίνακας 3.1 - Τυπική σύνθεση υλικών τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών](#) 32

[Πίνακας 4.1 - Βασικές παράμετροι λειτουργίας και προϊόντων των διαδικασιών της πυρόλυσης](#)⁴⁵

[Πίνακας 4.2 - Οι αποδόσεις των προϊόντων της πυρόλυσης και αντίστοιχες τιμές θέρμανσης για τα διάφορα υλικά εισροής \[S: Στερεά προϊόντα, L: Ρευστά προϊόντα, G: Αέρια προϊόντα. ²Τιμές Θέρμανσης σε \$Mj \cdot M^{-3}\$ υπολογίστηκαν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες \(0 °C και πίεση 1,01325 bar\)\]](#) 56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<u>Εικόνα 1.1</u> - Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού	12
<u>Εικόνα 1.2</u> - Τυπική σύνθεση ΑΗΗΕ	19
<u>Εικόνα 2.1</u> - Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)	23
<u>Εικόνα 2.2</u> - Τα στάδια της ανακύκλωσης ΑΗΗΕ	24
<u>Εικόνα 3.1</u> - Τυπωμένες Ηλεκτρονικές Πλακέτες (PCBs)	30
<u>Εικόνα 3.2</u> – Σύνθεση Τυπωμένων Ηλεκτρονικών Πλακετών (PCBs)	31
<u>Εικόνα 3.3</u> - (a) PCB από μητρική κάρτα υπολογιστή, (b) PCB μετά από τεμαχισμό	33
<u>Εικόνα 4.1</u> - (a) PCBs μετά από καύση, (b) PCBs μετά από πυρόλυση στους 600 °c για 50 λεπτά	41
<u>Εικόνα 4.2</u> - Διάγραμμα ροής διεργασίας πυρόλυσης	42
<u>Εικόνα 4.3</u> - Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	49
<u>Εικόνα 4.4</u> – Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης	50

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση με σκοπό τον εντοπισμό και την επισήμανση της αναγκαιότητας για την αξιοποίηση των μεθόδων της πυρόλυσης ως προς την ανάκτηση χρήσιμων υλικών και κατ' επέκταση την παραγωγή ενέργειας. Για να καταστεί εφικτή η τεκμηρίωση αυτής της αναγκαιότητας, παρουσιάστηκαν αρχικά οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από τις μέχρι τώρα διαδικασίες διαχείρισης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, μέρος των οποίων αποτελούν και οι τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες. Έγινε δηλαδή, σε ένα πρώτο στάδιο μια βασική ανάλυση τόσο των επιβλαβών αποτελεσμάτων της διαχείρισης των ΑΗΗΕ, όσο και μια παρουσίαση της ισχύουσας νομοθεσίας που επιχειρεί να εξισορροπήσει την υπάρχουσα κατάσταση. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν οι μέθοδοι διαχείρισης των ΑΗΗΕ και παρουσιάστηκαν οι κοινωνικοί, περιβαλλοντικοί αλλά και οικονομικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αειφορική αξιοποίησή τους.

Κατόπιν ακολούθησε μια περαιτέρω εξειδίκευση του θέματος που εστίασε στις τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες και συγκεκριμένα στις μεθοδολογίες και τεχνικές που χρησιμοποιούνται ως προς τη διαχείριση τους. Τέλος, αναπτύχθηκε εναργώς η διαδικασία της πυρόλυσης με σκοπό τη μέγιστη δυνατή αξιοποίηση της στον τομέα της επεξεργασίας των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών, παρουσιάστηκαν οι μέθοδοι της πυρόλυσης και δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στους διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων που διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο ως προς τη μέθοδο που θα επιλεγθεί.

Κλείνοντας, η εργασία αυτή παρουσιάζει κάποιες γενικές προτάσεις και κατευθυντήριες γραμμές για μελλοντική έρευνα των διαδικασιών της πυρόλυσης με σκοπό την ανάκτηση υλικών και την παραγωγή ενέργειας.

Λέξεις κλειδιά: Απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών πλακετών, ΑΗΗΕ, τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες, πυρόλυση, μέθοδοι πυρόλυσης.

ABSTRACT

This paper is a literature review to identify and detect the need for the use of methods of pyrolysis for the recovery of useful materials and energy production. In order to show the demonstration of this necessity, initially they have been presented the environmental impacts which are being resulted from the electrical and electronic waste management procedures, part of which are printed circuit boards. In a first stage, it has been attempted a basic and general analysis of the harmful effects of the management of WEEE, and a presentation of the current legislation that tries to balance the existing situation. Then, they have been presented the WEEE management methods, as well as the social, environmental and economic factors that affect their sustainable use.

In addition to all of these, it has been followed a further specification of the theme that it has been focused on printed circuit boards and specifically to the methodologies and techniques which have been used in their management. Finally, it has been developed in detail, the pyrolysis process in order to indentify its use in the treatment of printed circuit boards, they have been presented the methods of pyrolysis and it has be given special attention to the different types of reactors, which have significant role in the selected pyrolysis process.

Finally, this paper presents some general recommendations and guidelines for future research on the pyrolysis process in order to recover materials and energy production.

Keywords: Electrical and electronic waste, WEEE, printed circuit boards, PCB, pyrolysis.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, ένα ζήτημα ιδιαίτερου προβληματισμού αποτελεί η ταχεία αύξηση του πληθυσμού και γενικότερα η βελτίωση του επιπέδου ζωής, τα οποία συμβάλλουν στην αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας, υλικών και πόρων. Η έννοια της αειφόρου χρήσης των πόρων έχει καταστεί κορυφαία προτεραιότητα σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ενεργειακή ζήτηση των κοινωνιών αυξάνεται, ενώ την ίδια στιγμή, οι ενεργειακοί πόροι στερεύουν. Ως εκ τούτου, η επιστημονική κοινότητα επικεντρώνεται στην αναζήτηση νέων βιώσιμων λύσεων για την παραγωγή ενέργειας παράλληλα με την

ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η παραγωγή ενέργειας από εναλλακτικές πηγές, όπως τα απόβλητα αποτελούν αντικείμενο μελέτης με απώτερο στόχο ένα βιώσιμο μέλλον.

Επί του παρόντος, το σύστημα διαχείρισης των αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο βασίζεται σε υγειονομική ταφή, καύση και την ανακύκλωση. Ωστόσο, απαιτούνται περισσότερο βιώσιμες λύσεις, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις των αποβλήτων και η μετατροπή τους σε πολύτιμους πόρους. Συγκεκριμένα η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει ήδη θέσει κανονισμούς και οδηγίες που αφορούν τη διαχείριση των αποβλήτων σε ολόκληρη την Ευρώπη, οι οποίοι να ακολουθούνται από τα Ευρωπαϊκά κράτη μέλη.

Τα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι μια νέα και ταχέως αναπτυσσόμενη μορφή αποβλήτων στις αναπτυγμένες χώρες, δεδομένου ότι οι περισσότεροι από τους πολίτες χρησιμοποιούν ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Οι υπάρχουσες τεχνικές διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Ευρώπη είναι: α) η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση, οι οποίες είναι οι απλούστερες μέθοδοι διαχείρισης, β) η εξαγωγή σε περιοχές χαμηλού κόστους, όπως η Αφρική και η Ασία, γ) η ανακύκλωση υλικών και δ) η επαναχρησιμοποίηση (Zoeteman, et al., 2010). Αναπτυγμένες χώρες εξάγουν σε Αφρική ή Ασία τόνους ηλεκτρονικών αποβλήτων για παράνομη απόρριψη, όπου οι τοξικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό τον τοπικό πληθυσμό (Vidal, 2013). Επιπλέον, οι τρέχουσες τεχνικές διαχείρισης έχουν ελάχιστα οφέλη όσον αφορά την ανάκτηση υλικών και την παραγωγή ενέργειας (Williams, 2005).

Η πυρόλυση είναι μια νέα και πολλά υποσχόμενη τεχνική για τη διαχείριση των απορριμμάτων και την ανάκτηση υλικών και ενέργειας, τα οποία επιτυγχάνονται παράλληλα με τη διαχείριση και ελαχιστοποίηση των αποβλήτων. Αυτή η τεχνολογία είναι μια θερμική μέθοδος επεξεργασίας, η οποία μετατρέπει τα κλάσματα των αποβλήτων σε καύσιμα πλούσια σε άνθρακα ενώ την ίδια στιγμή, πολύτιμες ουσίες, όπως μέταλλα, μπορούν εύκολα να αναδημιουργηθούν. Τα καύσιμα που παράγονται μέσω της πυρόλυσης είναι είτε με τη μορφή αερίου πλούσια σε μεθάνιο ή σε υγρή

μορφή πλούσια σε υδρογονάνθρακες. Μέταλλα που ανακτώνται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, όπως ο χρυσός, ο χαλκός και το παλλάδιο, αναπλάθονται σε καθαρή μορφή, δεδομένης της απουσίας οξυγόνου χάρη στην οποία δε σχηματίζονται μεταλλικά οξείδια (Kantarelis, 2009).

Οι τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες (PCB), οι οποίες εξετάζονται σε αυτή την πτυχιακή εργασία, αποτελούν ένα συγκεκριμένο κομμάτι των ηλεκτρονικών αποβλήτων, το οποίο αποτελεί σήμερα ένα από τα μεγαλύτερα στον τομέα αυτό. Καθώς η τεχνολογία εξελίσσεται, όλο και περισσότερα PCBs χρησιμοποιούνται σε κάθε είδους ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, όπως ψυγεία, αυτοκίνητα, τηλεοράσεις και τηλέφωνα. Η σύνθεση τους είναι πολύ πολύπλοκη δεδομένου ότι πολλά διαφορετικά υλικά χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της κατασκευής, όπως κεραμικά, πολυμερή και μέταλλα. Η πτυχιακή αυτή εργασία εξετάζει την πυρόλυση των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών ως μια βιώσιμη λύση για τη διαχείριση των ηλεκτρονικών αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

1.1. Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τα ΑΗΗΕ

Η αλματώδης και ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς επίσης και η αύξηση της διαθεσιμότητας μιας πληθώρας προϊόντων στο κοινό, και πιο συγκεκριμένα η παραγωγή ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, αποτελεί έναν από τους πλέον αναπτυσσόμενους τομείς. Η κατάσταση αυτή αναπόφευκτα έχει συντελέσει σε μια σταδιακή αύξηση των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων εντός των τελευταίων δεκαετιών. Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) θεωρούνται τα είδη ΗΗΕ που για κάποιο λόγο απορρίπτονται συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του.

Γίνεται λοιπόν σαφές ότι η διαχείριση και η αντιμετώπιση των αποβλήτων του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού αποτελεί θέμα παγκόσμιας ανησυχίας. Η ανησυχία αυτή είναι δικαιολογημένη αν αναλογιστούμε το γεγονός πως ο όγκος της παραγωγής και εν συνεχεία απόσυρσης των αποβλήτων αυτών (ΑΗΗΕ), παρουσιάζει ραγδαία αύξηση. (Niu & Li, 2007). Παρά τη δυσκολία ως προς τον προσδιορισμό του μεγέθους των ηλεκτρονικών αποβλήτων, εξαιτίας των μη έγκυρων αλλά και ελλιπών στοιχείων, εκτιμάται ότι το μέγεθος των αποβλήτων ανέρχεται στα 20 – 50 εκατομμύρια τόνους τον χρόνο (United Nations Environment Programme, 2005a).

Σύμφωνα με τον Kiddee και τους συνεργάτες του, 500 εκατομμύρια υπολογιστές αποσύρθηκαν μεταξύ των ετών 1997 και 2007 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και 610 εκατομμύρια υπολογιστών στην Ιαπωνία θεωρήθηκαν ως απαρχαιωμένοι έως το 2010 (Kiddee, Naidu & Wong., 2013). Επιπροσθέτως, τα στατιστικά δεδομένα παρουσίασαν μια καταστροφική ετήσια συσσώρευση περίπου ενός εκατομμυρίου τόνου ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Κίνα που προερχόταν από την κατασκευαστική βιομηχανία, τις συσκευές που σταμάτησαν να λειτουργούν και τις εισαγωγές από τις ανεπτυγμένες χώρες. Μια πιο πρόσφατη έρευνα από τον Dwivedy, έδειξε ότι το

συνολικό ποσό των ΑΗΗΕ στην Ινδία μεταξύ 2007- 2011 ανέρχεται στα 2,5 εκατομμύρια τόνους με μια ετήσια ανάπτυξη της κλίμακας των ηλεκτρονικών αποβλήτων να κυμαίνεται στο 7 με 10%. Παρά το γεγονός ότι η Ινδία υπέγραψε τη σύμβαση της Βασιλείας για τον έλεγχο της διασυνοριακής διακίνησης επικίνδυνων αποβλήτων, παρουσιάστηκε έκρηξη σε τέτοιου είδους εισαγωγές εξαιτίας της απουσίας κατάλληλων νομοθετικών διατάξεων (Dwivedy & Mittal, 2012).

Πίνακας 1.1 Κατηγορίες ΑΗΗΕ

	Κατηγορίες ΑΗΗΕ	ΠΔ 117/ 5-3-2004
1	Μεγάλες οικιακές συσκευές	Ψυγεία, καταψύκτες, κουζίνες, φούρνοι μικροκυμάτων, πλυντήρια, κλιματιστικά, ηλεκτρικά καλοριφέρ κ.λ.π.
2	Μικρές οικιακές συσκευές	Ηλεκτρικές σκούπες, καφετιέρες, τοστιέρες κ.λ.π.
3	Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	Ηλεκτρονικοί υπολογιστές (H/Y) όλων των μεγεθών, εκτυπωτές, φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, συσκευές τηλεομοιοτυπίας, κινητά τηλέφωνα κ.λ.π.
4	Καταναλωτικά είδη	Ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, κάμερες κ.λ.π.
5	Φωτιστικά είδη	Λαμπτήρες φθορισμού, λαμπτήρες εκκένωσης κ.λ.π.
6	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία	Τρυπάνια, πριόνια, ραπτομηχανές, εξοπλισμός για την επεξεργασία ξύλου, μετάλλου και άλλων υλικών κ.λ.π.
7	Παιχνίδια και εξοπλισμός ψυχαγωγίας	Ηλεκτρικά παιχνίδια και κονσόλες, κ.λ.π.

8	Ιατροτεχνολογικά προϊόντα	Ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός, καρδιολογικός εξοπλισμός, συσκευές αιμοκάθαρσης κ.λ.π.
9	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	Ανιχνευτές καπνού, θερμοστάτες, άλλα όργανα παρακολούθησης κ.λ.π.

Η εξαγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων από τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής σε αναπτυσσόμενες χώρες, σε καταστρατήγηση της σύμβασης της Βασιλείας άρχισε πρόσφατα να εγείρει περισσότερο την προσοχή (Ogunseitan, 2013). Διμερείς συνθήκες έχουν υπογραφεί μεταξύ των Η.Π.Α. και των αναπτυσσόμενων χωρών, οι οποίες επιτρέπουν τη μεταφορά επικίνδυνων υλικών. Έχει αναφερθεί ότι περίπου το 80% των ηλεκτρονικών αποβλήτων των Η.Π.Α., που αρχικά συλλέχθηκε με σκοπό την ανακύκλωση, εξάγεται σε αναπτυσσόμενα έθνη. Η Κίνα αποτελεί το κέντρο υποδοχής αυτών των εξαγωγών. Οι ανεπίσημες μέθοδοι ανακύκλωσης της χώρας παρουσιάζουν τραγικές επιπτώσεις στην υγεία, την ασφάλεια και το περιβάλλον, εξαιτίας των μη εγκεκριμένων χημικών που χρησιμοποιούνται για τα απόβλητα (Kahhat, Kim, Xu, Allenby, Williams & Zhang, 2008).



Εικόνα 1.1 - Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

Υψηλά ποσοστά βαρέων μετάλλων στο αίμα των κατοίκων των περιοχών της ανακύκλωσης, αυξημένο περιεχόμενο βαρέων μετάλλων στο νερό καθώς και υψηλές ποσότητες διοξινών στον αέρα επιβεβαιώνουν τις αρνητικές συνέπειες των ανεπίσημων μεθόδων ανακύκλωσης που εφαρμόζονται στις περιοχές αυτές (Fujimori, Takigami, Agusa, Eguchi, Bekki, Yoshida, et al, 2012). Παρά το εγχείρημα των χωρών να αποφύγουν αυτή την άδικη συναλλαγή, τα εισαγόμενα ηλεκτρονικά απόβλητα παρουσιάζουν αύξηση κάθε χρόνο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των αμφίδρομων οικονομικών συμφερόντων.

Εκτός από τους κινδύνους που προέρχονται από τα ηλεκτρονικά απόβλητα, η κατασκευή κινητών τηλεφώνων και προσωπικών υπολογιστών, καταναλώνει αξιοσημείωτα κομμάτια του χρυσού, του ασημιού και του παλλάδιου το οποίο εξορύσσεται παγκοσμίως κάθε χρόνο (Jing-ying, Xiu-li & Wen-quan, 2012). Η περιεκτικότητα των ΑΗΗΕ στα συγκεκριμένα πολύτιμα μέταλλα είναι μεγαλύτερη της ποσότητας που χρησιμοποιείται σε εμπορικές χρήσεις. Επομένως, αν αντιμετωπίζονταν ως μεταλλεύματα για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων που περιέχουν, το ποσοστό της ενέργειας που θα απαιτούνταν σε σύγκριση με την εξόρυξη «παρθένων» μετάλλων θα ήταν μικρότερο (Wager, Hischer & Eugster, 2011).

Τον Ιανουάριο του 2003, το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης ανέδειξε το σοβαρό θέμα της διασυννοριακής διακίνησης επικίνδυνων αποβλήτων και θέσπισε οδηγίες οι οποίες σε συνδυασμό με την οδηγία του περιορισμού των επικίνδυνων ουσιών, κατοχυρώθηκαν τον Φεβρουάριο του 2003 ως νόμοι του Ευρωπαϊκού Δικαίου. Διάφορες χώρες του κόσμου μεταξύ των οποίων η Κίνα, η Βραζιλία, ο Καναδάς, οι Η.Π.Α., και το Ηνωμένο Βασίλειο έχουν ακολουθήσει τα τελευταία χρόνια τις ίδιες νομοθετικές διατάξεις και έχουν θεσπίσει νόμους και οδηγίες για τα ΑΗΗΕ. Παρόλα αυτά, προς το παρόν η πλειονότητα των χωρών όπως η Ινδία, η Ρωσία, η Νέα Ζηλανδία και το Ιράν δεν έχουν συγκεκριμένες οδηγίες σχετικά με τα ΑΗΗΕ.

1.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος, 80-85% των ηλεκτρονικών αποβλήτων παραδοσιακά προοριζόταν για χώρους ταφής απορριμμάτων, μέθοδος η οποία αναμφισβήτητα ρυπαίνει το έδαφος και τα υπόγεια ύδατα στις γειτονικές περιοχές (Jun-hui & Hang, 2009). Ο Spalvins και οι συνεργάτες, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μολύβδου σε υψηλότερες συγκεντρώσεις όταν ηλεκτρονικά απόβλητα αναμειγνύονται με τα απορρίμματα της τοπικής κοινωνίας (Spalvins, Dubey & Townsend, 2008). Ένας εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων είναι μέσω της αποτέφρωσης, ωστόσο αρκετά προβλήματα έχουν ταυτοποιηθεί μεταξύ των οποίων είναι η εκπομπή τοξικών ουσιών

όπως οι χλωριούχες διοξίνες (chlorinated dioxins PCDD/Fs and PBDD/Fs). Ο Vehlow και οι συνεργάτες, επέδειξαν πως η καύση των ηλεκτρονικών αποβλήτων μαζί με τα απόβλητα της τοπικής κοινωνίας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία βρωμιούχων και χλωριούχων διοξινών και φουρανίων (furans) (Vehlow, Bergfeldt, Jay, Seifert, Wanke & Mark, 2000). Επιπροσθέτως, ο Long και οι συνεργάτες του παρουσίασαν μέσω μιας πιλοτικής προσομοίωσης την κατάληξη των βαρέων μετάλλων κατά την αποτέφρωση. Η προσομοίωση έδειξε ότι η ύπαρξη βαρέων μετάλλων ήταν επαυξημένη τόσο στις αιωρούμενες όσο και στις επικαθήμενες στάχτες μετά την αποτέφρωση. Επίσης, η ατμοποίηση διαφόρων βαρέων μετάλλων οδήγησε στην εκπομπή τους μέσω των αερίων της αποτέφρωσης (Long, Feng, Cai, Ding & Shen, 2013).

Παρά την υψηλή αξία των πολύτιμων μετάλλων που περιέχονται στις τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες, το υψηλό επίπεδο των τοξικών υλικών και οι τεχνολογίες διαχωρισμού έχουν περιορίσει την εκμετάλλευση των υλικών που μπορούν να ανακτηθούν από τα ΑΗΗΕ.

1.2.1. Νομοθεσία και ηλεκτρονικά απόβλητα

Η ανησυχία γύρω από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν τα ηλεκτρονικά απόβλητα οδήγησε πολλές κυβερνήσεις να θεσπίσουν πολλές διατάξεις για την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Ωστόσο, με σημαντική εξαίρεση την Ευρώπη, πολλές χώρες, τώρα ξεκινούν να υιοθετούν τις συγκεκριμένες διατάξεις. Στην Ευρώπη οι συγκεκριμένες νομοθετικές διατάξεις (European Union 2003b) και οι τροποποιήσεις τους έχουν ως πρώτη προτεραιότητα να αποτρέψουν τη δημιουργία των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Επιπροσθέτως, στοχεύουν να προωθήσουν την επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και άλλες μορφές ανάκτησης των ηλεκτρονικών αποβλήτων με σκοπό τη μείωση της απόρριψής τους ως απόβλητα. Τόσο σε ανεπτυγμένα όσο και σε αναπτυσσόμενα έθνη, η ταφή των αποβλήτων αποτελεί ακόμα θέμα ανησυχίας καθώς η συσσώρευση ανεπιθύμητων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων αποτελεί σύνθηρες φαινόμενο. Ο τρόπος διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων στις αναπτυσσόμενες χώρες παρουσιάζει σταδιακά υψηλά ποσοστά επιδιόρθωσης και επαναχρησιμοποίησης ανάμεσα σε αρκετές ανεπίσημες

μεθόδους ανακύκλωσης (Ongondo et al., 2011). Η οδηγία διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων απαιτεί την αφαίρεση των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών από τις συσκευές αν η επιφάνεια των πλακετών είναι μεγαλύτερη από 10 cm². Για να ανακτηθούν και να διαχειριστούν με τον κατάλληλο τρόπο οι ηλεκτρονικές πλακέτες πρέπει να αφαιρούνται από τα υπόλοιπα απόβλητα και να ανακυκλώνονται ξεχωριστά. Οι μπαταρίες και οι συμπυκνωτές πρέπει επίσης να αφαιρούνται από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Η RoHS Directive (οδηγία) (European Union, 2003a) κατονομάζει έξι ουσίες που χρήζουν άμεσης ανησυχίας, οι οποίες είναι: ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το εξασθενές χρώμιο, οι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες και τα πολυβρωμοδιφαινύλια. Οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης των παραπάνω ουσιών έχουν καθοριστεί στην τροποποίηση της Οδηγίας στις 18 Αυγούστου 2005. Η μέγιστη τιμή ανοχής σε ομοιογενής υλικά για τον μόλυβδο, τον υδράργυρο, το εξασθενές χρώμιο, τους πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες και τα πολυβρωμοδιφαινύλια είναι 0,1% και για το κάδμιο 0,01%.

Στην Ελλάδα, ο **Νόμος 2939/6-8-2001** για τις «συσκευασίες και την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις» αποτελεί τη βασική νομοθετική ρύθμιση για την εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ σε εθνικό επίπεδο. Το **Προεδρικό Διάταγμα 117/5-3-2004** «μέτρα και όροι για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών στα είδη αυτά, πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείρισή τους» αποσκοπεί στην εφαρμογή των άρθρων 15, 16, 17, 18 και 24 του Ν. 2939/01, ώστε με την κατά προτεραιότητα πρόληψη δημιουργίας ΑΗΗΕ και επιπλέον την επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και αξιοποίηση, με άλλους τρόπους, των αποβλήτων αυτών να μειωθεί η ποσότητα των αποβλήτων προς διάθεση.

Η ανησυχία ως προς τις ουσίες αυτές έγκειται στο γεγονός πως έχουν καταλυτικά αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί πως ο μόλυβδος είναι υπαίτιος για την πρόκληση τοξικών φαινομένων όταν η συγκέντρωση του στο αίμα ενός ενήλικου ατόμου είναι μεγαλύτερη από 800 mg/L

αλλά και συχνά μεγαλύτερη από 400 mg/L. Ανάλογα τοξικά φαινόμενα παρατηρούνται στα παιδιά όταν η συγκέντρωση του μολύβδου στο αίμα τους ξεπερνά τα 50 mg/L. Ακόμη έχει παρατηρηθεί ότι οι διανοητικές λειτουργίες των παιδιών επηρεάζονται ακόμα και όταν οι τιμές συγκέντρωσης του μολύβδου είναι μικρότερες απ' αυτές που συνδέονται με συμπτώματα δηλητηρίασης. Η μέση τιμή μολύβδου στα παιδιά των πόλεων της Δυτικής Ευρώπης είναι 200μg/L.

Όσον αφορά τον υδράργυρο η κατάσταση είναι λίγο πιο πολύπλοκη. Οι διάφορες ενώσεις του υδραργύρου έχουν και διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Η κατάσταση αυτή έχει ως αποτέλεσμα η τοξική τους δράση να εμφανίζει διαφορετικά συμπτώματα. Σε γενικές γραμμές η τοξικότητα του υδραργύρου και των ενώσεων του, κυρίως εμφανίζεται υπό τη μορφή δηλητηριάσεων καθώς επίσης και υπό τη μορφή διαταραχών του νευρικού συστήματος (διαταραχές του ψυχισμού ή νευροψυχιατρικές διαταραχές και τρόμος) που αποδίδονται με τον όρο νευροψυχιατρικό σύνδρομο.

Η περίπτωση του καδμίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στη βιομηχανία και κυρίως στην κατασκευή κραμάτων με χαμηλό συντελεστή τριβής, σε συγκολλήσεις, στην παραγωγή ηλεκτρικών καλωδίων, στην κατασκευή αρνητικών πόλων στους συσσωρευτές Cd – Ni, ηλεκτροδίων για τις λάμπες Cd, συλλεκτών νετρονίων στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, ραβδίων ηλεκτροσυγκόλλησης Mn – Cd, φωτοηλεκτρικών κυττάρων κλπ.

Το κάδμιο και συγκεκριμένα η τοξική του δράση επηρεάζει τον άνθρωπο και ιδιαίτερω τα οστά. Η χρόνια έκθεση του ανθρώπου στο κάδμιο μπορεί να προκαλέσει χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια ή πνευμονική ίνωση. Μπορεί επίσης να θεωρηθεί δυνητικά καρκινογόνο με τερατογόνο δράση σε πειραματόζωα. Μία νόσος που οφείλεται αποκλειστικά στη βιοσυσώρευση του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η Itai – Itai (ή νόσος ωχ – ωχ). Ένα από τα συμπτώματα της ασθένειας αυτής είναι η παραμόρφωση του σκελετού.

Η τοξικότητα του καδμίου οφείλεται, σε σημαντικό βαθμό, στη χημική ομοιότητά του με το ασβέστιο. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα όταν ο οργανισμός προσλαμβάνει κάδμιο, αυτό να υποκαθιστά το ασβέστιο και να δημιουργεί μεγάλα προβλήματα στα κόκκαλα.

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια ανήκουν στην κατηγορία των χλωριωμένων αρωματικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές έχουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές (ψυκτικά και μονωτικά μετασχηματιστών και πυκνωτών, πρόσθετα για την ευκαμψία μονωτικών υλικών κ.α.), που οφείλονται στις ιδιότητές τους που είναι η θερμική και χημική σταθερότητα και η πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι ενώσεις αυτές είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό, ενώ προσροφούνται ισχυρά στα αιωρούμενα σωματίδια και τα ιζήματα. Τα PCB που περιέχουν στο μόριό τους περισσότερα από 5 άτομα χλωρίου είναι πολύ σταθερά στη βιοαποικοδόμηση, οπότε, συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

1.2.2. Σύμβαση της Βασιλείας

Η σύμβαση της Βασιλείας για τον έλεγχο της διασυνοριακής διακίνησης επικίνδυνων αποβλήτων δημιουργήθηκε το 1989 και μπήκε σε ισχύ το 1992 (Puckett et al., 2002). Η σύμβαση δημιουργήθηκε με σκοπό να αποτρέψει τη διακίνηση των επικίνδυνων αποβλήτων από τις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες προς τις αναπτυσσόμενες, για την επεξεργασία τους ή την τελική τους διάθεση. Πιο συγκεκριμένα, η σύμβαση παροτρύνει τις χώρες να αποκτήσουν επάρκεια στο ζήτημα της διαχείρισης των επικίνδυνων αποβλήτων, παροτρύνει την πρόληψη δημιουργίας επικίνδυνων αποβλήτων και τη μείωση των διασυνοριακών διακινήσεων τους. Η πρωτότυπη σύμβαση, εκτός από την απαγόρευση της διακίνησης επικίνδυνων αποβλήτων στην Ανταρκτική, δεν περιείχε καμία άλλη απαγόρευση στη διακίνηση των επικίνδυνων αποβλήτων. Οι περισσότερες χώρες, εκμεταλλευόμενες του γεγονότος ότι η ανακύκλωση είχε ήδη εδραιωθεί ως μέθοδος διαχείρισης, χρησιμοποιούσαν ως αιτία διακίνησης πάντα την ανακύκλωση. Οι οικονομικές πιέσεις στις αναπτυσσόμενες χώρες υποδοχής αυτών των αποβλήτων ενέτεινε ακόμη περισσότερο το φαινόμενο.

Το φαινόμενο της διακίνησης των επικίνδυνων αποβλήτων από πλουσιότερες χώρες

προς φτωχότερες αποτελεί ένα κλασικό και διαδεδομένο παράδειγμα της διεθνούς περιβαλλοντικής αδικίας που υφίστανται οι αναπτυσσόμενες και φτωχότερες χώρες. Σύμφωνα με τη φιλοσοφία της περιβαλλοντικής δικαιοσύνης, η οποία γεννήθηκε στις ΗΠΑ, οι χώρες οι οποίες είναι φτωχότερες από άλλες και παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά μεταναστών, δυστυχώς, έχουν καταλήξει να γίνονται οι αποδέκτες του διεθνούς περιβαλλοντικού φορτίου. Η σύμβαση της Βασιλείας, παρ' όλο που δέχτηκε πολλές αρνητικές κριτικές, θεωρήθηκε ως ένα πρώτο βήμα για την ενσωμάτωση και την εφαρμογή κριτηρίων περιβαλλοντικής δικαιοσύνης στα πλαίσια του διεθνούς εμπορίου (Wilson, 2008).

Η περιβαλλοντική αδικία όμως μπορεί να έχει δύο όψεις (Παπαϊκονόμου, 2013). Οι αναπτυσσόμενες χώρες επιλέγουν να μεταφέρουν τα επικίνδυνα απόβλητά τους στις αναπτυσσόμενες χώρες ώστε να απαλλαγούν από το περιβαλλοντικό φορτίο αλλά και από το οικονομικό κόστος της διαχείρισής τους. Το γεγονός ότι οι χώρες που γίνονται αποδέκτες των επικίνδυνων αποβλήτων, οι οποίες τις περισσότερες φορές αποδέχονται το περιβαλλοντικό αυτό φορτίο χωρίς να έχουν την κατάλληλη υποδομή για την επεξεργασία του με ασφαλή και περιβαλλοντικά ορθό τρόπο, εντείνει το φαινόμενο της περιβαλλοντικής αδικίας. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της οικονομικής πίεσης που υφίστανται οι χώρες αυτές και των ευκαιριών που παρουσιάζει η βιομηχανία της διαχείρισης των επικίνδυνων αποβλήτων για τροφοδότηση υλικών ως δευτερογενής πρώτη ύλη και συνεπώς για οικονομική ανάπτυξη (Hoffman and Wilson, 2000; Streicher-Porte et al., 2005).

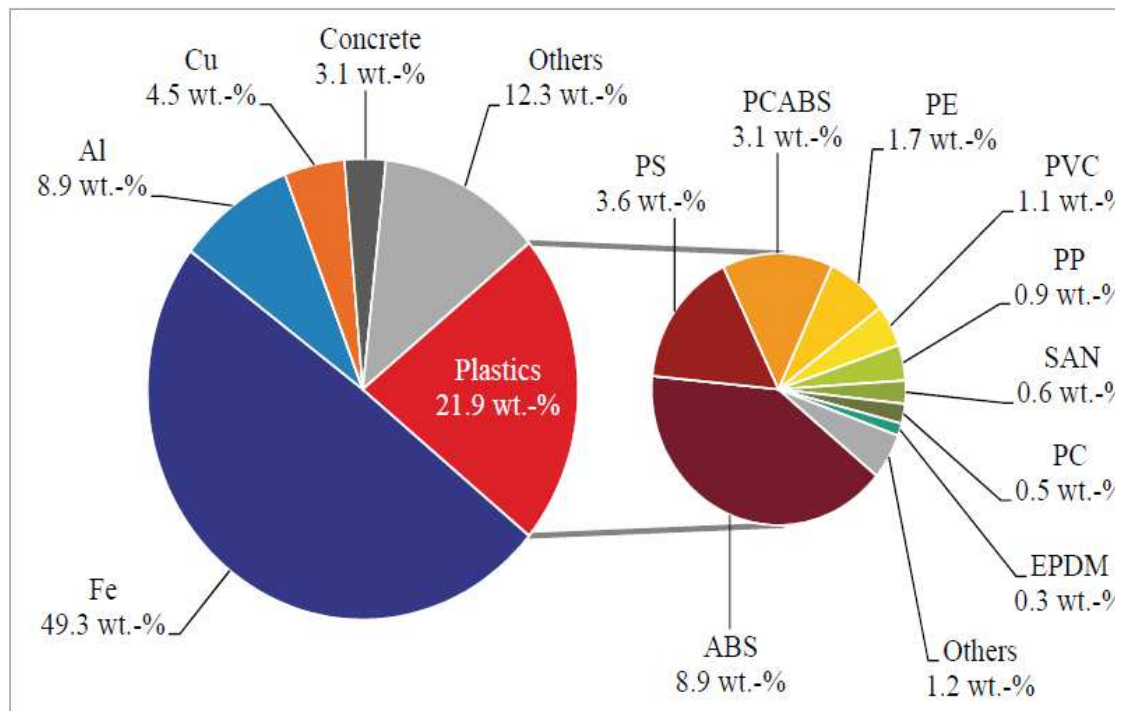
1.3. Αποσύνθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων

Σχεδόν όλες οι διαθέσιμες τεχνολογίες ανακύκλωσης για τα ηλεκτρονικά απόβλητα περιέχουν το στάδιο της διαλογής/αποσυναρμολόγησης. Η επαναχρησιμοποίηση των εξαρτημάτων αποτελεί πρώτη προτεραιότητα. Η αποσυναρμολόγηση των επικίνδυνων εξαρτημάτων είναι σημαντική καθώς επίσης και η ανάκτηση των πολύτιμων εξαρτημάτων, όπως, των ηλεκτρονικών πλακετών, των καλωδίων και των πλαστικών με σκοπό να απλοποιηθούν την επακόλουθη ανάκτηση υλικών.

Τα περισσότερα από τα εργοστάσια ανακύκλωσης χρησιμοποιούν χειρωνακτική

μέθοδο αποσυναρμολόγησης. Η πιο ελκυστική και αναγνωρισμένη έρευνα στη διαδικασία της αποσυναρμολόγησης χρησιμοποιεί ένα είδος οπτικού υλικού και βάσης δεδομένων προκειμένου να προσδιορίσει και κατ' επέκταση να διαχωρίσει τα τοξικά υλικά από τα μέρη που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Η αυτοματοποιημένη αποσυναρμολόγηση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού είναι αρκετά ανεπτυγμένη αλλά δυστυχώς η εφαρμογή της στην ανακύκλωση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού αντιμετωπίζει ακόμη αρκετά εμπόδια. Στις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης, τα εξαρτήματα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες αφαιρούνται μερικώς, ιδιαιτέρως στα μικρού μεγέθους ηλεκτρονικά απόβλητα. Συνεπάγεται ότι σημαντικές ποσότητες επικίνδυνων ουσιών προωθούνται στην επακόλουθη μηχανική επεξεργασία προκαλώντας σημαντική διασπορά ρύπων και πιθανότατα μείωση των ποσοτήτων των πολύτιμων ανακυκλώσιμων υλικών (Salhofer & Tesar, 2011).

Το πιο σημαντικό στάδιο κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης είναι η αφαίρεση των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων από τα ΑΗΗΕ, προς όφελος της συντήρησης των πόρων, της επαναχρησιμοποίησης των εξαρτημάτων και της εξάλειψης των επικίνδυνων υλικών από το περιβάλλον. Στις ημιαυτόματες προσεγγίσεις, τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα αφαιρούνται μέσω του συνδυασμού της θέρμανσης και της διαδικασίας πρόσκρουσης, διάτμησης και κραδασμών (Duan et al., 2011).



Εικόνα 1.2 - Τυπική σύνθεση ΑΗΗΕ

1.4.1. Διαδικασίες ανεπίσημης ανακύκλωσης

Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο πλαίσιο της ανεπίσημης ανακύκλωσης είναι οι εξής (Yang et al., 2008 & Sepúlveda et al., 2010):

- η ανοιχτή καύση τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και καλωδίων για να γίνει διαχωρισμός των συστατικών και ανάκτηση των μεταλλικών συνδέσμων και του χαλκού,
- σκούπισμα της μελάνης από τα τόπερ,
- απομάκρυνση της σκουριάς και λείανση, με σφυρί, μεταλλικών εξαρτημάτων,
- καύση πλαστικών,
- θέρμανση και διάλυση των πλακετών τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων

με οξύ για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων,

- χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση των καθοδικών λυχνιών.

1.4.2. Επικινδυνότητα που συνδέεται με την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ

Ο βαθμός επικινδυνότητας που υφίσταται κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης δεν εξαρτάται μόνον από τη σύσταση των υλικών προς ανακύκλωση αλλά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της διαδικασίας που ακολουθείται. Για παράδειγμα σε μια εγκατάσταση όπου λαμβάνει χώρα χειρωνακτικός διαχωρισμός σίγουρα υπάρχουν κάποιες επιπτώσεις για την υγεία και το περιβάλλον. Όμως, σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα αποσυναρμολόγηση των CRT ή γίνεται χρήση τεμαχιστών για τη μείωση του μεγέθους κάποιου κλάσματος υλικού τότε οι επιπτώσεις είναι πολύ πιο σοβαρές και μεγαλύτερου εύρους (Tsydenova and Bengtsson, 2011). Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα σχετικά με τη ρύπανση που προκαλείται από τις διάφορες διαδικασίες που ακολουθούνται κατά την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, και ειδικά στις ανεπτυγμένες χώρες, δεν είναι πολλές. Ουσιαστικά, υπάρχουν ελάχιστα δεδομένα που να αφορούν στις εκπομπές που δημιουργούνται στον εσωτερικό χώρο εργασίας και στις δυνητικές επιπτώσεις τους στην υγεία των εργαζομένων αλλά και στο περιβάλλον.

Αντίθετα περισσότερες έρευνες έχουν διεξαχθεί στις αναπτυσσόμενες χώρες σχετικά με τις επιπτώσεις της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ. Είναι προφανές, όμως, ότι αυτό συμβαίνει λόγω της εκτεταμένης λειτουργίας ενός δικτύου ανεπίσημης ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ σε χώρες όπως η Κίνα, η Ινδία κ.λ.π., χωρίς την απαραίτητη υποδομή, προκαλώντας εκτεταμένη ρύπανση στο περιβάλλον. Η ύπαρξη του δικτύου της ανεπίσημης ανακύκλωσης στις αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες έχει προκαλέσει εκτεταμένη ρύπανση στις περιοχές όπου υφίστανται εργοστάσια και εγκαταστάσεις ανακύκλωσης ΑΗΗΕ, χωρίς την κατάλληλη τεχνολογική υποδομή, με μοιραίες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Η Κίνα, η Ινδία και το Πακιστάν αποτελούν τους πιο συνηθισμένους προορισμούς για τα ΑΗΗΕ στην Ασία. Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται ανάπτυξη τέτοιων δραστηριοτήτων και σε κάποιες Αφρικανικές χώρες όπως η Γκάνα (Brigden et al., 2008).

1.4.3. Ρυπογόνα συστατικά που δημιουργούνται από την ανεπίσημη ανακύκλωση

Τα ρυπογόνα συστατικά που δημιουργούνται από τις παραπάνω διαδικασίες μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες: α) ρυπογόνα συστατικά που περιέχονται στα ΑΗΗΕ, β) ρυπογόνα συστατικά που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες και γ) δευτερογενή συστατικά που δημιουργούνται από τη μετατροπή των πρωτογενών συστατικών. Τα ρυπογόνα αυτά συστατικά μπορούν να εμφανίζονται με τις παρακάτω μορφές (Serúlveda et al., 2010):

- σαν διαρροή στο χώρο όπου αποτίθενται ΑΗΗΕ,
- σαν αιωρούμενα σωματίδια στους χώρους αποσυναρμολόγησης,
- σαν τέφρα και αιωρούμενη τέφρα από την καύση,
- σαν καπνός από τη δημιουργία αμαλαμάτων του υδραργύρου, τη διάλυση ή άλλες δραστηριότητες καύσης,
- σαν υγρά απόβλητα από τις διαδικασίες αποσυναρμολόγησης και τεμαχισμού

Το ανεξέλεγκτο λιώσιμο των ηλεκτρονικών πλακετών, που είναι μια πολύ διαδεδομένη μέθοδος για την ανάκτηση χρήσιμων υλικών, δημιουργεί χλωριωμένα προϊόντα καθώς και βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στην ατμόσφαιρα (Deng et al., 2006). Η ανεξέλεγκτη καύση των πλαστικών και καλωδίων ή η διάλυση με οξύ των ηλεκτρονικών πλακετών, ελευθερώνει επίσης στην ατμόσφαιρα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), πολυχλωριωμένους διφαινυλικούς αιθέρες, πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες και πολυχλωριωμένα διβενζο-π-φουράνια καθώς και βαρέα μέταλλα (Xing et al., 2009). Τα υλικά που δεν χρησιμοποιούνται, συνήθως, αποτίθενται ανεξέλεγκτα στο έδαφος και στα ποτάμια ή καίγονται (Yang et al., 2008). Η ανεξέλεγκτη καύση των άχρηστων υλικών ελευθερώνει στην ατμόσφαιρα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή όπως μόλυβδο, κάδμιο, χρώμιο και αρσενικό αλλά και πολυαλογονομένα προϊόντα συμπεριλαμβανομένων και των ΠΑΥ (Deng et al., 2006).

1.4.4. Κατάληξη των ρυπογόνων συστατικών

Όλοι οι παραπάνω επίμονοι οργανικοί ρύποι και τα βαρέα μέταλλα, είναι αναμενόμενο, μέσα από τη διαδικασία της εναπόθεσης στο έδαφος, να προκαλέσουν σοβαρή ρύπανση του εδάφους και των νερών. Κατ' επέκταση, είτε μέσα από τη διαδικασία της αναπνοής, είτε μέσα από την τροφική αλυσίδα, είτε με απευθείας

δερματική έκθεση, είναι δυνατό να καταλήξουν στον ανθρώπινο οργανισμό (Wong et al., 2007). Ήδη, μελέτες που έχουν γίνει έχουν βρει υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα παιδιών, υψηλές συγκεντρώσεις πολυχλωριωμένων διφαινυλικών αιθέρων στον ορό του αίματος ανθρώπων που εργάζονται σε εργοστάσια ανακύκλωσης ΑΗΗΕ και διοξίνες στο μητρικό γάλα (Xing et al., 2009). Επιπλέον, βρέθηκε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του ύψους της συγκέντρωσης του μολύβδου στο αίμα και του αριθμού των εργαστηρίων ανακύκλωσης που λειτουργούν στη συγκεκριμένη περιοχή (Huo et al., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΗΗΕ

Η αύξηση της ποσότητας Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) οδήγησε στην αναπόφευκτη αυξανόμενη ανησυχία για την τύχη όλων των υλικών και ιδιαίτερα των επικίνδυνων που περιέχονται μέσα στη σύστασή τους (Goosey, 2012). Μέχρι πρότινος, οι κυριότερες μέθοδοι διαχείρισης των ΑΗΗΕ σε πολλές χώρες ήταν η υγειονομική ταφή και η καύση.

Το 2005, πάνω από 1.36 εκατομμύρια τόνοι ΑΗΗΕ απορρίφθηκαν σε χωματερές στις ΗΠΑ (Kahhat et al., 2008). Είναι γεγονός, όμως, ότι η απόρριψη των ΑΗΗΕ σε συνδυασμό με την εξάντληση των χώρων απόθεσης δημιουργεί την ανάγκη διερεύνησης νέων μεθόδων διαχείρισης των ΑΗΗΕ (Nagurney & Toyasaki, 2005). Η ύπαρξη επικίνδυνων συστατικών αλλά και συστατικών με μεγάλη οικονομική αξία, μέσα στη σύσταση των ΑΗΗΕ, οδήγησε στη δημιουργία νέων τεχνολογιών διαχείρισης και επεξεργασίας των ΑΗΗΕ, με προτεραιότητα την ανάκτηση

πολύτιμων συστατικών και την ανακύκλωση για τη διατήρηση των πρώτων υλών.

2.1. Υγειονομική ταφή ΑΗΗΕ

Μέχρι πρότινος, η υγειονομική ταφή αποτελούσε και την κύρια μέθοδο διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα. Η πράξη έχει δείξει ότι κανένας ΧΥΤΑ δεν είναι απόλυτα στεγανός (Παναγιωτακόπουλος, 2007). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μεγιστοποιούνται οι πιθανότητες ρύπανσης του περιβάλλοντος, είτε μέσω των διασταλαζόντων νερών, είτε μέσω της διαφυγής αερίων από τα ΑΗΗΕ. Λόγω της πολυπλοκότητας των διαδικασιών που συμβαίνουν κατά την υγειονομική ταφή, η ποσοτικοποίηση των επιπτώσεων της ταφής των ΑΗΗΕ στο περιβάλλον είναι αδύνατη για τρεις κυρίως λόγους (European Environmental Agency, 2003):

- Το μεγάλο εύρος σύνθεσης αποβλήτων.
- Τις εκπομπές που μπορεί να καθυστερήσουν για χρόνια.
- Τις κλιματικές συνθήκες και την τεχνολογία.



Εικόνα 2.1 - Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)

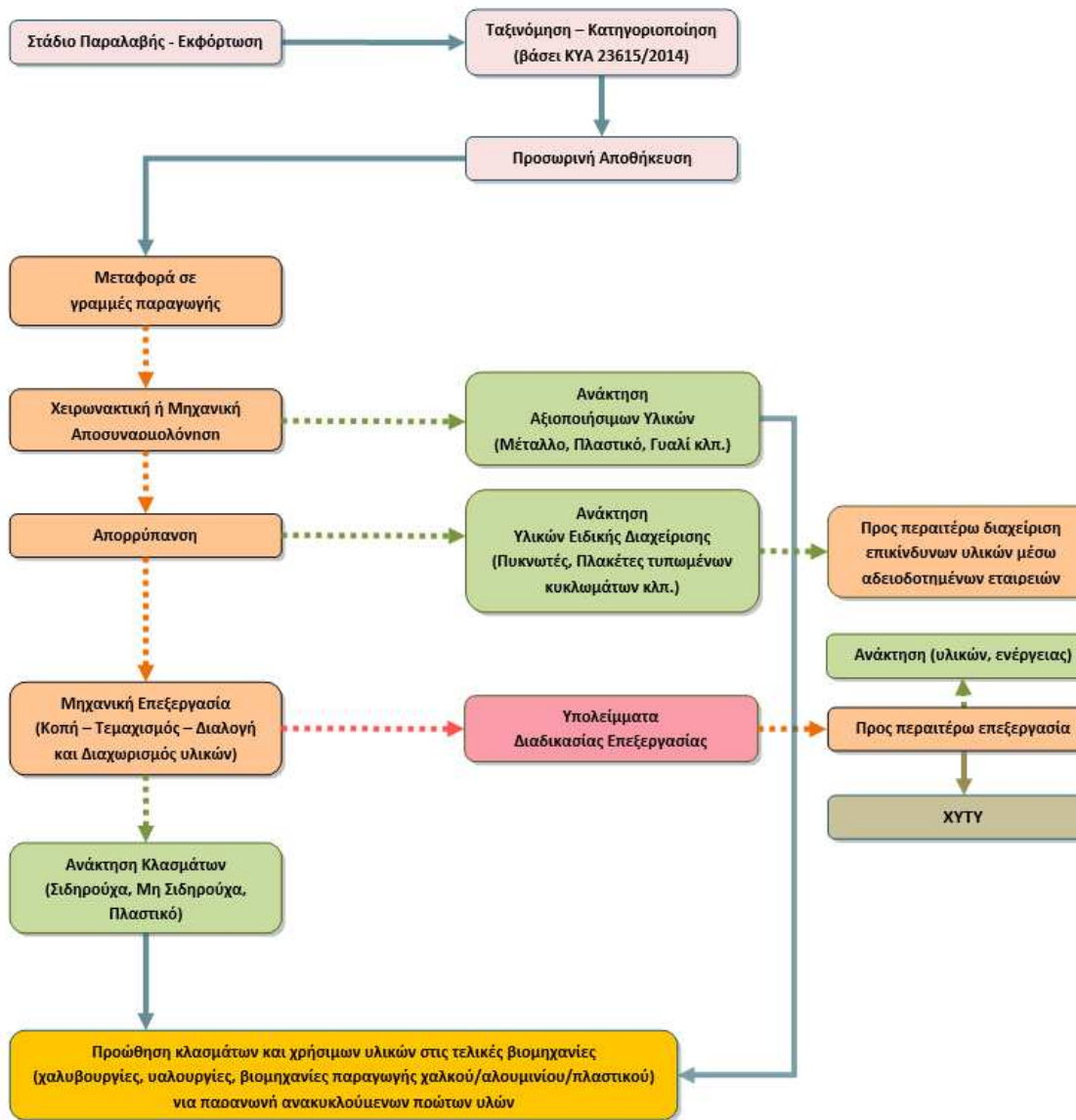
2.2. Καύση ΑΗΗΕ

Η καύση είναι μία μέθοδος διαχείρισης των στερεών αποβλήτων που έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία σε ορισμένες περιπτώσεις στο εξωτερικό. Η καύση ενέχει πολλούς περιβαλλοντικούς κινδύνους και έτσι η χρήση της απαιτεί πολύ προσοχή. Τα βασικά πλεονεκτήματα της καύσης είναι ότι μειώνεται κατά πολύ ο όγκος των απορριμμάτων

και δίνει τη δυνατότητα εκμετάλλευσης της θερμογόνου δύναμης των καύσιμων υλικών. Ένα βασικό μειονέκτημα της καύσης είναι ότι υπάρχει πάντα κάποιο υπόλειμμα και έτσι η καύση δεν είναι ολοκληρωμένη μέθοδος επεξεργασίας. Ένα ακόμη βασικό μειονέκτημα είναι ότι μπορούν πάντα να διαφύγουν αέρια από την καύση όπως για παράδειγμα να διαφύγουν διοξίνες και φουράνια τα οποία προέρχονται από την καύση των πλαστικών ή τοξικά μέταλλα τα οποία κάτω από κάποιες συνθήκες μπορούν να περάσουν στην αέρια φάση όπως το Sb, το As και το Ga (Scharnhorst et al., 2007). Γενικώς, η καύση των αποβλήτων συμβάλλει σημαντικά στις ετήσιες εκπομπές του καδμίου και του υδραργύρου. Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα που δεν εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα μπορεί να μεταφερθούν στα υπολείμματα της καύσης και να επανέλθουν στο περιβάλλον μέσω της διάθεσής τους (European Environmental Agency, 2003, Κούγκολος, 2005).

2.3. Επαναχρησιμοποίηση ΑΗΗΕ

Η επαναχρησιμοποίηση περιλαμβάνει τρεις διαδικασίες από τις οποίες προκύπτουν προϊόντα με διαφορετικά χαρακτηριστικά ποιότητας (Ijomah and Danits, 2012). Αυτές οι τρεις διαδικασίες είναι η επιδιόρθωση, η διαδικασία βελτίωσης – γενικής επισκευής (reconditioning) και η διαδικασία της ανακατασκευής (remanufacturing) του προϊόντος. Η πρώτη διαδικασία, η επιδιόρθωση κάποιας δυσλειτουργίας του προϊόντος, έχει στόχο την επαναλειτουργία του προϊόντος με τη μικρότερη δυνατή επέμβαση. Η διαδικασία της βελτίωσης του προϊόντος πραγματοποιείται σε ειδικό εργοστάσιο και περιλαμβάνει όλες εκείνες τις διαδικασίες καθαρισμού, επιδιόρθωσης, ανακαίνισης και αναβάθμισης. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι ένα προϊόν του οποίου οι λειτουργικές ικανότητες και η ποιότητά του είναι υψηλότερα από εκείνες που παρουσίαζε όταν ήταν καινούργιο. Η ανακατασκευή ενός προϊόντος περιλαμβάνει την λεπτομερή αποσυναρμολόγηση και ανακατασκευή του προϊόντος με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός προϊόντος ανώτερης ποιότητας από το αρχικό και πολλές φορές με αναβαθμισμένες λειτουργίες (Francas & Minner, 2009).



Εικόνα 2.2 - Τα στάδια της ανακύκλωσης ΑΗΗΕ

2.4. Ανακύκλωση

Σε ερευνητικό επίπεδο έχει αποδειχθεί ότι η ανακύκλωση ως μέθοδος διαχείρισης των ΑΗΗΕ παρουσιάζει τις μικρότερες περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις συγκριτικά με την καύση και την υγειονομική ταφή (Wäger et al., 2011). Η ανακύκλωση προϊόντων που αποτελούνται από πολλά και διαφορετικά υλικά περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος διαδικασιών ξεκινώντας από την αποσυναρμολόγηση/απορρύπανση, τον τεμαχισμό και καταλήγοντας στις διαδικασίες επεξεργασίας των πλαστικών, στις διαδικασίες ανάκτησης ενέργειας και τις μεταλλουργικές διαδικασίες για να κλείσει ο κύκλος των υλικών (Maras & Reuter, 2012).

Η ανακύκλωση αποτελείται από τρία κύρια βήματα (Cui & Forssberg, 2003):

- α) την αποσυναρμολόγηση/απορρύπανση όπου γίνεται διαχωρισμός εξαρτημάτων και απομάκρυνση επικίνδυνων και πολύτιμων συστατικών,
- β) την περαιτέρω μείωση του όγκου των υλικών με μηχανικές διαδικασίες και διαχωρισμός των διαφόρων κλασμάτων υλικών και
- γ) την ανάκτηση μετάλλων χρησιμοποιώντας μεταλλουργική διαδικασία, ώστε να είναι κατάλληλα για την αρχική τους χρήση.

2.4.1. Αποσυναρμολόγηση/Απορρύπανση- Διαχωρισμός των υλικών

Η αποσυναρμολόγηση συνήθως γίνεται χειρωνακτικά και σ' αυτό το στάδιο συγκεκριμένα συστατικά μέρη αποσυναρμολογούνται και ξεχωρίζονται (για παράδειγμα κάσες ηλεκτρονικών συσκευών, εξωτερικά καλώδια, CRT, πλακέτες τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, μπαταρίες κλπ) (Cui & Forssberg, 2003). Η διαδικασία μείωσης του όγκου των ΑΗΗΕ και ο διαχωρισμός των υλικών που περιέχουν σε διαφορετικά κλάσματα, πετυχαίνεται με τεμαχισμό και εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών που συμμετέχουν στη σύστασή τους. Η διαδικασία του τεμαχισμού δεν είναι δυνατό να δώσει εντελώς καθαρά κλάσματα υλικών. Η καθαρότητα των κλασμάτων που προκύπτουν εξαρτάται αποκλειστικά από την

ακριβή σύνθεση των ΑΗΗΕ και την αναλογία του κάθε υλικού διότι αυτά καθορίζουν τις ιδιότητες των κλασμάτων που θα προκύψουν δηλαδή τη μαγνητική ιδιότητα, την πυκνότητα, το χρώμα, την αγωγιμότητα κ.λ.π (Maras & Reuter, 2012).

2.4.2 Τεμαχισμός και Διαχωρισμός ΑΗΗΕ

Οι κυριότεροι τύποι τεμαχιστών είναι οι σφυρόμηλοι, οι θραυστήρες κρούσης και οι περιστροφικοί κόπτες. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει μία νέα τεχνολογία που προωθείται, 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 (Στάθης και Χαλαράκης, 2004).

Για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων χρησιμοποιούνται τεχνολογίες που κάνουν χρήση των φυσικών ιδιοτήτων των διαφόρων κλασμάτων υλικών. Ο μαγνητικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του σιδηρούχου κλάσματος, από το μίγμα του σκραπ. Για τον διαχωρισμό μη σιδηρούχων μετάλλων, όπως είναι ο χαλκός και το αλουμίνιο, χρησιμοποιείται ο επαγωγικός διαχωρισμός, με τη χρήση διατάξεων eddy current. 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 (Στάθης και Χαλαράκης, 2004). Ο αεροδιαχωρισμός είναι μια διεργασία που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των υλικών με βάση το βάρος τους δηλαδή διαχωρίζει τα ελαφρύτερα από τα βαρύτερα υλικά (Maras & Reuter, 2012).

2.4.3. Μεταλλουργική διαδικασία

Η μεταλλουργική διαδικασία χρησιμοποιείται στο στάδιο ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων, όπως είναι τα σπάνια και τα πολύτιμα μέταλλα. Σε αυτή τη διαδικασία τα μέταλλα τήκονται (πυρομεταλλουργική διαδικασία) ή διαλύονται

(υδρομεταλλουργική διαδικασία) και διαχωρίζονται περαιτέρω χρησιμοποιώντας τις χημικές/μεταλλουργικές ιδιότητές τους (Cui & Zhang, 2008). Τα διάφορα στοιχεία συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά τη διάρκεια της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας και αυτό φυσικά επιδρά στο βαθμό ανάκτησης των στοιχείων. Η ανάκτηση των στοιχείων, με την πυρομεταλλουργική διαδικασία, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχεδιασμό του προϊόντος. Ο συνδυασμός των υλικών και η θέση των στοιχείων πάνω στο προϊόν και σε διάφορα εξαρτήματα έχουν σημασία για την επιλογή της διαθέσιμης διαδικασίας που είναι βέλτιστο να ακολουθηθεί (Maras & Reuter, 2012). Τα στοιχεία βολφράμιο και ταντάλιο τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των νημάτων που πυρακτώνουν και φωτίζουν στις λυχνίες CRT και στους ηλεκτρικούς λαμπτήρες πυρακτώσεως (προς αντικατάσταση των νημάτων από άνθρακα), είναι δυνατό να ανακτηθούν εάν διαχωριστούν από το υπόλοιπο προϊόν και να υποστούν επεξεργασία με την κατάλληλη τεχνολογία. Σε περίπτωση όμως που υποστούν επεξεργασία μαζί με άλλα μέταλλα τότε παρατηρούνται σημαντικές απώλειες εξαιτίας της μεγάλης σταθερότητας των οξειδίων που σχηματίζουν και τα οποία τελικά καταλήγουν στη σκωρία του πυθμένα του κλιβάνου θερμικής επεξεργασίας μετάλλων. Όταν όμως οι συνδυασμοί των μετάλλων που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των προϊόντων, είναι πολύπλοκοι και δεν μπορούν να διαχωριστούν τότε η επιλογή ανάκτησης κάποιου μετάλλου θα επιδράσει στο ότι κάποιο άλλο μέταλλο δε θα μπορέσει να ανακτηθεί (Maras & Reuter, 2012).

2.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την αειφορική διαχείριση των ΑΗΗΕ

Η επίτευξη μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης στο ζήτημα της διαχείρισης των ΑΗΗΕ μπορεί να προκύψει μόνο εάν ληφθούν υπόψη όλες οι παράμετροι που καθορίζουν την αειφορική διαχείριση και εξασφαλιστεί η συνέργειά τους, δηλαδή η συνέργεια μεταξύ κοινωνικών, περιβαλλοντικών και οικονομικών παραμέτρων που από τη μια επηρεάζουν τη διαχείριση των ΑΗΗΕ και από την άλλη προκύπτουν από αυτήν (Παπαοικονόμου, 2013).

2.5.1. Κοινωνικοί παράγοντες στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ

Σε μεγάλο βαθμό, έως σήμερα, η διαχείριση των ΑΗΗΕ, αντιμετωπίζεται

περισσότερο ως ένα τεχνικό ζήτημα για το οποίο επιζητούνται λύσεις. Η κοινωνική συναίνεση και συμμετοχή παραμένουν ζητήματα πρωταρχικής σημασίας στη διαχείριση των ΑΗΗΕ. Η διαχείριση των ΑΗΗΕ αποτελεί ένα αγαθό, που απευθύνεται στην κοινωνία και στοχεύει στη διατήρησή της ποιότητας του περιβάλλοντος και της διαβίωσης των ανθρώπων. Σε αυτό το πλαίσιο, είναι απαραίτητο κατά το σχεδιασμό ενός σχεδίου διαχείρισης των ΑΗΗΕ να συμπεριληφθούν κάποιες πτυχές κοινωνικού χαρακτήρα που είναι ουσιαστικές για την επιτυχία του. Μια κοινωνική ωφέλεια που προκύπτει είναι η δημιουργία νέων θέσεων εργασίας και κυρίως στον τομέα της ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.

Μια κοινωνική ωφέλεια που προκύπτει είναι η δημιουργία νέων θέσεων εργασίας και κυρίως στον τομέα της ανακύκλωσης ΑΗΗΕ. Μια ακόμη σημαντική ωφέλεια που θα μπορούσε να προκύψει από την εδραίωση του εθνικού συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ είναι η ενσωμάτωση της παραδοσιακής ανεπίσημης συλλογής και ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ από ομάδες ανθρώπων που ανήκουν σε εθνικές μειονότητες. Η δυνατότητα ενσωμάτωσης της δραστηριότητας αυτής στο εθνικό σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα όχι μόνο στη μείωση των περιβαλλοντικών κινδύνων από την κακή διαχείριση των ΑΗΗΕ αλλά και στη μείωση της φτώχειας και του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων αυτών με την κατάλληλη όμως στήριξη της πολιτείας και του ιδιωτικού τομέα διότι διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος να επέλθουν τα αντίθετα αποτελέσματα σε σχέση με την κοινωνικό-οικονομική κατάσταση των ανθρώπων αυτών.

2.5.2. Περιβαλλοντικοί παράγοντες στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ

Οι περιβαλλοντικές παράμετροι που συνυπολογίζονται συνήθως για τη μέτρηση των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων από μια διαδικασία, διεργασία ή προϊόν σχετίζονται με τις εκπομπές, την κατανάλωση των φυσικών πόρων και των πιέσεων στον άνθρωπο και το περιβάλλον που προκύπτουν από ολόκληρο τον κύκλο ζωής τού προϊόντος, της διεργασίας ή της διαδικασίας. Η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων, συνήθως, συμπεριλαμβάνει την εκτίμηση των εκπομπών που προκύπτουν από την κάθε επιμέρους διαδικασία και μπορεί να επιδρούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, την κατανάλωση ενέργειας και φυσικών πόρων. Όπως

κάθε διαδικασία, ωστόσο, και η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ προκαλεί περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις.

2.5.3. Οικονομικοί παράγοντες στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ

Παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ανακύκλωση από οικονομική σκοπιά, σχετίζονται και με τη σύσταση των ΑΗΗΕ, και με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται και πόσο αποδοτικές είναι στην ανάκτηση συστατικών που έχουν οικονομική αξία (Maras & Reuter, 2012). Ακόμη, οι παράγοντες αυτοί σχετίζονται και με την ύπαρξη αγοράς για ανακυκλωμένα προϊόντα και με τη σειρά της η αγορά σχετίζεται με τη τροφοδοσία επαρκούς ποσότητας και ικανοποιητικής ποιότητας ανακυκλωμένων προϊόντων.

Το στάδιο του σχεδιασμού του προϊόντος αποτελεί το πιο σημαντικό στάδιο διότι σε αυτό το στάδιο παρουσιάζονται οι περισσότερες περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις αλλά επιπλέον είναι πολύ κρίσιμο στάδιο για τη μετέπειτα δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης ή ανακύκλωσης του προκύπτοντος ΑΗΗΕ. Κατά συνέπεια, το στάδιο του σχεδιασμού επηρεάζει το οικονομικό όφελος που προκύπτει από τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης ή ανακύκλωσης του προϊόντος όταν αυτό φτάσει στο τέλος της ζωής του (Achillas et al., 2013)

Η απαγόρευση κάποιων υλικών και η εισαγωγή νέων για την αντικατάσταση των παλαιότερων απαιτεί τη δημιουργία νέων τεχνολογιών επεξεργασίας για την κάλυψη μεγαλύτερου εύρους υλικών (Goosey, 2012). Η μεταφορά, όλων μαζί, διαφόρων ειδών ΑΗΗΕ, μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των ΑΗΗΕ από άλλα στοιχεία, γεγονός που προκαλεί δυσκολία στην επεξεργασία τους και αύξηση του κόστους του ανακυκλωμένου προϊόντος (Goosey, 2012). Όσον αφορά τη διαδικασία της αποσυναρμολόγησης των ΑΗΗΕ, επειδή αυτή είναι μια διαδικασία εντάσεως εργασίας, το κόστος του εργατικού δυναμικού είναι μία παράμετρος που μπορεί να πάρει μεγάλες διαστάσεις. Στην περίπτωση αυτή, ο βαθμός αποσυναρμολόγησης είναι μια επιλογή που μπορεί να επηρεάσει το κόστος αυτό (Achillas et al., 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΠΛΑΚΕΤΩΝ

3.1. Τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες

Τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες (PCBs) μπορούν να βρεθούν σε κάθε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Σχεδόν όλα τα ηλεκτρονικά προϊόντα, όπως υπολογιστές χειρός και τηλεχειριστήρια, αλλά και αυξανόμενος αριθμός «λευκών» συσκευών, όπως πλυντήρια και ψυγεία, περιέχουν ηλεκτρονικές πλακέτες. Οι ηλεκτρονικές πλακέτες περιέχουν μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά και κατασκευάζονται με προηγμένες τεχνολογίες. Ένα σημαντικό κομμάτι των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων απαρτίζεται από τις τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες οι οποίες

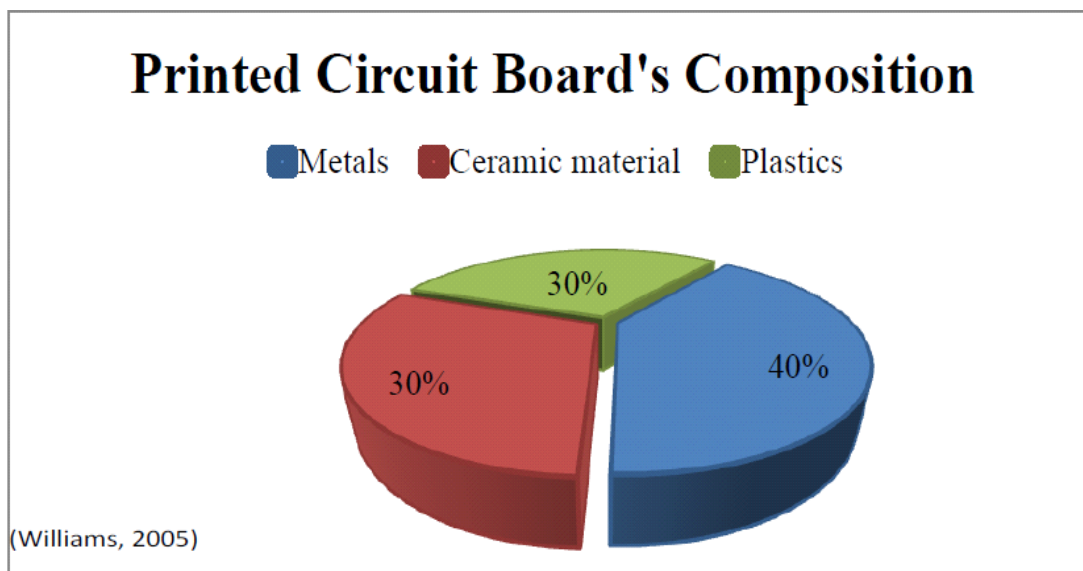
αντιπροσωπεύουν περίπου το 3% των συνολικών αποβλήτων (Dalrymple et al., 2007).



Εικόνα 3.1 - Τυπωμένες Ηλεκτρονικές Πλακέτες (PCBs)

Οι τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες είναι στην πραγματικότητα μια πλατφόρμα πάνω στην οποία τοποθετούνται μικροηλεκτρονικά εξαρτήματα όπως ημιαγωγοί και πυκνωτές. Χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων καθώς επίσης και για τη σύνδεσή τους χρησιμοποιώντας αγωγία μονοπάτια χαραγμένα συνήθως από χαλκό, αλλά πολλές φορές χρησιμοποιείται και αλουμίνιο, νικέλιο, χρώμιο και άλλα μέταλλα. (Canal, Marques, Cabrera & Malfatti, 2013). Τα τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα, συνήθως περιέχουν εποξικές ρητίνες, ινώδες γυαλί, χαλκό, νικέλιο, σίδηρο, αλουμίνιο καθώς και κάποια ποσότητα πολύτιμων μετάλλων όπως χρυσό και λευκόχρυσο. Αυτά τα υλικά μαζί με τα ηλεκτρονικά μέρη της συσκευής προσαρμόζονται πάνω στο κύκλωμα με ενώσεις οι οποίες περιέχουν μόλυβδο και αντιμόνιο. Η κύρια σύσταση των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών αποτελείται από 40% μέταλλα, 30% κεραμικά υλικά και 30% πλαστικά. Περίπου το 90% της αξίας των πλακετών βρίσκεται στο χρυσό και στο παλλάδιο που περιέχουν. Υπολογίζεται ότι ένας τόνος ηλεκτρονικών πλακετών περιέχει 80 με 1500 γραμμάρια χρυσού και 160 με 200 κιλά χαλκού. Οι τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες αντιπροσωπεύουν το πιο οικονομικά ελκυστικό κομμάτι των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Ωστόσο, το γεγονός της σύνθετης μίξης πολύτιμων και κάποιες φορές επικίνδυνων υλικών σε τόσο μικρές ποσότητες, θέτουν σοβαρές προκλήσεις όσον

αφορά την ανάκτηση και ανακύκλωση των υλικών. Η ετερογενής μίξη μετάλλων, γυάλινων ινών, τοξικών υλικών που περιέχουν βαρέα μέταλλα και πλαστικού καθιστούν την επεξεργασία των πλακετών μια πρόκληση.



Εικόνα 3.2 – Σύσταση Τυπωμένων Ηλεκτρονικών Πλακετών (PCBs)

3.2. Ανακύκλωση τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών

Η ανακύκλωση των τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων αποτελεί μια πολύ σημαντική πρόκληση στη βιομηχανία της ανακύκλωσης, και από περιβαλλοντικής άποψης αλλά και από οικονομικής άποψης (Li & Zeng, 2012). Από περιβαλλοντικής άποψης, η δυσκολία στην ανακύκλωση των τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων εντοπίζεται στη μεγάλη ποικιλία υλικών και εξαρτημάτων που περιέχουν αλλά και στην πολυπλοκότητα της κατασκευής τους. Από οικονομικής άποψης, τα τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα περιέχουν πολύτιμα και σπάνια μέταλλα καθώς και άλλα υλικά που έχουν οικονομική αξία ως δευτερογενείς πρώτες ύλες. Η ανακύκλωση των τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων μπορεί να διακριθεί σε δύο κυρίως βήματα.

Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αποσυναρμολόγηση και τον διαχωρισμό των υλικών έτσι ώστε να ανακτηθούν τα επιθυμητά μέταλλα. Το δεύτερο βήμα είναι ο περαιτέρω διαχωρισμός των μετάλλων. Αρκετές μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν μηχανικό – φυσικό διαχωρισμό έχουν μελετηθεί. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν μαγνητικό διαχωρισμό, διαχωρισμό με βάση το μέγεθος, την πυκνότητα, την ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και συνδυασμούς αυτών. Οι παραπάνω διαδικασίες στηρίζονται συνήθως στις φυσικές διαφορές ανάμεσα στα μεταλλικά και μη-μεταλλικά μέρη των ηλεκτρονικών πλακετών. Μία τυπική σύνθεση των ηλεκτρονικών πλακετών φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1 - Τυπική σύνθεση υλικών τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών

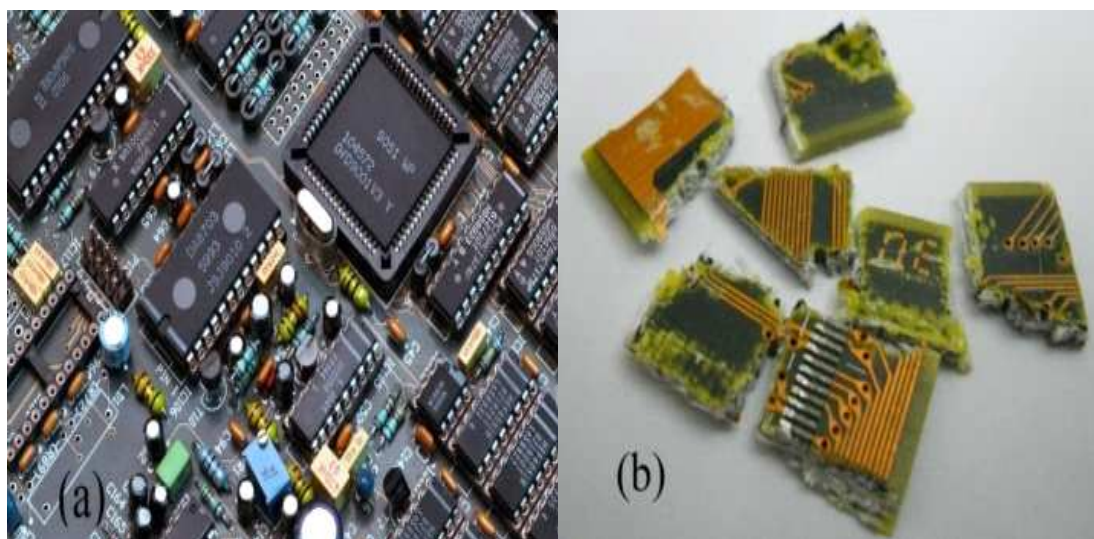
Component	Mass%
Glass-reinforced plastic	>70
Copper	16
Solder	4
Iron	3
Nickel	2
Silver	0.05
Gold	0.03
Palladium	0.01

3.2.1. Πρώτο Βήμα: Αποσυναρμολόγηση και διαχωρισμός των υλικών

3.2.1.1. Φυσικές τεχνικές ανακύκλωσης

3.2.1.1.1. Τεμαχισμός και Διαχωρισμός

Το στάδιο του τεμαχισμού είναι απαραίτητο για την περαιτέρω ευκολότερη διαχείριση των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών (PCB). Οι πλακέτες τεμαχίζονται σε κομμάτια των 1-2 cm² περίπου χρησιμοποιώντας συνήθως τεμαχιστές σχηματίζοντας παρτίδες ευκολότερα διαχειρίσιμες για περαιτέρω επεξεργασία. Η επιπλέον μείωση του μεγέθους των πλακετών σε επίπεδο 5- 10 mm² πραγματοποιείται με τη χρήση μύλων κοπής, φυγοκεντρικούς μύλους ή περιστρεφόμενους διαχωριστές εξοπλισμένους με κόσκινα.



Εικόνα 3.3 - (a) PCB από μητρική κάρτα υπολογιστή, (b) PCB μετά από τεμαχισμό

3.2.1.1.2. Εκκένωση «Κορώνα»

Η ηλεκτροστατική μέθοδος «κορώνα» ίσως είναι η πιο αποτελεσματική τεχνολογία διαχωρισμού των μεταλλικών και μη μεταλλικών κλασμάτων προς το παρόν. Η

μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι είναι φιλική προς το περιβάλλον, δεν παράγει λύματα και αέριες εκπομπές. Οι τυπωμένες πλακέτες από τις οποίες έχουν αφαιρεθεί τα μεταλλικά μέρη πρέπει να σπάσουν σε πολύ μικρά κομμάτια, το οποίο επιτυγχάνεται επιταχύνοντας τα σε υψηλή ταχύτητα προσκρουόμενα σε σκληρυμένη πλάκα. Έπειτα, τα μικρά αυτά κομμάτια, μεγέθους συνήθως μικρότερο από 0,6 mm προωθούνται μέσω ενός δονητικού τροφοδότη σε έναν περιστρεφόμενο κύλινδρο στον οποίο εφαρμόζεται υψηλής τάσης ηλεκτροστατικό πεδίο. Τα μη μεταλλικά σωματίδια φορτίζονται και παραμένουν κολλημένα στο τύμπανο και τελικά πέφτουν σε αποθηκευτικούς κάδους, ενώ τα μεταλλικά σωματίδια αποφορτίζονται γρήγορα στην κατεύθυνση του γειωμένου ηλεκτροδίου.

3.2.1.1.3. Μαγνητικός διαχωρισμός

Μαγνητικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται ευρέως σε φερρομαγνητικά μέταλλα από μη μαγνητικά απόβλητα. Αν και ένας μαγνήτης μπορεί απλώς να χρησιμοποιηθεί για αυτό τον σκοπό έχουν προκύψει ορισμένα προβλήματα για τη συγκεκριμένη μέθοδο. Ένα από τα σημαντικά ζητήματα είναι η συσσώρευση των σωματιδίων η οποία έχει ως αποτέλεσμα την προσέλευση μερικών μη σιδηρούχων κλασμάτων τα οποία προσκολλώνται στα σιδηρούχα κλάσματα. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη χαμηλή αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

3.2.1.1.4. Διαχωρισμός βαρύτητας

Ο διαχωρισμός βαρύτητας στηρίζεται στον διαχωρισμό των υλικών με βάση το βάρος. Η σχετική κίνηση των υλικών σε σχέση με τη βαρύτητα και τις εξωτερικές δυνάμεις, όπως η ροή ρευστού προκαλούν τον διαχωρισμό των συστατικών. Παρ' όλα αυτά ο διαχωρισμός δε βασίζεται μόνο στην πυκνότητα των συστατικών, αλλά και στο βάρος τους. Έτσι, για τον επιτυχή διαχωρισμό, ο παράγοντας του μεγέθους, θα πρέπει να εξαιρεθεί ελέγχοντας το μέγεθος των σωματιδίων.

3.2.1.2. Χημικές τεχνικές ανακύκλωσης

Σε αυτό τον τύπο ανακύκλωσης, οι τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες αποσυντίθενται σε μικρότερα χρήσιμα μόρια με διάφορες τεχνικές, όπως, η πυρόλυση, η αεριοποίηση

ή η εφαρμογή υπερκρίσιμων ρευστών. Τα ληφθέντα προϊόντα (καύσιμα και αέρια) διυλίζονται με συμβατικές προσεγγίσεις και εφαρμόζονται μεταλλουργικές προσεγγίσεις για τη μεταχείριση των μεταλλικών κλασμάτων.

3.2.1.2.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση σε κενό αέρος έχει μελετηθεί από μεγάλο αριθμό ερευνητών εξαιτίας του πλεονεκτήματος των χαμηλών πιέσεων και θερμοκρασιών που εφαρμόζονται. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι οργανικές ουσίες αποσπάζονται σαν αέρια και ρευστά, αλλά δε υφίστανται ρωγμές κατά την αποσύνθεση. Μπορούν να συμπυκνωθούν και να συλλεχθούν σαν καύσιμα ώστε να διατηρηθεί η απαιτούμενη θερμαντική ενέργεια για την πυρόλυση ή υπάρχει δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σαν χημικές πρώτες ύλες (Cunliffe, Jones & Williams, 2003). Ωστόσο, τα στερεά κατάλοιπα περιέχουν ακόμη μέταλλα με μη μεταλλικές γυάλινες ίνες και απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον, υπάρχουν εκτενή στοιχεία ότι οι πυρολυτικές διαδικασίες καταστρέφουν βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας αποδίδοντας βρωμιούχο υδρογόνο και οργανοβρωμιούχους συνδυασμούς. Οι μέθοδοι της πυρόλυσης θα αναλυθούν εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο, καθώς αποτελούν το κεντρικό θέμα της μελέτης αυτής.

3.2.1.2.2. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση μετατρέπει τα οργανικά υλικά σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο με αντίδραση της πρώτης ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες με ελεγχόμενη ποσότητα οξυγόνου και/ή ατμού. Το υδρογόνο είναι από μόνο του καύσιμο ή μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί σαν ενδιάμεσος για την παραγωγή χημικών ή ακόμα και σε τουρμπίνες αερίων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

3.2.1.2.3. Υπερκρίσιμα ρευστά

Η μέθοδος της χρησιμοποίησης υπερκρίσιμων ρευστών για τον μεταλλικό- μη μεταλλικό διαχωρισμό ελκύει όλο και περισσότερο την προσοχή. Το υπερκρίσιμο νερό παρουσιάζει μειωμένους δεσμούς υδρογόνου στις υπερκρίσιμες καταστάσεις του επιτρέποντας οργανικά είδη, όπως το οξυγόνο και το νερό, να σχηματίζουν μια

ομογενή φάση με αποτέλεσμα την αποτελεσματικότερη οξείδωση εξαιτίας της άρσης των περιορισμών μαζικής μεταφοράς. Εκτός από το υπερκρίσιμο νερό και άλλα υπερκρίσιμα ρευστά χρησιμοποιούνται για την ανακύκλωση των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών.

3.2.2. Δεύτερο Βήμα: Περαιτέρω διαχωρισμός μετάλλων

3.2.2.1. Ανακύκλωση των Μεταλλικών Κλασμάτων

Παρά τις διάφορες συνθέσεις της μεγάλης ποικιλίας των αποβλήτων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων (ΑΗΗΕ), κινητά τηλέφωνα, υπολογιστές χειρός και τυπωμένες ηλεκτρονικές πλακέτες, γενικότερα, αποδεικνύεται ότι περισσότερο από το 70% της αξίας τους εξαρτάται στην υψηλή περιεκτικότητα τους σε μέταλλα. Η μεταλλουργική ανάκτηση των μετάλλων από τα ΑΗΗΕ, είναι ως εκ τούτου ένα σημαντικό ζήτημα και πρόσφατα έχει μελετηθεί από τον Cui (Cui & Zhang, 2008). Στη μελέτη του αναφέρονται τρεις πιθανές μέθοδοι επεξεργασίας: η πυρομεταλλουργική, η υδρομεταλλουργική και η βιοτεχνολογική.

3.2.2.1.1. Πυρομεταλλουργία

Μερικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ορυκτών θα μπορούσαν να αποτελέσουν εναλλακτικές μεθόδους για την ανάκτηση των μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Παραδοσιακά, η πυρομεταλλουργική τεχνολογία χρησιμοποιείται για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από τα ΑΗΗΕ αναβαθμίζοντας τον μηχανικό διαχωρισμό, ο οποίος αδυνατεί να ανακτήσει αποτελεσματικά τα πολύτιμα αυτά μέταλλα. Τα τεμαχισμένα απόβλητα καίγονται σε κλίβανο με σκοπό την αφαίρεση των πλαστικών μερών και τα πυρίμαχα οξείδια σχηματίζουν μια φάση σκωρίας μαζί με μερικά μεταλλικά οξείδια. Επιπλέον, τα υλικά που ανακτήθηκαν, καθαρίζονται μέσω χημικών διεργασιών. Το ενεργειακό κόστος μειώνεται από την καύση των πλαστικών και άλλων εύφλεκτων υλικών. Πρέπει ωστόσο να αναφερθεί ότι η εφαρμογή των τεχνικών επεξεργασίας των ορυκτών στη διαχείριση των ηλεκτρονικών αποβλήτων έχει κάποια όρια εξαιτίας του μεγέθους των εμπλεκόμενων μερών και η σύνθεση των υλικών είναι αρκετά

διαφορετική στα δύο συστήματα.

3.2.2.1.2. Υδρομεταλλουργία

Η υδρομεταλλουργία έχει πρόσφατα προταθεί σαν μια γενική μέθοδος ανακύκλωσης των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών. Αρχικά, οι τεμαχισμένες πλακέτες βυθίζονται σε διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$ με αποτέλεσμα τη διύλιση του χαλκού. Στη συνέχεια, το αποσταγμένο διάλυμα και τα υπολείμματα του χαλκού μετατρέπονται σε οξείδιο του χαλκού μέσω θερμότητας. Το υπολειπόμενο στερεό κατάλοιπο μετά την αφαίρεση του χαλκού διυλίζεται με υδροχλωρικό οξύ για την αφαίρεση του κασσιτέρου και του μολύβδου. Το τελευταίο κατάλοιπο χρησιμοποιείται σαν υλικό πλήρωσης σε πλαστικά για τα οποία έχει παρατηρηθεί ίδια αντοχή σε εφελκυσμό με τα υπόλοιπα πλαστικά, αλλά έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας, μεγαλύτερη αντίσταση τριβής και είναι φθηνότερα (Liu et al., 2009).

3.2.2.1.3. Βιομεταλλουργία

Η βιοτεχνολογία είναι από τις πιο υποσχόμενες μεθόδους των μεταλλουργικών διεργασιών. Τα μικρόβια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν τα παρόντα μεταλλικά ιόντα στο εξωτερικό περιβάλλον στην επιφάνεια του κυττάρου ή να τα μεταφέρουν στο εσωτερικό του για ποικίλες ενδοκυτταρικές λειτουργίες. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να προάγει την επιλεκτική ή μη ανάκτηση των μετάλλων. Η βιοέκπλυση και η βιορρόφηση αποτελούν τις δύο κύριες μεθόδους της βιομεταλλουργικής ανάκτησης των μετάλλων. Η βιοέκπλυση εφαρμόζεται επιτυχημένα εδώ και πολλά χρόνια για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων και χαλκού από ορυκτά μέταλλα. Η βιορρόφηση είναι μια παθητική φυσικοχημική αλληλεπίδραση μεταξύ των φορτισμένων επιφανειών των μικροοργανισμών και των ιόντων του διαλύματος.

3.2.3. Χρήσεις των μη μεταλλικών κλασμάτων των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών

Χαρακτηριστικά παραδείγματα της αξιοποίησης των μη μεταλλικών κλασμάτων αποτελούν η χρήση τους σαν υλικό πλήρωσης στον κατασκευαστικό τομέα καθώς επίσης και στη σύνθεση πολυμερών. Στην πρώτη περίπτωση, οι μη μεταλλικές

γυάλινες ίνες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή συνθέσεων ξύλου και πλαστικού (Clemons, 2002). Χρησιμοποιείται επίσης σαν υλικό πλήρωσης στην άσφαλτο και το τσιμέντο (Siddique, Khatib & Kaur, 2008). Στην δεύτερη περίπτωση, οι γυάλινες ίνες ενσωματώνονται σε πολυεστερικές συνθέσεις σαν ενισχυτικό και παρόμοια επιτυχή αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με την εισαγωγή τους σε συνθέσεις πολυπροπυλενίου (Zheng, Shen, Cai, Ma & Xing, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΠΥΡΟΛΥΣΗ

4.1. Η πυρόλυση ως μέθοδος ανακύκλωσης Τυπωμένων Ηλεκτρονικών Πλακετών

Η ανακύκλωση αποβλήτων τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών (PCB) γινόταν έως τώρα παραδοσιακά με τις μεθόδους της πυρομεταλλουργίας, της υδρομεταλλουργίας και της μηχανικής διαδικασίας. Οι πυρομεταλλουργικές διαδικασίες περιλαμβάνουν καύσεις, τήξη κ..α. Στην πυρομεταλλουργική διαδικασία θρυμματισμένα απορρίμματα ρίχνονται σε ένα λουτρό όπου λιώνουν για την αφαίρεση των πλαστικών και τα πυρίμαχα οξειδία σχηματίζουν μια σκωρία που περιέχει πολύτιμα μέταλλα. Ωστόσο, αυτό οδηγεί σε σχηματισμό επικίνδυνων αναθυμιάσεων υποπροϊόντος και μόνο μια μερική ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί. Σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι πιο ακριβείς, άκρως προβλέψιμες και εύκολα ελεγχόμενες αλλά πολλοί από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι. Περιλαμβάνουν επίσης μεγάλο αριθμό βημάτων, έχουν υψηλό κόστος ανάκτησης και παράγουν απόβλητα που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Η μηχανική επεξεργασία περιλαμβάνει μεθόδους διαχωρισμού βασισμένες στη σύνθλιψη, την άλεση, τη βαρύτητα, το ηλεκτροστατικό πεδίο, τον μαγνητισμό και την πυκνότητα. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι παράγουν πολλή σκόνη και επιβλαβή σωματίδια. Επιπλέον, η μεταλλική σκόνη που λαμβάνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως προϊόν χαμηλής αξίας, ενώ τα πολύτιμα μέταλλα μπορεί να χαθούν καθώς συνήθως προσκολλώνται στη μη μεταλλική σκόνη κατά τη σύνθλιψη και την άλεση.

Λόγω της αυξανόμενης ζήτησης των πολύτιμων στοιχείων των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού καθώς επίσης και των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών, μια εναλλακτική και υποσχόμενη μέθοδος ανακύκλωσης θα μπορούσε να θεωρηθεί η πυρόλυση. Η εφαρμογή της πυρόλυσης έγκειται στο γεγονός πως επιτρέπει τον διαχωρισμό και την ανάκτηση στοιχείων, τα οποία δεν ανακυκλώνονται ακόμη. Η διαδικασία της πυρόλυσης θα μπορούσε να γίνει μέρος μιας αλυσίδας διαδικασιών για το διαχωρισμό κρίσιμων μετάλλων και την παραγωγή

καυσίμων με χαμηλή παραγωγή αλογόνων για ενεργειακή αξιοποίηση

Πιο αναλυτικά, η λέξη πυρόλυση προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ‘πύρο’ που σημαίνει φωτιά και ‘λύσις’ που σημαίνει αποσύνθεση ή κατακερματισμός στα συστατικά μέρη. Πριν από περισσότερα από 5500 χρόνια στη Νότια Ευρώπη και στη Μέση Ανατολή, η τεχνολογία της πυρόλυσης χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ξυλάνθρακα (Antal & Grönli, 2003). Η πυρόλυση χρησιμοποιούνταν επίσης για την παραγωγή πίσσας για το καλαφάτισμα βαρκών και σαν ορισμένοι μέθοδοι ταρίχευσης στην αρχαία Αίγυπτο (Mohan & Pittman, 2006). Από τότε, η χρήση των πυρολυτικών διεργασιών έχει αυξηθεί καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως.

Η διαδικασία της πυρόλυσης αποτελεί μια εναλλακτική τεχνολογία θερμικής επεξεργασίας αποβλήτων, η ανάπτυξη της οποίας παρατηρήθηκε κατά τη δεκαετία του '70. Συγκεκριμένα, αν και αναπτύχθηκε στα τέλη του 19ου αιώνα, μόλις τα τελευταία 20 – 30 χρόνια άρχισε να εφαρμόζεται στην επεξεργασία των αποβλήτων. Είναι γεγονός, πως όσον αφορά την Ευρώπη, η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται σε συγκεκριμένες κατηγορίες αποβλήτων και σε μικρότερο βαθμό και συχνότητα σε σύγκριση με την καύση, γεγονός που οφείλεται στη μειωμένη ενεργειακή της απόδοση και την περιορισμένη οικονομική της βιωσιμότητά (Alibardi & Cossu, 2006). Στον αντίποδα, κάποιες μη Ευρωπαϊκές χώρες, όπως για παράδειγμα η Ιαπωνία, τη χρησιμοποιούν αρκετά, καθώς διαθέτουν εγκαταστάσεις πυρόλυσης στερεών απορριμμάτων, οι οποίες λειτουργούν αποδοτικά εδώ και πολλά χρόνια, γεγονός το οποίο πιθανότατα οφείλεται στις διαφορές των χαρακτηριστικών των απορριμμάτων τους (π.χ. ως προς το ποσοστό του οργανικού κλάσματος και τη θερμογόνο δύναμή τους), σε σχέση με εκείνα των Ευρωπαϊκών χωρών (Heikinen, Hordijk, Jong & Spliethoff, 2003).

Η διαδικασία της πυρόλυσης αποτελεί μια θερμική αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από τους 400 έως και τους 1000°C σε συνθήκες απουσίας οξειδωτικού μέσου (π.χ. αέρα ή οξυγόνου) ή αναερόβιες. Περιλαμβάνει την ταυτόχρονη αλλαγή της χημικής σύνθεσης και της φυσικής υπόστασης, και είναι μη αναστρέψιμη. Οι χημικοί δεσμοί των ενώσεων σπάνε,

μετατρέποντας τις μακρομοριακές ενώσεις σε μικρού μοριακού βάρους ενώσεις, όπως κωκ, στερεά καύσιμα και αέριο σύνθεσης, το λεγόμενο «syngas». Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης οι περισσότερες από τις θερμικά ασταθείς οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε χρήσιμα καύσιμα αέρια (κυρίως H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ (αιθάνιο), C₆H₆ (βενζόλιο), C₇H₈ (τουλουένιο) κλπ) των οποίων η θερμογόνος δύναμη εξαρτάται από το είδος του πυρολυτικού αντιδραστήρα, όπου γίνεται η αντίδραση χαμηλής ή υψηλής θερμοκρασίας και από τη σύσταση των απορριμμάτων. Επίσης, προκύπτει ένα κλάσμα που αποτελείται από πίσσα και διάφορα ελαιώδη προϊόντα, που υπό κανονική θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι σε υγρή κατάσταση και περιέχουν χημικές ενώσεις όπως οξικό οξύ, ακετόνη, μεθανόλη, ακεταλδεΐδη κλπ. Τέλος, προκύπτει ένα στερεό υπόλειμμα που περιέχει στερεό άνθρακα και μερικά άλλα αδρανή υλικά, με πολύ μικρή θερμογόνο δύναμη που στην ουσία το καθιστούν άχρηστο ως καύσιμο. Αυτά τα προϊόντα μπορούν να έχουν πολλαπλές χρήσεις, η ακριβής φύση των οποίων εξαρτάται από τη φύση του (αρχικού) καυσίμου. Ωστόσο, για καύσιμα βασισμένα σε ηλεκτρονικά απόβλητα, η πιο συχνή χρήση του παραγόμενου αερίου είναι ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Οι αναλογίες των ενώσεων που προκύπτουν από τη διαδικασία αυτή εξαρτώνται από την θερμοκρασία στην οποία υποβάλλεται το υλικό, τον χρόνο που εκτίθεται σ' αυτή τη θερμοκρασία καθώς επίσης και στη φύση του ίδιου του υλικού (Zhang, Yufeng et al., 2002).

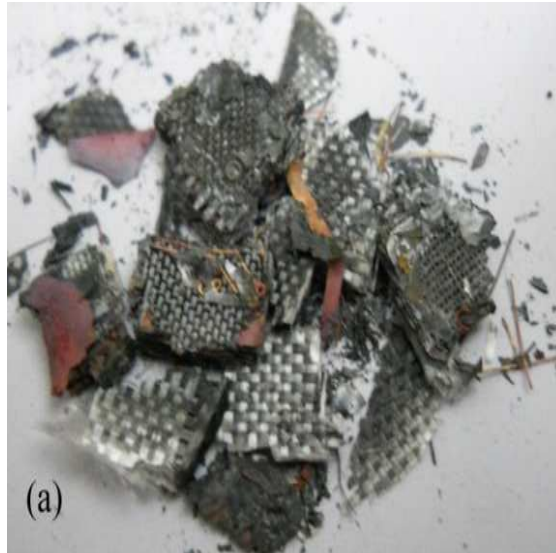
Με περαιτέρω επεξεργασία τα υγρά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνθετικό καύσιμο. Επιπλέον, τα παραγόμενα στερεά μπορούν να επεξεργαστούν περαιτέρω για την ανάκτηση υλικών. Για την εφαρμογή της διεργασίας της πυρόλυσης απαιτείται προεπεξεργασία των απορριμμάτων (απομάκρυνση μετάλλων, γυαλιού, κα.), έτσι ώστε στο θάλαμο πυρόλυσης να οδηγείται μόνο το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων. Η πυρόλυση συνήθως λαμβάνει χώρα σε κοινούς αποτεφρωτές, όπου απλά αναπτύσσονται χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την αποτεφρωση, διαθέτοντας όμως τις ίδιες δυνατότητες ανάκτησης ενέργειας και παράλληλα παραγωγής «καυσίμων» (αέριων και υγρών).

Επιπροσθέτως, αν εξαιρέσουμε τις τεχνολογίες που είναι ειδικά σχεδιασμένες και

διαμορφωμένες για την πυρόλυση, υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες της καύσης που μπορούν να εφαρμοστούν και στη διεργασία αυτή. Αυτό που απαιτείται στην περίπτωση αυτή είναι η προσαρμογή των τεχνολογιών αυτών στις συνθήκες που απαιτούνται για την διεξαγωγή της πυρόλυσης.

Αποσαφηνίζοντας την έννοια της πυρόλυσης, μπορούμε να πούμε πως αποτελεί έναν γενικό όρο στα πλαίσια του οποίου περιλαμβάνονται διαφορετικοί τεχνολογικοί συνδυασμοί, σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα:

- Διαδικασία αργής καύσης: Σχηματισμός αερίου από τα πτητικά συστατικά σε θερμοκρασίες 400-600°C.
- Πυρόλυση: Θερμική διάσπαση των οργανικών μορίων σε θερμοκρασίες 500-800°C με αποτέλεσμα τη δημιουργία αερίου και στερεών κλασμάτων.
- Αεριοποίηση: Μετατροπή του εναπομείναντα άνθρακα από το κωκ της πυρόλυσης σε αέριο σύνθεσης (CO, H₂) σε θερμοκρασίες 800-1000°C.
- Καύση: Ανάλογα με τον συνδυασμό της τεχνολογίας, το αέριο και το κωκ αποτεφρώνονται στην εστία καύσης (European Commission, 2006).



Εικόνα 4.1 - (a) PCBs μετά από καύση, (b) PCBs μετά από πυρόλυση στους 600 °C για 50 λεπτά

4.2. Περιγραφή της τεχνολογίας της πυρόλυσης

Η πυρόλυση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

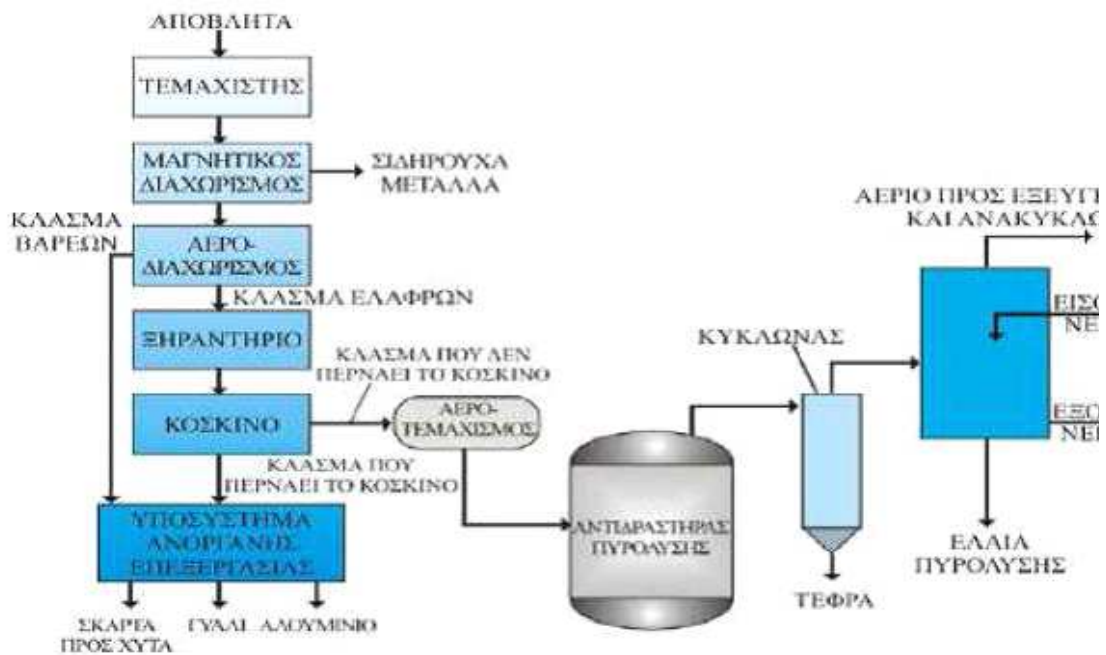
- Προετοιμασία και άλεση: με την άλεση ομογενοποιείται το απόβλητο και βελτιστοποιείται η μεταφορά θερμότητας

- Ξήρανση: μειώνει την υγρασία
- Πυρόλυση: αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος και παραγωγή συνθετικού καυσίμου και στερεού υπολείμματος.
- Δευτερογενής επεξεργασία αερίου και υπολείμματος: συμπύκνωση του αερίου για την εξαγωγή ενεργειακά αξιοποιήσιμου αερίου ή/και αποτέφρωση του αερίου και του στερεού υπολείμματος για την καταστροφή των οργανικών ουσιών και την ανάκτηση ενέργειας

Όπως προαναφέρθηκε η πυρόλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες απουσίας οξειδωτικού μέσου (π.χ αέρα ή οξυγόνου). Στη πράξη, η ολική εξάλειψη του οξυγόνου είναι δύσκολη, γι' αυτό πάντα επικρατούν συνθήκες μερικής οξείδωσης. Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, τα απόβλητα βρίσκονται μέσα σε ατσάλινους αγωγούς με αποτέλεσμα να μην έρχονται σε άμεση επαφή με φλόγα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην παραγωγή αερίων, χωρίς την άμεση αποτέφρωσή τους. Οι αρχικές αντιδράσεις της όλης διαδικασίας είναι ενδόθερμες, δηλαδή απαιτείται η παροχή ενέργειας για την πραγματοποίησή τους, είτε εξωτερικά, είτε εσωτερικά από την ελεγχόμενη αποτέφρωση των προς επεξεργασία αποβλήτων (Οικονομόπουλος, 2007).

Η μονάδα πυρόλυσης αποτελείται από:

- Τον χώρο υποδοχής και προεπεξεργασίας των αποβλήτων.
- Τον ξηραντήρα (εξαρτάται από τη διαδικασία).
- Τον πυρολυτικό αντιδραστήρα.
- Το σύστημα ενεργειακής αξιοποίησης του αερίου.
- Το σύστημα αντιρρύπανσης.



Εικόνα 4.2 - Διάγραμμα ροής διεργασίας πυρόλυσης

Τα απόβλητα συλλέγονται και διανέμονται στο χώρο όπου υφίστανται την απαραίτητη προ-επεξεργασία για απομάκρυνση των μη εύφλεκτων υλικών, όπως γυαλί και μέταλλο, της περισσειας υγρασίας σε ξηραντήριο αέρα για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης αερίου-στερεού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Εν τέλει, μόνο το οργανικό κλάσμα των αποβλήτων οδηγείται στον θάλαμο της πυρόλυσης. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η άλεση του υλικού σε διάσταση μικρότερη των 50 mm, περνά από σφαιρόμυλο για περαιτέρω μείωση μεγέθους κάτω από 3 mm. Κατόπιν, γίνεται ο διαχωρισμός των ανόργανων υλικών με κοσκίνισμα καθώς έτσι βελτιώνεται και τυποποιείται η ποιότητα των αποβλήτων και συνεπώς προωθείται η μεταφορά

θερμότητας (Malkow,2004).

Τα απόβλητα φορτώνονται στη χοάνη τροφοδοσίας, η οποία είναι εξοπλισμένη με ένα σύστημα ερμητικού κλεισίματος. Κατόπιν, το υλικό περνά στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια μιας διάταξης περιστρεφόμενου κοχλία, όπου και "πυρολύεται". Τα υπολείμματα, που απομένουν από το μη οργανικό κλάσμα των αποβλήτων σταθεροποιούνται και εναποτίθενται σε μια δεξαμενή κατάσβεσης. Κάθε σιδηρούχο μέταλλο αφαιρείται με τη βοήθεια μαγνητών από την τέφρα, έτσι ώστε να ανακυκλωθεί. Το υπόλοιπο της τέφρας ανακυκλώνεται με σκοπό τη χρησιμοποίηση του σε κατασκευές.

Κατά τη διαδικασία αυτή παράγεται επίσης άνθρακας που μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης. Το αέριο αυτό υπόκειται σε μια διαδικασία βελτιστοποίησης χρησιμοποιώντας έναν κυκλωνικό συλλέκτη στερεών, ένα φίλτρο από ίνες, ένα σύστημα ψύξης για το διαχωρισμό του νερού και των οργανικών ατμών (πίσσα) και διάφορες συσκευές μέτρησης των αερίων προκειμένου να αρθούν η πίσσα, οι θειούχες ενώσεις και άλλα αέρια οξέα, τα οποία στη συνέχεια στέλνονται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται ένα εξαιρετικής απόδοσης αέριο που προορίζεται για καύση επί τόπου ή μεταφέρεται σε άλλες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας.

4.3. Μεταφορά θερμότητας

Η πυρόλυση είναι μια ενδόθερμη διεργασία, η οποία απαιτεί σημαντικά ποσά θερμότητας για την ανύψωση των αποβλήτων στη θερμοκρασία αντίδρασης. Το 75% της ενέργειας που παρέχουν οι πρώτες ύλες χρησιμοποιείται για την εκκίνηση της διεργασίας ενώ το 25% περιέχεται στον άνθρακα που παράγεται (Μουσιόπουλος, Καραγιαννίδης, 2002).

Οι βασικές μέθοδοι για παροχή θερμότητας είναι οι εξής:

- μέσω επιφανειών μεταφοράς θερμότητας, τοποθετημένων σε κατάλληλες

θέσεις μέσα στον αντιδραστήρα.

- με θέρμανση του αερίου ρευστοποίησης στην περίπτωση αντιδραστήρων ρευστοστερεάς κλίνης. Μερική θέρμανση είναι ικανοποιητική και επιθυμητή για την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης.
- με αφαίρεση και επαναθέρμανση του υλικού της κλίνης σε ξεχωριστό αντιδραστήρα.
- με προσθήκη λίγου αέρα, αν και αυτό μπορεί να δημιουργήσει θέρμανση κατά τόπους και να αυξήσει το σχηματισμό πίσσας.

Επίσης, θερμότητα προσφέρεται στη διεργασία από τα υποπροϊόντα, κυρίως τον άνθρακα και το αέριο. Αυτή η πτυχή σχεδιασμού και βελτιστοποίησης θα αυξάνει το ενδιαφέρον όσο οι μονάδες γίνονται μεγαλύτερες.

4.4. Απομάκρυνση άνθρακα

Ο άνθρακας έχει τον ρόλο του καταλύτη στη διάσπαση των αερίων. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι καθίσταται απαραίτητος ο ταχύς και αποτελεσματικός διαχωρισμός του από τα παραγόμενα αέρια της πυρόλυσης. Τα συστήματα των κυκλώνων είναι η συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται, παρ' όλα αυτά, κάποια πιο λεπτόκοκκα σωματίδια διαπερνούν το σύστημα και μαζεύονται στα υγρά παράγωγα. Η αντιμετώπιση αυτής της κατάστασης έχει επιτευχθεί έως ένα βαθμό με τη διήθηση θερμού ατμού. Ακόμη όμως και στην περίπτωση αυτή, προκύπτουν προβλήματα λόγω της κολλώδους φύσης των λεπτών σωματιδίων του άνθρακα και της απομάκρυνσής τους από το φίλτρο (Bridgwater, 2011).

4.5. Μέθοδοι πυρόλυσης

Ανάλογα με την κατάσταση λειτουργίας, η πυρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις βασικές κατηγορίες ή μεθόδους: τη γρήγορη, τη συμβατική και τη «flash» πυρόλυση.

Στην πρώτη μέθοδο αυξάνεται η απόδοση των υγρών προϊόντων ενώ αντίστοιχα στη δεύτερη, αυξάνεται η απόδοση των καυσαερίων, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, χαμηλού ποσοστού θέρμανσης και παρουσίας καταλύτη, ή του άνθρακα, σε χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλό ποσοστό θέρμανσης (Bridgwater, 2011).

Οι καταλύτες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, αυτούς που:

- προστίθενται απευθείας στην πρώτη ύλη (πρωτογενής καταλύτης),
- τοποθετούνται σε δευτερεύοντα αντιδραστήρα που βρίσκεται μετά τον αντιδραστήρα της πυρόλυσης,
- τοποθετούνται στον αντιδραστήρα πυρόλυσης και έρχεται σε άμεση επαφή με τους εκλυόμενους ατμούς της πυρόλυσης και τα στερεά (Maoyun, Bo & Shiming, 2008).

Οι τρεις κατηγορίες πυρόλυσης διαφέρουν στη θερμοκρασία της διεργασίας, στον ρυθμό θέρμανσης, στον χρόνο διατήρησης του στερεού, στο μέγεθος των σωματιδίων κλπ. Παρ' όλα αυτά, η σχετική κατανομή των προϊόντων εξαρτάται από τον τύπο της πυρόλυσης και από τις παραμέτρους λειτουργίας της πυρόλυσης, όπως φαίνεται από τον ακόλουθο πίνακα. Επιπλέον, οι διαφορετικοί τύποι διαδικασιών πυρόλυσης περιγράφονται στις ακόλουθες τρεις υποενότητες.

Πίνακας 4.1 - Βασικές παράμετροι λειτουργίας και προϊόντων των διαδικασιών της πυρόλυσης

Διαδικασίες Πυρόλυσης	Χρόνος Παραμονής Στερεού (s)	Ρυθμός Θέρμανσης (K/s)	Μέγεθος Σωματιδίου (mm)	Θερμοκρασία (K)	Απόδοση του Προϊόντος	
					Πετρέλαιο	Άνθρακας
Αργή	450-550	0,1-1	5-50	550-950	30	35

Γρήγορη	0,5-10	10-200	<1	850-1250	50	20
Flash	<0,5	>1000	<0,2	1050-1300	75	12

4.5.1. Αργή πυρόλυση

Η αργή πυρόλυση χρησιμοποιείται για πάρα πολλά χρόνια με σκοπό να βελτιώσει την παραγωγή άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλούς βαθμούς θέρμανσης. Σε αυτή τη διαδικασία, ο χρόνος διατήρησης ατμού είναι πολύ υψηλός (5-10 λεπτά) και τα συστατικά στην αέρια φάση συνεχίζουν να αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο, γεγονός το οποίο επιδρά στο σχηματισμό ρευστού άνθρακα και άλλων υγρών (Bridgwater, 2001). Παρ' όλα αυτά, η αργή πυρόλυση έχει κάποιους περιορισμούς, οι οποίοι την καθιστούν μη κατάλληλη για την παραγωγή καλής ποιότητας καυσίμων. Στη διαδικασία της αργής πυρόλυσης, το ράγισμα του πρωτογενούς προϊόντος οφείλεται στον χρόνο υψηλής παραμονής, γεγονός που επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση παραγωγής και την ποιότητα. Επιπροσθέτως, ο χρόνος μακριάς παραμονής και η χαμηλή μεταφορά θερμότητας απαιτεί επιπλέον εισαγωγή ενέργειας (Demirbas,2005).

4.5.2. Γρήγορη πυρόλυση

Στη διαδικασία γρήγορης πυρόλυσης, τα απόβλητα θερμαίνονται γρήγορα σε υψηλή θερμοκρασία με την απουσία οξυγόνου. Τα βασικά χαρακτηριστικά της διαδικασίας της γρήγορης πυρόλυσης είναι η υψηλή μεταφορά θερμότητας και ο υψηλός βαθμός θέρμανσης, ο πολύ μικρός χρόνος παραμονής των ατμών, η ταχεία ψύξη των ατμών και το αεροζόλ για την υψηλή παραγωγή καυσίμων και ο έλεγχος της ακρίβειας της θερμοκρασίας της αντίδρασης (Demirbas, 2002).

Η τεχνολογία γρήγορης πυρόλυσης γίνεται όλο και πιο διάσημη στην παραγωγή υγρών καυσίμων καθώς επίσης και σε μια πληθώρα εξειδικευμένων και εμπορεύσιμων χημικών. Αυτό το υγρό προϊόν μπορεί με εύκολο και οικονομικό

τρόπο να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί (Brammer, Lauer & Bridgwater, 2006). Μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί με σκοπό να προμηθεύσει έναν ικανοποιητικό αριθμό χημικών τα οποία προσφέρουν μεγάλη ελκυστική αξία σε σχέση με τα καύσιμα. Η τεχνολογία γρήγορης πυρόλυσης μπορεί να έχει χαμηλό κόστος επένδυσης και υψηλές αποδόσεις ενέργειας συγκριτικά με άλλες διαδικασίες. Η παραγωγή καυσίμων μέσω της γρήγορης πυρόλυσης έχει λάβει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω των παρακάτω πλεονεκτημάτων:

- Ανανεώσιμο καύσιμο για λέβητες, κινητήρες, τουρμπίνες, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και βιομηχανικές διαδικασίες
- Χαμηλό κόστος και ουδέτερο ισοζύγιο CO₂
- Δυνατότητα αποθήκευσης και μεταβίβασης ρευστών καυσίμων.
- Δυνατότητα να διαχωριστούν τα ορυκτά

4.5.3. «Flash» πυρόλυση

Η «Flash» πυρόλυση είναι μια ελπιδοφόρα διαδικασία για την παραγωγή στερεών, υγρών και αέριων καυσίμων που μπορεί να επιτύχει έως και το 75% της παραγωγής καυσίμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να χαρακτηριστεί από γρήγορη αποπτητικοποίηση στα πλαίσια αδρανούς ατμόσφαιρας, υψηλό βαθμό θέρμανσης των μορίων, υψηλές θερμοκρασίες αλληλεπίδρασης μεταξύ των 450 °C και 1000 °C και πολύ χαμηλό χρόνο παραμονής αερίου (λιγότερο από 1 s) (Aguado, Olazar, Gaisan, Prieto & Bilbao, 2002). Παρ' όλα αυτά, αυτή η διαδικασία έχει κάποιους τεχνολογικούς περιορισμούς, όπως για παράδειγμα: χαμηλή θερμική σταθερότητα και διαβρωτικότητα του καυσίμου, στερεά εντός του πετρελαίου κλπ.

4.6. Αντιδραστήρες πυρόλυσης

Ο αντιδραστήρας είναι το κέντρο κάθε διαδικασίας πυρόλυσης. Ο αντιδραστήρας έχει

γίνει το κέντρο του ενδιαφέροντος για την ιδιαίτερη έρευνα, την καινοτομία και την ανάπτυξη, με σκοπό να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά της υψηλού ρυθμού θέρμανσης, των μέτριων θερμοκρασιών και του μικρού χρόνου παραγωγής ατμού από τα υγρά. Αρχικά, οι προγραμματιστές αντιδραστήρων πυρόλυσης είχαν υποθέσει ότι το μικρό μέγεθος σωματιδίων/μορίων των αποβλήτων (λιγότερο από 1 mm) και ο πολύ μικρός χρόνος παραμονής θα επιτύγχαναν υψηλή απόδοση καυσίμων. Παρ' όλα αυτά, μεταγενέστερες έρευνες κατέληξαν σε διαφορετικά αποτελέσματα. Το μέγεθος των σωματιδίων/μορίων και ο χρόνος παραμονής των ατμών έχουν μικρή επιρροή στην απόδοση παραγωγής του καυσίμου, ενώ αντίθετα αυτές οι δύο παράμετροι διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στη σύνθεση του (Wang, Kersten & Prins, 2005). Με την εξέλιξη και την ανάπτυξη των τεχνολογιών της πυρόλυσης, διερευνήθηκε ένας μεγάλος αριθμός σχεδίων από αντιδραστήρες πυρόλυσης με σκοπό τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της πυρόλυσης και την παραγωγή υψηλότερης ποιότητας καυσίμων. Παρ' όλα αυτά, κάθε τύπος αντιδραστήρα έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, ικανότητα απόδοσης καυσίμου, πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Μερικοί από τους πιο γνωστούς τύπους αντιδραστήρων είναι οι ακόλουθοι:

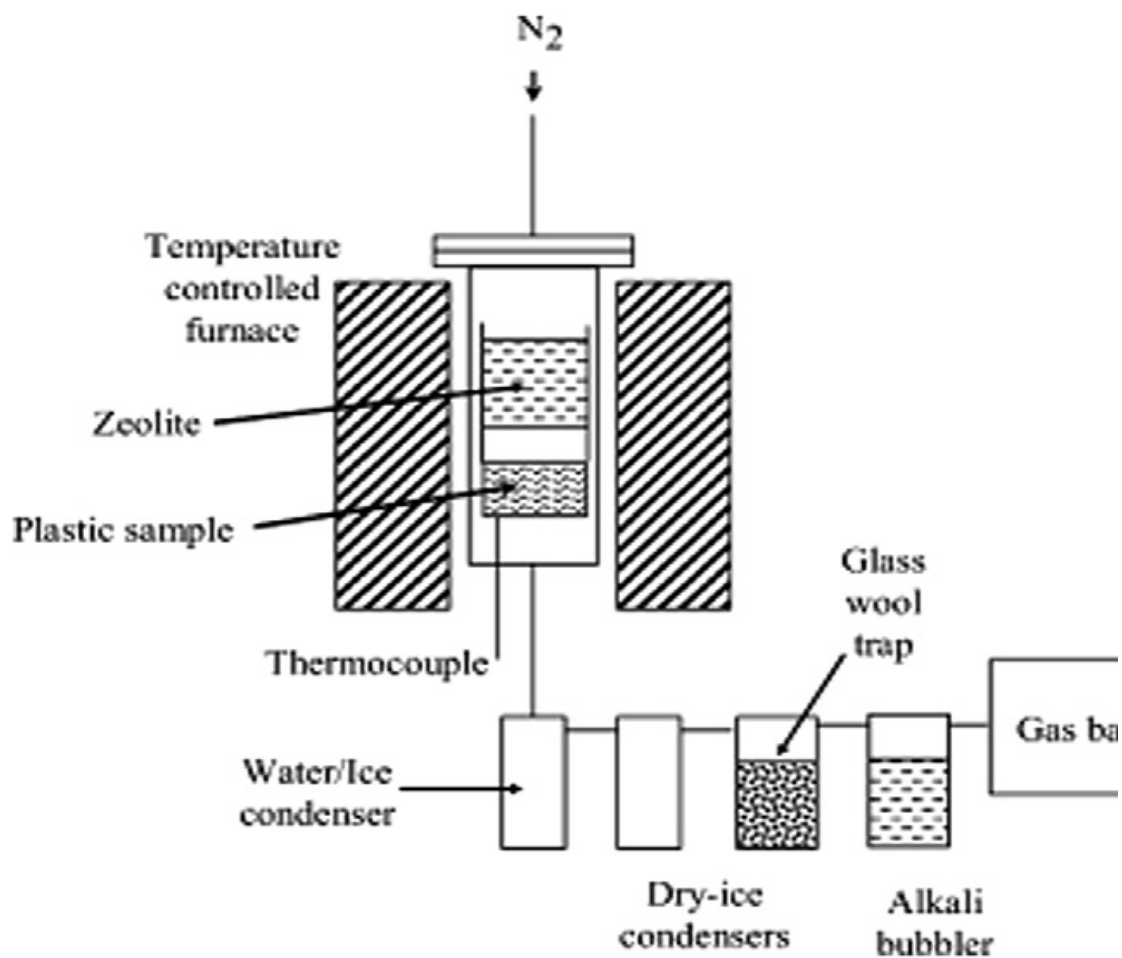
- Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (Fixed Bed Reactor)
- Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized-Bed Reactor)
- Διοχετευμένος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (Bubbling Fluidized-Bed Reactor)
- Κυκλοφορικός αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (Circulating Fluidized-Bed Reactor)
- Αφαιρετικός αντιδραστήρας (Ablative Reactor)
- Αντιδραστήρας δίνης (Vortex Reactor)
- Αντιδραστήρας περιστρεφόμενου δίσκου (Rotating Disk Reactor)
- Αντιδραστήρας πυρόλυσης κενού (Vacuum Pyrolysis Reactor)
- Αντιδραστήρας περιστρεφόμενου κώνου (Rotating Cone Reactor)
- Αντιδραστήρας PyRos (PyRos Reactor)
- Αντιδραστήρας τρυπάνι (Auger Reactor)
- Αντιδραστήρας πλάσματος (Plasma Reactor)

- Αντιδραστήρας μικροκυμάτων (Microwave Reactor)
- Ηλιακός αντιδραστήρας (Solar Reactor) (Bridgwater, 2011)

Οι διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων σχετίζονται άμεσα και με τις διαφορετικές μεθόδους πυρόλυσης, καθώς καθένας από αυτούς ενδείκνυται για μια συγκεκριμένη μέθοδο και διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο τόσο στην ανάκτηση πολύτιμων υλικών όσο και στην παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Γίνεται λοιπόν σαφές, ότι καθίσταται καίρια η παρουσίαση των διαφορετικών αυτών τύπων αντιδραστήρα.

4.6.1. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Το σύστημα πυρόλυσης σταθερής κλίνης αποτελείται από έναν αντιδραστήρα με σύστημα ψύξης αερίου και καθαρισμού. Η τεχνολογία του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης είναι απλή, αξιόπιστη και αποδεδειγμένα χρησιμοποιείται για καύσιμα που είναι σχετικά ομοιόμορφα στο μέγεθος και έχουν χαμηλό κόστος. Σε αυτό τον τύπο αντιδραστήρα, τα στερεά κινούνται προς τα κάτω σε έναν κάθετο άξονα και συναντούν έναν αντιτρέχων ανοδικό άξονα, όπου κινείται ρεύμα αερίου προϊόντος. Τυπικά ένας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης είναι κατασκευασμένος από πυρότουβλα, ατσάλι ή τσιμέντο με μια μονάδα τροφοδοσίας καυσίμου, μια μονάδα απομάκρυνσης τέφρας και μια έξοδο αερίου. Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης γενικά λειτουργούν με υψηλή διατήρηση του άνθρακα, μεγάλο χρονικό διάστημα παραμονής του στερεού, χαμηλή ταχύτητα αερίου και χαμηλή μεταφορά τέφρας (Altafini, Wander & Barreto, 2003). Αυτός ο τύπος αντιδραστήρας εξετάζονται για εφαρμογές θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας μικρής κλίμακας. Το σύστημα ψύξης και καθαρισμού αποτελείται από διήθηση μέσω κυκλώνα, βρόγχου και ξηρά φίλτρα (Barker, 1996). Το μεγαλύτερο πρόβλημα του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης είναι η αφαίρεση πίσσας, παρόλο που πρόσφατη πρόοδος σε θερμική και καταλυτική μετατροπή της πίσσας έχει δώσει βιώσιμες λύσεις για την αφαίρεση πίσσας (Rao, Singha, Sodhaa, Dubey & Shyam, 2004).

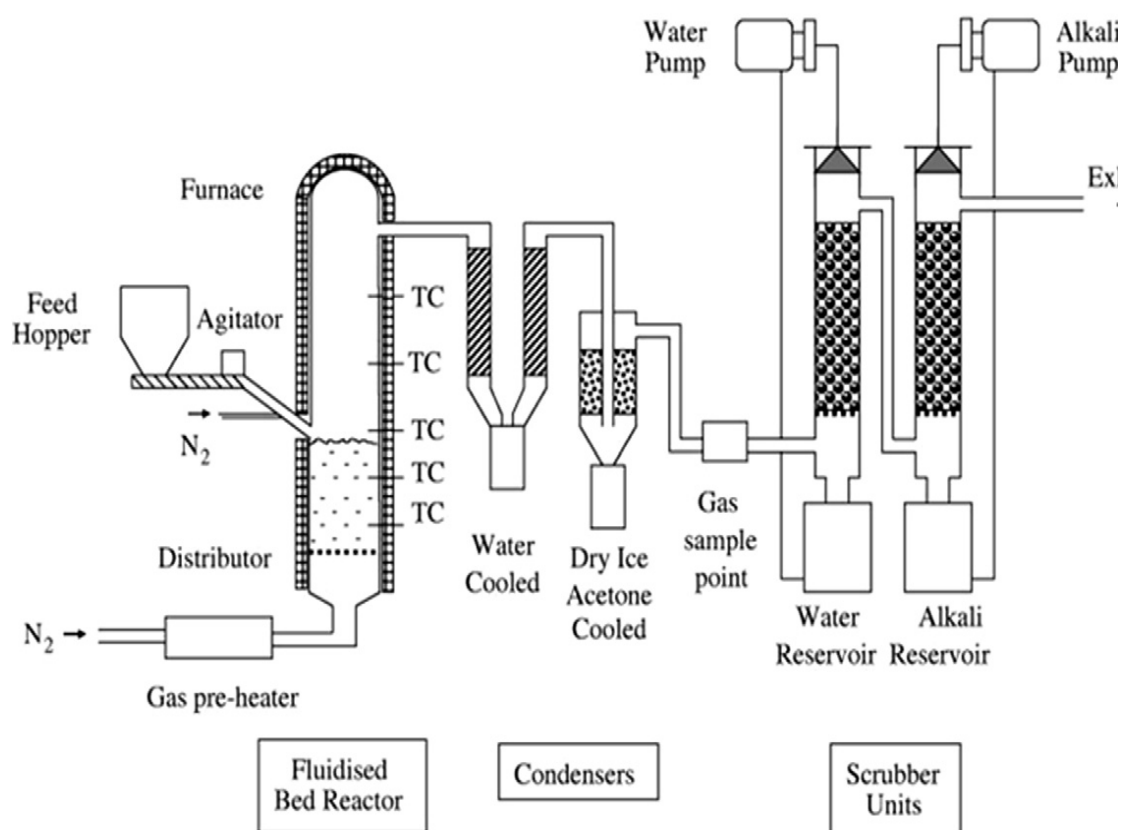


Εικόνα 4.3 - Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

4.6.2. Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized- Bed Reactor)

Ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης αποτελείται από ένα μίγμα υγρών-στερεών το οποίο εμφανίζει ιδιότητες υγρού. Αυτό γενικά επιτυγχάνεται με την εισαγωγή πεπιεσμένου ρευστού μέσω της στερεάς σωματιδιακής ουσίας. Οι αντιδραστήρες

ρευστοποιημένης κλίνης είναι διάσημοι στον τομέα της γρήγορης πυρόλυσης καθώς προσφέρουν γρήγορη μεταφορά θερμότητας, ικανοποιητικό έλεγχο της αντίδρασης της πυρόλυσης και ικανοποιητικό χρόνο παραμονής αερίου. Επιπλέον προσφέρουν εκτεταμένη επαφή με μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας μεταξύ του όγκου υγρών και στερεών, καλή μεταφορά θερμότητας στο εσωτερικό του συστήματος και υψηλή σχετική ταχύτητα μεταξύ της ρευστής και στερεάς φάσης (Lv, Xiong, Chang, Wu, Chen & Zhu, 2004). Διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης περιγράφονται παρακάτω.



Εικόνα 4.4 - Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης

4.6.2.1. Διοχετευμένος αντιδραστήρας κλίνης (Bubbling Fluidized- Bed Reactor)

Οι διοχετευμένοι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι εύκολο να κατασκευαστούν και να λειτουργήσουν. Παρέχουν καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας, της επαφής στερεών – αερίων, της μεταφοράς θερμότητας, και της χωρητικότητας αποθήκευσης λόγω της υψηλής πυκνότητας στερεών στην κλίνη. Θερμαινόμενη άμμος χρησιμοποιείται για την γρήγορη θέρμανση των αποβλήτων σε ένα περιβάλλον που δεν έχει οξυγόνο, όπου αποσυντίθεται σε άνθρακα, ατμό, αέριο και αερολύματα. Το αέριο ρεύμα ρευστοποίησης μεταφέρει τα αποσυντιθέμενα συστατικά των αποβλήτων που παράγονται από τον αντιδραστήρα. Μετά την αντίδραση της πυρόλυσης, ο άνθρακας απομακρύνεται με ένα διαχωριστή κυκλώνα και αποθηκεύεται. Στη συνέχεια, ο υπολειπόμενος ατμός ψύχεται γρήγορα με ένα σύστημα σβέσης, συμπυκνώνεται σε καύσιμο και αποθηκεύεται. Ο άνθρακας δε συσσωρεύεται στη ρευστοποιημένη κλίνη, αλλά γρήγορα διαχωρίζεται. Ο χρόνος παραμονής των στερεών και των υγρών ελέγχεται από τον ρυθμό ροής της ρευστοποίησης. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του διοχετευμένου αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης είναι ότι χρειάζονται μικρού μεγέθους σωματίδια (λιγότερο από 2-3 mm) έτσι ώστε να επιτύχουν υψηλό ρυθμό θέρμανσης των αποβλήτων.

4.6.2.2. Κυκλοφορικός αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (Circulating Fluidized- Bed Reactor)

Οι κυκλοφορικοί αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά με του διοχετευμένους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, εκτός από τον χαμηλότερο χρόνο παραμονής για άνθρακα και ατμούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ταχύτητα αερίου και περιεκτικότητα άνθρακα στο καύσιμο σε σχέση με τους διοχετευμένους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης. Ένα πλεονέκτημα είναι ότι αυτός ο τύπος αντιδραστήρα είναι κατάλληλος για μεγάλο βαθμού διακινήσεις, παρόλο που οι υδροδυναμικές του είναι πιο πολύπλοκες (Li, Grace, Lim, Watkinson, Chen & Kim, 2004). Υπάρχουν δύο τύποι κυκλοφορικών αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης: ο μονός κυκλοφορικός και ο διπλός κυκλοφορικός.

4.6.3. Αφαιρετικός αντιδραστήρας (Ablative Reactor)

Η αφαιρετική πυρόλυση είναι ριζικά διαφορετική από τις διαδικασίες ρευστοποιημένης κλίνης, καθώς ο τρόπος μεταφοράς θερμότητας είναι μέσω ενός τετηγμένου στρώματος στην επιφάνεια ενός καυτού αντιδραστήρα και υπό την απουσία αερίου ρευστοποιήσεως. Μηχανική πίεση χρησιμοποιείται για να πιέσει τα απόβλητα κατά ενός θερμαινόμενου τοιχώματος του αντιδραστήρα. Το υλικό που έρχεται σε επαφή με το τοίχωμα «τήκεται» ουσιαστικά και, καθώς κινείται μακριά, το υπολειμματικό έλαιο εξατμίζεται ως ατμοί πυρόλυσης (Jones, Holladay, Valkenburg, Stevens, Walton, Kinchin, Elliott & Czernik, 2009). Τα πλεονεκτήματα των αφαιρετικών αντιδραστήρων είναι ότι η πρώτη ύλη δεν απαιτεί υπερβολική άλεση και η διαδικασία επιτρέπει μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια σε σχέση με τους άλλους τύπους αντιδραστήρων πυρόλυσης. Αυτοί οι τύποι αντιδραστήρων μπορούν να χρησιμοποιήσουν σωματίδια μεγέθους έως και 20 mm, σε αντίθεση με τους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης που απαιτούν το μέγεθος των σωματιδίων να είναι 2 mm. Στον αντίποδα, αυτή η διαμόρφωση είναι ελαφρώς πιο πολύπλοκη εξαιτίας της μηχανικής φύσης της διαδικασίας. Η κλιμάκωση είναι μία γραμμική συνάρτηση της μεταφοράς θερμότητας, καθώς αυτό το σύστημα είναι ελεγχόμενο στην περιοχή της επιφάνειας. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι αφαιρετικών αντιδραστήρων είναι ο αντιδραστήρας δίνης και ο αντιδραστήρας περιστρεφόμενου δίσκου, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω.

4.6.3.1. Αντιδραστήρας δίνης (Vortex Reactor)

Στον αντιδραστήρα δίνης, τα σωματίδια παρασύρονται σε ένα ζεστό αδρανές αέριο (ατμός και άζωτο), ρέουν και έπειτα μπαίνουν μέσα στον σωλήνα του αντιδραστήρα εφαπτομενικά. Στη συνέχεια, τα σωματίδια αναγκάζονται να ολισθήσουν επί του τοιχώματος του αντιδραστήρα με μεγάλη ταχύτητα μέσω των υψηλών φυγοκεντρικών δυνάμεων. Τα σωματίδια τήκονται στον καυτό τοίχο του αντιδραστήρα που διατηρείται σε θερμοκρασία περίπου 625 °C και αφήνουν ένα υγρό φιλμ καυσίμου. Τα μη μετατρεπόμενα σωματίδια ανακυκλώνονται με ένα βρόγχο ειδικής ανακύκλωσης στερεών. Οι ατμοί που παράγονται πάνω στο τοίχωμα του αντιδραστήρα σαρώνονται γρήγορα προς τα έξω από τα αέρια μεταφοράς σε 50-100

mm. Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα είναι ικανός να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις της γρήγορης πυρόλυσης και να επιδείξει μια απόδοση παραγωγής της τάξεως του 65%.

4.6.3.2. Αντιδραστήρας περιστρεφόμενου δίσκου (Rotating Disk Reactor)

Στην πλάκα του περιστρεφόμενου αντιδραστήρα, τα αποθέματα αποβλήτων αναγκάζονται να γλιστρήσουν σε έναν καυτό δίσκο περιστροφής. Όταν τα απόβλητα βρίσκονται υπό πίεση και μεταφέρεται θερμότητα από τη θερμή επιφάνεια, μαλακώνουν και εξατμίζονται λόγω της επαφή τους με τον περιστρεφόμενο δίσκο που προκαλεί την αντίδραση της πυρόλυσης. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα αυτού είναι ότι δεν απαιτείται ενδιάμεσο αδρανές αέριο, με αποτέλεσμα να χρειάζεται μικρότερος εξοπλισμός επεξεργασίας. Αλλά, αυτή η διαδικασία εξαρτάται από την θερμή επιφάνεια, και ως εκ τούτου η βελτίωση της κλιμάκωσης μπορεί να είναι ένα ζήτημα για μεγαλύτερες εγκαταστάσεις (Sadaka & Boateng, 2010).

4.6.4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης κενού (Vacuum Pyrolysis Reactor)

Οι αντιδραστήρες κενού εκτελούν μία αργή διαδικασία πυρόλυσης με χαμηλότερα ποσοστά μεταφοράς ενέργειας που οδηγούν σε χαμηλότερες αποδόσεις καυσίμων από 35% έως 50%. Η διεργασία της πυρόλυσης σε αντιδραστήρα κενού είναι μηχανικά αρκετά περίπλοκη και απαιτεί υψηλό κόστος επένδυσης και συντήρησης. Ένας κινούμενος μεταλλικός ιμάντας μεταφέρει απόβλητα σ' ένα θάλαμο κενού υψηλής θερμοκρασίας. Στον ιμάντα, τα απόβλητα αναδεύονται περιοδικά μέσω ενός μηχανικού αναδευτήρα. Ένας καυστήρας και ένας επαγωγικός θερμαντήρας χρησιμοποιούνται με τηγμένα άλατα ως φορέας θερμότητας για την θέρμανση των αποβλήτων (Roy, Ianchette, Korving, Yang & DeCaumia, 1997). Λόγω της λειτουργίας στο κενό, οι συγκεκριμένοι αντιδραστήρες πυρόλυσης απαιτούν ειδική τροφοδοσία σίτισης καθώς και συσκευές απόρριψης για να διατηρείται μία καλή στεγανοποίηση ανά πάσα στιγμή. Το κύριο πλεονέκτημα των αντιδραστήρων κενού είναι ότι μπορούν να επεξεργάζονται μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια (έως 2-5 cm) από τους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης.

4.6.5. Αντιδραστήρας Περιστρεφόμενου Κώνου (Rotating Cone Reactor)

Η έντονη ανάμειξη αποβλήτων και θερμών αδρανών σωματιδίων αποτελεί τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο για την μεταφορά θερμότητας προς τα απόβλητα κατά την διαδικασία της πυρόλυσης. Στον αντιδραστήρα περιστρεφόμενου κώνου η αντίδραση της πυρόλυσης λαμβάνει χώρα μετά την ανάμειξη των αποβλήτων με καυτή άμμος, αντί για την χρησιμοποίηση αδρανούς αερίου. Τα απόβλητα και η άμμος εισάγονται στη βάση του κώνου ενώ η περιστροφή προκαλεί φυγόκεντρη δύναμη με αποτέλεσμα την μετακίνηση των στέρεων προς τα πάνω στο χείλος του κώνου. Καθώς τα στερεά ξεχειλίζουν από τον κώνο, οι ατμοί της πυρόλυσης κατευθύνονται σ' ένα συμπυκνωτή. Ο άνθρακας και η άμμος στέλνονται σε έναν καυστήρα, όπου η άμμος επαναθερμαίνεται πριν εισαχθεί και πάλι στη βάση του κώνου με τα νέα τροφοδοτούμενα απόβλητα. Αν και ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα περιστρεφόμενου κώνου είναι πολύπλοκος, επιδεικνύει υψηλή απόδοση καυσίμων (Wagenaar, Venderbosch, Carrasco, Strenziok & Van der Aa, 2001).

4.6.6. Αντιδραστήρας PyRos (PyRos Reactor)

Η πυρόλυση «PyRos» υλοποιείται σε ένα κυκλικό αντιδραστήρα με ενσωματωμένο φίλτρο θερμών αερίων. Τα απόβλητα και ο αδρανής φορέας θερμότητας εισάγονται ως σωματίδια εντός του κυκλώνα και τα στερεά μεταφέρονται από ανακυκλωμένους ατμούς της διαδικασίας. Λόγω της φυγόκεντρης δύναμης, τα σωματίδια κινούνται προς την περιφέρεια του κυκλώνα. Η μέση θερμοκρασία της διαδικασίας είναι 450 °C - 550 °C. Ο τυπικός χρόνος παραμονής του αερίου στον αντιδραστήρα είναι 0,5 – 1 s, έτσι οι δευτερεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης της πίσσας στον αντιδραστήρα μπορούν να μειωθούν. Οι ατμοί μεταφέρονται πολύ γρήγορα προς το κέντρο του κυκλώνα μέσω του περιστρεφόμενου φίλτρου. Τα υπόλοιπα αέρια και ο άνθρακας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη θέρμανση του φορέα θερμότητας και του αερίου μεταφοράς. Αυτός ο αντιδραστήρας είναι συγκριτικά μικρός και χαμηλού κόστους, με ικανότητα απόδοσης καυσίμου 70% - 75%.

4.6.7. Αντιδραστήρας τρυπάνι (Auger Reactor)

Σε αυτόν τον τύπο αντιδραστήρα, κοχλίες χρησιμοποιούνται για τη μετακίνηση των

αποβλήτων μέσω ενός θερμαινόμενου κυλινδρικού σωλήνα χωρίς οξυγόνο. Μια δίοδος δια μέσω του σωλήνα αυξάνει την πρώτη ύλη στην επιθυμητή θερμοκρασία πυρόλυσης, που κυμαίνεται από 400 °C - 800 °C. Σε αυτόν τον αντιδραστήρα ο χρόνος παραμονής του ατμού μπορεί να τροποποιηθεί με αλλαγή της θερμαινόμενης ζώνης μέσω της οποίας περνά ο ατμός.

4.6.8. Αντιδραστήρας πλάσματος (Plasma Reactor)

Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης πλάσματος κατασκευάζονται συνήθως με έναν κυλινδρικό σωλήνα από χαλαζία που περιβάλλεται από δύο ηλεκτρόδια χαλκού. Τα σωματίδια τροφοδοτούνται στο μέσο του σωλήνα χρησιμοποιώντας έναν μεταβλητή ταχύτητας κοχλία σαν τροφοδότη που βρίσκεται στην κορυφή του σωλήνα. Τα ηλεκτρόδια σε συνδυασμό με πηγές ηλεκτρικής ενέργειας παράγουν θερμική ενέργεια για τη ροή αερίων μέσω του σωλήνα. Το οξυγόνο απομακρύνεται μέσω αδρανούς αερίου. Αυτό το αδρανές αέριο χρησιμεύει επίσης για την παραγωγή πλάσματος. Οι παραγόμενοι ατμοί της πυρόλυσης απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα με τη βοήθεια μιας αντλίας κενού μεταβλητής ταχύτητας (Tang & Huang, 2005). Παρά την υψηλή κατανάλωση ενέργειας και το υψηλό κόστος λειτουργίας, οι αντιδραστήρες πλάσματος προσφέρουν μερικά μοναδικά πλεονεκτήματα στην πυρόλυση των αποβλήτων συγκριτικά με συμβατικούς αντιδραστήρες. Η υψηλή παραγόμενη θερμοκρασία κατά την πυρόλυση κλάσματος αντιστοιχεί με μια γρήγορη αντίδραση, η οποία παρέχει μια πιθανή λύση για τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά την αργή πυρόλυση, όπως η παραγωγή βαρέων ενώσεων πίσσας και η χαμηλή παραγωγικότητα αερίου σύνθεσης (syngas).[48,84] Σε αυτόν τον τύπο αντιδραστήρα, ο σχηματισμός πίσσας εξαλείφεται (Tang & Huang, 2005). Ωστόσο, ένα σημαντικό ποσοστό της θερμότητας από το θερμικό πλάσμα απελευθερώνεται στο γύρω περιβάλλον μέσω ακτινοβολίας και μετάδοσης.

4.6.9. Αντιδραστήρας μικροκυμάτων (Microwave Reactor)

Ο αντιδραστήρας μικροκυμάτων είναι μία από τις πρόσφατες έρευνες που επικεντρώνεται στην εφαρμογή της πυρόλυσης στην οποία η μεταφορά ενέργειας πραγματοποιείται μέσω της αλληλεπίδρασης των μορίων ή των ατόμων

χρησιμοποιώντας ένα φούρνο μικροκυμάτων θερμαινόμενης κλίνης. Οι διαδικασίες ξήρανσης και πυρόλυσης των αποβλήτων πραγματοποιούνται σε μια κοιλότητα φούρνου μικροκυμάτων που τροφοδοτείται από ηλεκτρική ενέργεια. Αδρανές αέριο ρέει συνεχώς μέσω του αντιδραστήρα με σκοπό να δημιουργήσει μια ελεύθερη από οξυγόνο ατμόσφαιρα και για να χρησιμεύσει ως το αέριο μεταφοράς. Οι αντιδραστήρες μικροκυμάτων προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συστήματα αργής πυρόλυσης, γεγονός που τους καθιστά μια αποτελεσματική μέθοδο για την ανάκτηση χρήσιμων χημικών ουσιών. Αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν την αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας, τον εκθετικό έλεγχο της διαδικασίας θέρμανσης καθώς επίσης και ενισχυμένη χημική δραστηριότητα που μειώνει το σχηματισμό ανεπιθύμητων ειδών. Επιπροσθέτως, απροσδόκητες φυσικές συμπεριφορές, όπως τα "καυτά σημεία" που εμφανίζονται στους αντιδραστήρες μικροκυμάτων, αυξάνουν την απόδοση σε «syngas» (Fernández & Menéndez, 2011).

4.6.10. Ηλιακός αντιδραστήρας (Solar Reactor)

Η χρήση των ηλιακών αντιδραστήρων στην πυρόλυση παρέχει τα κατάλληλα μέσα για την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας με τη μορφή χημικής ενέργειας. Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα κατασκευάζεται συνήθως με ένα σωλήνα χαλαζία, ο οποίος έχει αδιαφανείς εξωτερικούς τοίχους, οι οποίοι εκτίθενται σε συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Ένας παραβολικός ηλιακός συλλέκτης είναι συνδεδεμένος με τον αντιδραστήρα για τη συγκέντρωση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία είναι ικανή να παράγει υψηλές θερμοκρασίες (>700 °C) στον αντιδραστήρα για τις διεργασίες της πυρόλυσης (Boutin, Ferrer & Lede, 2002). Παρ' όλα αυτά, οι ηλιακοί αντιδραστήρες έχουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τους αντιδραστήρες αργής πυρόλυσης. Κατά την αργή πυρόλυση, μέρος της πρώτης ύλης χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία παραγωγής θερμότητας. Ως εκ τούτου, μειώνει τη ποσότητα της διαθέσιμης πρώτης ύλης και την ίδια στιγμή προκαλεί ρύπανση. Επιπλέον, η χρησιμοποίηση της ηλιακής ενέργειας κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης μεγιστοποιεί την ποσότητα διαθέσιμης πρώτης ύλης και υπερνικά το πρόβλημα της ρύπανσης. Επιπροσθέτως, οι ηλιακοί αντιδραστήρες είναι ικανοί για ταχύτερη εκκίνηση και για περιόδους τερματισμού λειτουργίας συγκρίσιμους με τους

αντιδραστήρες αργής πυρόλυσης (Shakya, 2007).

4.7. Χημικές αντιδράσεις της πυρόλυσης

Στις αρχικές αντιδράσεις της πυρόλυσης εντοπίζονται κατά κύριο λόγο διασπάσεις, κατά τις οποίες, παρατηρείται μετατροπή των χαμηλής πτητικότητας οργανικών συστατικών σε άλλα πιο πτητικά. Επιπλέον, στις αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνονται συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες προκαλούν τη μετατροπή των χαμηλής πτητικότητας οργανικών ενώσεων σε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα (κωκ). Τα πτητικά συστατικά που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια των παραπάνω αντιδράσεων, συμμετέχουν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις και μπορούν να μετατραπούν σε ελαφρύτερα προϊόντα, αέρια ή κάρβουνο. Στην περίπτωση κατά την οποία υπάρχει οξυγόνο, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα (Μουσιόπουλος, Καραγιαννίδης, 2002).

Πίνακας 4.2 - Οι αποδόσεις των προϊόντων της πυρόλυσης και αντίστοιχες τιμές θέρμανσης για τα διάφορα υλικά εισροής [¹S: Στερεά προϊόντα, L: Ρευστά προϊόντα, G: Αέρια προϊόντα. ²Τιμές Θέρμανσης σε MJ*m⁻³ υπολογίστηκαν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (0 °C και πίεση 1,01325 bar)]

Υλικά εισροής	Θερμοκρασία Πυρόλυσης	Αποδόσεις Προϊόντων ¹		Τιμές Θέρμανσης	
				[MJ*kg ⁻¹]	[MJ*kg ⁻¹]
	[°C]	[wt.- %]			
PCB					
Από Υπολογιστές	500	S:	78.0	-	
		L:	9.1	-	
		G:	12.9	58.8*	
Από Υπολογιστές	800	S:	68.9	-	
		L:	22.7	-	
		G:	4.7	16.6*	
Από Τηλεοράσεις	800	S:	60.0	-	
		L:	28.5	-	
		G:	6.5	17.5*	
Από Κινητά Τηλ.	800	S:	82.2	-	

		L:	15.2	-
		G:	2.3	16.2*
Μίξεις	500	S:	76.5	-
		L:	16.2	26.5**
		G:	7.3	-
Μίξεις	500	S:	37.0	-
		L:	39.0	35.6 - 39.8*
		G:	24.0	-

4.8. Ενεργειακή αξιοποίηση προϊόντων της πυρόλυσης

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης όταν υποστούν επιπλέον επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνθετικό καύσιμο. Για την παραγωγή ατμού, το αέριο σύνθεσης καίγεται και καθαρίζεται από στερεά. Κατόπιν, παρέχεται σε ατμολέβητα όπου και γίνεται η παραγωγή του ατμού και στη συνέχεια παράγεται ηλεκτρική ενέργεια μέσω ατμοστρόβιλου ή απευθείας μέσω Μηχανής Εσωτερικής Καύσης με ηλεκτρογεννήτρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

5.1. Συμπεράσματα

Μια επιτυχής προσέγγιση της ανακύκλωσης των PCB θα πρέπει να λάβει υπόψη την αξιοποίηση των ανακυκλωμένων αντικειμένων για να αντισταθμίσει το κόστος της ανακύκλωσης. Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, καθώς και των PCB, εξακολουθεί να είναι ένα δύσκολο έργο, λόγω της πολυπλοκότητας των υλικών αυτών και της πιθανής εξέλιξης των τοξικών ουσιών. Παραδοσιακά, η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από τα απόβλητα των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών διεξάγεται σε μεγάλη κλίμακα για μεγαλύτερα οικονομικά οφέλη. Η νομοθεσία πιέζει τώρα προς περισσότερο ολοκληρωμένες διεργασίες οι οποίες περιλαμβάνουν την ανάκτηση και την ανακύκλωση των κεραμικών και οργανικών κλασμάτων σε αντικατάσταση μη οικολογικών μεθόδων απόθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Ένα στάδιο αποσυναρμολόγησης απαιτείται πάντοτε για την αφαίρεση επικίνδυνων συστατικών, όπως οι μπαταρίες και οι συμπυκνωτές. Η χειρωνακτική διάλυση εφαρμόζεται ακόμα, παρά τις προσπάθειες για τη μετάβαση σε αυτοματοποιημένες διαδικασίες, οι οποίες ωστόσο πρέπει να εξελιχθούν περισσότερο για να είναι πραγματικά αποτελεσματικές. Η συντριβή και ο διαχωρισμός είναι τα βασικά σημεία για τη βελτίωση των περαιτέρω διαδικασιών. Η φυσική ανακύκλωση είναι μια πολλά

υποσχόμενη μέθοδος ανακύκλωσης, η οποία δεν προκαλεί περιβαλλοντική ρύπανση, απαιτεί λογικό κόστος επένδυσης σε εξοπλισμό, έχει χαμηλό ενεργειακό κόστος και εφαρμογές προϊόντων διαφοροποιημένων δυνατοτήτων. Ωστόσο ο διαχωρισμός μεταξύ των μεταλλικών και μη μεταλλικών κλασμάτων από απόβλητα τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών πρέπει να ενισχυθεί.

Η ανάκτηση των μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των παραδοσιακών πυρομεταλλουργικών μεθόδων στα κλάσματα των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών. Σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι πιο ακριβείς, περισσότερο προβλέψιμες και εύκολα ελεγχόμενες. Νέες ελπιδοφόρες βιολογικές μέθοδοι βρίσκονται υπό ανάπτυξη.

Θα πρέπει ωστόσο να έχουμε κατά νου ότι η χημική σύνθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων αλλάζει με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών καθώς υπάρχουν πιέσεις από περιβαλλοντικές οργανώσεις για την εύρεση εναλλακτικών λύσεων ως προς τα επιβλαβή υλικά. Μία ορθή μεθοδολογία πρέπει να λαμβάνει υπόψιν της τις νέες τεχνολογίες καθώς και τις νέες τεχνικές εξελίξεις των ηλεκτρονικών. Η σμίκρυνση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού κατ' αρχήν θα μειώσει τον όγκο των αποβλήτων των PCBs αλλά θα κάνει την ανάκτηση των υλικών ακόμα πιο δύσκολη καθώς και την επισκευή πιο δαπανηρή, ως εκ τούτου μια μεγάλη ποσότητα των PCBs αναμένεται σαν ηλεκτρονικά απόβλητα στο μέλλον.

Η πυρολυτική προσέγγιση είναι ελκυστική επειδή επιτρέπει την ανάκτηση πολύτιμων προϊόντων μέσω αερίων, ελαίων και στερεών καταλοίπων. Η εξέλιξη των τοξικών ουσιών μπορεί να ελεγχθεί με κατάλληλες μεθόδους, όπως η αφυδραλογόνωση, οι οποίες εξακολουθούν να είναι ακόμα υπό ανάπτυξη. Νέες τεχνολογίες έχουν προταθεί όπως η πυρόλυση σε κενό αέρος ή ο αποπολυμερισμός σε υπερκρίσιμη μεθανόλη.

Συμπερασματικά, η πυρόλυση θεωρείται μια από τις καινοτόμες τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας των αποβλήτων κυρίως γιατί είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον και η απόδοση της σε ενέργεια είναι αρκετά καλή. Στον αντίποδα, η τεχνολογία της βρίσκεται ακόμη σε εξελικτικό στάδιο, το κόστος κατασκευής και συντήρησής της είναι υψηλό, αλλά κυρίως προϋποθέτει τη διαλογή των αποβλήτων

προκειμένου η θερμογόνος δύναμη τους να είναι υψηλή και επομένως η ανάκτηση ενέργειας μεγαλύτερη. Συγκεντρωτικά, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνολογιών θερμικής επεξεργασίας ηλεκτρονικών αποβλήτων μέσω της πυρόλυσης θα μπορούσαν να συνοψιστούν στα παρακάτω (Φούντη Μ, 2004).

Γενικά, η τεχνική της πυρόλυσης απαιτεί υψηλής τεχνολογίας και επένδυσης μηχανολογικές εγκαταστάσεις, παρουσιάζει όμως και ουσιώδη πλεονεκτήματα. Η θερμοκρασία διάσπασης κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης είναι πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία καύσης, με αποτέλεσμα η θερμική καταπόνηση όλης της εγκατάστασης να είναι πολύ μικρότερη. Η διάσπαση γίνεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα και όχι σε οξειδωτική όπως η καύση και η περιεκτικότητα της τέφρας σε άνθρακα είναι πολύ μεγαλύτερη. Κατά την πυρόλυση, τα μέταλλα που περιέχουν τα απορρίμματα δεν οξειδώνονται και είναι πιο εύκολα εμπορεύσιμα και το παραγόμενο αέριο αξιοποιείται σε άλλη εστία και ίσως σε άλλο χώρο από τον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Από την καύση του αερίου της πυρόλυσης δεν παράγεται τέφρα και ο καθαρισμός των απαερίων είναι απλούστερος. Ο αρχικός όγκος των απορριμμάτων μειώνεται περισσότερο απ' ότι στην καύση και ανακτάται ενέργεια. Έτσι λοιπόν, μειώνονται οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και των αποβλήτων που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης παρατηρείται πολύ καλή περιβαλλοντική επίδοση (αδρανή κατάλοιπα - με υψηλές πιθανότητες αξιοποίησης) και παράγεται ένα εμπορεύσιμο προϊόν, όπως είναι η ηλεκτρική ενέργεια. Θετικό κρίνεται ακόμη το γεγονός πως υπάρχει δυνατότητα αυξημένων βαθμών ηλεκτρικής απόδοσης λόγω συνδυασμένου κύκλου. Επιπλέον, παρατηρείται να υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής πυρολυτικών ελαίων και ενός υποκατάστατου του πετρελαίου. Υπάρχει ακόμη μια πληθώρα δυνατοτήτων αξιοποίησης παραγόμενου καυσίμου αερίου και παράγεται ένα αέριο υψηλότερης θερμικής δύναμης από αυτό κατά τη διαδικασία της αεριοποίησης (Φούντη, Γιαννόπουλος, 2004). Στην περίπτωση της πυρόλυσης, ο κίνδυνος της ρύπανσης των υδάτων καθώς επίσης και ο κίνδυνος που προκαλείται από τις οσμές είναι χαμηλότεροι ενώ αντίθετα το ποσοστό ανάκτησης των πόρων είναι υψηλό. Έτσι λοιπόν, μέσω της πυρόλυσης ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος με

συνέπειες για την υγεία.

Στον αντίποδα, το μεγαλύτερο πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτείται τεμαχισμός και διαχωρισμός των απορριμμάτων πριν την πυρόλυση και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα αρκετά υψηλό κόστος για την εγκατάσταση και τη λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας. Επίσης η συνεχής χρησιμοποίηση βοηθητικού καύσιμου για να γίνει η πυρόλυση, καθώς επίσης και το μεγάλο κόστος των εγκαταστάσεων καθαρισμού των αερίων και των υγρών αποβλήτων, δρουν σαν ανασταλτικοί παράγοντες. Επιπλέον, τα παράγωγα της πυρόλυσης έχουν αρκετά προβλήματα και σε καμία περίπτωση δε μπορούν να διατεθούν στο περιβάλλον όπως έχουν, ενώ επιπρόσθετα, καθώς οι θερμοκρασίες δε φτάνουν τα επίπεδα της θερμικής αποδόμησης (1200 °C απουσία οξυγόνου), τα παραγόμενα υποπροϊόντα είναι ιδιαίτερος επικίνδυνα.

Η τεχνική της πυρόλυσης των απορριμμάτων είναι μια σχετικά νέα, αρκετά υποσχόμενη μέθοδος, η οποία όμως από εμπειρία εγκαταστάσεων που λειτουργούν κυρίως στις ΗΠΑ και την πρώην Δ. Γερμανία, δεν έχει δώσει ακόμα ικανοποιητικά αποτελέσματα σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας, ιδιαίτερα για τα οικιακά απορρίμματα. Μεγαλύτερες προοπτικές εξέλιξης δείχνουν πάντως να έχουν οι αντιδραστήρες μέσης θερμοκρασίας με τη μορφή περιστροφικού τυμπάνου ή ρευστοποιημένης κλίνης.

5.2. Μελλοντική Έρευνα

Η τεχνολογία της πυρόλυσης βρίσκεται ακόμη σε εξελικτικό στάδιο και η διαθέσιμη εμπειρία και τεχνογνωσία δεν είναι επαρκείς (Φούντη, Γιαννόπουλος, 2004). Γίνεται λοιπόν σαφές, ότι καθίσταται επιτακτική η περαιτέρω έρευνα σχετικά με την πυρόλυση ως εναλλακτική μέθοδο ανακύκλωσης τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών με σκοπό την ανάκτηση υλικών και την παραγωγή ενέργειας. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε πιλοτικό επίπεδο μπορεί να δώσει απαντήσεις σε καίρια ερωτήματα σχετικά με τη βιωσιμότητα της και τα εκάστοτε μειονεκτήματα της που χρήζουν ελαχιστοποίησης. Στη συνέχεια, η έρευνα θα πρέπει να εφαρμοστεί και σε μεγαλύτερη κλίμακα προκειμένου να προκύψουν περισσότερο αντικειμενικά αποτελέσματα. Καταρχάς, το επιστημονικό ενδιαφέρον θα πρέπει να επικεντρωθεί

στην μελέτη της ποιότητας των προϊόντων που προκύπτουν από τη διαδικασία αυτή, καθώς τα προϊόντα αυτά αναμένεται να χρησιμοποιηθούν με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Έτσι λοιπόν, μια ερευνητική πρόκληση θα μπορούσε να αποτελεί η βελτιστοποίηση της διαδικασίας της πυρόλυσης με σκοπό να μεγιστοποιηθεί η ποιότητα και η ποσότητα του προϊόντος δίνοντας παράλληλα τη δέουσα προσοχή στην ελαχιστοποίηση του κόστους και των περιβαλλοντικών ανησυχιών. Θα πρέπει λοιπόν να κατανοηθούν οι περιορισμοί της διαδικασίας της πυρόλυσης και να διερευνηθούν τα σημεία στα οποία μπορούν να υπάρξουν βελτιώσεις. Ακόμη, αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός της διερεύνησης της αξιοπιστίας των αντιδραστήρων αλλά και της ανάπτυξης καταλυτών που θα συμβάλουν στην αναβάθμιση των καυσίμων. Επιπλέον, πέρα από τα PCBs, που αποτελούν ένα μέρος μόνο των ηλεκτρικών συσκευών, η έρευνα θα μπορούσε να επεκταθεί και σε άλλα κλάσματα ή μείγματα κλασμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε πλαστικό, με σκοπό την εκτεταμένη παραγωγή πετρελαίου και αέριων καυσίμων. Καθώς λοιπόν, η διαδικασία της πυρόλυσης εξακολουθεί να είναι μια ανώριμη ακόμα μορφή τεχνολογίας και κυρίως να είναι ανέφικτη σε εμπορικό επίπεδο, θα πρέπει να ξεπεραστούν πολλά τεχνικά, οικονομικά και κοινωνικά εμπόδια προκειμένου να ανταγωνιστεί περισσότερο παραδοσιακές μεθόδους ανακύκλωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

- Aguado, R., Olazar, M., Gaisan, B., Prieto, R., & Bilbao, J. (2002). Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4559–4566.
- Alibardi, L., & Cossu, R. (2006), “Energy from Wastes and Biomasses:

Opportunities and State of the Art”, Proceedings Venice, Biomass and waste to energy symposium, Italy.

- Antal, M.J., Jr. Grönli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *42*, 1619–1640.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., & Balat, (2009). H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conv. Manag.*, *50*, 3147–3157.
- Bilitewski, B. (2006). Pyrolysis, Gasification and Plasma Technologies”, Proceedings Venice 2006: Biomass and Waste to Energy Symposium, Organized by (IWWG) and Environmental Sanitary Engineering Center (ESEC).
- Boutin, O., Ferrer, M., & Lede, J. (2002). Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation: experiments and modeling. *Chem. Eng. Sci.*, *57*, 15–25.
- Brammer, J.G., Lauer, M., & Bridgwater, A.V. (2006). Opportunities for biomass-derived “bio-oil” in European heat and power markets. *Energy Policy*, *34*, 2871–2880.
- Bridgwater, A.V. (2011). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Aston University Bioenergy Research Group, Birmingham, UK.
- Bridgwater, A.V., Czernik, S., & Piskorz, J. (2001). An overview of fast pyrolysis. *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, *2*, 977–997.
- Brigden, K., Labunska, I., Santillo, D., & Johnston, P., (2008). Chemical contamination at e-waste recycling and disposal sites in Accra and Korforidua, Ghana. Amsterdam: Greenpeace International.
- Canal Marques, A., Cabrera, J.M., & Malfatti, C.D.F. (2013). Printed circuit boards: a review on the perspective of sustainability. *J. Environ. Manag.* *131*, 298–306.

- Clemons, C. (2002). Wood-plastic composites in the United States. The interfacing of two industries. *For. Prod.* 52, 10.
- Cui, J., & Forssberg, E., (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, B99, 243 – 263.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228-256, ISSN: 03043894.
- Cunliffe, A.M., Jones, N., & Williams, P.T. (2003). Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 315–338.
- Dalrymple, I., Wright, N., Kellner, R., Bains, N., Geraghty, K., Goosey, M., & Lightfoot L. (2007). An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. *Circuit World*, 33, No 2, 52-58, ISSN 0305-6120.
- Demirbas, A.H (2005).. Yields and heating values of liquids and chars from spruce trunkbark pyrolysis. *Energy Source Part A*, 27, 1367–1373.
- Demibas, A., & Arin, G.(2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Source Part A*, 24, 471–482.
- Deng, W.J., Louie, P.K.K., Liu, W.K., Bi, X.H., Fu, J.M., & Wong, M.H. (2006). Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmospheric Environment*, 40, 6945-6955.
- Duan, H., Hou, K., Li, J., & Zhu, X. (2011). Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns. *Journal of Environmental Management*, 92, 392-

399, ISSN: 0301479.

- Dwivedy, M., & Mittal, R.K. (2012). An investigation into e-waste flows in India. *J. Clean. Prod.* 37, 229–242.
- European Commission, “Integrated Pollution Prevention and Control”, Reference Document on the best available techniques for waste incineration. August 2006. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wi_bref_0806.pdf
- European Environmental Agency. (2003). Waste from electrical and electronic equipment (WEEE) - quantities, dangerous substances and treatment methods. European Topic Centre on waste, Copenhagen.
- European Union. (2003a). 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 of European Union*, (L37), 46, 19-23.
- European Union. (2003b). Directive 2002/96/EC of the European Parliament and the council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of European Union*, (L37), 46, 24-39.
- Fernández, Y., & Menéndez, J.A. (2011). Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 91, 316–322.
- Francas, D., & Minner, S. (2009). Manufacturing network configuration in supply chains with product recovery. *Omega*, 37, 757-769.
- Fujimori, T., Takigami, H., Agusa, T., Eguchi, A., Bekki, K., Yoshida, A., et al., (2012). Impact of metals in surface matrices from formal and informal electronic-waste recycling around Metro Manila, the Philippines, and intra-

Asian comparison. *Journal of Hazardous Materials*, 221–222,139–146.

- Goosey, M. (2012). The materials of WEEE in *Goodship V., Stevels Ab. “Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook”*. Woodhead Publishing, UK.
- Gottberg, A., Morris, J., Pollard, S., Mark-Herbert, C., & Cook, M. (2006). Producer responsibility, waste minimisation and the WEEE Directive: case studies in eco-design from the European lighting sector. *Science of the Total Environment*, 359, 38–56.
- Guo, J., & Xu, Z. (2009). Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 567-590.
- Heikinen, J.M., Hordijk, J.C., Jong, W., & Spliethoff, H. (2003). Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 883-900.
- Huo, X., Peng, L., Xu, X., Zheng, L., Qiu, B., Qi, Z., Zhang, B., Han, D., & Piao, Z. (2007). Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China. *Environmental Health Perspectives*, (7), 115, 1113-1117.
- Ijomah, W.L., & Danis, M. (2012). Refurbishment and reuse of WEEE in *Goodship V., Stevels Ab. “Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook”*. Woodhead Publishing, UK.
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., & Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste*

Management, 32, 1209–1212.

- Jones, S.B., Holladay, J.E., Valkenburg, C., Stevens, D.J., Walton, C.W., Kinchin, C., Elliott, D.C., & Czernik, S. (2009). *Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case*; Report No. PNNL-18284; U.S. Department of Energy: Springfield, VA, USA, 2009.
- Jun-hui, Z., & Hang, M. (2009). Eco-toxicity and metal contamination of paddy soil in an e-wastes recycling area. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 744–750.
- Kahhat, R., Kim, J., Xu, M., Allenby, B., Williams, E., & Zhang, P. (2008). Exploring e-waste management systems in the United States. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 955-964.
- Kantarelis, E. (2009). *Thermochemical Treatment of Electric and Electronic Waste for Energy Recovery*, Stockholm: KTH.
- Kiddee, P., Naidu, R., & Wong, M.H. (2013). Electronic waste management approaches: an overview. *Waste Management*, 33, 1237–1250.
- Li, X.T., Grace, R., Lim, C.J., Watkinson, A.P., Chen, H.P., & Kim, J.R. (2004). Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass Bioenergy*, 26, 171–193.
- Li, J., Duan, H., Yu, K., Liu, L., & Wang, S. (2010). Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere. *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 810-815, ISSN: 09213449.
- Li, J., & Zeng, X. (2012). Recycling printed circuit boards in *Goodship V., Stevels Ab. “Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook”*. Woodhead Publishing, UK.

- Liu, R., Shieh, R.S., Yeh, R.Y.L., & Lin, C.H. (2009). The general utilization of scrapped PC board, *Waste Management*, 29, 2842-2845. ISSN: 0956053X.
- Long, Y.Y., Feng, Y.J., Cai, S.S., Ding, W.X., & Shen, D.S. (2013). Flow analysis of heavy metals in a pilot-scale incinerator for residues from waste electrical and electronic equipment dismantling. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 427–434.
- Lv, P.M., Xiong, Z.H., Chang, J., Wu, C.Z., Chen, Y., & Zhu, J.X. (2004). An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed. *Bioresour. Technol.*, 95, 95–101.
- Malkow, T. (2004). Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, 24, 53-79.
- Maoyun, H., Bo, X., & Shiming, L. (December 2008). Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, China.
- Maras, A.V.S., & Reuter, M.Am. (2012). Shredding, sorting and recovery of metals from WEEE: linking design to resource efficiency in *Goodship V., Stevels Ab. “Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook”*. Woodhead Publishing, UK.
- Mohan, D., Pittman, C.U., & Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels*, 20, 848–889.
- Nagurney, A., & Toyasaki, F. (2005). Reverse supply chain management and electronic waste recycling: a multitiered network equilibrium framework for e-

cycling. *Transportation research*, Part E, 41, 1-28.

- Niu, X., & Li, Y. (2007). Treatment of waste printed wire boards in electronic waste for safe disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 410-416, ISSN: 03043894.
- Ongondo, F.O., Williams, I.D., & Cherrett, T.J. (2011). How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*, 31, 714-730, ISSN: 095605.
- Ogunseitan, O. (2013). The basel convention and e-waste: translation of scientific uncertainty to protective policy. *Lancet Glob. Health* 1, 313–314.
- Rao, M.S., Singha, S.P., Sodhaa, M.S., Dubey, A.K., & Shyam, M. (2004). Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues. *Biomass Bioenergy*, 27, 155–171.
- Roy, C., Blanchette, D., Korving, L., Yang, J., & DeCaumia, B. (1997). Development of a Novel Vacuum Pyrolysis Reactor with Improved Heat Transfer Potential. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgewater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds.; Blackie Academic and Professional: London, UK, 351–367.
- Sadaka, S., & Boateng, A.A. (2010). *Pyrolysis and Bio-Oil, Agriculture and Natural Resources*; FSA1052; University of Arkansas: Fayetteville, AK, USA. Available online: http://www.uaex.edu/Other_Areas/publications/PDF/FSA-1052.pdf (accessed on 5 August 2010).
- Salhofer, S., & Tesar, M. (2011). Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1481-1488, ISSN: 03043894.
- Scharnhorst, W., Ludwig, C., Wochele, J., & Jolliet, O. (2007). Heavy metal partitioning from electronic scrap during thermal End-of-Life treatment.

Science of the Total Environment, 373, 576-584.

- Sepúlveda, A., Schluep, M., Renaud, F.G., Streicher, M., Kuehr, R., Hagelüken, Ch., & Gerecke, A.C. (2010). A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipment during recycling: Examples from China and India. *Environmental Impact Assessment Review*, 30, 28 – 41.
- Shakya, B.D. (2007). Pyrolysis of Waste Plastics to Generate Useful Fuel Containing Hydrogen Using a Solar Thermo-Chemical Process. Ph.D. Thesis, School of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Sydney, Sydney, Australia, 2007.
- Siddique, R., Khatib, J., & Kaur, I. (2008). Use of recycled plastic in concrete: a review. *Waste Management*, 28,1835–1852.
- Spalvins, E., Dubey, B., & Townsend, T. (2008). Impact of electronic waste disposal on lead concentrations in landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7452–7458.
- Tang, L., & Huang, H. (2005). Plasma pyrolysis of biomass for production of syngas and carbon adsorbent. *Energy Fuels*, 19, 1174–1178.
- Tsydenova, O., & Bengtsson, M. (2011). Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 31, 45-58.
- United Nations Environment Programme, (2005). E-waste: The Hidden Side of IT Equipment’s Manufacturing and Use.
- Vehlow, J., Bergfeldt, B., Jay, K., Seifert, H., Wanke, T., & Mark, F.E. (2000). Thermal treatment of electrical and electronic waste plastics. *Waste*

Management Res. 18, 131–140.

- Vidal, J. (2013). Toxic e-waste dumped in poor nations, says United Nations. *The Guardian*, pp. <http://www.theguardian.com/global-development/2013/dec/14/toxic-ewaste-illegal-dumping-developing-countries>.
- Wäger, P.A., Hirschler, R., & Eugster, M. (2011). Environmental impacts of the Swiss collection and recovery systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): A follow-up. *Science of the Total Environment*, 409, 1746-1756.
- Wagenaar, B.M., Venderbosch, R.H., Carrasco, J., Strenziok, R., & Van der Aa, B.J. (2001). Rotating Cone Bio-oil Production and Applications. In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgewater, A.V., Ed.; Blackwell Science: Oxford, UK, 1268–1280.
- Wang, X., Kersten, S.R.A., Prins, W., & Van Swaaij, (2005). W.P.M. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental Validation of Model Results. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8786–8795.
- Williams, P. T. (2005). *Waste treatment and disposal*. 2nd ed. West Sussex, England: Wiley.
- Wong, M.H., Wu, S.C., Deng, W.J., Yu, X.Z., Luo, Q., Leung, A.O.W., Wong, C.S.C., Luksemburg, W.J., & Wong, A.S. (2007). Export of toxic chemicals – A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environmental Pollution*, 149, 131-140.
- Xing, G.H., Chan, J.K.Y., Leung, A.O.W., Wu, S.C., & Wong, M.H. (2009). Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China. *Environment International*, 35, 76-82.
- Yang, J., Lu, B., & Xu, C. (2008). WEEE flow and mitigating measures in China. *Waste Management*, 28, 1589-1597.

- Zhang Yufeng et al., (2002). “A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste”, Department of Building Service, Tianjin University, Tianjin, China.
- Zheng, Y., Shen, Z., Cai, C., Ma, S., & Xing, Y. (2009). Influence of nonmetals recycled from waste printed circuit boards on flexural properties and fracture behavior of polypropylene composites. *Mater. Des.* 30, 958–963.
- Zoeteman, B. C. J., Krikke, H. R. & Venselaar, J. (2010). Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 47, 415-436.

Ελληνική

- Ανδρεαδάκης, Α. (2001). Θερμική Επεξεργασία Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (Α.Σ.Α.) και Ιλύων.
- Κούγκολος, Α., (2007). Εισαγωγή στην περιβαλλοντική Μηχανική. Θεσσαλονίκη: Τζιόλα.
- Μουσιόπουλος, Ν. Καραγιαννίδης, Α. (2002). Διαχείριση Απορριμμάτων. Θεσσαλονίκη: Πανεπιστημιακές σημειώσεις, ΑΠΘ.
- Οικονομόπουλος, Α.Π. (2007). Διαχείριση Οικιακού Τύπου Απορριμμάτων:

Προβλήματα Εθνικού Σχεδιασμού και Ορθολογικές Λύσεις.

- Παναγιωτακόπουλος. Δ.Χ., (2007). Βιώσιμη διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων. Θεσσαλονίκη: Ζυγός.
- Στάθης. Χ.Β., Χαλαράκης Ελ., (2004). Τεχνολογίες επεξεργασίας ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών στην Ημερίδα «τεχνολογίες Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων», Αθήνα.
- Φούντη, Μ. (2004). Σύγχρονα Συστήματα Καύσης-Τεχνολογίες Θερμικής Αξιοποίησης Αστικών Απορριμμάτων. Αθήνα: Πανεπιστημιακές σημειώσεις, ΕΜΠ.
- Φούντη, Μ. Γιαννόπουλος, Δ. (2004). Τεχνολογίες Αξιοποίησης Βιομάζας Αθήνα: Πανεπιστημιακές σημειώσεις, ΕΜΠ.