



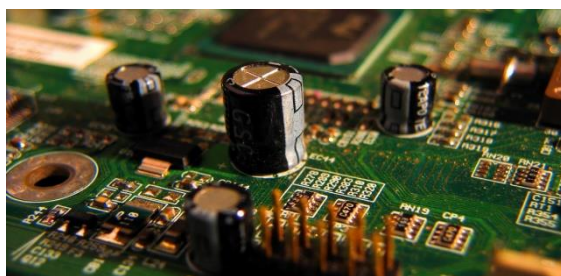
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων**

**Διπλωματική Εργασία**

**«Μελέτη και Αξιολόγηση Πρότυπων Δοκιμών Εκχύλισης Τοξικών  
Μετάλλων από Απόβλητα Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού»**



**Χριστόδουλος Παλανδρής**

**Εξεταστική Επιτροπή**

**Ευάγγελος Γιδαράκος (Καθηγητής, Επιβλέπων)**

**Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)**

**Ιωάννης Γεντεκάκης (Καθηγητής)**

**Χανιά 2016**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Μελέτη και αξιολόγηση πρότυπων δοκιμών εκχύλισης τοξικών μετάλλων από απόβλητα ηλεκτρονικού εξοπλισμού», που εκπονήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας του προπτυχιακού διπλώματος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της με οποιοδήποτε τρόπο.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Γιδαράκο Ευάγγελο, για την ανάθεση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για την ευκαιρία να κατανοήσω βαθύτερα το πρόβλημα των Ηλεκτρονικών Αποβλήτων, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών Αποβλήτων Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ιδιαίτερα καίρια και πολύτιμη υπήρξε η καθοδήγηση και οι κατευθυντήριες οδηγίες που έλαβα από την υποψήφια διδάκτορα κ. Αθανασία Κουσαϊτή, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης, που συνέβαλαν στην ομαλή διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας. Η βοήθεια της ήταν σημαντική, και ήταν πάντα διαθέσιμη προκειμένου να ασχοληθεί με οποιοδήποτε απορία που αφορούσε την παρούσα εργασία, παρουσιαζόταν.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον καθηγητή κ. Ι. Γεντεκάκη και τον επίκουρο καθηγητή κ. Ν. Ξεκουκουλωτάκη για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή και να αξιολογήσουν την εργασία μου.

Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους των φοιτητικών μου χρόνων, με τους οποίους περάσαμε πολλές αξέχαστες στιγμές, κάνοντας τα χρόνια αυτά αξιομνημόνευτα. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλεται στους γονείς μου Λεωνίδα και Φωτεινή καθώς και τον αδερφό μου Μιχάλη, που μου έδωσαν την δυνατότητα να μπορέσω να πραγματοποιήσω τις προσδοκίες μου, καθώς όλα αυτά τα χρόνια με υποστηρίζουν σε όλες μου τις επιλογές και βρίσκονται πάντα στο πλευρό μου, σε κάθε μου απόφαση.

Παλανδρής Χριστόδουλος

Χανιά 2016

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η εν δυνάμει επικινδυνότητα των αποβλήτων ηλεκτρονικού εξοπλισμού, όσο αφορά την εκχύλιση τοξικών μετάλλων υπό συνθήκες που προσομοιώνονται, σε εργαστηριακή κλίμακα, με χρήση πρότυπων μεθόδων έκπλυσης. Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων, όπως αυτά ορίζονται από την Οδηγία 2002/95/Εκ του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του Συμβουλίου (RoHs Οδηγία) και της αναδιατυπωμένης Οδηγίας (2011/65/ΕΕ), συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της συνολικής περιεκτικότητας των αποβλήτων σε τοξικά μέταλλα.

Τα ηλεκτρονικά απόβλητα που αποτέλεσαν αντικείμενο της μελέτης, ήταν οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, καθώς και τα περιεχόμενα εξαρτήματα τους που διαχωρίστηκαν και εξετάστηκαν ξεχωριστά, οι οθόνες (monitors) τύπου υγρών κρυστάλλων και τα πλαστικά μέρη του εξοπλισμού.

Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε τη συλλογή, την αποσυναρμολόγηση και το διαχωρισμό των μερών. Ακολούθησε προεπεξεργασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή των μεθόδων ολικής διαλυτοποίησης και μεθόδων εκχύλισης με σκοπό να προσομοιαστούν διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος με τις οποίες θα έρθουν σε επαφή τα απόβλητα μετά το τέλος ζωής τους. Επιλέχθηκαν συσκευές που κατασκευάστηκαν μετά το 2006 για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά στην τήρηση ή μη, των ορίων που επέβαλε η Οδηγία 2002/95/ΕΚ που τέθηκε σε ισχύ από τον Ιούλιο του 2006. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων Cd, Cr, Hg, Pb, καθώς και των Al, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sn, των οποίων η τοξικολογική σημασία είναι αυξημένη, έγινε με τη χρήση της μεθόδου της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα εκάστοτε θεσμοθετημένα όρια της κάθε μεθόδου.

Δίνεται επίσης έμφαση στη διαχείριση, στην ασφαλή εναπόθεση αλλά και στα επιτρεπτά όρια των ρυπογόνων ουσιών που εμπεριέχονται στις οθόνες, καθώς η πρόληψη και η προφύλαξη είναι δυνατόν να μειώσουν τους κινδύνους που απειλούν τόσο το περιβάλλον αλλά και την υγεία.

## ABSTRACT

In this study, the implementation of potential hazard of end-of-life electronic waste was determined, under laboratory environmental conditions simulation, by standard extraction evaluation methods. The concentration of toxic metals measured were compared with the limits of the 2002/95/EC “Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment” (RoHs Directive) and its recast (2011/65/EE) in order to determine the leachability of the metals contained in the e-wastes samples from PC components and compare the results as defined by the relevant legislation with the relevant permissible concentration limits.

The major components of the e-waste examined included printed wired boards, glass of liquid crystal display (LCD) monitors and the relevant plastic parts. The laboratory procedure steps were the collection, the disassembly and then the assessing of protocol test. The year of manufactured was selected after 2006 for all the appliances in order to ascertain that the collected devices complied with the regulations of the Directive 2002/95/EC. Following the experimental procedure the size reduction of the material, the homogenizing and the digestion of each sample were taken place. Finally, the determination of metals concentrations such as Cd, Cr, Hg, Pb, also Al, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sn, was performed by application of different leaching techniques. The instrumentation method that was chosen for the sample analysis, was mass spectrometry inductively coupled plasma (ICP-MS) and the results were compared with each legislative limit for the methods.

Also, the proper management, the safe storage are underlined through the evaluation of the compliance with the European Union’s Directive concerns the toxic metals that are contained in the LCDs screens, the printed circuit boards and the plastic cases in the way of prevention of potential contamination in the environmental media.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1° .....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1 Γενικά στοιχεία .....	3
1.1.1 Ορισμοί ΗΗΕ και ΑΗΗΕ .....	4
1.1.2 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα .....	9
1.1.3 Υφιστάμενη κατάσταση σε παγκόσμιο επίπεδο .....	11
1.1.4 Σύσταση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ).....	15
Κεφάλαιο 2° .....	17
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΗΗΕ.....	17
2.1 Τεχνολογία και δομή ηλεκτρονικού εξοπλισμού .....	17
2.1.1 Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων – PCBs.....	17
2.1.2 Οθόνες τύπου LCD .....	20
2.1.3 Πλαστικά τμήματα του Η/Υ .....	21
2.1.4 Επικίνδυνες Ουσίες.....	22
2.2 Διαχείριση ΑΗΗΕ.....	24
2.2.1 Συλλογή Ηλεκτρονικών Αποβλήτων .....	25
2.2.2 Αποσυναρμολόγηση .....	26
2.2.3 Μέθοδος Τεμαχισμού – Διαχωρισμού .....	27
2.2.4 Ανακύκλωση ΑΗΗΕ .....	31
2.3 Ανασκόπηση σε περιπτώσεις ρύπανσης πεδίου .....	33
2.3.1 Γενικά Στοιχεία.....	33
2.3.2 Στοιχεία μελετών .....	34
Κεφάλαιο 3° .....	37
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	37
3.1 Στόχος της πειραματικής διαδικασίας.....	37
3.2 Συλλογή Ηλεκτρονικών Αποβλήτων .....	38
3.3 Προετοιμασία των δειγμάτων .....	39
3.3.1 Αποσυναρμολόγηση και πρωταρχική επεξεργασία .....	39
3.3.2 Τεμαχισμός και κονιορτοποίηση .....	41
3.4 Ολική Διαλυτοποίηση .....	42
3.5 Μέθοδοι Εκχύλισης .....	43
3.5.1 Γενικά στοιχεία μεθόδων εκχύλισης .....	44
3.5.2 Παράμετροι δοκιμών εκχύλισης.....	46
3.5.3 Στοιχεία στατικών και δυναμικών μεθόδων .....	48
3.6 Ανάλυση δειγμάτων.....	50
Κεφάλαιο 4° .....	52
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	52
4.1 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων .....	52
4.1.1 Αποτελέσματα Ολικής Διαλυτοποίησης.....	52
4.1.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα όρια TTLC.....	60
4.1.3 Αποτελέσματα μεθόδου WET .....	62
4.1.4 Αποτελέσματα μεθόδου TCLP και SPLP.....	63
4.1.5 Αποτελέσματα DIN 38414-S4 .....	67
4.1.6 Αποτελέσματα δυναμικής μεθόδου έκπλυσης NEN 7343 .....	68
Κεφάλαιο 5° .....	73
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	73
5.1 Συμπεράσματα.....	73
5.2. Προτάσεις .....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Βασικά στοιχεία κατασκευής πλακέτας μονής όψης.....	17	
Εικόνα 2. Βασικά στοιχεία κατασκευής πλακέτας διπλής όψης .....	18	
Εικόνα 3. Βασικά στοιχεία κατασκευής πλακέτας πολλαπλών στρωμάτων .....	18	
Εικόνα 4: Αντιστάσεις και το εσωτερικό τους .....	19	
Εικόνα 5: Κεραμικοί πυκνωτές	Εικόνα 6: Πυκνωτές ταντάλιου και αλουμινίου.....	19
Εικόνα 7: Μέρη από τα οποία αποτελείται η οθόνη υγρών κρυστάλλων.....	20	
Εικόνα 8: Μορφή γραμμής αποσυναρμολόγησης με χρήση της τρίτης διάταξης.....	27	
Εικόνα 9 : Μηχανολογικό σχέδιο τεμαχιστή.....	28	
Εικόνα 10 : Μηχανισμός τεμαχισμού στο χώρο της γραμμής παραγωγής.....	29	
Εικόνα 11 και Εικόνα 12: Υφιστάμενη κατάσταση σε Γκάνα και Κίνα, αντίστοιχα.....	34	
Εικόνα 13: Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, εξαρτήματα όπως απομονώθηκαν από την πλακέτα και LCD οθόνη, χωρίς το πλαστικό περίβλημα, πριν και μετά τη μείωση του μεγέθους.....	40	
Εικόνα 14: Δείγματα κονιορτοποιημένα με κοκκομετρία πάνω από 0,5mm (α) και το τελικό ομογενοποιημένο δείγμα με κοκκομετρία κάτω από 0,5mm (β).....	41	
Εικόνα 15: (α) ICP-MS 7500cx και (β) Autosampler ASX-500.....	51	

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αριθμός προσωπικών υπολογιστών ανά χώρα σε σχέση με το ΑΕΠ της χώρας για 161 χώρες. .	12
Σχήμα 2: Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός σε τόνους που έχει διατεθεί στην αγορά, έχει συλλεχθεί, επεξεργαστεί και ανακυκλωθεί το διάστημα 2007-2012 (η μονάδα ισοδυναμεί με 1000 τόνους. ....	13
Σχήμα 3: Κύριοι προορισμοί ΑΗΗΕ σε Κίνα και Ινδία και περιοχές υποδοχής και επεξεργασίας ΗΗΕ.....	14
Σχήμα 4: Εξαγωγή ΑΗΗΕ σε όλο τον κόσμο. ....	15
Σχήμα 5: Τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε εγκατάσταση διαχείρισης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων σε αναπτυσσόμενη περιοχή της Κίνας και στην γύρω περιοχή από την εγκατάσταση.....	35
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση δυναμικής μεθόδου NEN 7343 .....	49

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Ανακύκλωση/επαναχρησιμοποίηση ΑΗΗΕ σε kg ανά κάτοικο για χώρες της ΕΕ για το έτος 2013.. .....	7
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Ελλάδα . ....	10
Διάγραμμα 3: Ποσότητες ΗΗΕ σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης εκφρασμένες σε kg ανά κάτοικο που εισήχθησαν στην αγορά*, που συλλέχθηκαν συνολικά ή από τα νοικοκυριά και που επαναχρησιμοποιήθηκαν/ ανακυκλώθηκαν για το έτος 2010 .....	11
Διάγραμμα 4: Χρήση πλαστικών σε οθόνες. ....	22
Διάγραμμα 5: Ποσοστιαία απεικόνιση των περιεχομένων μιας τυπωμένης πλακέτας ηλεκτρονικών κυκλωμάτων .....	23
Διάγραμμα 6: Η αλυσίδα της ανακύκλωσης.....	25
Διάγραμμα 7: Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.....	31
Διάγραμμα 8 : Ακολουθία διεργασιών κατά την πειραματική διαδικασία.....	38
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ροής των μεθόδων που ακολουθήθηκαν για τον τελικό χαρακτηρισμό των αποβλήτων.....	43
Διάγραμμα 10: Συγκεντρώσεις μετάλλων που προέκυψαν από ανάλυση πλαστικών περιβλημάτων σε (mg/kg). ....	53
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα προσδιορισμένων συγκεντρώσεων μετάλλων για τις οθόνες υγρών κρυστάλλων σε mg/kg.....	54
Διάγραμμα 12: Σύγκριση συγκέντρωση τοξικών μετάλλων από εκχυλίσματα ηλεκτρονικών αποβλήτων με τα επιτρεπόμενα όρια για τα υπόγεια νερά με χρήση της πρότυπης δοκιμής εκχύλισης SPLP.....	66
Διάγραμμα 13: Μεταβολή του pH του υγρού έκπλυσης κατά την εφαρμογή της μεθόδου NEN 7343. ....	69

Διάγραμμα 14: Μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του υγρού έκπλυσης κατά την εφαρμογή της μεθόδου NEN 7343. ....	69
---	----

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κατηγορίες Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/96/EC. και αυτή την πηγή στην έχω δώσω να την συμπληρώσεις επίσης στη ξένη βιβλιογραφία.....	6
Πίνακας 2: Κατηγορίες ΑΗΗΕ και οι σχετικοί βαθμοί αξιοποίησης/ ανακύκλωσης, με βάση το μέσο βάρος της κάθε συσκευής, όπως θεσπίζονται από την Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, 2003. ....	6
Πίνακας 3: Υποκατηγορίες ΗΗΕ σύμφωνα με το Παράρτημα Α του Προεδρικού Διατάγματος 117/2004. ...	8
Πίνακας 4 Ποσοστά Εξοικονόμησης ενέργειας κατά την χρήση δευτερογενών πρώτων υλών κατά την ανακύκλωση .....	32
Πίνακας 5: Μέσες τιμές για συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε περιοχή στην Κίνα, μετά από δειγματοληψία του εδάφους. Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε mg/kg ανά ξηρού δείγματος εδάφους	34
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων αποβλήτων. ....	39
Πίνακας 7: Συνθήκες μεθόδων χώνευσης για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.....	43
Πίνακας 8: Σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης (US EPA, 1989, Van der Sloot et al., 1997). ....	45
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας με λεπτομέρειες για την κάθε μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.....	50
Πίνακας 10: Αποτελέσματα ολικής διαλυτοποίησης αναφορικά με τα δείγματα πλαστικού περιβλήματος σε (mg/kg). ....	53
Πίνακας 11: Αποτελέσματα ολικής διαλυτοποίησης αναφορικά με τα δείγματα οθονών LCDs (mg/kg)... ..	54
Πίνακας 12: Αποτελέσματα ολικής διαλυτοποίησης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (mg/kg)... ..	56
Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης των επιμέρους εξαρτημάτων των τυπωμένων πλακετών και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αυτά περιέχουν σε mg/kg.....	57
Πίνακας 14: Τιμές τοξικών μετάλλων σε δείγματα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων που προσδιορίστηκαν σε διαφορετικές έρευνες.....	58
Πίνακας 15: Αποτελέσματα ανάλυσης των επιμέρους εξαρτημάτων των τυπωμένων πλακετών και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αυτά περιέχουν σε mg/kg.....	58
Πίνακας 16: Αποτελέσματα ανάλυσης ομογενοποιημένου δείγματος και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αυτό περιέχει σε mg/kg. ....	59
Πίνακας 17 : Όρια χαρακτηρισμού επικινδυνότητας TTLC για ανόργανες παραμέτρους .....	61
Πίνακας 18: Σύγκριση τιμών ομογενοποιημένου δείγματος με τις αντίστοιχες τιμές που ορίζονται από τη μέθοδο EPA 3050 για τον προσδιορισμό της TTLC σε mg/kg. ....	61
Πίνακας 19: Όρια χαρακτηρισμού επικινδυνότητας STLC για ανόργανες παραμέτρους σε mg/L .....	62
Πίνακας 20: Σύγκριση τιμών ομογενοποιημένου δείγματος με τις αντίστοιχες τιμές που ορίζονται από τη μέθοδο EPA 1312 για τον προσδιορισμό των STLC σε mg/L. ....	63
Πίνακας 21: Τιμές συγκεντρώσεων για το συνολικό δείγμα όπως προέκυψαν από τις δοκιμές έκπλυσης TCLP και SPLP σε mg/L και σύγκριση με όρια συγκεντρώσεων στα υπόγεια ύδατα σε mg/L.....	65
Πίνακας 22: Τιμές συγκεντρώσεων σε mg/L για το συνολικό δείγμα όπως προέκυψαν κατά την μέθοδο DIN 38414 S4.....	67
Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών μετρούμενου pH και Redox των υγρών έκπλυσης της μεθόδου NEN 7343 και οι αναλογίες υγρού/ στερεού (L/s).....	68
Πίνακας 24: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων όπως προέκυψαν κατά την μέθοδο NEN 7343 σε mg/L σε κάθε κλάσμα εκχύλισης και η συνολική συγκέντρωση εκχύλισης κάθε στοιχείου από το εξεταζόμενο δείγμα μας, εκφρασμένη σε mg/kg.....	71



# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επονομαζόμενες Τεχνολογίες Πληροφόρησης και Επικοινωνίας, (Information and Communication Technologies) ΤΠΕ, έχουν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στη σύγχρονη ζωή, στις διεθνείς επιχειρήσεις, στη παγκόσμια διακυβέρνηση, στην επικοινωνία, στην ψυχαγωγία, στις μεταφορές, στην εκπαίδευση και στην υγεία. Αυτό είναι αποτέλεσμα του υψηλού όγκου παραγωγής και χρήσης ηλεκτρονικών προϊόντων, ιδίως των προσωπικών υπολογιστών, κινητών τηλεφώνων και των τηλεοράσεων. Η πρόσβαση στις ΤΠΕ έχει αναγνωριστεί ως ένας δείκτης της οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης της χώρας. Η διαφορά όσον αφορά στην πρόσβαση στις ΤΠΕ μεταξύ των ανεπτυγμένων και των αναπτυσσόμενων χωρών, αναφέρεται ως «ψηφιακό χάσμα». Ως αποτελέσματα της παγκοσμιοποιημένης οικονομίας το κύριο αντίβαρο της ανάπτυξης έχει αποδειχτεί το ζήτημα της διαχείρισης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων. Η αύξηση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων και η επικράτηση καταναλωτικών κοινωνικών προτύπων συνδέονται με την ολοένα μεγαλύτερη παραγωγή αποβλήτων ηλεκτρονικού και ηλεκτρολογικού εξοπλισμού.

Εδώ όμως ανακύπτει ένα από τα πιο δύσκολα ζητήματα στο δίκαιο του περιβάλλοντος, που δεν είναι άλλο από αυτό της διασυνοριακής μεταφοράς των επικίνδυνων αποβλήτων στα οποία περιλαμβάνονται τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Το διεθνές εμπόριο αποβλήτων είναι ένα ζήτημα ήσσονος σημασίας, όταν μετατρέπεται δε σε παράνομο διεθνές εμπόριο επικίνδυνων αποβλήτων με σαφείς αρνητικές επιπτώσεις τόσο στη δημόσια υγεία όσο και στο περιβάλλον γενικότερα. Οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι προέρχονται από τη μη ορθή διαχείριση των αποβλήτων κατά τη φάση της προσωρινής αποθήκευσής τους, κατά την εναπόθεσή τους σε παράνομες χωματερές είτε όταν αναμειγνύονται με αστικά απόβλητα.

Η άκριτη και σε πληθώρα περιπτώσεων παράνομη εναπόθεση αποβλήτων ηλεκτρονικού εξοπλισμού σε αναπτυσσόμενες χώρες, αλλά και αναπτυγμένες χώρες όπως η Ελλάδα, έχει ως αποτέλεσμα να εκπλύονται επικίνδυνες ουσίες σε ποσότητες που σχετίζονται με τον όγκο και το είδος των αποβλήτων και εν τέλει να καταλήγουν σε επιβλαβείς συγκεντρώσεις στο έδαφος, στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά. Λόγοι οικονομικοί εντείνουν τις παράνομες εξαγωγές ηλεκτρονικών αποβλήτων σε αναπτυσσόμενες χώρες με το πρόσχημα της ανακύκλωσης και ανάκτησης υλών. Ως αποτέλεσμα διαπιστώνεται η διαρκής επιβάρυνση του περιβάλλοντος με επιβλαβείς ουσίες μέσω της διάβρωσης των διαφόρων μερών των ηλεκτρονικών αποβλήτων τα οποία αποθηκεύονται και διαχειρίζονται εκτεθειμένα σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Συγκεκριμένα η επεξεργασία των ΑΗΗΕ, με απώτερο στόχο την ανακύκλωση δύναται να συνιστά πρόβλημα για τη δημόσια υγεία λόγω των τοξικών ουσιών που διαφεύγουν άμεσα μέσω της αποσυναρμολόγησης τους ή όταν αποσπώνται πολύτιμα υλικά από τα ΑΗΗΕ με χρήση μη εγκεκριμένων διαδικασιών και χωρίς μέσα διασφάλισης αέριων και υγρών διαφυγών. Η ακατάλληλη επεξεργασία και η ανεξέλεγκτη απόρριψη αποβλήτων στις αναπτυσσόμενες, κυρίως, αλλά και αναπτυγμένες χώρες, επηρεάζει άμεσα το υδάτινο περιβάλλον και χωρίς την εφαρμογή των βέλτιστων πρακτικών ανάκτησης, το αποτέλεσμα είναι να χάνονται ανακυκλώσιμα πολύτιμα μέταλλα και πλαστικές ύλες. Τέλος, η εντατική εξόρυξη των πρώτων υλών για την κάλυψη των ολοένα αυξανόμενων αναγκών παραγωγής Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού οδηγεί σε επιπλέον σοβαρή υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία καθορίζεται και ποσοτικοποιείται η ρύπανση από εν δυνάμει τοξικά μέταλλα που περιέχονται σε απόβλητα σύγχρονου ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες πρότυπες πειραματικές μέθοδοι εκχύλισης που αναπτύσσονται εργαστηριακά και εξετάζονται συγκεκριμένα μέρη από τα οποία απαρτίζεται ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής. Μέσω των διαφόρων τεχνικών προσομοιάζονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες επιδρούν στη διάβρωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων τα οποία εναποτίθενται σε χωματερές, ΧΥΤΑ και σε προσωρινούς χώρους αποθήκευσης. Ως εκ τούτου, προσδιορίζονται τα μέταλλα ποιοτικά και ποσοτικά και γίνεται σύγκριση με τα επιτρεπόμενα όρια που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή και αμερικάνικη νομοθεσία. Πιο αναλυτικά χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (Printed Circuit Boards) PCB, πλαστικών οθόνης και επίσης δείγματα από οθόνη τεχνολογίας υγρών κρυστάλλων (LCD).

Οι μέθοδοι που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα, περιλαμβάνουν τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και στατικές μεθόδους εκχύλισης (WET, TCLP, SPLP, DIN) και την ευρωπαϊκή μέθοδο δυναμικής έκπλυσης (NEN 7343) για το χαρακτηρισμό της τοξικότητας. Στη διπλωματική αυτή εξάγονται συμπεράσματα για την υπό συνθήκες εν δυνάμει τοξικότητα των αποβλήτων μέσω της προσομοίωσης της έκθεσης των ΑΗΗΕ σε ιδιαίτερες περιβαλλοντικές συνθήκες. Επίσης γίνεται έλεγχος της αναγκαιότητας αναθεώρησης των νομοθετικών διατάξεων σχετικά με τα ορθά μέτρα διαχείρισης κατά την προσωρινή αποθήκευση, μεταφόρτωση σε χώρους ανακύκλωσης και την συμπερίληψη στα επικίνδυνα κατασκευαστικά στοιχεία, τόσο των οθονών υγρών κρυστάλλων που είναι μικρότερες από 100 τετραγωνικά εκατοστά αλλά, και τις πλακέτες ηλεκτρονικών κυκλωμάτων που είναι μικρότερες τα 10 τετραγωνικά εκατοστά.

## 1.1 Γενικά στοιχεία

Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού, συντομογραφικά ΑΗΗΕ, είναι μία από τις ταχύτερα αυξανόμενες ροές αποβλήτων, σε όλο τον κόσμο. Η αύξηση του όγκου των ΑΗΗΕ συνάδει, ταυτοχρόνως, την αύξηση των πολυάριθμων επικίνδυνων ή εν δυνάμει τοξικών ουσιών που απορρέουν από τη διαχείρισή τους στο περιβάλλον και την εντατική εκμετάλλευση πολύτιμων και σπάνιων μετάλλων που περιέχονται σε αυτά. Επομένως, η μελέτη των επιλογών διαχείρισης και ανακύκλωσης των αποβλήτων, με σκοπό την ανάκτηση των υλικών, καθιστά την ασφαλή διάθεση ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα που τίθεται υπό εξέταση παγκοσμίως (**Duygan, M., & Meylan, G., 2015**).

Το πρόβλημα της διαχείρισης επιδεινώνεται με τα περισσότερα ηλεκτρονικά απόβλητα να απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφή αποβλήτων. Στις αναπτυσσόμενες χώρες το 80% αποστέλλονται (συχνά παράνομα) προς τις αναπτυσσόμενες χώρες, όπως την Κίνα, την Ινδία, τη Γκάνα και τη Νιγηρία για ανακύκλωση. Στο πλαίσιο της άτυπης οικονομίας των χωρών αυτών χρησιμοποιούνται στοιχειώδεις τεχνικές ανακύκλωσης. Συνεπώς, η διακίνηση των ΑΗΗΕ προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία καθώς οι αναπτυσσόμενες χώρες επωμίζονται το βάρος ενός παγκόσμιου προβλήματος σε συνδυασμό με τη ανεπαρκή τεχνογνωσία για την αντιμετώπιση του θέματος (**Lundgren, K., 2012**).

Μεταξύ των κατηγοριών των αποβλήτων αυτών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατηγορία του εξοπλισμού πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών, όπως φορητοί υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα που απορρίπτονται με αξιοσημείωτους ρυθμούς. Τούτο οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού διείσδυσης στην αγορά, στη μείωση της διάρκειας ζωής τους με τις εξελίξεις της τεχνολογίας και στην πολύπλοκη σύνθεσή τους με υψηλές συγκεντρώσεις πολύτιμων μετάλλων σε σχετικά μικρές ποσότητες (**Duygan, M., & Meylan, G., 2015**). Επί του παρόντος, το απορριφθέν ρεύμα των αποβλήτων κατέχει μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με το ανακυκλούμενο ρεύμα, σύμφωνα με στοιχεία του NCER - National Center for Electronics Recycling<sup>1</sup> (**Apurva, S. & Nilesh, R. 2015**). Υπολογίζεται ότι απορρίπτονται 41 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο, μια ποσότητα η οποία προβλέπεται να ανέλθει και να προσεγγίσει τους 50 εκατομμύρια τόνους έως το 2017, σύμφωνα με την έκθεση του UNEP που δημοσιεύτηκε στη Γενεύη (**UNEP, 2015**). Οι έρευνες σε παγκόσμιο επίπεδο φανερώνουν πως 20kg παραγόμενων ΑΗΗΕ αντιστοιχούν ανά άτομο κάθε χρόνο σε όλο τον κόσμο (**Apurva, S. & Nilesh, R. 2015**).

---

<sup>1</sup> NCER - National Center for Electronics Recycling: μη-κερδοσκοπικός οργανισμός που ιδρύθηκε το 2005, και συμμετέχει σε έρευνες σχετικά με την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται στις ΗΠΑ.

Εξετάζοντας από περιβαλλοντικής σκοπιάς τη σύνθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων η οποία παρουσιάζει σημαντική ετερογένεια, επισημαίνεται η παρουσία ενός ευρέως φάσματος ενώσεων και ουσιών, πάνω από 1000 διαφορετικές. Ανάλογα με τη συνολική τους σύνθεση κατατάσσονται σε «επικίνδυνα» ή μη «επικίνδυνα» απόβλητα με βάση θεσπισμένα νομοθετικά όρια. Παρόλα αυτά, η τοξικότητα που παρουσιάζουν ορισμένες χημικές ουσίες παραμένει άγνωστη. Ειδικότερα τα ηλεκτρονικά προϊόντα αποτελούνται από σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα, σε ποσοστό της τάξης του 50%, πλαστικές ύλες σε ποσοστό 21%, γυαλί, ξύλο και κόντρα πλακέ, σκυρόδεμα και κεραμικά, καουτσούκ και άλλα υλικά σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Όλες οι κατηγορίες των ηλεκτρονικών αποβλήτων εμπεριέχουν ανθεκτικές, βιοσυσσωρεύσιμες και τοξικές ουσίες συμπεριλαμβάνοντας τα τοξικά μέταλλα, τους επίμονους οργανικούς ρύπους (POPs), όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και τους βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας (BFRs) **(Lundgren, K., 2012)**.

Ακόμη, σημαντικό μέρος του ανόργανου κλάσματος αποτελούν στοιχεία όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο, ο υδράργυρος, το αρσενικό, το σελήνιο και τα πολύτιμα μέταλλα, όπως ασήμι, χρυσός, χαλκός και πλατίνα. Βιβλιογραφικά, όσο αφορά στα πολύτιμα μέταλλα, αποδεικνύεται ότι η βιομηχανία των κινητών τηλεφώνων και των προσωπικών υπολογιστών καταναλώνει το 3% της συνολικής ποσότητας σε χρυσό και ασήμι που εξορύσσεται σε όλο τον κόσμο, κάθε χρόνο, καθώς και το 13% του παλλαδίου και το 15% του κοβαλτίου, αντίστοιχα. **(Hester, R. E., & Harrison, R. M., 2013)**.

Μία ακόμη πτυχή της διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων είναι και η απώλεια των σπάνιων μετάλλων που αντισταθμίζεται με την εντατικοποίηση των δραστηριοτήτων της εξόρυξης. Είναι γνωστό ότι η ταχεία αύξηση της ζήτησης για πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά προϊόντα, έχει προκαλέσει διαμάχες για την εξεύρεση πόρων σε όλο τον κόσμο. Σε κάθε περίπτωση, η βιομηχανία ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων θα μπορούσε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο μετριασμό της κρίσης στην πρωτογενή εξόρυξη κρίσιμων και πολύτιμων γαιών όπως ο χρυσός, το παλλάδιο και το ταντάλιο **(Prakash, S., et al. 2010)**.

### 1.1.1 Ορισμοί ΗΗΕ και ΑΗΗΕ

Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) είναι ένας γενικός όρος που χαρακτηρίζει εκείνες τις ηλεκτρονικές συσκευές που δεν χρησιμοποιούνται πια, ανεξάρτητα από εάν έχουν απορριφθεί σε κάποια χωματερή ή ΧΥΤΑ ή ακόμη και εάν είναι κάπου προσωρινώς αποθηκευμένες. Σε αυτήν την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται και όλα τα κατασκευαστικά στοιχεία, τα συναρμολογημένα μέρη και τα αναλώσιμα που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά το χρόνο απόρριψής τους. Γενικότερα, τα απόβλητα αυτού του είδους έχουν προσδιοριστεί από την Κοινοτική και την Εθνική νομοθεσία ως ρεύμα προτεραιότητας και πολυπλοκότητας, λόγω της επικινδυνότητάς

τους, της ταχείας αύξησης του όγκου τους και των σημαντικών επιπτώσεων που προκαλεί η παραγωγή του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στο περιβάλλον, εξαιτίας της υψηλής κατανάλωσης πόρων και ενέργειας<sup>2</sup>.

Σύμφωνα με τις Οδηγίες 2002/95 και 2002/96 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003, καθώς και το Προεδρικό Διάταγμα 117/2004/Α-82 (ΦΕΚ 82/Α/5.3.04) παρατίθενται οι ορισμοί των ΗΗΕ και των ΑΗΗΕ:

- Ως «Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός εξοπλισμός» ή «ΗΗΕ» χαρακτηρίζεται ο εξοπλισμός, η ορθή λειτουργία του οποίου εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών, ο οποίος έχει σχεδιασθεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση έως 1000 V εναλλασσόμενου ρεύματος ή έως 1500 V συνεχούς ρεύματος (**Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ, Άρθρο 3**). Στη βιβλιογραφία που σου έχω δώσει έχω συμπεριλάβει και αυτή την οδηγία. Πρόσθεσε όλη την βιβλιογραφία που σου έχω δώσει στα δικά σου. Σβήσε την 4 διαδικτυακή πηγή. Η νομοθεσία δεν συμπεριλαμβάνεται σε αυτήν την κατηγορία. Θα προστεθεί στην υπόλοιπη ξένη βιβλιογραφία.
- Ως «Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού» ή «ΑΗΗΕ» ορίζεται ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θεωρείται απόβλητο κατά την έννοια του άρθρου 3 παράγραφος 1 της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ, συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του (**Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ, Άρθρο 3**).

Η θέσπιση των Οδηγιών αποσκοπεί στην προστασία του περιβάλλοντος στη διαχείριση των ΑΗΗΕ, στην επαναχρησιμοποίηση αυτών καθώς και στη μείωση των επιβλαβών επιπτώσεων στο περιβάλλον. Οι κατηγορίες των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού εμπεριέχονται στην Οδηγία 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003. Σύμφωνα με αυτή, τα ΑΗΗΕ κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος τους όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Οι κατηγορίες των ΗΗΕ χωρίζονται εκ νέου σε 97 υποκατηγορίες με αναφορά στο Παράρτημα Α του Προεδρικού Διατάγματος 117/2004 που καλύπτει σχεδόν όλο το φάσμα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών και τα οποία στο τέλος του κύκλου ζωής τους αποτελούν τα ΗΗΕ (πίνακας 3).

---

<sup>2</sup> [www.diaamath.gr](http://www.diaamath.gr)

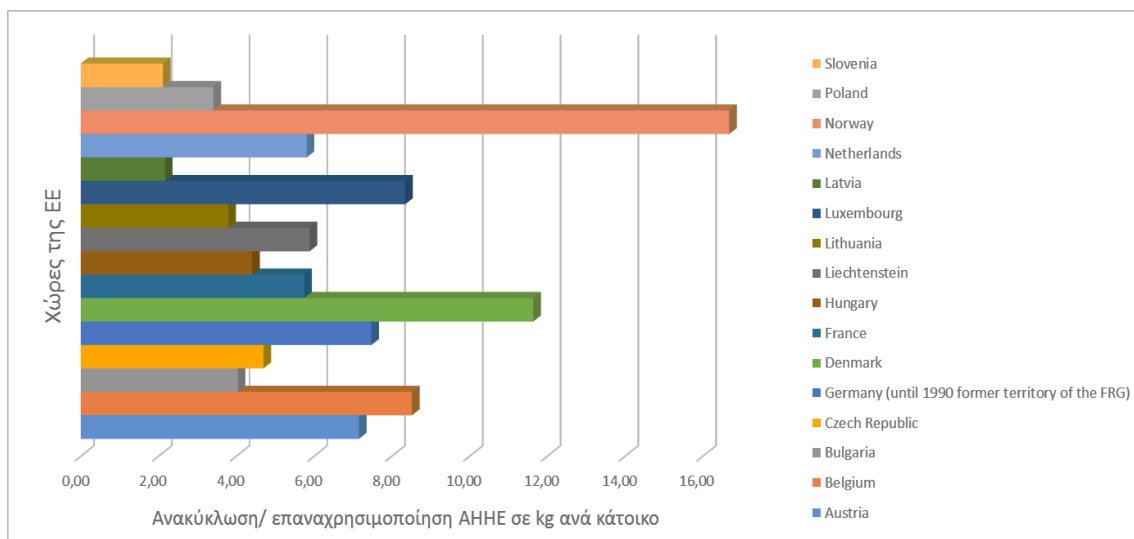
Πίνακας 1: Κατηγορίες Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/96/EC. και αυτή την πηγή στην έχω δώσω να την συμπληρώσεις επίσης στη ξένη βιβλιογραφία.

A/A	Κατηγορίες	Συντομογραφίες
1	<b>Μεγάλες οικιακές συσκευές</b> (Large household appliances)	<b>Large HH</b>
2	<b>Μικρές οικιακές συσκευές</b> (Small household appliances)	<b>Small HH</b>
3	<b>Εξοπλισμός πληροφορικής &amp; τηλεπικοινωνιών Information</b> (Technology (IT) & telecommunications equipment)	<b>ICT</b>
4	<b>Καταναλωτικά είδη</b> (Consumer equipment)	<b>CE</b>
5	<b>Φωτιστικά είδη</b> (Lighting equipment)	<b>Lighting</b>
6	<b>Ηλεκτρικά &amp; ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαιρουμένων των μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανικών εργαλείων)</b> (Electrical & electronic tools (with the exception of large-scale stationary industrial tools))	<b>E &amp; E Tools</b>
7	<b>Παιχνίδια, εξοπλισμός ψυχαγωγίας &amp; αθλητισμού</b> (Toys, leisure & sports equipment)	<b>Toys</b>
8	<b>Ιατροτεχνολογικές συσκευές (εξαιρουμένων όλων των εμφυτεύσιμων &amp; μολυσμένων προϊόντων)</b> (Medical devices (with the exception of all implanted & infected products))	<b>Medical equipment</b>
9	<b>Όργανα παρακολούθησης &amp; ελέγχου</b> (Monitoring & control instruments)	<b>M &amp; C</b>
10	<b>Συσκευές αυτόματης διανομής</b> (Automatic dispensers)	<b>Dispensers</b>

Πέραν αυτού, για κάθε κατηγορία ΑΗΗΕ, η Ευρωπαϊκή Οδηγία ορίζει επίσης, τους βαθμούς επαναχρησιμοποίησης, αξιοποίησης και ανακύκλωσης οι οποίοι αποτυπώνονται στον πίνακα 2. Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η ποσότητα των ΑΗΗΕ (σε kg ανά κάτοικο) για χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που ανακυκλώθηκαν/επαναχρησιμοποιήθηκαν για το έτος 2013 (**Eurostat, 2015**).

Πίνακας 2: Κατηγορίες ΑΗΗΕ και οι σχετικοί βαθμοί αξιοποίησης/ ανακύκλωσης, με βάση το μέσο βάρος της κάθε συσκευής, όπως θεσπίζονται από την Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, 2003.

Κατηγορίες ΑΗΗΕ	Βαθμός αξιοποίησης	Βαθμός επαναχρησιμοποίησης - ανακύκλωσης
Μεγάλες οικιακές συσκευές & αυτόματοι πωλητές (κατηγορίες 1 & 10)	≥ 80%	≥ 75%
Εξοπλισμός τηλεπικοινωνιών & πληροφορικής (κατηγορίες 3 & 4)	≥ 75%	≥ 65%
Μικρές οικιακές συσκευές και λοιπός ΗΗΕ (κατηγορίες 2,5,6 & 7)	≥ 70%	≥ 50%
Λάμπες οικονομίας/εκκένωσης αερίου	-	≥ 80%



Διάγραμμα 1: Ανακύκλωση/επαναχρησιμοποίηση ΑΗΗΕ σε kg ανά κάτοικο για χώρες της ΕΕ για το έτος 2013. (Eurostat, 2015).

Πίνακας 3: Υποκατηγορίες ΗΗΕ σύμφωνα με το Παράρτημα Α του Προεδρικού Διατάγματος 117/2004.

1. ΜΕΓΑΛΕΣ ΟΙΚΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	2. ΜΙΚΡΕΣ ΟΙΚΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ/ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ	4. ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΙΚΑ ΕΙΔΗ	5. ΦΩΤΙΣΤΙΚΑ ΕΙΔΗ	6. ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΕΡΓΑΛΕΙΑ	7. ΠΑΙΧΝΙΔΙΑ	8. ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	9. ΎΡΓΑΝΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ & ΕΛΕΓΧΟΥ	10. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΑΥΤΟΜΑΤΗΣ ΔΙΑΝΟΜΗΣ
1. Μεγάλες συσκευές ψύξης 2. Ψυγεία 3. Καταψύκτες 4. Λοιπές μεγάλες συσκευές που χρησιμοποιούνται για διατήρηση και αποθήκευση τροφίμων 5. Πλυντήρια ρούχων 6. Στεγνωτήρια ρούχων 7. Πλυντήρια πιάτων 8. Συσκευές μαγειρικής 9. Ηλεκτρικές κουζίνες 10. Ηλεκτρικά μάτια 11. Φούρνοι μικροκυμάτων 12. Άλλες μεγάλες συσκευές που χρησιμοποιούνται για μαγείρεμα & άλλες επεξεργασίες τροφίμων 13. Ηλεκτρικές θερμάστρες 14. Ηλεκτρικά θερμαντικά σώματα (ηλεκτρικά καλοριφέρ) 15. Άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για τη θέρμανση χώρων, κρεβατιών, καθισμάτων 16. Ηλεκτρικοί ανεμιστήρες 17. Συσκευές κλιματισμού 18. Άλλα είδη εξοπλισμού αερισμού, απαγωγής αερίων και κλιματισμού	1. Ηλεκτρικές σκούπες 2. Σκούπες χαλιών 3. Άλλες συσκευές καθαριότητας 4. Συσκευές χρησιμοποιούμενες για ράψιμο, πλέξιμο, ύφανση & άλλες κλωστοϋφαντουργικές εργασίες 5. Ηλεκτρικά σίδερα και άλλες συσκευές για το σιδέρωμα, το μαγνάνισμα και εν γένει τη φροντίδα των ρούχων 6. Φρυγανιέρες 7. Συσκευές τηγανίσματος (φριτζέρες) 8. Μύλοι, καφετιέρες και συσκευές ανοίγματος ή σφραγίσματος περιεκτών ή συσκευασιών 9. Ηλεκτρικά μαχαίρια 10. Συσκευές κοπής και στεγνώματος μαλλιών, βουρτσίσματος δοντιών, ξυρίσματος, μασάζ και άλλες συσκευές περιποίησης του σώματος 11. Ρολόγια και εξοπλισμός μέτρησης, αναγραφής ή καταγραφής χρόνου 12. Ζυγαριές	Συγκεντρωτική επεξεργασία δεδομένων: 1. Υπολογιστές 2. Μονάδες εκτύπωσης 3. Προσωπικοί υπολογιστές 4. Φορητοί υπολογιστές συμπεριλαμβανομένων των CPU, ποντικών, οθονών & πληκτρολογίων) 5. Υπολογιστές τσέπης 6. Υπολογιστές χειρός 7. Εκτυπωτές 8. Φωτοαντιγραφικά μηχανήματα 9. Ηλεκτρικές & ηλεκτρονικές γραφομηχανές 10. Αριθμομηχανές τσέπης & επιτραπέζιες 11. Άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη συλλογή, αποθήκευση, επεξεργασία, παρουσίαση ή διαβίβαση πληροφοριών με ηλεκτρονικά μέσα 12. Τερματικά & συστήματα χρηστών 13. Συσκευές τηλεομοιοτυπίας (φαξ) 14. Τηλέτυπα 15. Τηλεφωνικές συσκευές επί πληρωμή 16. Ασύρματα τηλέφωνα 17. Κινητά τηλέφωνα 18. Συστήματα τηλεφωνητών 19. Άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη μετάδοση ήχου, εικόνων ή άλλων πληροφοριών με τηλεπικοινωνιακά μέσα	1. Ραδιόφωνα 2. Τηλεοράσεις 3. Κάμερες μαγνητοσκοπήσης (βιντεοκάμερες) 4. Μαγνητοσκόπια (συσκευές αναπαραγωγής εικόνας) 5. Συσκευές ηχογράφησης υψηλής πιστότητας 6. Ενισχυτές ήχου 7. Μουσικά όργανα 8. Άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για την εγγραφή ή αναπαραγωγή ήχου ή εικόνων, συμπεριλαμβανομένων των σημάτων ή άλλων τεχνολογιών διανομής ήχου και εικόνας με άλλα πλην των τηλεπικοινωνιακών μέσα	1. Φωτιστικά για λαμπτήρες φθορισμού πλην των οικιακών φωτιστικών σωμάτων 2. Ευθείς λαμπτήρες φθορισμού 3. Λαμπτήρες φθορισμού μικρών διαστάσεων 4. Λαμπτήρες εκκενώσεως υψηλής έντασης, συμπεριλαμβανομένων των λαμπτήρων νατρίου υψηλής πίεσης και των λαμπτήρων αλογονούχων μετάλλων 5. Λαμπτήρες νατρίου χαμηλής πίεσης 6. Άλλος φωτιστικός εξοπλισμός και εξοπλισμός προβολής ή ελέγχου του φωτός πλην των λαμπτήρων πυρακτώσεως	1. Τρυπάνια 2. Πριόνια 3. Ραπτομηχανές 4. Εξοπλισμός για την τόννευση, τη λείανση, την επίστρωση, το τρόχισμα, το πρίονισμα, το κόψιμο, τον τεμαχισμό, τη διάτμηση, τη διάτρηση, τη διάνοιξη σπών, τη μορφοποίηση, την κύρτωση & άλλες παρόμοιες επεξεργασίες ξύλου, μετάλλου & άλλων υλικών 5. Εργαλεία για τη στερέωση με βίδες, καρφιά ή κοινωμάτια & την αφαίρεσή τους & για παρόμοιες χρήσεις 6. Εργαλεία για συγκολλήσεις εν γένει & παρόμοιες χρήσεις 7. Εξοπλισμός ψεκασμού, επάλειψης, διασποράς ή άλλης επεξεργασίας υγρών ή αέριων ουσιών με άλλα μέσα. 8. Εργαλεία κοπής χόρτου ή άλλων εργασιών κηπουρικής	1. Ηλεκτρικά τραίνα ή αυτοκ/μια 2. Φορητές κονσόλες βίντεο παιχνιδιών 3. Βιντεοπαιχνίδια 4. Υπολογιστές για ποδηλασία, καταδύσεις, τρέξιμο, κωπηλασία κ.λπ. 5. Αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία 6. Κερματοδέκτες τυχερών παιχνιδιών	1. Ακτινοθερ/κός εξοπλισμός 2. Καρδιολογικός εξοπλισμός 3. Συσκευές αιμοκάθαρσης 4. Συσκευές πνευμονικής οξυγόνωσης 5. Εξοπλισμός πυρηνικής ιατρικής 6. Ιατρικός εξοπλισμός για <i>in-vitro</i> διάγνωση 7. Συσκευές ανάλυσης 8. Καταψύκτες 9. Τεστ γονιμοποίησης 10. Άλλες συσκευές για την ανίχνευση, την πρόληψη, την παρακολούθηση, την αντιμετώπιση ή την ανακούφιση ασθενειών, σωματικών βλαβών & αναπηριών	1. Ανιχνευτές καπνού 2. Συσκευές θερμоруθμισης 3. Θερμοστάτες 4. Συσκευές μέτρησης, ζύγισης ή προσαρμογής για οικιακή ή ψυχρών φιαλών ή μεταλλικών δοχείων 5. Άλλα όργανα παρακολούθησης & ελέγχου χρησιμοποιούμενα σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις (π.χ. σε ταμπλό ελέγχου)	1. Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ποτών 2. Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών οικιακών ή ψυχρών φιαλών ή μεταλλικών δοχείων 3. Συσκευές αυτόματης διανομής στερεών προϊόντων 4. Συσκευές αυτόματης διανομής χρημάτων 5. Κάθε είδους συσκευές αυτόματης διανομής οποιουδήποτε



### 1.1.2 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα

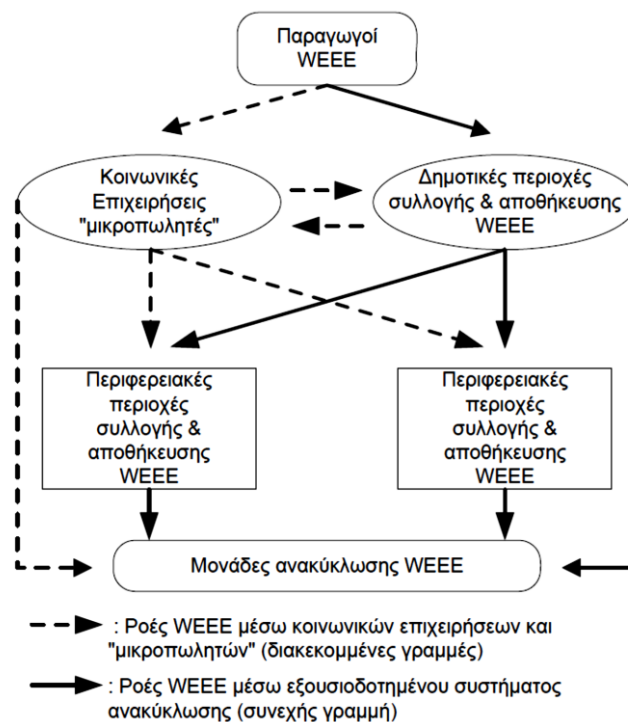
Τελευταία ανάμεσα στις χώρες της Ευρώπης των «15» και σε ακόμη χειρότερη θέση από χώρες που έγιναν μέλη αργότερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση των «28», όπως η Τσεχία, είναι η Ελλάδα στον τομέα της ανακύκλωσης ΑΗΗΕ καθώς το ποσοστό των αποβλήτων που ανακυκλώνει «αγγίζει» μόλις το 18 με 20%. Η σχέση ανακύκλωσης παλιών συσκευών προς διάθεσης νέων συσκευών στην αγορά παραμένει χαμηλή τα τελευταία 5 χρόνια. Το χαμηλό ποσοστό συλλογής οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ανεπαρκή γνώση κι ευαισθητοποίηση σε ειδικά περιβαλλοντικά θέματα μεγάλης μερίδας πολιτών και εμπλεκομένων φορέων στην ανακύκλωση. Ένα τέτοιο θέμα αποτελεί και η έλλειψη γνώσεων σε ότι αφορά στην επικινδυνότητα των αποβλήτων ηλεκτρικών συσκευών για το περιβάλλον και την υγεία και για τις συνέπειες από λάθος διαχείρισης τους. Η συνεχιζόμενη επιβάρυνση του περιβάλλοντος από επικίνδυνες ουσίες που περιέχονται στα κατασκευαστικά μέρη των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων έχει σαν αποτέλεσμα δεκάδες τοξικές ουσίες, οι οποίες με την πάροδο του χρόνου εισχωρούν στο υπέδαφος, να μολύνουν τον υδροφόρο ορίζοντα και κατά συνέπεια να εισβάλλουν στη διατροφική αλυσίδα.

Έως το 2020, ο γενικότερος στόχος για την ανακύκλωση αστικών στερεών αποβλήτων αποσκοπεί σε ποσοστό της τάξης του 50% των παραγόμενων αποβλήτων. Ταυτοχρόνως, η μέση ετήσια συσσώρευση ηλεκτρονικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής ανέρχεται σε 200 χιλιάδες τόνους καθώς η μέση ετήσια παραγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Ελλάδα, για την περίοδο 2003-2006 άγγιζε τους 170 χιλιάδες τόνους περίπου, αντιπροσωπεύοντας το 3,8% του συνολικού ποσού των οικιακών στερεών αποβλήτων<sup>3</sup>. Το 90% των ηλεκτρονικών αποβλήτων για την ίδια περίοδο είχε αναμειχθεί με άλλα αστικά στερεά απόβλητα ή είχε ανακυκλωθεί με άλλα υλικά (π.χ. απόβλητα που περιέχουν μέταλλα), χωρίς προηγούμενη διαδικασία (μια πρακτική διαχείρισης που αναφέρεται ως «γκρι ανακύκλωση») (Gaidajis, G., et al., 2010). Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το αναπτυσσόμενο πρόβλημα της «γκρι ανακύκλωσης» και οι αυξανόμενες ποσότητες των ηλεκτρονικών αποβλήτων, ξεκίνησε το 2004 η λειτουργία ενός εγκεκριμένου συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης ηλεκτρονικών αποβλήτων, έχοντας ως βασικές αρμοδιότητες τη συλλογή, μεταφορά και επεξεργασία σε ειδικές εγκαταστάσεις. Οι στόχοι του συστήματος περιλαμβάνουν τη χωριστή συλλογή τουλάχιστον 4 κιλών ανά κάτοικο ετησίως ηλεκτρονικών αποβλήτων της εγχώριας προέλευσης, δηλαδή 44 χιλιάδες τόνους / έτος για την Ελλάδα συνολικά (Διάγραμμα 3) και σύμφωνα με στοιχεία της Eurostat, στην Ελλάδα το 2010 αντιστοιχούσε ποσότητα 4,1kg ΑΗΗΕ ανά κάτοικο (Eurostat, 2015). Παρ' όλα αυτά, ακόμη και σήμερα η διαχείριση των απορριπτόμενων ηλεκτρονικών συσκευών δεν έχει γίνει με ελεγχόμενο τρόπο, με αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη συλλογή από

---

<sup>3</sup> [www.electrocycle.gr](http://www.electrocycle.gr)

πλανόδιους πωλητές και την προώθησή τους σε μονάδες ανάκτησης μετάλλων και κραμάτων (Gaidajis, G., et al., 2010).



Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Ελλάδα (Παραοικονομου, Κ., et al., 2009).

Σύμφωνα με το διάγραμμα ροής της διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων (διάγραμμα 2), μέχρι σήμερα, η Ελλάδα βρίσκεται στην 22η θέση στην ΕΕ στον τομέα της ανακύκλωσης με ποσοστό ανακύκλωσης επί της συνολικής ποσότητας των ηλεκτρονικών αποβλήτων που κυμαίνεται από 21,6%, το έτος 2008, σε ποσοστό 29% το 2009 και εν τέλει σε 19,4% το 2010 (Eurostat, 2015). Η μείωση του ποσοστού αυτού οφείλεται στην οικονομική δυσχέρεια της χώρας που καθυστερεί την ανάπτυξη και την οικονομική ενίσχυση στον τομέα αυτό. Από το 2010 μέχρι σήμερα, τα στοιχεία που αφορούν την καταγραφή ποσοτήτων και δεδομένων διαχείρισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων δεν υπάρχουν διαθέσιμα στην Eurostat όπου όλα τα κράτη μέλη και η Ελλάδα, οφείλουν να υποβάλλουν έκθεση προόδου όσον αφορά την επίτευξη των στόχων που καθορίζονται στο άρθρο 11 (2) της Οδηγίας πλαισίου για τα απόβλητα, σύμφωνα με τους κανόνες και τις μεθόδους υπολογισμού που συστάθηκαν με την ευρωπαϊκή απόφαση 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της Επιτροπής. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο η επεξεργασία/ανακύκλωση των ΑΗΗΕ κυμαίνεται από 1,2 kg ανά κάτοικο μέχρι 22kg (Eurostat, 2015).

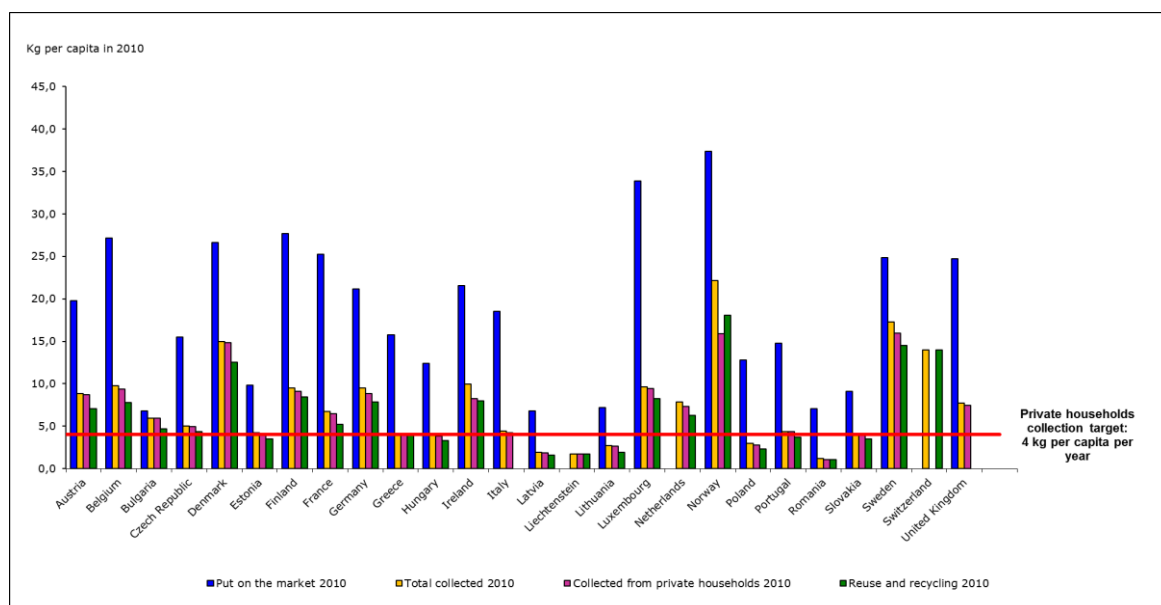
Αποσπάσματα της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2008/98/ΕΚ παρατίθενται ακολούθως:

- «Τα κράτη μέλη ενημερώνουν ανά τριετία την Επιτροπή για την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας, δια της υποβολής τομεακής έκθεσης σε ηλεκτρονική μορφή. Η έκθεση αυτή περιλαμβάνει επίσης

πληροφορίες για τη διαχείριση των αποβλήτων ορυκτελαίων και για την επιτευχθείσα πρόοδο κατά την εφαρμογή των προγραμμάτων πρόληψης της δημιουργίας αποβλήτων και, κατά περίπτωση, πληροφορίες σχετικά με μέτρα όπως προβλέπεται στο άρθρο 8 σχετικά με τη διευρυμένη ευθύνη των παραγωγών» **(Ευρωπαϊκή Οδηγία 2008/98/ΕΚ)**.

- «Η έκθεση συντάσσεται βάσει ερωτηματολογίου ή σχεδιαγράμματος, το οποίο καταρτίζει η Επιτροπή σύμφωνα με τη διαδικασία του άρθρου 6 της οδηγίας 91/692/ΕΟΚ του Συμβουλίου, της 23ης Δεκεμβρίου 1991, για την τυποποίηση και τον εξ ορθολογισμό των εκθέσεων που αφορούν την εφαρμογή ορισμένων οδηγιών για το περιβάλλον<sup>(1)</sup>. Η έκθεση υποβάλλεται στην Επιτροπή εντός εννέα μηνών από το τέλος της τριετούς περιόδου την οποία καλύπτει» **(Ευρωπαϊκή Οδηγία 2008/98/ΕΚ)**.

Το πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων στην Ελλάδα εντείνεται και με την ύπαρξη μεγάλου αριθμού παράνομων και ανεξέλεγκτων χωματερών. Εκτιμάται ότι το 90% των ΑΗΗΕ, είτε καταλήγουν μαζί με τα άλλα αστικά στερεά, είτε ανακυκλώνονται μαζί με άλλα μέταλλα, χωρίς όμως καμιά προεργασία.



Διάγραμμα 3: Ποσότητες ΗΗΕ σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης εκφρασμένες σε kg ανά κάτοικο που εισήχθησαν στην αγορά\*, που συλλέχθηκαν συνολικά ή από τα νοικοκυριά και που επαναχρησιμοποιήθηκαν/ ανακυκλώθηκαν για το έτος 2010 (Eurostat, 2012).

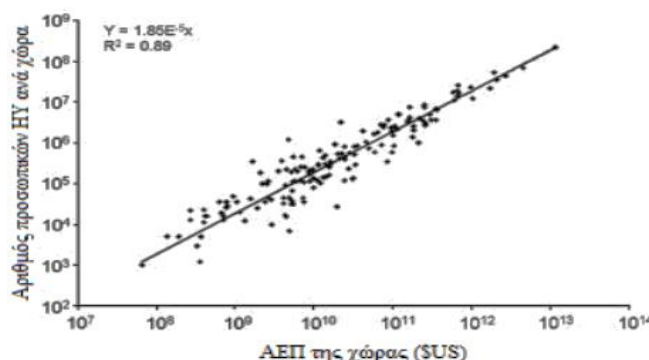
\* το συνολικό βάρος των ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν κατά το αντίστοιχο έτος εκφράζεται ως ποσοστό του μέσου βάρους του ΗΗΕ που διατίθεται στην αγορά κατά τα τρία προηγούμενα έτη.

### 1.1.3 Υφιστάμενη κατάσταση σε παγκόσμιο επίπεδο

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, λόγω της τεχνολογικής εξέλιξης, τα είδη του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και η παραγωγή αυτών αυξάνεται με αποτέλεσμα η κατανάλωσή τους να αυξάνεται. Το προστιτό κόστος αγοράς και η αύξηση της διαθεσιμότητας των ηλεκτρονικών προϊόντων

όλων των ειδών, όπως κινητά τηλέφωνα, συσκευές ήχου και εικόνας, καθώς και των προσωπικών υπολογιστών και των εξαρτημάτων τους και ο σύντομος «χρόνος ζωής» που χαρακτηρίζει τις τεχνολογικές και κοινωνικές εξελίξεις, οδηγεί στην μεγάλη ποσότητα των ηλεκτρονικών αποβλήτων (**Atasever, Ş., et al., 2015**). Οι αριθμοί που προκύπτουν φανερώουν πως σε παγκόσμιο επίπεδο περίπου 300 με 400 εκατομμύρια ηλεκτρονικές συσκευές απορρίπτονται ετησίως και λιγότερο από το 20% καταλήγει σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης. Ακόμη, καθώς οι επεξεργαστές των προσωπικών υπολογιστών εξελίσσονται σχεδόν κάθε δύο χρόνια, το 85% καταλήγει σε χώρους ταφής απορριμμάτων και μόνο το 2% αυτών επαναχρησιμοποιείται (κυρίως πλακέτες ηλεκτρονικών συστημάτων). Η ποσότητα που καταλήγει να απορρίπτεται, ανεκμετάλλευτη, χωρίς να επαναχρησιμοποιείται συνεισφέρει στο 70% των τοξικών παραγόντων που απελευθερώνονται στο περιβάλλον<sup>4</sup>.

Σύμφωνα με τους ερευνητές ο συνολικός αριθμός των υπολογιστών που διαθέτουν οι πολίτες κάθε χώρας είναι συνδεδεμένα με το Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν (ΑΕΠ) της χώρας. Η οικονομική ανάπτυξη αναμένεται να επιφέρει μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρονικών ειδών, όπως δίνεται από το παρακάτω Σχήμα (1), και κατ' επέκταση και αποβλήτων (**Robinson, B. H., 2009**).

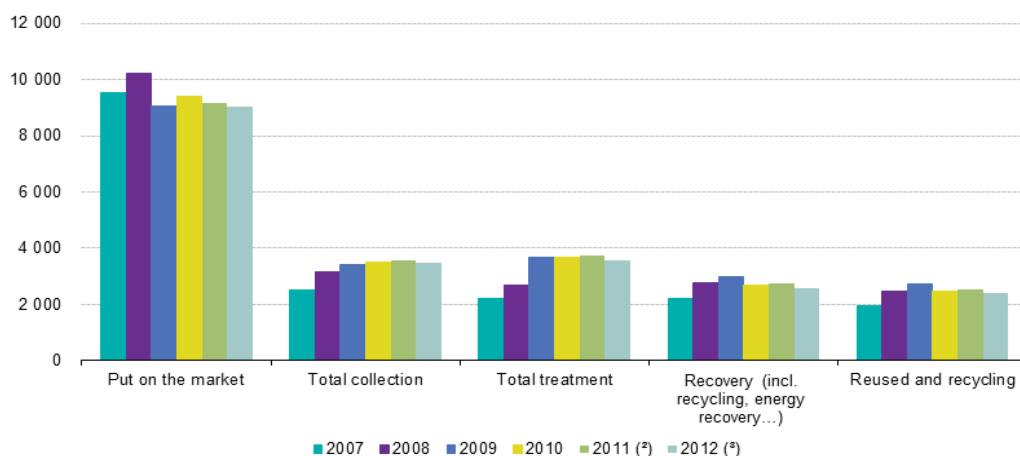


Σχήμα 1: Αριθμός προσωπικών υπολογιστών ανά χώρα σε σχέση με το ΑΕΠ της χώρας για 161 χώρες (Robinson, B. H., 2009).

Στην κατεύθυνση των αποβλήτων μικρού οικιακού εξοπλισμού, η ποσότητα αυξάνεται σταδιακά αλλά και η πολυπλοκότητα της δομής τους. Η πρόβλεψη του Προγράμματος για το Περιβάλλον των Ηνωμένων Εθνών, είναι ότι η παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται σε 20 με 50 εκατομμύρια τόνους σε ετήσια βάση, η οποία αποτελεί πάνω από 5% του συνόλου των αστικών στερεών αποβλήτων (**Cobbing, M., 2008**). Αντίστοιχα, στην Ευρώπη η άνοδος της κατανάλωσης των ηλεκτρονικών αποβλήτων είναι ταχύτερη από εκείνη των αστικών αποβλήτων και από το έτος 2015, η αύξηση αυτή μπορεί να φτάσει τα 12 εκατομμύρια τόνους. Σύμφωνα με στατιστικά της Eurostat αντιστοιχούν 14 kg ηλεκτρονικών αποβλήτων ανά κάτοικο το χρόνο, με συνολική ετήσια παραγωγή για την Ευρώπη

<sup>4</sup> [www.alianzarecycling.com](http://www.alianzarecycling.com)

τους 8,3 με 9,1 εκατομμύρια τόνους το χρόνο (**Robinson, B. H., 2009**). Στο σχήμα 2 απεικονίζεται η ποσότητα των ηλεκτρονικών ειδών που έχει διατεθεί στην αγορά και που συλλέγεται και επεξεργάζεται στην Ευρώπη από το 2007 έως το 2012 (**Eurostat, 2015**).



(\*) Includes Eurostat estimates due to missing data for several EU Member States.

(\*) Does not include data for Croatia on reuse and recovery.

(\*) Includes data for EU-28.

*Σχήμα 2: Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός σε τόνους που έχει διατεθεί στην αγορά, έχει συλλεχθεί, επεξεργαστεί και ανακυκλωθεί το διάστημα 2007-2012 (η μονάδα ισοδυναμεί με 1000 τόνους (Eurostat, 2015)).*

Αντιστοίχως, οι Ηνωμένες Πολιτείες παράγουν 41,8 περίπου εκατομμύρια τόνους σύμφωνα με έρευνα του Πανεπιστημίου των Ηνωμένων Εθνών (**Baldé, C.P., et al., 2015**) περιλαμβάνοντας προσωπικούς υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα. Το έτος 2017, η ποσότητα εκτιμάται στα 50 εκατομμύρια τόνους.

Από την άλλη, η Κίνα ευθύνεται για 2,5 εκατομμύρια τόνους ΑΗΗΕ ετησίως, κατά προσέγγιση, λόγω έλλειψης διαθέσιμων στοιχείων και όσο αφορά σε αναπτυσσόμενες χώρες όπως Ινδία και Ταϊλάνδη εκτιμάται η παραγωγή σε 0,33 και 0,1 εκατομμυρίων τόνων ηλεκτρονικών αποβλήτων ετησίως, αντίστοιχα. Επομένως, σε αντίθεση με την Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, στην Κίνα και στην Ινδία ο ρυθμός παραγωγής των ΑΗΗΕ ανέρχεται σε 1 κιλό ανά κάτοικο ανά έτος δεδομένου της οικονομικής κατάστασης των χωρών αυτών (**Cobbing, M., 2008**).

Εκτός από την εγχώρια παραγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων, μια αξιόλογη ποσότητα ηλεκτρονικών αποβλήτων εισάγεται στην Κίνα με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση ή την ανακύκλωση.

Τα περισσότερα ηλεκτρονικά απόβλητα μετακινούνται παράνομα σε αρκετές χώρες ακόμη και στην Ευρώπη, απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής, καθώς η αποτελεσματική τεχνολογία επεξεργασίας η οποία ανακτά τα πολύτιμα υλικά με ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, επιφέρει μεγάλο οικονομικό κόστος. Κατά συνέπεια, αν και παράνομα βάσει της Σύμβασης της Βασιλείας

(Basel Action Network, 2002), οι αναπτυσσόμενες χώρες εξάγουν μια ποσότητα αποβλήτων σε αναπτυσσόμενες χώρες, όπου οι τεχνικές ανακύκλωσης περιλαμβάνουν την καύση και την διάλυση σε ισχυρά οξέα με περιορισμένα μέτρα για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Αυτού του είδους η επεξεργασία οδηγεί αρχικά σε ακραία φαινόμενα ρύπανσης που ακολουθείται από τη μετανάστευση των ρύπων σε υδάτινους αποδέκτες και εν τέλει στην τροφική αλυσίδα.

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η Κίνα είναι η χώρα που έχει τώρα τη μεγαλύτερη εισροή ηλεκτρονικών αποβλήτων στον κόσμο για το σκοπό αυτό, σύμφωνα με έρευνες. Σε αυτό το γεγονός συνεισφέρουν, εκτός από την Ευρώπη και τις ΗΠΑ και οι γειτονικές χώρες της Ασίας, συμπεριλαμβανομένης της Νότιας Κορέας και της Ιαπωνίας (Fraunhofer, I. Z. M., 2008). Παρά το γεγονός ότι η κυβέρνηση της Κίνας απαγόρευσε την εισαγωγή των ηλεκτρονικών αποβλήτων (τόσο για οικιακή επαναχρησιμοποίηση όσο και για ανακύκλωση) το 2000, μεγάλες ποσότητες των εισαγόμενων ηλεκτρονικών αποβλήτων και από δεύτερο χέρι ΗΕΕ εξακολουθούν να εισάγονται στη χώρα ακόμη και παράνομα (Shinkuma, T., and Huong, N. T. M., 2009). Τοποθεσίες επεξεργασίας και λιμάνια υποδοχής ηλεκτρονικών αποβλήτων, στην Κίνα καθώς και στην Ινδία παρουσιάζονται διαγραμματικά στο σχήμα 3 (UNEP, 2010).



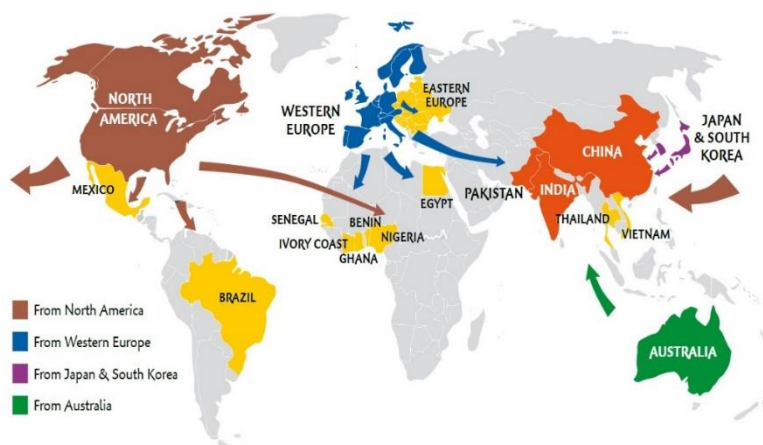
Σχήμα 3: Κύριοι προορισμοί ΑΗΗΕ σε Κίνα και Ινδία και περιοχές υποδοχής και επεξεργασίας ΗΗΕ (UNEP, 2010).

Εξετάζοντας το βασικό παράγοντα της παράνομης διακίνησης των ηλεκτρονικών αποβλήτων σε αναπτυσσόμενες χώρες, συμπεραίνεται πως η οικονομική και χρηματοπιστωτική κρίση που επηρέασε τις εταιρείες οδήγησε σε αυτή τη μορφή περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Σκοπός είναι να αποφευχθεί το κόστος της νόμιμης ανακύκλωσης και της ορθής διαδικασίας αποσυναρμολόγησης των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Επιπλέον, στην Ευρώπη γίνεται αντιληπτή η ανάγκη της αγοράς για φθηνά ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά προϊόντα και η έλλειψη της ευθύνης του παραγωγού για απόσυρση του προϊόντος μετά το τέλος ζωής του. Ένας άλλος παράγοντας που ώθησε την παράνομη εξαγωγή



ηλεκτρονικών αποβλήτων, είναι η ίδια η νομοθεσία της ΕΕ για τα απόβλητα και κυρίως για τα ΑΗΗΕ. Η νομοθεσία αυτή έχει καθιερώσει υψηλότερα περιβαλλοντικά πρότυπα που αφορούν την επεξεργασία των αποβλήτων και κατά συνέπεια συνεπάγεται υψηλότερο κόστος διάθεσης των ΑΗΗΕ. Οι παράνομες δραστηριότητες της διάθεσης και επεξεργασίας μπορούν να προσφέρουν σημαντική εξοικονόμηση πόρων για τους υπεύθυνους φορείς διαχείρισης των ΑΗΗΕ καθιστώντας μια τέτοια επιλογή οικονομικά ελκυστική. Το 2009 εκτιμήθηκε ότι το κόστος της αποτέφρωσης σε εγκαταστάσεις της Ολλανδίας είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερο από τη μεταφορά στην Κίνα. Αντίστοιχα έρευνα της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) αποκαλύπτει πως η εξαγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων στην Ασία είναι δέκα φορές φθηνότερη από την διαδικασία της επεξεργασίας σε χώρα των ΗΠΑ. Ειδικότερα, η ανακύκλωση του γυαλιού από οθόνη υπολογιστή κοστίζει 100 σεντς ανά κιλό στις ΗΠΑ, αλλά μόνο 10 λεπτά στην Κίνα (Geeraerts, K., Illes A. and J-P Schweizer, 2015).

Οι παγκόσμιοι προορισμοί ΑΗΗΕ περιλαμβάνουν χώρες όπως Κίνα, Ινδία, Πακιστάν, Μαλαισία, Φιλιππίνες, Σιγκαπούρη, Σρι Λάνκα, Ταϊλάνδη, Βιετνάμ, Νιγηρία και Γκάνα. Υπολογίζεται πως τα επόμενα χρόνια οι προορισμοί στη δυτική Αφρική θα αυξηθούν λόγω των νομοθετικών περιορισμών που αρχίζουν να εφαρμόζονται σε ασιατικές χώρες (σχήμα 4) (Lundgren, K., 2012).



Σχήμα 4: Εξαγωγή ΑΗΗΕ σε όλο τον κόσμο (Lundgren, K., 2012).

#### 1.1.4 Σύσταση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

Τα συνηθέστερα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές είναι τα σιδηρούχα μέταλλα, το πλαστικό, το γυαλί, το αλουμίνιο και ο χαλκός. Εκτός όμως από αυτά, ο ΗΗΕ περιέχει διάφορες επικίνδυνες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, ουσίες, των οποίων η διαχείριση θα πρέπει να γίνεται με καθορισμένο τρόπο. Οι συνηθέστερες από αυτές τις ουσίες είναι: PCB, επιβραδυντές φλόγας (TBBA, PBB, PBDE), CFC, PVC, τοξικά μέταλλα (βάριο, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, μόλυβδος, λίθιο, υδράργυρος, νικέλιο, σελήνιο, σπάνιες γαίες, οξείδια ψευδαργύρου, ίνδιο),

το μεταλλοειδές αρσενικό που είναι επίσης τοξικό, και ραδιενεργές ουσίες (πχ αμερίκιο), **(Σύμπραξη Ανακύκλωσης, 2009)**.

Η χημική σύνθεση των ΑΗΗΕ είναι πολύπλοκη. Εξαρτάται από το είδος και το έτος κατασκευής του απορριπτόμενου ηλεκτρονικού αντικειμένου **(Robinson B., 2009)**. Η πολυπλοκότητά τους οφείλεται επίσης στη μεγάλη ποικιλία υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή ΗΗΕ **(Γιδαράκος Ε., 2006)**. Εκτιμάται ότι τα ΑΗΗΕ περιέχουν περισσότερες από 1000 ουσίες **(Oteng-Abasio, 2014)**. Η σύσταση αυτή διαφοροποιείται σταδιακά λόγω των τεχνολογικών εξελίξεων, αλλά και των 9 νομοθετικών ρυθμίσεων, όπως η Οδηγία 2002/95 που απαγορεύει τη χρήση ορισμένων επικινδύνων ουσιών αλλά και η Οδηγία για τον οικολογικό σχεδιασμό των προϊόντων που καταναλώνουν ενέργεια (2005/32/ΕΚ).

Επομένως, αναμένεται στο μέλλον να περιοριστεί σημαντικά το ποσοστό των επικινδύνων ουσιών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τους, ενώ παράλληλα αναμένεται αύξηση των ποσοστών ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Όσον αφορά στις εταιρίες, η Apple πέρυσι έγινε η πρώτη εταιρία στον κόσμο που εξάλειψε εντελώς τα τοξικά PVC και BFRs από τους υπολογιστές της **(Greenpeace, 2010)**. Η πίεση που ασκήθηκε στην εταιρεία Apple από χιλιάδες φανατικούς υποστηρικτές των προϊόντων της, βοήθησε σημαντικά στο να γίνει πιο “πράσινη” η εταιρία στο διάστημα που μεσολάβησε από την προώθηση στην αγορά του μοντέλου “iMac” (2006) έως του μοντέλου με το όνομα “iMac Aluminum”(2009). Η Apple, η Sony και η Nokia είναι από τις πιο “πράσινες εταιρίες”, ενώ η HP πλησιάζει όλο και περισσότερο στην απόκτηση αυτού του τίτλου. Δυστυχώς όμως η έλλειψη δράσης από τις άλλες εταιρίες συνεπάγεται ότι οι καταναλωτές και το περιβάλλον βρίσκονται ακόμα εκτεθειμένοι σε επικίνδυνες τοξικές ουσίες. Τα τελευταία τέσσερα χρόνια η Greenpeace πιέζει συνεχώς τις πολυεθνικές και εκδίδει τον 'Οδηγό για πιο 'Πράσινα Ηλεκτρονικά'. Παράλληλα, οι εταιρίες ηλεκτρονικού εξοπλισμού έχουν προωθήσει περισσότερο τις περιβαλλοντικές πληροφορίες στις ιστοσελίδες τους. Σύμφωνα με τον 18<sup>ο</sup> οδηγό πράσινων ηλεκτρονικών που εκδόθηκε το Νοέμβριο του 2012 η WIPRO κατέχει την πρώτη θέση για την κατασκευή προϊόντων χωρίς τοξικές ουσίες με βαθμολογία 7,1 με άριστα το 10. **(Greenpeace, 2010)**.



## Κεφάλαιο 2°

### ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΗΗΕ

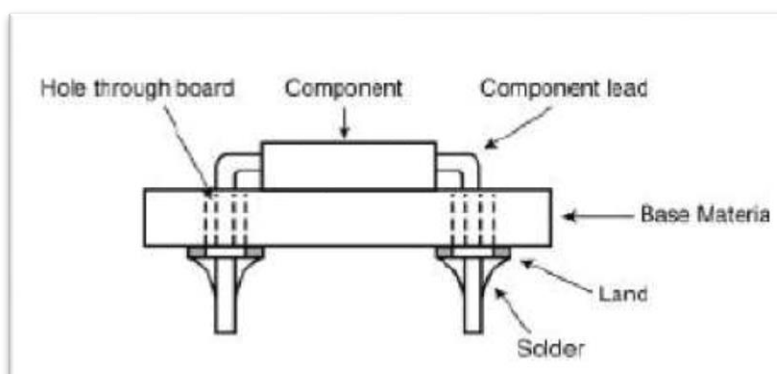
#### 2.1 Τεχνολογία και δομή ηλεκτρονικού εξοπλισμού

##### 2.1.1 Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων – PCBs

Οποιαδήποτε από τις παραπάνω κατηγορίες ΗΗΕ σχετίζεται και έχει σαν στοιχείο λειτουργίας τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων , Printed Circuit Boards (PCBs). Τα PCBs διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της λειτουργικότητας ενός ηλεκτρονικού κυκλώματος. Μία πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος (Printed Circuit Board - PCB ή Printed Wiring Board - PWB ή Perforated Circuit Board) στην απλούστερη μορφή της αποτελείται από μια λεπτή πλακέτα από μονωτικό υλικό που στηρίζει τα εξαρτήματα του κυκλώματος και τις αγώγιμες διαδρομές, συνήθως από χαλκό, στην μια ή και τις δύο πλευρές της οι οποίες συνδέουν μεταξύ τους τα εξαρτήματα. Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων έχουν τρεις κύριες κατηγορίες:

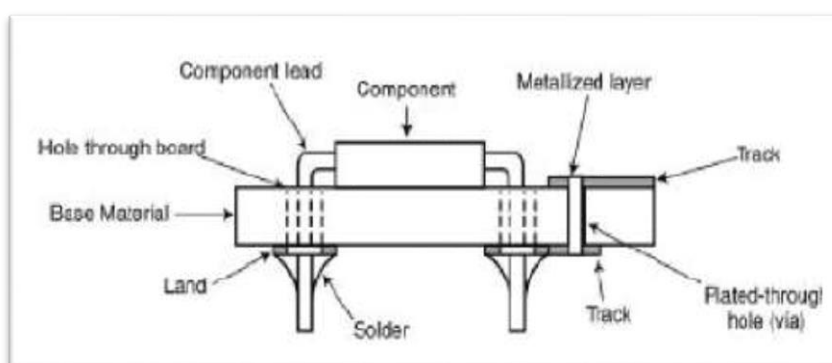
- Τυπωμένη πλακέτα μονής ή απλής όψης (single-sided PCB)
- Τυπωμένη πλακέτα διπλής όψης (Double-sided PCB)
- Τυπωμένη πλακέτα πολλαπλών στρωμάτων (Multi-layer PCB)

Σε μία τυπωμένη πλακέτα μονής όψης συνήθως όλες οι αγώγιμες διαδρομές (tracks) βρίσκονται σε μια πλευρά ενώ τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα βρίσκονται στην άλλη πλευρά. Στην εικόνα 1 φαίνεται η πιο συνηθισμένη διάταξη στην οποία χρησιμοποιούνται τρύπες από την μία πλευρά στην άλλη (through holes) με τις οποίες επιτυγχάνεται η σύνδεση μεταξύ των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων για την συναρμολόγηση (assembly) της πλακέτας (Wahab M., 1999).



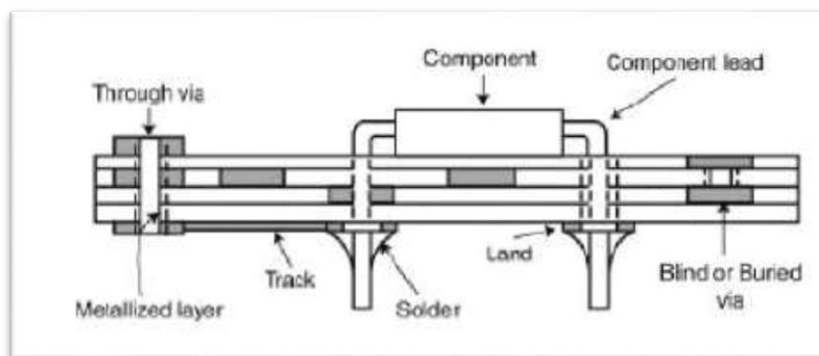
Εικόνα 1 : Βασικά στοιχεία κατασκευής πλακέτας μονής όψης (Wahab M., 1999)

Οι PCBs διπλής όψης χρησιμοποιούν αγωγικές διαδρομές (conductive tracks) σε κάθε πλευρά της πλακέτας. Και σ' αυτή την κατηγορία τα εξαρτήματα μπορούν να τοποθετηθούν είτε στην μία είτε στην άλλη πλευρά, είτε και στις δύο. Το συνδυασμένο αυτό αποτέλεσμα εξασφαλίζει μεγαλύτερη πυκνότητα εξαρτημάτων συγκριτικά με τα PCBs μονής όψης. Οι διασυνδέσεις μεταξύ των αγωγικών διαδρομών στα δύο επίπεδα επιτυγχάνονται με ένα αριθμό από μεθόδους όπως, ακίδες μεταξύ των επιπέδων, καλώδια, τους ακροδέκτες των εξαρτημάτων και τις επιμεταλλωμένες τρύπες (plated through holes). Η τελευταία μέθοδος είναι σήμερα η συνηθέστερη και υλοποιείται με την επικάλυψη του τοιχώματος της οπής με αγωγικό υλικό. Στην εικόνα 2 φαίνεται μια πλακέτα διπλής όψης με αγωγικές διαδρομές και στις δύο όψεις και μια σύνδεση τύπου «περάσματος» μεταξύ δύο αγωγικών διαδρομών.



Εικόνα 2. Βασικά στοιχεία κατασκευής πλακέτας διπλής όψης (Wahab M., 1999)

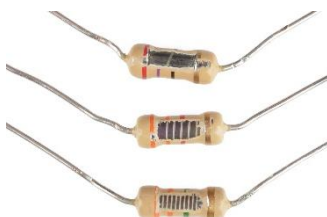
Οι πλακέτες πολλαπλών επιπέδων έχουν πολλαπλά επίπεδα με αγωγικές διαδρομές, δύο από τις οποίες βρίσκονται στις επιφάνειες της πλακέτας. Τα υπόλοιπα επίπεδα βρίσκονται στο εσωτερικό της πλακέτας η οποία κατασκευάζεται με ένα αριθμό αγωγικών διαδρομών που συνδυάζονται με μονωτικά επίπεδα (Wahab M., 1999). Στην εικόνα 3 παρουσιάζεται η σχεδίαση μιας πλακέτας τυπωμένου κυκλώματος πολλαπλών επιπέδων.



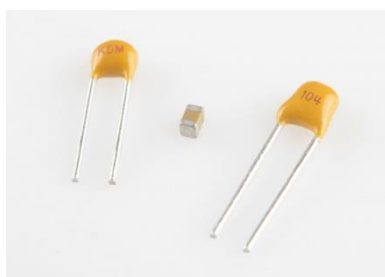
Εικόνα 3. Βασικά στοιχεία κατασκευής πλακέτας πολλαπλών στρωμάτων (Wahab M., 1999)

Στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων ανεξάρτητα από τον τρόπο κατασκευής τους βρίσκονται και κάποια επιμέρους εξαρτήματα τα οποία καθορίζουν τη λειτουργία του κυκλώματος, το είδος της πλακέτας και τη χρήση της. Ονομαστικά αυτά μπορούν να είναι αντιστάσεις (resistors), ποτενσιόμετρα (potentiometers), πυκνωτές (capacitors), πηνία (inductors), ταλαντωτές (oscillators), ρελέ (relays), μετασχηματιστές (transformers), ασφάλειες (fuses), δίοδοι (diodes), κρυσταλλολυχνίες (transistors), ανορθωτές (bridge rectifiers), ολοκληρωμένα κυκλώματα (integrated circuits). Τα παραπάνω εξαρτήματα αναλόγως με τα στοιχεία λειτουργίας τους συνδυάζονται κατάλληλα και δημιουργείται η πλακέτα τυπωμένων κυκλωμάτων. Τα εξαρτήματα αυτά αποτελούν κύριες πηγές συγκέντρωσης εν δυνάμει τοξικών μετάλλων.

Ενδεικτικά, οι αντιστάσεις μπορούν να κατασκευαστούν από μια ποικιλία υλικών. Οι σύγχρονες αντιστάτες κατασκευάζονται από ταινία άνθρακα, μετάλλου, ή μετάλλου-οξειδίου. Σε αυτές τις αντιστάσεις, ένας λεπτός υμένας αγωγίμου, αν και ακόμα ωμικού, υλικού τυλιγμένος σε έναν έλικα καλύπτεται από ένα μονωτικό υλικό. Οι πυκνωτές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες οι οποίες και καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς και χαρακτηρίζονται από το υλικό κατασκευής της διηλεκτρικής τους επιφάνειας. Οι τύποι αυτοί είναι οι κεραμικοί, οι ηλεκτρολυτικοί αλουμινίου και οι ηλεκτρολυτικοί τανταλίου<sup>5</sup>. Στις εικόνες 4 ,5 ,6 παρουσιάζονται οι αντιστάσεις και ο εσωτερικός υμένας αγωγίμου υλικού και οι πυκνωτές κεραμικής διηλεκτρικής επιφάνειας καθώς και αλουμινίου και τανταλίου αντίστοιχα.



Εικόνα 4: Αντιστάσεις και το εσωτερικό τους



Εικόνα 5: Κεραμικοί πυκνωτές



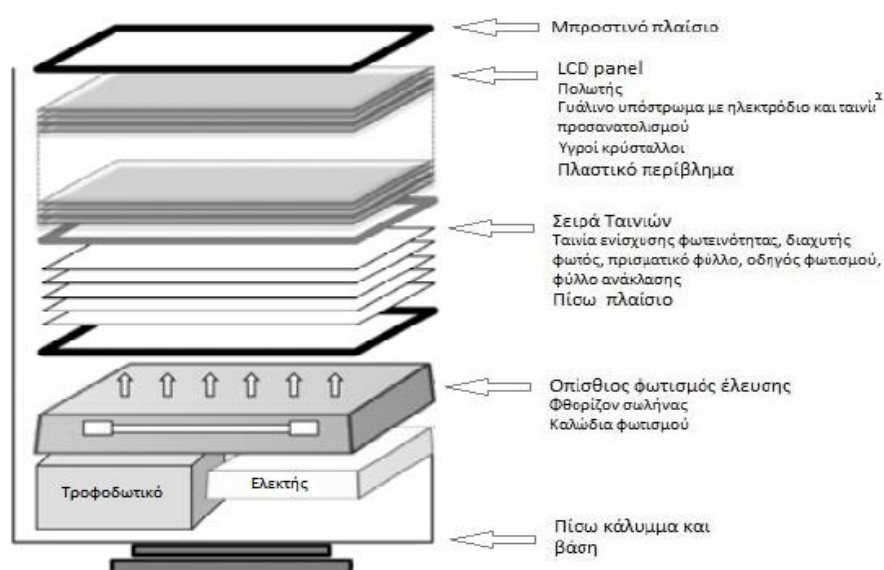
Εικόνα 6: Πυκνωτές τανταλίου και αλουμινίου

<sup>5</sup> <https://www.sparkfun.com>

### 2.1.2 Οθόνες τύπου LCD

Την τελευταία δεκαετία, η χρήση των οθονών Τεχνολογίας Υγρών Κρυστάλλων (LCD – Liquid Crystal Display) έχει αυξηθεί σταθερά και επί του παρόντος συνιστά έναν από τους επικρατέστερους τύπους οθόνης στην αγορά (Yang et al., 2013). Εμφανίστηκαν αρχικά στους φορητούς υπολογιστές (laptop) και σε notebook, αλλά πλέον απαντώνται σε πληθώρα άλλων συσκευών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (AEA Technology, 2004). Αυτό συνέβη προκειμένου να αντικατασταθούν οι δυσκολότερες στη χρήση και χειρότερης απόδοσης συγκριτικά, οθόνες σωλήνα καθοδικών ακτίνων (CRT- Cathode Ray Tube) που υπήρχαν μέχρι εκείνη την περίοδο στην αγορά.

Οι LCD συσκευές περιλαμβάνουν συνήθως τα εξής τμήματα: το μπροστινό πλαίσιο, το LCD πάνελ, το πλαστικό περίβλημα, μια σειρά ταινιών, το πίσω πλαίσιο, τον οπίσθιο φωτισμό έλευσης, το τροφοδοτικό και το χειριστήριο, ένα πίσω κάλυμμα και μία βάση. Το LCD πάνελ αποτελείται από δύο πλάκες γυαλιού, ανάμεσα στις οποίες βρίσκονται οι υγροί κρύσταλλοι. Οι εξωτερικές πλευρές του γυαλιού είναι σε επαφή με τον πολωτή, ενώ η εσωτερική είναι επικαλυμμένη με ταινίες και με ένα διαφανές αγωγίμο ηλεκτρόδιο. Στην εικόνα 7 παρουσιάζονται διαγραμματικά τα μέρη από τα οποία αποτελείται μια τυπική οθόνη υγρών κρυστάλλων (Savviliotidou V., 2014).



Εικόνα 7: Μέρη από τα οποία αποτελείται η οθόνη υγρών κρυστάλλων (Savviliotidou V., 2014)

Το βασικό δομικό στοιχείο μιας οθόνης υγρών κρυστάλλων είναι ο υγρός κρύσταλλος. Παρόλο που ένας κρύσταλλος ποτέ δε θα μπορούσε να χαρακτηριστεί υγρός, υπάρχουν κάποια υλικά στη φύση τα οποία βρίσκονται σε μια ενδιάμεση κατάσταση, δηλαδή δεν μπορούν να θεωρηθούν ούτε υγρά αλλά ούτε στερεά. Τα μόριά τους μπορούν να κινηθούν ελεύθερα όπως τα υγρά, αλλά ταυτόχρονα ο προσανατολισμός τους παραμένει ο ίδιος, όπως τα στερεά. Λόγω της μοριακής τους δομής, οι υγροί

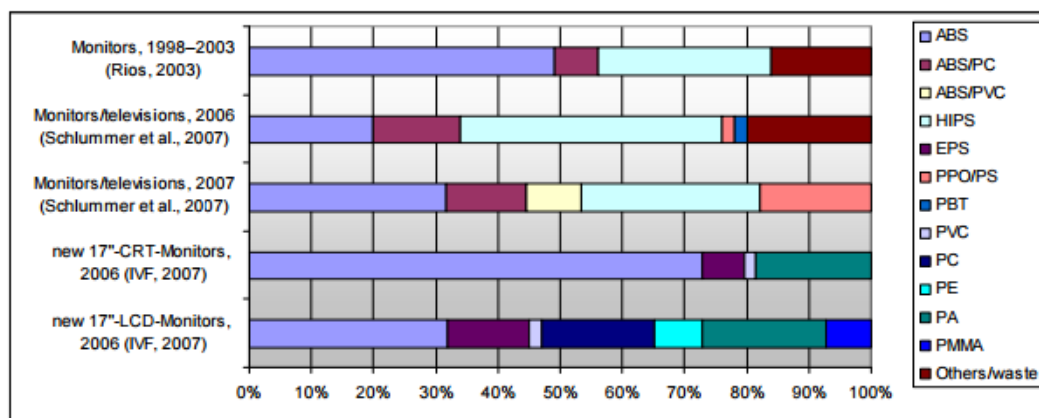
κρύσταλλοι έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν την πολικότητα του φωτός που περνά από μέσα τους, ανάλογα με την τάση του ηλεκτρικού ρεύματος που εφαρμόζεται σε αυτούς. Συνεπώς, εσωκλείοντας ένα στρώμα υγρών κρυστάλλων μεταξύ δύο φίλτρων οριζόντιας πόλωσης του φωτός, τα οποία είναι προσανατολισμένα ώστε να μην αφήνουν τη διέλευσή του, είναι εφικτό να ελεγχθεί η ποσότητα του φωτός που θα περάσει τη διάταξη αυτή ανάλογα με την ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται στο στρώμα των υγρών κρυστάλλων. Επειδή οι υγροί κρύσταλλοι δεν εκπέμπουν φως, οι οθόνες υγρών κρυστάλλων φωτίζονται από κάποια εξωτερική πηγή φωτός. Υπάρχει μια μικρή λάμπα φθορίου πίσω από τη σειρά των πολωτικών φίλτρων, η οποία συνοδεύεται από μια επιφάνεια διάχυσης του φωτός για την ισόποση κατανομή της φωτεινότητας σε όλη την επιφάνεια της οθόνης. Η εικόνα σχηματίζεται ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που ασκείται στους υγρούς κρυστάλλους από ένα πλέγμα μικροσκοπικών ηλεκτροδίων<sup>6</sup>.

### 2.1.3 Πλαστικά τμήματα του Η/Υ

Τα πλαστικά τμήματα ενός ηλεκτρονικού συστήματος αποτελούν περισσότερο από το 20% κατά βάρος ενός Η/Υ και περιλαμβάνουν τόσο τα ορατά υλικά, όπως το πλαστικό περίβλημα, όσο και εξαρτήματα στο εσωτερικό της συσκευής. Το μεγαλύτερο μέρος των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των ηλεκτρονικών είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) σε ποσοστό 26%. Το PVC έχει αποδειχθεί ότι ενέχει περισσότερους κινδύνους για το περιβάλλον και την υγεία από τους άλλους τύπους πλαστικών. Το PVC χρησιμοποιείται κυρίως στην καλωδίωση και στο περίβλημα της οθόνης του υπολογιστή. Γενικότερα, τα πλαστικά που περιέχουν PVC είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν και η διεργασία της καύσης, με σκοπό την ανάκτηση ουσιών, παράγει διοξίνες και φουράνια τα οποία είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Σήμερα, οι περισσότεροι κατασκευαστές έχουν στραφεί στη χρήση του συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS). Κοινοί τύποι πλαστικών που συναντώνται στους υπολογιστές, στις οθόνες υπολογιστών και σε άλλο ηλεκτρονικό εξοπλισμό εκτός από το είναι το συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS) χρησιμοποιείται επίσης, το μείγμα ακρυλονιτριλίου βουταδιενίου στυρολίου – πολυανθρακικού (Acrylonitrile Butadiene Styrene – Polycarbonate, ABS-PC) και το πολυστυρένιο υψηλής αντοχής (High Impact Polystyrene, HIPS). Σε αντίθεση με το ABS, το πλαστικό τύπου ABS- PC και τα HIPS έχουν βρεθεί σε παλαιότερες μελέτες να περιέχονται σε οθόνες και σε τηλεοράσεις, ενώ δεν απαντώνται συχνά σε πιο σύγχρονες κατασκευαστικά LCD-οθόνες. Στο διάγραμμα 4 φαίνεται η χρήση των διαφόρων πλαστικών ειδών σε οθόνες (**Wäger P., 2009**). Παρατηρούμε πως σε μεγαλύτερο ποσοστό γίνεται χρήση του ABS και των προσμίξεων του και ακολουθεί το HIPS σε μικρότερο ποσοστό.

<sup>6</sup> <http://www.ceti.gr>



Διάγραμμα 4: Χρήση πλαστικών σε οθόνες. (Wäger P., 2009)

(**ABS**: acrylonitrile butadiene styrene **EPS**: extruded polystyrene **HIPS**: high impact polystyrene **PA**: polyacetate **PP**:PBT: polybutylene terephthalate **PC**: polycarbonate **PE**: polyethylene **PMMA**: polymethylmethacrylate **PPO**: polyphenylene oxide **PS**: polystyrene **PUR**: polyurethane **PVC**: polyvinyl chloride)

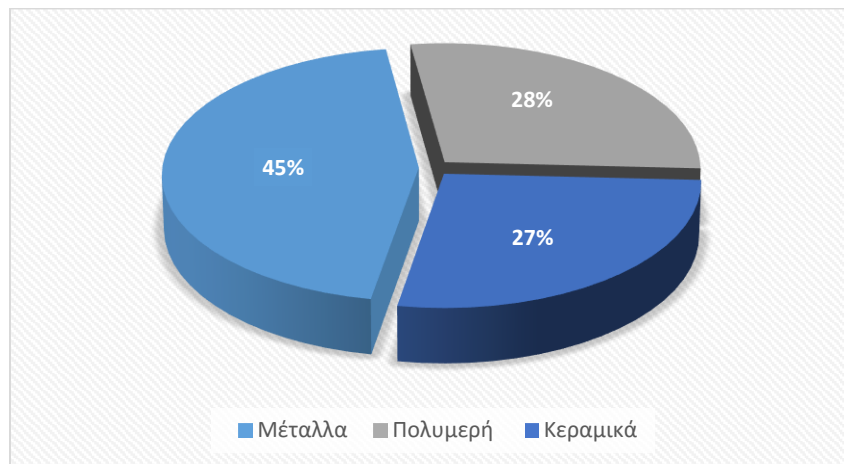
#### 2.1.4 Επικίνδυνες Ουσίες

Προκειμένου να αξιολογήσουμε τις διεργασίες ανακύκλωσης, ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, πρέπει να μελετηθούν οι επικίνδυνες ουσίες οι οποίες περιέχονται σε αυτά. Τα απόβλητα με επικίνδυνες ουσίες απομακρύνονται από το ρεύμα ανακύκλωσης και χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης από την φάση της αποσυναρμολόγησης μέχρι την προσωρινή αποθήκευση και εν τέλει ανακύκλωσης διότι με την ανεξέλεγκτη απόρριψη (σε χωματερές και ύπαιθρο), καταστροφή ή καύση τους προκαλούν πολύ σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τη δημόσια Υγεία.

Προκειμένου να αντιμετωπισθεί αυτό το αυξανόμενο πρόβλημα, η Ευρωπαϊκή Ένωση προχώρησε το 2002, στην έκδοση δύο Ευρωπαϊκών Οδηγιών (2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ) με σκοπό την όσο το δυνατό μεγαλύτερη χωριστή συλλογή και περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση των εν λόγω αποβλήτων και επιπλέον στον περιορισμό της χρήσης συγκεκριμένων επικίνδυνων ουσιών στην κατασκευή νέων προϊόντων.

Αναλυτικότερα, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων περιέχουν πολύ υψηλό φορτίο τοξικών ουσιών όπως τοξικά μέταλλα ( χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος, κασσίτερος, ψευδάργυρος) για αυτόν τον λόγο η διαχείρισή τους απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Επιπλέον, αποτελούνται από ένα φύλλο πλαστικού, το οποίο είναι ενισχυμένο με ίνες γυαλιού και εποξειδική ρητίνη και κατά αυτόν τον τρόπο περιέχουν επιβραδυντικά φλόγας σε ποσοστό έως 15%. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο είδος επιβραδυντικού φλόγας για τέτοιες εφαρμογές είναι η τετραβρωμοδιφαινόλη-Α (tetrabromobisphenol-A, TBBPA), μέλος της ομάδας των φαινολικών BFRs, η οποία αναφέρεται ότι έχει μικρότερο δυναμικό σχηματισμού βρωμιωμένων διοξινών και φουρανίων σε σχέση με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη σε θερμικές διεργασίες. Ωστόσο, οι πλακέτες τυπωμένων

κυκλωμάτων, εκτός από τις τοξικές ουσίες, συνίσταται και από διάφορα πολύτιμα μέταλλα, όπως χρυσός, ασήμι και παλλάδιο, τα οποία μπορούν να ανακτηθούν. (Veit H.M., et.al 2005), (Guo Q., et.al 2010), (Park Y. J. , et. al 2009). Στο διάγραμμα 6 φαίνεται το υλικό και το ποσοστό συνεισφοράς του στη δημιουργία μιας τυπικής πλακέτας τυπωμένων κυκλωμάτων (Yamane H. L., 2011).



Διάγραμμα 5: Ποσοστιαία απεικόνιση των περιεχομένων μιας τυπωμένης πλακέτας ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (Yamane H. L., 2011)

Οι πιο σύγχρονες κατασκευαστικά οθόνες (LCD) δεν έχουν μελετηθεί συστηματικά, όμως χαρακτηρίζονται λιγότερο τοξικές για την υγεία του ανθρώπου από τις CRT οθόνες που είναι παλαιότερης τεχνολογίας (Socolof et.al., 2005), παρόλο που όσον αφορά στην οικολογική τοξικότητα παρουσιάζουν μεγαλύτερη επικινδυνότητα εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού υδραργύρου (Lim and Schoenung, 2010). Ο μόλυβδος που απαντάται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων προέρχεται κατά 40% από ηλεκτρονικά απόβλητα ευρείας κατανάλωσης και εξαιτίας της ύπαρξής του υπάρχει πιθανότητα ρύπανσης αποθεμάτων πόσιμου νερού λόγω έκλυσης.

Σύμφωνα με το Παράρτημα II της Οδηγίας 2002/96/EK, οθόνες υγρών κρυστάλλων, η επιφάνεια των οποίων υπερβαίνει τα 100 τετραγωνικά εκατοστά, θα πρέπει να απομακρύνονται από τα ΑΗΗΕ. Αν και οι οθόνες είναι πιο ελαφριές και ο όγκος τους είναι μικρότερος, εκτιμάται ότι οι υγροί κρύσταλλοι περιλαμβάνουν περίπου 10-25 ενώσεις (Zhuang et.al., 2012), κάποιες από τις οποίες είναι υψηλής τοξικότητας (αρωματικά πολυμερή με βενζόλιο, κυάνιο, φθόριο, βρώμιο, χλώριο κτλ). Παρόλο που υπάρχουν ανησυχίες για τους κινδύνους που ενδέχεται να προκαλέσουν οι υγροί κρύσταλλοι, σύμφωνα με μελέτες, η τοξικότητα των υγρών κρυστάλλων είναι σπάνια στο πεδίο (Tsydenova and Bengtsson, 2011). Κάποιες εταιρίες προσπαθούν να μειώσουν ή να εξαλείψουν την χρήση χλωρίου (Cl) στην κατασκευή LCDG (Liquid Crystal Display Glass), αν και τα πραγματικά περιβαλλοντικά οφέλη μείωσης του χλωρίου (Cl) ερευνώνται (Kotani and Masunaga, 2012). Αναφέρεται επίσης ότι στο LCD πάνελ ανιχνεύεται σημαντική ποσότητα αρσενικού καθώς και υδράργυρου σε μικρότερο ποσοστό (Salhofer and Tesar, 2011).



Αναφορικά τα κυριότερα τοξικά μέταλλα που ανιχνεύονται σε LCD οθόνες είναι τα ακόλουθα: αντιμόνιο, αρσενικό, βάριο, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκός, μόλυβδος, υδράργυρος, μολυβδαίνιο, νικέλιο, σελήνιο, ασήμι, βανάδιο, και ψευδάργυρος (**Lim and Schoenung, 2010**). Ταυτόχρονα όμως εκτός από τις επικίνδυνες ουσίες, υπάρχουν υλικά υψηλής αξίας που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και να ανακυκλωθούν, όπως το γυαλί, το πλαστικό και ορισμένα μέταλλα

Τέλος, στα πλαστικά μέρη των ηλεκτρικών συσκευών μπορεί να περιέχονται διάφορες τοξικές ουσίες, όπως τοξικά μέταλλα, κάδμιο, χρώμιο, υδράργυρο, μόλυβδος και αντιμόνιο (Cd, Cr, Hg, Pb και Sb) και βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (Brominated Flame Retardants, BFRs ).

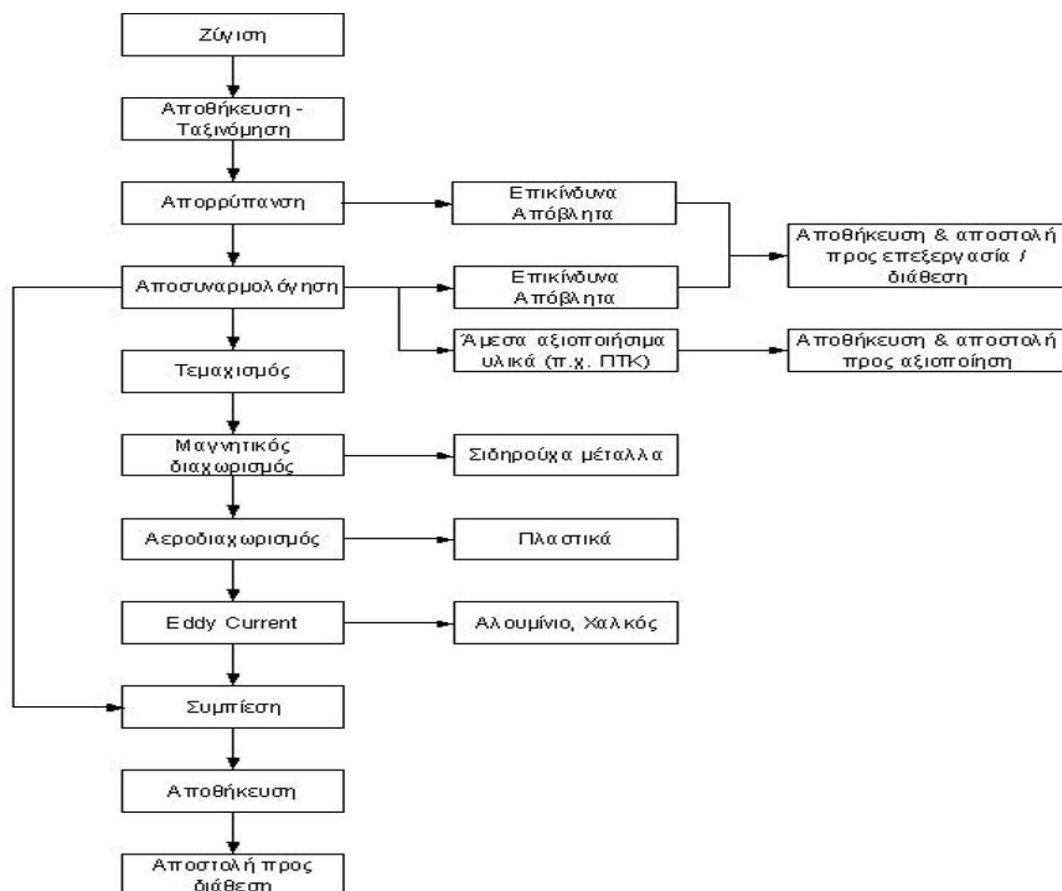
Τα βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας χρησιμοποιούνται για τη μείωση της ευφλεκτότητας στα πλαστικά μέρη των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών. Αυτές οι ουσίες είναι ενσωματωμένες σε διάφορα κυκλώματα, πλαστικά περιβλήματα ή καλώδια για την αποτροπή ανάπτυξης πυρκαγιάς στις συσκευές. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία (RoHS) που στόχο έχει την κατάργηση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών στα Ηλεκτρικά και Ηλεκτρονικά Απόβλητα, σε πολλές χώρες χρησιμοποιούνται λιγότερο επικίνδυνα για το περιβάλλον επιβραδυντικά φλόγας. Παρόλα αυτά, περισσότερο από το 50% της χρήσης επιβραδυντών φλόγας (BFR) στη βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών αποτελείται από τετρα-βρωμο-δισ-φαινόλη (TBBPA), το 10% είναι πολύ-βρωμο-διφαινυλεθέρες (PBDEs) και λιγότερο από το 1% είναι πολύ-βρωμο-διφαινύλια (PBB). Συγκεκριμένα στα πλαστικά τμήματα ενός Η/Υ χρησιμοποιούνται ευρέως οι πολύ-βρωμο-διφαινυλαιθέρες (polybrominated diphenyl ethers, PBDPEs ή PBDEs). Η ομάδα των PBDPEs περιλαμβάνει ενώσεις όπως οι οκτα-, δεκα- και πενταβρωμοδιφαινυλαιθέρες (octa-, deca- και pentabromodiphenylether ή oxide, OBDE, DBDE και PeBDE, αντίστοιχα), οι οποίες απαντώνται σε ποσοστό περίπου 80% σε πλαστικά περιβλήματα. Από τις προαναφερθείσες ενώσεις, η πλέον συχνά χρησιμοποιούμενη είναι η ένωση DBPE, εφαρμοζόμενη ως πρόσθετο κυρίως σε πλαστικά πλαίσια και περιβλήματα Η/Υ (**Dimitrakakis E., et al., 2009**).

## 2.2 Διαχείριση ΑΗΗΕ

Η επεξεργασία και η διαχείριση των ΑΗΗΕ που βρίσκονται στο «Τέλος του κύκλου ζωής » τους (end-of-life) είναι ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα που γίνεται όλο και πιο σημαντικό, ιδιαίτερα με την τοποθέτησή του στο επίκεντρο της περιβαλλοντικής νομοθεσίας στην Ευρώπη. Αντιθέτως, σχεδόν, πάντα οι διαδικασίες της ανακύκλωσης απαιτούν την αποσυναρμολόγηση των προϊόντων που βρίσκονται στο «Τέλος Κύκλου Ζωής» (end-of-life) για τη διασφάλιση του αποτελεσματικού διαχωρισμού των επικίνδυνων υλικών ή τη ανάκτηση υλικών με αξία για περαιτέρω αξιοποίηση τους. Η αλυσίδα της ανακύκλωσης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων αποτελείται από τρία βασικά στάδια: τη συλλογή, τη διαλογή-αποσυναρμολόγηση και την προ-επεξεργασία (μηχανική



επεξεργασία) και το τέλος της επεξεργασίας(συμπεριλαμβανομένης και της διάθεσης). Στο Διάγραμμα 6 φαίνεται η παραπάνω σειρά διεργασιών.



Διάγραμμα 6: Η αλυσίδα της ανακύκλωσης (UNEP-StEP, 2009)

Συνήθως σε κάθε ένα από αυτά τα στάδια δραστηριοποιούνται ειδικευμένοι φορείς και εργοστάσια. Η απόδοση του συνόλου της αλυσίδας της ανακύκλωσης εξαρτάται από την αποδοτικότητα κάθε βήματος, ξεχωριστά και από το πόσο καλά επιτυγχάνεται η διαχείρισή αυτών των αλληλεξαρτημένων σταδίων. Αν για παράδειγμα για μια συγκεκριμένη συσκευή η αποτελεσματικότητα της συλλογής είναι 50%, η απόδοση της συνδυασμένης αποσυναρμολόγησης και προ-επεξεργασίας είναι 70% και η απόδοση της ανάκτησης των υλικών είναι 95% (όλες οι ανωτέρω είναι ρεαλιστικές υποθέσεις για ένα σχετικά αποδοτικό σύστημα), η καθαρή απόδοση ανάκτησης μετάλλων κατά μήκος της αλυσίδας θα ήταν μόνο 33,25% (αναλυτικά το αποτέλεσμα προκύπτει ως εξής  $0,5 \cdot 0,7 \cdot 0,95$ ) (UNEP-StEP, 2009).

### 2.3.1 Συλλογή Ηλεκτρονικών Αποβλήτων

Η συλλογή των ηλεκτρονικών αποβλήτων είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς αυτή είναι που καθορίζει την ποσότητα του υλικού που είναι πραγματικά διαθέσιμο για την ανάκτηση. Υπάρχουν πολλά προγράμματα συλλογής, αλλά δεν είναι δυνατό να καταδειχτεί ποιο είναι το καλύτερο εφόσον η αποδοτικότητά τους ποικίλλει ανάλογα με τον τρόπο που εφαρμόζονται, ενώ εξαρτάται και από το είδος κάθε συσκευής.

### 2.2.2 Αποσυναρμολόγηση

Ο εξοπλισμός που συλλέγεται αφού περάσει από το στάδιο της διαλογής υφίσταται αποσυναρμολόγηση και προ-επεξεργασία. Ο στόχος της αποσυναρμολόγησης και της προ-επεξεργασίας είναι ο διαχωρισμός των επιμέρους υλικών και η κατεύθυνσή τους στις τελικές διαδικασίες επεξεργασίας. Πιο αναλυτικά, η αποσυναρμολόγηση είναι η διαδικασία μέσα από την οποία ένα προϊόν χωρίζεται στα επιμέρους τμήματά του ή σε ομάδες επιμέρους τμημάτων του (πλήρης ή μερική αποσυναρμολόγηση) με τη χρήση μη-καταστροφικών ή μερικώς καταστροφικών εργασιών. Οι λόγοι που οδήγησαν στη συστηματική μελέτη της αποσυναρμολόγησης ξεκίνησαν από την επιθυμία ανάκτησης πολύτιμων και χρήσιμων υλικών καθώς και από την αντιμετώπιση της πρόκλησης για την περιβαλλοντική διαχείριση των προϊόντων αφού αυτά αποσυρθούν από την αγορά. Η σχεδίαση των διαδικασιών αποσυναρμολόγησης σήμερα έχει ως βασικούς στόχους την ελάχιστη ζημιά στα επιμέρους τμήματα του προϊόντος, το ελάχιστο κόστος της διαδικασίας και την πραγματοποίηση της διαδικασίας αυτής μέσα στον ελάχιστο χρόνο **(Μπιλάλης, 2011)**.

Γενικά, διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες διαδικασιών αποσυναρμολόγησης **(Μπιλάλης, 2011)**:

α) μη καταστροφική-διαδικασία, όπου δεν υπάρχουν φθορές στα επιμέρους τμήματα και που χωρίζεται στις εξής περιπτώσεις:

- Ανάστροφες διαδικασίες που μπορούν να επιτευχθούν με ευκολία και προς τις δύο κατευθύνσεις (πχ. βίδωμα-ξεβίδωμα).
- Ημι-ανάστροφες διαδικασίες (πχ. σφήνες που μπαίνουν εύκολα και βγαίνουν πιο δύσκολα).
- Ημι-καταστροφικές διαδικασίες (πχ. καταστροφή συνδέσμων όπου παραμορφώνονται ή κόβονται ή σπάνε) χωρίς να υπάρχει ζημιά στα επιμέρους τμήματα που ενώνει.

β) καταστροφική διαδικασία (πχ. τεμαχισμός).

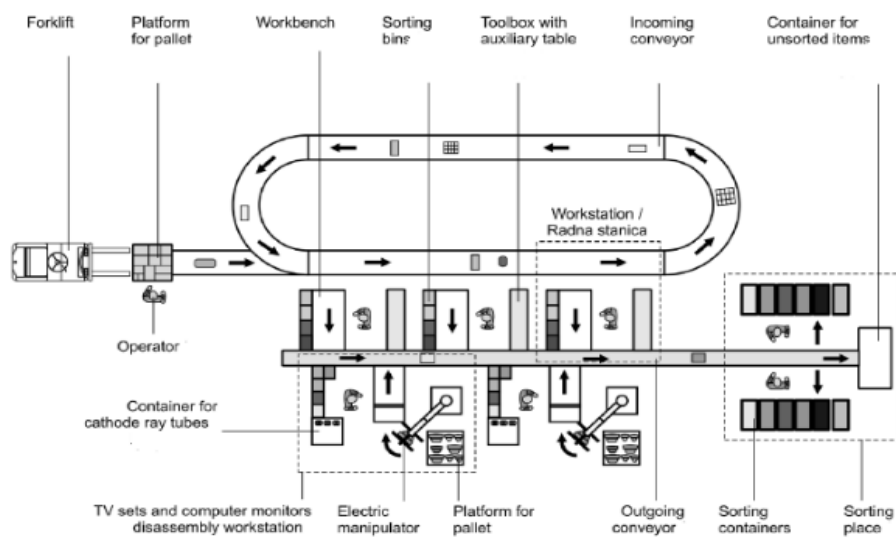
Η εργασία αποσυναρμολόγησης προηγείται του τεμαχισμού, προκειμένου α) να αφαιρεθούν τα συστατικά που περιέχουν επικίνδυνα υλικά, β) να καταστραφούν ή να ανακτηθούν επιλεκτικά τμήματα, γ) να μειωθεί η ρύπανση κατάντι των εργασιών μείωσης όγκου (τεμαχισμού) και διαχωρισμού και δ) να εξαχθούν συστατικά ή μέταλλα με εμπορική αξία.

Οι επικίνδυνες ουσίες πρέπει να απομακρύνονται και να αποθηκεύονται ή να υποβάλλονται σε επεξεργασία με ασφάλεια, ενώ τα συστατικά και τα υλικά με αξία πρέπει να αποσπώνται για επαναχρησιμοποίηση ή να κατευθύνονται σε αποτελεσματικές διαδικασίες ανάκτησης.

Αυτό περιλαμβάνει την αφαίρεση μπαταριών, πυκνωτών που περιέχουν πολυχλωριωμένα διφαινύλια και κατασκευαστικά στοιχεία που περιέχουν υδράργυρο πριν από την περαιτέρω (μηχανική) προ-επεξεργασία. Οι μπαταρίες από τις συσκευές στέλνονται σε ειδικές εγκαταστάσεις για την ανάκτηση του κοβαλτίου, του νικελίου και του χαλκού. Οι οθόνες LCD μεγαλύτερες από 100

τετραγωνικά εκατοστά που φωτίζονται από το πίσω μέρος τους με λαμπτήρες εκκένωσης αερίων που περιέχουν υδράργυρο, χρειάζονται ειδική επεξεργασία καθώς ο φωτισμός αυτός της οθόνης θα πρέπει να αφαιρείται προσεκτικά πριν από την επεξεργασία. Ακόμη πλαστικά υλικά που περιέχουν επιβραδυντικούς παράγοντες, αμιαντούχα απόβλητα, εξωτερικά ηλεκτρικά καλώδια και τέλος κατασκευαστικά στοιχεία που περιέχουν είτε πυρίμαχες κεραμικές ίνες, είτε ραδιενεργές ουσίες, απομακρύνονται επιλεκτικά από το ρεύμα της ανακύκλωσης και χρήζουν ξεχωριστής συλλογής και ειδικής επεξεργασίας.

Τα τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα σε εξοπλισμό πληροφορικής και τηλεοράσεις περιέχουν το μεγαλύτερο μέρος των πολύτιμων και ειδικών μετάλλων όπως και μολύβδου (στις κολλήσεις) και επιβραδυντικών φλόγας που περιέχουν ρητίνες, όπως αναφέρθηκε. Η αφαίρεση των τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 τετραγωνικά εκατοστά, από τον εξοπλισμό τηλεπικοινωνιών και τεχνολογιών πληροφορικής πριν από τη μηχανική επεξεργασία (τεμαχισμός κτλ.) συμβάλλει στην ανάκτηση πολύτιμων και ειδικών μετάλλων, ενώ δεδομένου ότι συνήθως γίνεται χειρωνακτικά, προσφέρει οικονομικά πλεονεκτήματα, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες με σχετικά χαμηλό κόστος εργασίας (**UNEP-STEP, 2009**). Το σχεδιάγραμμα μιας γραμμής αποσυναρμολόγησης η οποία γίνεται σε μονάδα ανακύκλωσης, χειρωνακτικά, δίνεται στην εικόνα 6.

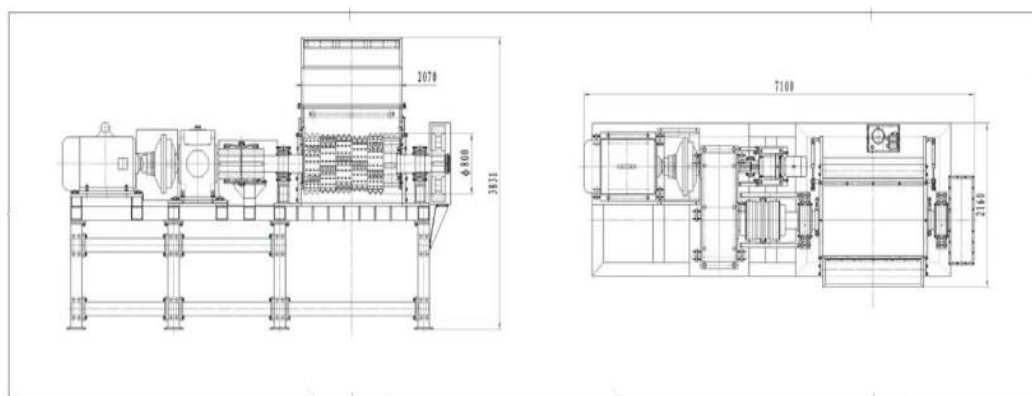


Εικόνα 8: Μορφή γραμμής αποσυναρμολόγησης με χρήση της τρίτης διάταξης (Οραλιό κ.α., 2010)

### 2.2.3 Μέθοδος Τεμαχισμού – Διαχωρισμού

Οι υφιστάμενες διαδικασίες για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στο διαχωρισμό των σιδηρούχων μετάλλων, των μη σιδηρούχων μετάλλων και των πολύτιμων μετάλλων (**Williams J.A.S., 2006**). Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας αποτελεί ο διαχωρισμός των EOL εξαρτημάτων και συσκευών σε διάφορα κλάσματα, όπως μέταλλα, πλαστικά, κεραμικά, χαρτί, ξύλο

και σε ηλεκτρικά εξαρτήματα, όπως πυκνωτές, μπαταρίες, καθοδικούς σωλήνες, τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα κλπ. Αυτά τα κλάσματα μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία. Τα πλαστικά απορρίπτονται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε αλογόνο και τα μεταλλικά κλάσματα προχωρούν σε περαιτέρω επεξεργασία σε διαφορετικές μεταλλουργικές διεργασίες. **(Antrekowitsch H., et al., 2006)**. Μετά από τη διαλογή (συνήθως με το χέρι) και την απομάκρυνση των ρυπογόνων εξαρτημάτων (διακόπτες υδραργύρου, πυκνωτές που περιέχουν PCP κ.λπ.), το υλικό υφίσταται ένα πρώτο βήμα για τη μείωση του μεγέθους. Συνήθως, χρησιμοποιείται μια σειρά από μαγνήτες για την αφαίρεση σιδηρούχων μετάλλων από μεταφορικές ταινίες, ενώ η χρήση των μόνιμων μαγνητών αντί των παραδοσιακών ηλεκτρομαγνητών μπορεί να μειώσει σημαντικά κατανάλωση ενέργειας **(Williams J.A.S, 2006)**. Οι μύλοι (grinders) και τα κόσκινα (screens) ξεχωρίζουν τα κομμάτια ανάλογα με το μέγεθος και συχνά προηγούνται των διεργασιών διαχωρισμού των μη σιδηρούχων μετάλλων οι οποίες γίνονται με επαγωγικό διαχωρισμό (eddy current) ή με βάση ηλεκτροστατικά φαινόμενα, τον αέρα, την επίπλευση -βύθιση ή φυγοκέντριση **(Gramatyka P.et al., 2007)**. Παρακάτω δίνεται το μηχανολογικό σχέδιο ενός τεμαχιστή και η γραμμή παραγωγής εικόνα 9 και εικόνα 10.<sup>7</sup>



Εικόνα 9 : Μηχανολογικό σχέδιο τεμαχιστή

<sup>7</sup> <http://www.globalrecyclingequipment.com>



Εικόνα 10 : Μηχανισμός τεμαχισμού στο χώρο της γραμμής παραγωγής

Ο σκοπός της διεργασίας του τεμαχισμού είναι α) η απελευθέρωση του υλικού για να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός που ακολουθεί και β) η συμπίκνωση του όγκου του υλικού ώστε να μειωθεί το κόστος μεταφοράς, **(Zhang, S. and Forssberg E., 1998)**

Τα τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα συχνά προκαλούν προβλήματα σε αυτή τη διαδικασία επειδή τα μεταλλικά και τα μη μεταλλικά στοιχεία είναι στενά συνδεδεμένα μεταξύ τους σε υψηλό βαθμό **(Antrekowitsch H., et al., 2006)**. Η εντατική μηχανική προ-επεξεργασία όπως ο τεμαχισμός και η αυτοματοποιημένη διαλογή για να αφαιρεθούν τα ηλεκτρονικά κυκλώματα συνήθως αποφεύγονται, επειδή παρ' όλη τη σύγχρονη τεχνολογία παρατηρούνται σημαντικές απώλειες των πολύτιμων και των ειδικών μετάλλων που υπάρχουν σε αυτά.

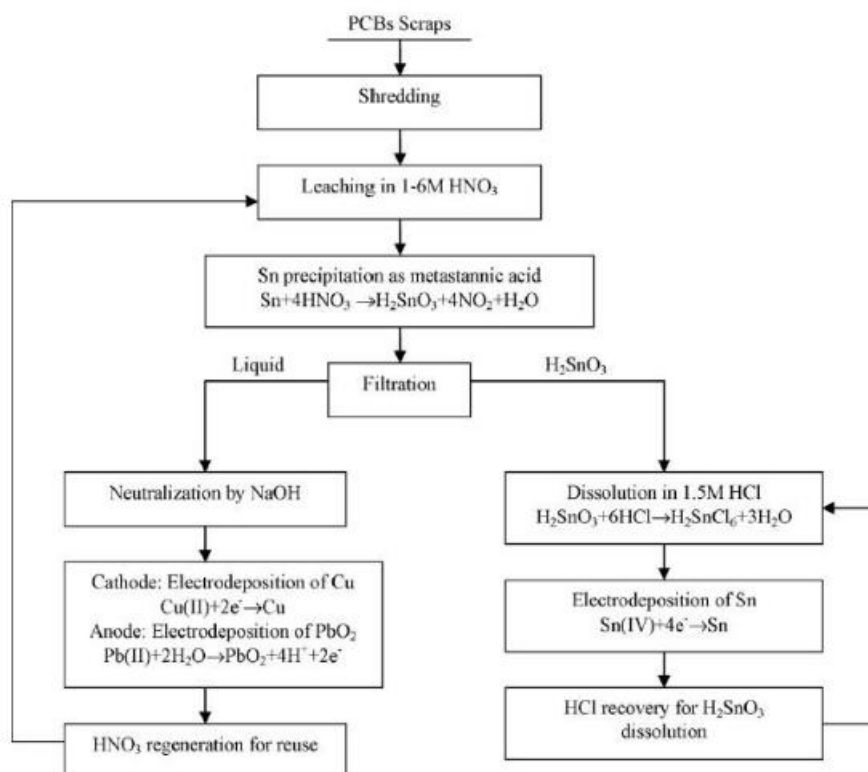
Αναφέρεται ότι η σκόνη που παράγεται κατά τον τεμαχισμό των οθονών LCD μπορεί εύκολα να εισπνευσθεί και επιπλέον ενέχεται κίνδυνος δερματικής έκθεσης των εργαζομένων καθώς και κίνδυνος περιβαλλοντικής μόλυνσης **(Tsydenova O., Bengtsson M., 2011)**. Η σύνθεση της σκόνης περιλαμβάνει πλαστικά, μέταλλα, κεραμικά και διοξείδιο του πυριτίου (γυαλί και σκόνη) **(MJC, 2004)**. Ταυτόχρονα, απελευθερώνεται υδράργυρος (Hg) από τον οπίσθιο φωτισμό των οθονών και είναι πιθανή η διασπορά του αρσενικού. Στη συγκριμένη διπλωματική εργασία, δεν εξετάστηκε ο υδράργυρος που προέρχεται από τον οπίσθιο φωτισμό για λόγους ασφαλείας παρόλο που εκτιμάται ότι αν και η ποσότητα υδραργύρου που ανιχνεύεται στις LCDs είναι αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με τις μπαταρίες, είναι εύκολο να απελευθερωθεί υδράργυρος λόγω του εύθραυστου φωτισμού **(Salhofer S., Tesar M., 2011)**.

Ο διαχωρισμός των υλικών, όπως αναφέρθηκε ήδη, συνήθως βασίζεται σε μαγνητικά ή ηλεκτροστατικά χαρακτηριστικά, την πυκνότητα, την οπτική ή άλλα χαρακτηριστικά. Συνήθως, για το διαχωρισμό των υλικών χρησιμοποιείται μια σειρά από μαγνήτες ώστε να αφαιρεθούν τα σιδηρούχα

μέταλλα από το υλικό που τυπικά κινείται σε μεταφορικές ταινίες. Παρόλο που στην μελέτη αυτή ακολουθήθηκε παρόμοιο διάγραμμα ροής για την αποσυναρμολόγηση και επεξεργασία δεν χρειάστηκε η χρήση μαγνητικών διαχωριστών καθώς το δείγμα μας ήταν προφανώς μικρότερο και η διαλογή έγινε χειρωνακτικά.

Η απομάκρυνση των ρύπων από τα πλαστικά είναι απαραίτητη για την ανακύκλωση από πλαστικό σε πλαστικό και γι' αυτό το σκοπό μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτοματοποιημένες μέθοδοι διαχωρισμού με βάση την πυκνότητα, όπως ο επαγωγικός διαχωρισμός, ο διαχωρισμός με αέρα, με επίπλευση - βύθιση ή με φυγόκεντρη δύναμη. Ωστόσο, ο διαχωρισμός συγκεκριμένων πλαστικών από ένα τεμαχισμένο μείγμα πλαστικών βάση των φυσικών ιδιοτήτων είναι περιορισμένος λόγω της ομοιότητας στην πυκνότητα μεταξύ των πλαστικών. **(Williams J.A.S., 2006)**. Η τεχνολογία που προάγει το διαχωρισμό των πλαστικών με σκοπό την ευκολότερη διαχείριση και επεξεργασία ανάλογα το είδος των πολυμερών βρίσκεται υπό εξέλιξη.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και η μέθοδος της υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας, η οποία επιλέγεται ιδιαίτερα για τα ΑΗΗΕ γιατί καθιστά δυνατή την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από αυτά. Απαιτείται σχετικά χαμηλό κόστος κεφαλαίου, παρουσιάζεται περιορισμένη περιβαλλοντική επιπτώση (π.χ. δεν εκπέμπονται επικίνδυνα αέρια και σκόνη) και υψηλός βαθμός ανάκτησης μετάλλου όντας κατάλληλες συνθήκες για εφαρμογές μικρής κλίμακας **(Yazici E.Y. et al., 2009)**. Στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία το κύριο στάδιο είναι όξινη ή καυστική έκπλυση των στερεών υλικών. Οι διαλύτες έκπλυσης είναι κυρίως οι  $H_2SO_4$  και  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NaOH$ ,  $HCl$  κλπ. **(Gramatyka P. et al., 2007)**, **(Cui, J. and Zhang L., 2008)**. Η ανάκτηση μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των χαλκού, μολύβδου και κασσίτερου από κλάσματα τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων με έκπλυση και ηλεκτροχημική επεξεργασία παρουσιάζεται στο διάγραμμα 7.



Διάγραμμα 7: Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (Cui, J. and Zhang L., (2008)

Λόγω της οδηγίας για τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και της οδηγίας για τον περιορισμό των επικίνδυνων ουσιών (RoHS), η σημασία της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ έχει γίνει πιο επιτακτική στην Ευρώπη. Σήμερα, η πιο κοινή διαδικασία για την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών απορριμμάτων είναι η πυρομεταλλουργική επεξεργασία. Αλλά η επεξεργασία των ΑΗΗΕ, ιδίως των προϊόντων που διαθέτουν υλικά υψηλής επικινδυνότητας ή μεγάλες ποσότητες πλαστικών, χρειάζεται πάντα συνδυασμό από διαφορετικά στάδια, όπως μηχανικές, θερμικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες, ενώ πρέπει να εξετάζονται σε κάθε περίπτωση και οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί. (Jalkanen, H., 2006).

#### 2.2.4 Ανακύκλωση ΑΗΗΕ

Η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ θεωρείται ότι έχει μικρότερο οικολογικό αποτύπωμα από αυτό της διάθεσής τους σε ΧΥΤΑ και της αποτέφρωσής τους. (Gaidajis G. et. al, 2010). Παρόλο που είναι αδύνατη η πλήρης αποφυγή των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων ακόμα και με την εφαρμογή της ανακύκλωσης, αυτές είναι σημαντικά μικρότερες όταν γίνεται χρήση των δευτερογενών πρώτων υλών (Hischier R. et al, 2005 ). Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα ποσοστά εξοικονόμησης ενέργειας με τη χρήση δευτερογενών υλικών αντί πρωτογενών.



Πίνακας 4 Ποσοστά Εξοικονόμησης ενέργειας κατά την χρήση δευτερογενών πρώτων υλών κατά την ανακύκλωση (Cui J. and Forssberg E., 2003)

Υλικό	Εξοικονόμηση Ενέργειας (%)
Αλουμίνιο	95
Χαλκός	85
Σίδηρος και χάλυβας	74
Μόλυβδος	65
Ψευδάργυρος	60
Χαρτί	64
Πλαστικό	>80

Η ανακύκλωση μειώνει τη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των υδάτων, καθώς και την παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου. Η κατασκευή του προϊόντος, τα υλικά, η τοποθεσία της εγκατάστασης ανακύκλωσης, οι ισχύοντες κανονισμοί, η γεωγραφική θέση και το πολιτισμικό πλαίσιο είναι στοιχεία που επηρεάζουν τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη από την ανάκτηση υλικών. Η διατήρηση των πόρων κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής των προϊόντων είναι καθοριστικός παράγοντας βιωσιμότητας (Nnorom I.C. και Osibanjo O., 2008)

Η επαναχρησιμοποίηση των ηλεκτρονικών υπολογιστών μπορεί να περιλαμβάνει τη μεταπώλησή τους σε αναπτυσσόμενες χώρες, εάν δεν έχουν υποστεί βλάβες που επηρεάζουν τη λειτουργία τους. Έτσι, παρατείνεται ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονικών υπολογιστών, ενώ παράλληλα καλύπτονται ανάγκες σε λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες, στις οποίες οι απαιτήσεις για πιο εξελιγμένες συσκευές είναι μειωμένες συγκριτικά με τον ανεπτυγμένο κόσμο. Εναλλακτικός τρόπος επαναχρησιμοποίησης αποβλήτων ηλεκτρονικού υπολογιστή είναι η χρήση ορισμένων λειτουργικών μερών, τα οποία διαχωρίζονται κατά την αποσυναρμολόγηση.

Θέμα μείζονος σημασίας στη διαχείριση των αποβλήτων ηλεκτρονικού υπολογιστή (Η/Υ) είναι η ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων. Μέσω της ανακύκλωσης εκτιμάται ότι μπορεί να ανακτηθεί περίπου το 95% των χρήσιμων υλικών ενός Η/Υ και το 45% μιας οθόνης LCD (Ladou J. , Lovegrove S., 2008). Ένας Η/Υ περιέχει περίπου 0,0016% χρυσό, δηλαδή 1 τόνος αποβλήτων Η/Υ περιέχει περισσότερο χρυσό από 17 τόνους μεταλλεύματος χρυσού. (Nnorom I.C., Osibanjo O., 2008). Εκτός από το χρυσό στα απόβλητα Η/Υ περιέχονται και άλλα πολύτιμα υλικά όπως το ασήμι και το παλλάδιο. Η ανάκτηση αυτών των στοιχείων, λόγω της ύψιστης οικονομικής σημασίας τους, αποτελούν αντικείμενο μεγάλου αριθμού μελετών.

Όπως στα περισσότερα είδη ΑΗΗΕ, έτσι και στις οθόνες LCD μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος της επαναχρησιμοποίησης. Ολόκληρες οι συσκευές μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν έπειτα από καθαρισμό και αναβάθμιση λογισμικού. Εφικτή είναι και η αλλαγή πλαστικού περιβλήματος για τη βελτίωση ως προς τον τομέα της αισθητικής, καθώς και η αντικατάσταση άλλων τμημάτων τα οποία είναι ελαττωματικά. Για να είναι επιτυχής η επαναχρησιμοποίηση μιας συσκευής, είναι σημαντικό να



αναγράφονται όλα τα στοιχεία κατασκευής της, ώστε να είναι διαθέσιμες όλες οι απαραίτητες πληροφορίες για την αξιοποίηση ολόκληρης της οθόνης ή μερών της (**Nnorom I.C., et al. 2011**).

## 2.3 Ανασκόπηση σε περιπτώσεις ρύπανσης πεδίου

### 2.3.1 Γενικά Στοιχεία

Η πλειοψηφία των ΑΗΗΕ οδηγείται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). (**Gaidajis G. et al., 2010**) . Ο αέρας, τα επιφανειακά ύδατα, τα υπόγεια ύδατα, το έδαφος φαίνεται να έχουν υποστεί εκτεταμένη μόλυνση από βαρέα μέταλλα, όπως κάδμιο (Cd), χαλκό (Cu) και μόλυβδο (Pb), καθώς και από τους οργανικούς μολυσματικούς παράγοντες, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDE) (**Deng W.J., et. al, 2006**) λόγω της έκθεσης των ηλεκτρονικών αποβλήτων στις περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και από τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, για την ανάκτηση κάποιων μετάλλων, χωρίς καμία πρόληψη. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στις αναπτυσσόμενες χώρες, οι οποίες σπανίως διαθέτουν εγκαταστάσεις ανακύκλωσης τέτοιου είδους αποβλήτων (**Nnorom I.C. et al., 2008**).

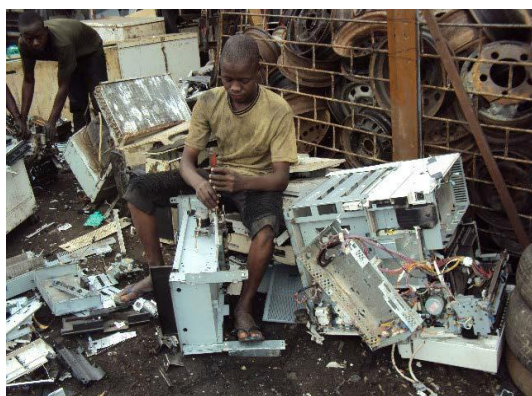
Η ανεξέλεγκτη συλλογή και απόρριψη των ηλεκτρονικών αποβλήτων που προκαλούν σοβαρές και πολύπλοκες μόλυνση του περιβάλλοντος χώρου από τοξικές χημικές ουσίες, όπως τοξικά μέταλλα, καθώς και οργανικών ενώσεων. (**Wong C. et al., 2007**). Αυτές οι ενώσεις θα μπορούσαν να εκθέσουν τους εργαζόμενους και τους κατοίκους της περιοχής μέσω της εισπνοής, δερματικής έκθεσης, ακόμη και με λήψη μέσω των μολυσμένων τροφίμων, σε κίνδυνο. Μόλις ληφθούν από το σώμα αυτές οι ενώσεις αποθηκεύονται σε ορισμένους ιστούς, οδηγώντας σε δηλητηρίαση που μπορεί να περιγραφεί ως οξεία ή μακροχρόνια και όταν τα επίπεδα φθάνουν κρίσιμες τιμές οδηγούν σε ασθένεια. (**Cuadrado C. et al., 2000**).

Μια έκθεση της Toxic Link, η οποία αποτελεί μη κυβερνητική οργάνωση με έδρα το Δελχί της Ινδίας, διαπίστωσε ότι το 70% των ηλεκτρονικών αποβλήτων που συλλέγονται σε μονάδες ανακύκλωσης σε Νέο Δελχί, Ινδία, πράγματι εξάγονται ή αποτελούν αντικείμενο παράνομης διακίνησης, από τις ανεπτυγμένες χώρες. Περίπου 50-80% των ηλεκτρονικών αποβλήτων που συλλέγονται για ανακύκλωση στις δυτικές ΗΠΑ εξάγεται στην Ασία, περίπου το 90% του οποίου αποστέλλεται στην Κίνα για ανακύκλωση (**Schmidt C.W., 2000 ; 2006**). Ωστόσο, οι τεχνικές ανακύκλωσης στις χώρες αυτές είναι συχνά πρωτόγονες και δεν έχουν τις κατάλληλες εγκαταστάσεις. Οι διαδικασίες περιλαμβάνουν την αποσυναρμολόγηση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού, πώληση των οθονών των υπολογιστών για να αξιοποιηθεί ο χαλκός, κοπή του πλαστικού και τήξη των κομματιών, καύση καλωδίων για την ανάκτηση του χαλκού, θέρμανση πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων πάνω από κυψελοειδές μπλοκ άνθρακα και χρήση χημικών διαβρωτικών οξέων για την ανάκτηση χρυσού και άλλων μετάλλων (**Shen**

**C.F., et. al, 2008 ; 2009).** Παρακάτω δίνεται ο πίνακας 5 στον οποίο φαίνονται οι μέσες τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στην περιοχή Wenling, Taizhou στην Κίνα, μετά από δειγματοληψία που έγινε στο έδαφος της περιοχής. **(Tang X., et. al, 2010).** Οι τιμές του χρωμίου, μολύβδου και ψευδαργύρου είναι επικίνδυνα υψηλές και ενιχνεύονται σε συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι τα 2374,1 mg/kg σε δείγμα εδάφους επί ξηρού. Ακόμα στις εικόνες 11 και 12 απεικονίζεται η υφιστάμενη κατάσταση στις περιοχές παράνομης απόθεσης ΑΗΗΕ στις αναπτυσσόμενες χώρες, ενδεικτικά<sup>8</sup>.

Πίνακας 5: Μέσες τιμές για συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε περιοχή στην Κίνα, μετά από δειγματοληψία του εδάφους. (Tang X., et. al, 2010) Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε mg/kg ανά ξηρού δείγματος εδάφους

Sampling site		Heavy metals (mg/kg dw)						
		Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni	Hg
Large-scale e-waste recycling plants	A	296.3	269.1	2.6	501.9	432.7	48.0	1.0
	B	77.9	21.0	1.7	170.3	210.4	14.3	0.2
	C	155.7	16.4	1.9	173.7	177.7	11.7	0.2
	D	205.2	95.6	2.4	177.2	399.9	52.6	0.9
	E	140.8	112.7	7.4	81.3	660.8	66.3	0.3
	F	227.3	91.3	1.7	91.5	283.5	83.8	0.4
	G	161.4	102.9	3.3	115.2	237.2	66.1	0.3
Large-scale gold recovering plants	H	576.7	91.3	9.6	184.4	263.0	120.4	3.2
	I	272.3	88.6	0.6	102.8	143.8	107.4	0.4
Simple household e-waste recycling workshops	J	222.5	125.9	2.8	200.1	221.2	71.0	1.7
	K	361.7	65.9	7.9	295.2	437.3	53.3	654.1
	L	1641.3	40.5	12.5	2374.1	518.7	68.6	9.3
Reference site	M	32.3	56.5	0.04	33.0	157.8	N.D. <sup>a</sup>	N.D.
Dutch standards <sup>b</sup>	Optimum	36	100	0.8	85	140	35	N.D.
	Action	190	380	12	530	720	210	N.D.
	Grade I	35	90	0.2	35	100	40	0.15
China standards <sup>c</sup>	Grade II (pH < 6.5)	50	250	0.3	250	200	40	0.30
	Grade III	400	500	1.0	500	500	200	1.50



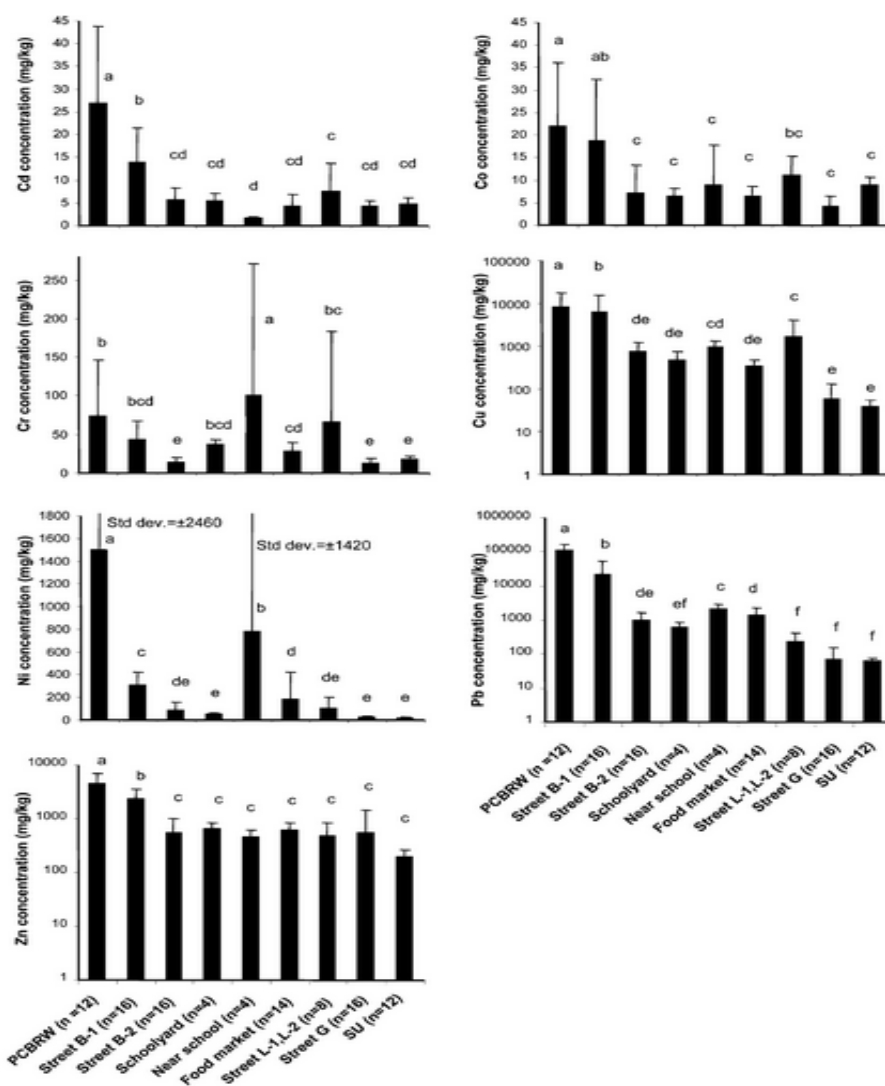
Εικόνα 11 και Εικόνα 12: Υφιστάμενη κατάσταση σε Γκάνα και Κίνα, αντίστοιχα.

### 2.3.2 Στοιχεία μελετών

Στο τομέα της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ έχουν γίνει σειρές μελετών που αναφέρονται στη μόλυνση του περιβάλλοντος χώρου της περιοχής απόθεσης και επεξεργασίας των αποβλήτων σε αναπτυσσόμενες περιοχές που δέχονται συστηματικά παράνομα απόβλητα από τις ανεπτυγμένες χώρες. Τα στοιχεία

<sup>8</sup> <http://www.electronic-recycling.ie/blog/index.php/tag/illegal-dumping-of-weee/>

μελέτης για την συγκέντρωση τοξικών μετάλλων, των Leung A.O.W. κ.α. , στην υπολειμματική σκόνη η οποία προέκυψε από της διεργασίες επεξεργασίας των ΑΗΗΕ, παρατίθενται ως παράδειγμα ρύπανσης στην περιοχή Guiyu, στην Κίνα. Η περιοχή αυτή επιλέχτηκε διότι περιλαμβάνεται περιοχές με έντονη δραστηριότητα στον τομέα της επεξεργασίας ηλεκτρονικών αποβλήτων και λόγω αυτού αυξάνεται η επικινδυνότητα για την ανθρώπινη υγεία, λόγω της απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων σε μορφή σκόνης στον αέρα η οποία επικάθεται στο έδαφος.



\*(PCBRW) = printed circuit board recycling workshops

Σχήμα 5: Τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε εγκατάσταση διαχείρισης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων σε αναπτυσσόμενη περιοχή της Κίνας, καθώς και στην γύρω περιοχή από την εγκατάσταση. (Leung A. O. W et. al., 2008)

Για να αξιολογηθεί η έκταση της μόλυνσης από βαρέα μέταλλα (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) τα οποία απελευθερώνονται από τις διεργασίες επεξεργασίας ανακύκλωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, συλλέχθηκαν επιφανειακά δείγματα σκόνης από τα εργαστήρια ανακύκλωσης, τους παρακείμενους δρόμους, μια σχολική εγκατάσταση και μια υπαίθρια αγορά τροφίμων. Μετά την ανάλυση των δειγμάτων παρατηρήθηκαν αυξημένες μέσες συγκεντρώσεις τόσο στην εγκατάσταση

της ανακύκλωσης (Pb: 110 000, Cu: 8360 mg/kg, Zn: 4420 mg/kg, και Ni: 1500 mg/kg) όσο και σε δείγματα που συλλέχθηκαν από τους παρακείμενους δρόμους (Pb: 22600mg/kg, Cu: 6170mg/kg, Zn:2370mg/kg, και Ni:304mg/kg). Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb) και του χαλκού (Cu) που μετρήθηκαν στους δρόμους γύρω από τις εγκαταστάσεις ήταν 330 και 106 φορές (Street B-1), και 371 και 155 φορές (Street B-2) υψηλότερες, αντίστοιχα, σε σχέση με περιοχές σε αποστάσεις 8 και 30 km μακριά.

Η αξιολόγηση του κινδύνου προέβλεψε ότι ο μολύβδος (Pb) και ο χαλκός (Cu) που προέρχονται από την ανακύκλωση κυκλωμάτων έχουν τη δυνατότητα να προκαλούν σοβαρούς κινδύνους στην υγεία των εργαζομένων και των κατοίκων της περιοχής του Guiyu και δικαιολογεί επείγουσα έρευνα τοξικών μετάλλων που σχετίζονται με τις επιπτώσεις στην υγεία. Οι πιθανές συνέπειες στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία εξαιτίας της ανεξέλεγκτης ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων στη περιοχή Guiyu χρησιμεύει ως περιπτωσιολογική μελέτη για άλλες χώρες που εμπλέκονται σε παρόμοιες δραστηριότητες ανακύκλωσης και παράνομης επαπόθεσης και συλλογής αποβλήτων.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 3.1 Στόχος της πειραματικής διαδικασίας

Στην παρούσα εργασία μελετάται ποιοτικά και ποσοτικά η σύσταση ηλεκτρονικών αποβλήτων από μέρη προσωπικών υπολογιστών (συντομογραφικά Η/Υ) σε τοξικά μέταλλα και η αξιολόγηση του βαθμού εκχύλισης αυτών, μέσω χρήσης πρότυπων δοκιμών εκχύλισης. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να εντοπιστούν και να προσδιοριστούν οι ποσότητες των ουσιών αυτών έτσι ώστε να ληφθούν ενισχυτικά περιβαλλοντικά μέτρα όσο αφορά στις δυνατότητες διαχείρισής τους ως επικίνδυνα απόβλητα.

Στην εργασία το αντικείμενο ανάλυσης περιλαμβάνει δείγματα από το εξωτερικό γυαλί οθονών LCD, πλακέτες τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και πλαστικά περιβλήματα οθονών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι πλακέτες κατασκευάζονται κυρίως από μεταλλικά μέρη τα οποία μία ανεπαρκής διαχείρισής τους να αποτελούσε μεγάλη απειλή για την ανθρώπινη υγεία σε περίπτωση διάβρωσης και εκχύλισης των μετάλλων στο περιβάλλον. Πέραν των πλακετών, εξετάζονται και μέρη ηλεκτρονικού εξοπλισμού όπως η σύσταση της οθόνης υγρών κρυστάλλων του υπολογιστή που υπολογίζεται περίπου στο 34% με 20% του βάρους του συστήματος. Ακόμη μελετώνται στοιχεία με μικρότερες συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων, όπως το πλαίσιο της οθόνης, για να υπάρχει μια ολοκληρωμένη άποψη για την επικινδυνότητα του συνόλου του ΗΗΕ που εξετάζουμε.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων έγινε αρχικά κατάλληλη προετοιμασία και επεξεργασία των επιλεγμένων δειγμάτων, η διεξαγωγή των μεθόδων σύμφωνα με τα πρότυπα και τέλος ακολουθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων όπως αυτά εξήχθησαν με χρήση φασματοφωτομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Στα πλαίσια αυτά εξακριβώθηκε εάν και κατά πόσο τηρούνται τα νομοθετικά όρια που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση κατά την Οδηγία ROHs, καθώς και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα θεσμοθετημένα όρια που θέτει κάθε μεθοδολογία ξεχωριστά. Στο διάγραμμα 8 παρουσιάζονται οι διεργασίες που ακολουθήθηκαν.



Διάγραμμα 8 : Ακολουθία διεργασιών κατά την πειραματική διαδικασία

### 3.2 Συλλογή Ηλεκτρονικών Αποβλήτων

Κατά τη συλλογή των ηλεκτρονικών αποβλήτων απευθυνθήκαμε στη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων Χανίων (ΔΕΔΙΣΑ Χανίων) καθώς και σε καταστήματα ηλεκτρονικών ειδών των Χανίων και της Αθήνας. Προτιμήθηκαν συσκευές οι οποίες είχαν χρονολογία κατασκευής μετά το 2006 προκειμένου να τηρούνται οι προϋποθέσεις της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ, η οποία τέθηκε σε ισχύ τον Ιούλιο του 2006. Σημειώνεται ότι όλες οι προς εξέταση συσκευές είχαν κατηγοριοποιηθεί και χαρακτηριστεί ως ΑΗΗΕ, το οποίο υποδηλώνει ότι δεν υπήρχε δυνατότητα επιδιόρθωσης της βλάβης ή δεν προοριζόταν για περαιτέρω χρήση. Κατά την επιλογή των υπό εξέταση αποβλήτων έγινε προσπάθεια να συλλεχθούν συσκευές από διαφορετικές κατασκευαστικές εταιρίες, ώστε τα αποτελέσματα να προσεγγίζουν, όσο το δυνατό περισσότερο, την υπάρχουσα κατάσταση του ρεύματος αποβλήτων. Επιπλέον, έχοντας ως γνώμονα την ολοκληρωμένη εικόνα των αποτελεσμάτων στη μετέπειτα ανάλυση των δειγμάτων, συλλέχθηκαν πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων τόσο από το εσωτερικό των υπολογιστών όσο και των οθονών. Επίσης, τα LCD panels και τα πλαστικά περιβλήματα που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούσαν δείγματα από οθόνες υπολογιστών και τηλεοράσεων.

Ο πίνακας 6 παρουσιάζει τα δείγματα που συγκεντρώθηκαν αναλυτικά με βάση το κατασκευαστικό μοντέλο, την εταιρεία και το έτος κυκλοφορίας των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, των οθονών LCD και των πλαστικών περιβλημάτων, αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα, το συνολικό δείγμα αποτελούνταν από δώδεκα πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων των εταιριών Sony, LG Flatron, View Sonic, Intel, Acer, Gigabyte, Asus, Asrock και τέλος HP με έτος κατασκευής μετά το 2006. Ακόμη, για τη μελέτη οθονών χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις οθόνες LCDs των εταιρειών Samsung, LG και LG Philips και ακολούθως τα πλαστικά περιβλήματα των αντίστοιχων κατασκευαστικών εταιριών των οθονών.



Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων αποβλήτων.

Εταιρία	Μοντέλο	Μοντέλο PCB	Έτος κυκλοφορίας
<b>Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (PCBs)</b>			
View Sonic	VA712	GVI-1V0	2006
LG FLATRON	L1919S-SF	E148279	2007
HP	L1706	E196041	2007
HP	L1706	E196041	2007
ASROCK	-	4coredual-VSTA	2007
ASUS	VW195D	E58528	2008
GIGABYTE	-	GA-G31M-ES2L	2008
GIGABYTE	-	GA-EP4-DS3R	2008
GIGABYTE	-	GA-EX58-UD3R	2008
ACER	AL1714	E177671	2009
Sony	Vaio VGN-NR31Z/S	MBX-185	2009
Intel	VGN-CS215JW	-	2010
<b>Οθόνες LCDs</b>			
SAMSUNG	SyncMaster 940N	-	2006
LG	FLATRON L1718S-SN	-	2007
LG	FLATRON W1934S-SN	-	2008
LG PHILIPS	LM170E01	-	2009
<b>Πλαστικά Περιβλήματα</b>			
SAMSUNG	SyncMaster 940N	-	2006
LG	FLATRON L1718S-SN	-	2007
LG	FLATRON W1934S-SN	-	2008
LG PHILIPS	LM170E01	-	2009

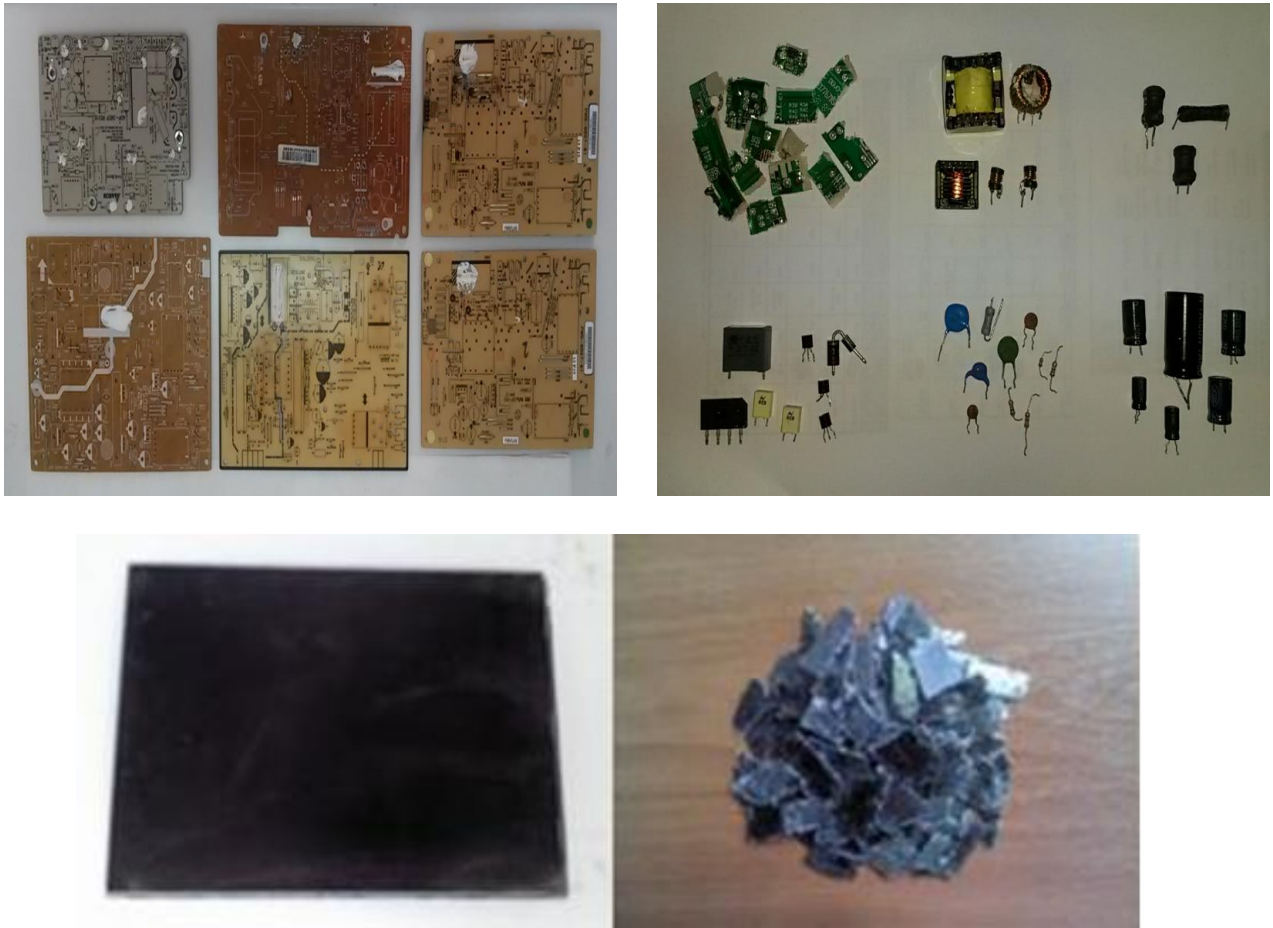
### 3.3 Προετοιμασία των δειγμάτων

#### 3.3.1 Αποσυναρμολόγηση και πρωταρχική επεξεργασία

Η αποσυναρμολόγηση των ηλεκτρονικών αποβλήτων και η αρχική μείωση του μεγέθους τους έλαβε χώρα με τη χρήση κατάλληλων εργαλείων χειρός. Ουσιαστικά η αποσυναρμολόγηση ήταν απαραίτητη διεργασία για την επιτυχή μελέτη και για τη διευκόλυνση των μετέπειτα διεργασιών. Τα κύρια εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατσαβίδι ίσιο, κατσαβίδι σταυρού, πένσα 200 mm, για την απομόνωση των εξαρτημάτων. Από τα επιμέρους εξαρτήματα των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, εξήχθησαν και απομονώθηκαν από το κύριο μέρος της κάθε πλακέτας οι μπαταρίες.

Κατά την φάση της αποσυναρμολόγησης, για την αποφυγή προσμίξεων από δείγμα σε δείγμα τα εργαλεία πλένονταν με απιονισμένο νερό πριν από κάθε χρήση και γινόταν χρήση εξοπλισμού ασφαλείας όπως γάντια εργασίας και γυαλιά. Μετά την διαδικασία αυτή ακολούθησε η μείωση μεγέθους των πλακετών, των πλαστικών περιβλημάτων των Η/Υ και των γυαλιών από τις οθόνες, προκειμένου να μπορούν να επεξεργαστούν περαιτέρω από τη συσκευή ομογενοποίησης στερεών δειγμάτων. Με τη χρήση πένσας και ψαλιδιού δημιουργήθηκαν δείγματα μεγέθους κάτω από 1cm x 1cm.

Μέσα από την επεξεργασία διαπιστώθηκε ότι η αποσυναρμολόγηση, δεν αποτελεί καταστροφική διαδικασία ανάκτησης. Ανάλογα με τον τρόπο χειρισμού των εργαλείων, τα μεμονωμένα εξαρτήματα που θα ληφθούν αποσυναρμολογούνται ακέραια. Παρουσιάζονται στην εικόνα 13, τα δείγματα τυπωμένων πλακετών και οθόνης υγρών κρυστάλλων όπως προέκυψαν μετά την πρωταρχική επεξεργασία, αποσυναρμολόγησης.



Εικόνα 13: Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, εξαρτήματα όπως απομονώθηκαν από την πλακέτα και LCD οθόνη, χωρίς το πλαστικό περίβλημα, πριν και μετά τη μείωση του μεγέθους.



### 3.3.2 Τεμαχισμός και κονιορτοποίηση

Ο τεμαχισμός που ακολούθησε σκοπό είχε να δημιουργηθούν δείγματα στο επιθυμητό μέγεθος προκειμένου να καθίσταται ικανή η διαδικασία κονιορτοποίησης. Το στάδιο της κονιορτοποίησης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής ομογενοποίησης στερεών δειγμάτων του Εργαστηρίου Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, (Pulverisette 19 Fritsch) η οποία συνδέεται με κυκλώνα (Nabertherm). Σκοπός ήταν να μετατραπεί το υλικό από μορφή τεμαχίων σε μορφή σκόνης. Συνεπώς, στη συσκευή ομογενοποίησης τοποθετήθηκε σχάρα διαμέτρου 0,5mm, έτσι το δείγμα εξάγεται με κοκκομετρία 0,5 mm και μικρότερη, σε μορφή σκόνης. Το δείγμα συλλεγόταν σε αποστειρωμένο δοχείο στο τέλος του κυκλώνα, το οποίο μετά από κάθε συλλογή και πριν την επόμενη χρήση με διαφορετικό δείγμα, πλενόταν σχολαστικά με σαπουνόνερο και απιονισμένο νερό, προκειμένου να μην υπάρξει ανάμειξη των διαφορετικών δειγμάτων μεταξύ τους. Για την αποφυγή αναμειξεων μεταξύ των δειγμάτων, αντίστοιχη διαδικασία καθαρισμού ακολουθήθηκε και στο μαχαίρι και στην σχάρα της συσκευής ομογενοποίησης στερεών δειγμάτων.

Η μορφή που είχαν τα δείγματα, όπως συλλέχθηκαν στην έξοδο του κυκλώνα, μετά την ομογενοποίηση με κοκκομετρία μικρότερη από 0,5mm εμφανίζεται στην εικόνα 14. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για κάθε πλακέτα τυπωμένων κυκλωμάτων ξεχωριστά καθώς και για κάθε ένα είδος από τα εξαρτήματα των πλακετών, καθώς και για το τεμαχισμένο γυαλί οθονών LCD και για το πλαστικό περίβλημα των Η/Υ.



(α)



(β)

Εικόνα 14: Δείγματα κονιορτοποιημένα με κοκκομετρία πάνω από 0,5mm (α) και το τελικό ομογενοποιημένο δείγμα με κοκκομετρία κάτω από 0,5mm (β).

### 3.4 Ολική Διαλυτοποίηση

Με αυτή τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης μετατρέπονται τα στερεά δείγματα σε μορφή διαλύματος με τη χρήση ισχυρών οξέων, σε φούρνο μικροκυμάτων τύπου MARS 6, Microwave Reactor System, της εταιρείας CEM Corporation. Με χρήση της τεχνολογίας PowerMAX επιτυγχάνεται η πλήρης χώνευση των δειγμάτων ανεξάρτητα από τον αριθμό και το μέγεθός τους με αποφυγή εξώθερμων αντιδράσεων. Ταυτόχρονα, ο φούρνος μικροκυμάτων προσφέρει το πλεονέκτημα του ελέγχου της θερμοκρασίας χώνευσης με σκοπό να αυξάνεται η αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Στο τέλος της διεργασίας χώνευσης με χρήση ισχυρών οξέων, τα διαλύματα τα οποία προκύπτουν αναλύονται στοιχειομετρικά με φασματομετρία μαζών.

Τα δείγματα χωνεύτηκαν με διαφορετική μέθοδο ανάλογα με τη φύση τους. Συγκεκριμένα, 0,1g από κάθε δείγμα πλαστικού διαλυτοποιήθηκε με 10ml  $\text{HNO}_3$  επί 15 λεπτά στους 210°C σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 3051A, 0,1g από κάθε δείγμα γυαλιού σε 10ml μίγματος 1:5  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  επί 10 λεπτά στους 180°C σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 3052 *Modified for Glass* και 0,5g από τα δείγματα πλακέτας τυπωμένων κυκλωμάτων διαλυτοποιήθηκε σε 10ml βασιλικού ύδατος (aqua regia, 1:3  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ ) επί 30 λεπτά στους 180°C σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 3051 *Platinum metals*. Κατά τη χώνευση των δειγμάτων με τη μέθοδο *Platinum metals* που χρησιμοποιήθηκε στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων κρίθηκε σκόπιμη η επανάληψη της διαδικασίας με χρήση λιγότερης ποσότητας υλικού σε αναλογία διαλύματος στερεού ίση με 100:1 για να εξασφαλισθεί η ολική χώνευση του δείγματος. Τέλος, για την ολική διαλυτοποίηση του συνολικού δείγματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της EPA 3051 *Platinum metals*.

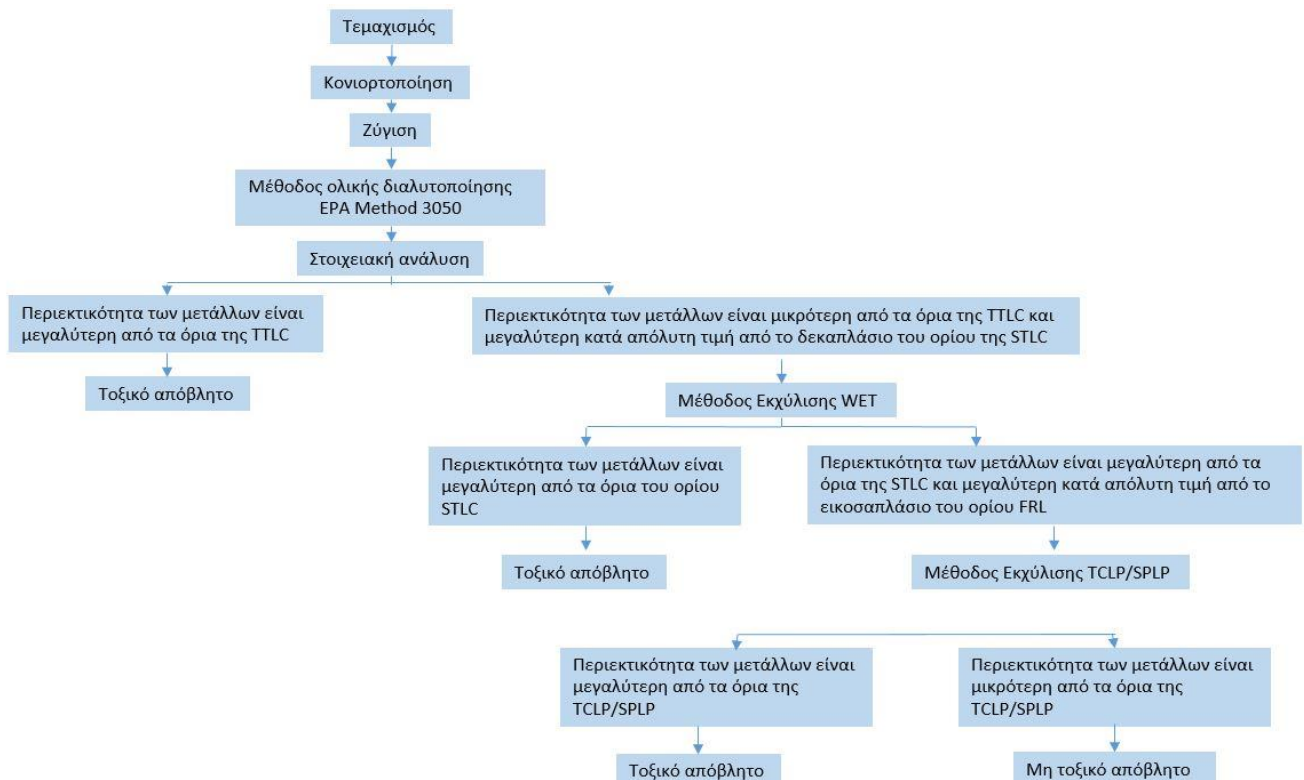
Μετά την ολοκλήρωση της χώνευσης τα διαλύματα τοποθετούνται σε δοχείο ζέσεως και ξεπλένονται τα δοχεία από πολυτετραφθοροαιθυλένιο - PTFE με απιονισμένο νερό. Όλα τα διαλύματα διηθούνται με φίλτρο τύπου nylon της Whatman με διάμετρο πόρων 0,45μm για να απομακρυνθούν τα στερεά υπολείμματα που έχουν παραμείνει. Στη συνέχεια μεταγγίζονται σε πλαστικά δοχεία (Vials) τύπου Orange όπου γίνεται η αραίωση του υγρού δείγματος με υπερκάθαρο νερό μέχρι τα 45 ml (μέγιστος όγκος των vials). Έπειτα τα δείγματα είναι έτοιμα για ανάλυση και τοποθετούνται προσωρινά στο ψυγείο στους 4° C οξινισμένα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε ούτως ώστε να χωνευθούν όλα τα δείγματα, καθένα ξεχωριστά καθώς και ένα συνολικό δείγμα που προέκυψε από την ανάμειξη. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές για το συνολικό δείγμα. Τα τοξικά μέταλλα που εξετάστηκαν στα δείγματα είναι τα εξής: αργίλιο (Al), χρώμιο (Cr), σίδηρος (Fe), νικέλιο (Ni), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), κασσίτερος (Sn), αρσενικό (As), κάδμιο (Cd). Οι συνθήκες των μεθόδων χώνευσης για το κάθε υλικό χωριστά αλλά και για το συνολικό δείγμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 7.

Πίνακας 7: Συνθήκες μεθόδων χώνευσης για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.

Είδος δείγματος	Ποσότητα δείγματος	Αναλογία οξέος	Χρόνος χώνευσης	Θερμοκρασία
Πλαστικό	0,1g	10 ml HNO <sub>3</sub>	15 min	210 °C
Γυαλί	0,1g	10 ml μίγματος (1:5 HNO <sub>3</sub> :HCl)	10 min	180 °C
Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων	0,5g	10 ml μίγματος (1:3 HNO <sub>3</sub> :HCl)	30 min	180 °C
Συνολικό Δείγμα	0,1g	10 ml μίγματος (1:3 HNO <sub>3</sub> :HCl)	30 min	180 °C

### 3.5 Μέθοδοι Εκχύλισης

Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν δοκιμές έκπλυσης για την εκτίμηση της αποδέσμευσης των συστατικών από το στερεό δείγμα στην υγρή φάση έτσι ώστε να προβλεφθούν όλες οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διάθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων σε ΧΥΤΑ ή σε περίπτωση έκθεσης στο εξωτερικό περιβάλλον πριν από τη φάση της ανακύκλωσής τους. Στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε το διάγραμμα ροής (διάγραμμα 9) με σκοπό να εκτιμηθεί η δυνατότητα έκπλυσης τοξικών μετάλλων και να ποσοτικοποιηθεί η διαλυτοποίησή τους, μέσω δοκιμών, με βάση τη μεθοδολογία του Τμήματος Ελέγχου Τοξικών Ουσιών της Καλιφόρνιας (DTSC-CA Department of Toxic Substances Control) που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό ενός ηλεκτρονικού αποβλήτου ως επικίνδυνο απόβλητο σε συνεργασία με το μη κερδοσκοπικό Ευρωπαϊκό Οργανισμό EWRA (European Water Resources Association) για τη διατήρηση των υδάτινων πόρων.



Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ροής των μεθόδων που ακολουθήθηκαν για τον τελικό χαρακτηρισμό των αποβλήτων.

### 3.5.1 Γενικά στοιχεία μεθόδων εκχύλισης

Όταν στερεά υλικά έρχονται σε επαφή με διαλύματα, μερικά συστατικά τους αναμένεται να διαλυτοποιηθούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός και ο ρυθμός διαλυτοποίησης των στοιχείων των στερεών υλικών εξαρτάται από μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων. Σε μια προσπάθεια να ορισθούν οι όροι που χρησιμοποιούνται, η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στοιχείων ονομάζεται εκχύλιση, το μέσο στο οποίο εκχυλίζονται οι ρύποι (συνήθως νερό ή υδατικό διάλυμα) ονομάζεται εκχυλιστικό μέσο, το ρυπασμένο υγρό που περνά από το στερεό υλικό ονομάζεται εκχύλισμα, και η ικανότητα οποιουδήποτε στερεού υλικού να εκχυλίζεται ονομάζεται εκχυλισιμότητα. Οι δοκιμές εκχύλισης σχεδιάζονται για να ανταποκρίνονται στις συνθήκες έκθεσης του περιβάλλοντος. Τα συστατικά που θα διαλυθούν, καθώς και ο βαθμός διάλυσής τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως pH, χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του στερεού αποβλήτου, τη μορφολογία του, τη διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και τη παρουσία φυσικής οργανικής ύλης. Η διαδικασία εφαρμογής μιας τεχνικής εκχύλισης μπορεί να γίνεται με βάση κάποια διεθνή πρότυπα δοκιμών (π.χ. CEN, ISO, DIN) η μπορεί να προσαρμόζεται στο συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογών.

Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διάφορες δοκιμές εκχύλισης σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή και συγκρίνονται τα αποτελέσματα. Υφίσταται μεγάλος αριθμός δοκιμών εκχύλισης που ακολουθούν διάφορα διεθνή και εθνικά πρότυπα. Ωστόσο, πολλές δοκιμές στηρίζονται στις ίδιες βασικές αρχές, παρέχοντας μικρές διαφοροποιήσεις. Οι δοκιμές εκχύλισης, ανάλογα με τα βασικά τους χαρακτηριστικά, ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες (**Van der Sloot H.A. et al., 1997**):

- *Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου σε ισορροπία ή μερική ισορροπία*
  - Στατικές δοκιμές ενός σταδίου με ή χωρίς ρύθμιση του pH
  - Στατικές δοκιμές με μερικό σχηματισμό συμπλόκων μέσω οργανικών συστατικών
  - Στατικές δοκιμές με χαμηλή αναλογία υγρού/στερεού
- *Δυναμικές δοκιμές εκχύλισης*
  - Σειριακές δοκιμές διαλείποντος έργου
  - Δοκιμές διείσδυσης ή δοκιμές πολλαπλών σταδίων
  - Δοκιμές περιφερειακής ροής
- *Ειδικές δοκιμές εστιασμένες σε θέματα χημικής φάσης συστατικών που περιέχονται στα στερεά απόβλητα*
  - Δοκιμές σταθερού pH
  - Δοκιμές διαδοχικής εκλεκτικής εκχύλισης

Οι δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου και οι δυναμικές δοκιμές που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη και στη Β. Αμερική δίνονται στο πίνακα 8 συνοπτικά.

Πίνακας 8: Σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης (US EPA, 1989, Van der Sloot et al., 1997).

Πρότυπη δοκιμή	Εφαρμογή	Εκχυλιστικό μέσο	Μέγιστο μέγεθος	Αναλογία Υ/Σ (l/kg)	Αριθμός σταδίων	Διάρκεια δοκιμής
<b>Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου</b>						
U.S EPA EP Tox	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	Οξικό οξύ 0,04M, pH:5.0	9,5 mm	16:1	1	24h
U.S EPA TCLP	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	Οξικό οξύ pH:2,88 ή pH:4,93	9,5 mm	20:1	1	18h
U.S EPA SPLP	Εκτίμηση της επίπτωσης των υλικών	Συνθετική όξινη βροχή	9,5 mm	20:1	1	18h
German DIN 38414 S4	Ιλύες και ιζήματα	Απιονισμένο νερό	10 mm	10:1	1 ή και περισσότερα	24h
European EN 12457 1-4	Κοκκώδη υλικά και ιλύες	Απιονισμένο νερό	90% < 4 mm	2:1 μέχρι 10:1	1	24h
<b>Δυναμικές δοκιμές</b>						
US EPA MEP Serial batch test	Κοκκώδες υλικό	α) οξικό οξύ β) συνθετική όξινη βροχή	9,5 mm	16:1 ή 20:1	1 ≥ 9	24h
Dutch NEN 7341	Διαχείριση στερεών στην Ολλανδία. Μέγιστη εκχυλιστικότητα	Απιονισμένο νερό με α) pH:7,0 β) pH:4.0	125 μm	50:1	2	3h ανά εκχύλιση
Dutch NEN 7343 Column test	Προσομοίωση εκχυλισσιμότητας για μικρή και μεσαία περίοδο (<50 χρόνια)	Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO <sub>3</sub> σε pH:4.0	4 mm	0.1:1 μέχρι 10:1	7	21 ημέρες
Dutch NEN 7349 Serial batch test	Εκχυλισσιμότητα αποβλήτων σε βάθος χρόνου	Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO <sub>3</sub> σε pH:4.0	4 mm	20:1 up to 100:1	5	23h ανά εκχύλιση
US EPA MWEP	Κοκκώδη υλικά/μονόλιθοι	Απιονισμένο νερό	9,5 mm η μονόλιθος	10:1	4	18h ανά εκχύλιση
Dutch NEN 7345	Δοκιμή εκχύλισης για μονολιθικά δείγματα και σταθεροποιημένα απόβλητα	Απιονισμένο νερό	0,1×0,1×0,1 m > 40 mm	5:1	8	6h έως 64 ημέρες

### 3.5.2 Παράμετροι δοκιμών εκχύλισης

Για να μπορέσουν να μοντελοποιηθούν οι περιπτώσεις έκθεσης των αποβλήτων σε διαφορετικά περιβάλλοντα, και να εξαχθούν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι παράμετροι που διαφοροποιούν τις μεθόδους εκχύλισης μεταξύ τους.

- Χρόνος επαφής

Ο χρόνος επαφής των σωματιδίων προς εκχύλιση είναι άμεσα συνδεδεμένος με την διάμετρο αυτών. Όσο μικρότερα σωματίδια έχουμε τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιφάνεια η οποία θα έρχεται σε επαφή με το υγρό μέσο εκχύλισης, οπότε και ο χρόνος επαφής θα είναι μικρότερος σε σχέση με τα μεγαλύτερης διαμέτρου σωματίδια, για τα οποία θα επιμηκύνεται ο χρόνος παραμονής τους μέσα στο υγρό. Οι Kosson et al. (2002), προτείνουν για απόβλητα με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων, διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης, έτσι ώστε σε κάθε περίπτωση να επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης. Οι τρόποι με τους οποίους επιτυγχάνεται η ανάμειξη ποικίλουν ανάλογα με την κατηγορία την οποία ανήκει η εκάστοτε μέθοδος. Για δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου χρησιμοποιείται περιστροφική ανάδευση ή ανάδευση με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Στη δυναμική δοκιμή προσομοιάζεται η εισχώρηση του βρόχινου νερού σε όλο τον όγκο του στερεού δείγματος. Για να επιτευχθεί αυτό ο διαλύτης εκχύλισης τροφοδοτείται στη στήλη, έχοντας ανοδική ή καθοδική ροή. Ο έλεγχος για τις συνθήκες ισορροπίας γίνεται μέσω της ογκομετρικής παροχής του διαλύτη εκχύλισης, **(Van der Sloot H.A. et al., 1997)**

- Επίδραση της αναλογίας υγρού/στερεού

Η αναλογία υγρού/στερεού (L/S) σχετίζεται με πρακτικά ζητήματα που μπορεί να περιλαμβάνουν τον ευκολότερο διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά (κυρίως με διήθηση) σε υψηλότερες αναλογίες L/S, και την παραλαβή μεγαλύτερου όγκου εκχυλίσματος που θα χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις προκειμένου να υπάρξει καλύτερη προσομοίωση του στερεού αποβλήτου στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Όσο χαμηλότερη είναι η αναλογία L/S, τόσο καλύτερα προσομοιώνεται η συμπεριφορά του στερεού αποβλήτου σε πραγματικές συνθήκες εναπόθεσης. Επίσης, με την αύξηση της αναλογίας L/S, μπορεί να αυξηθεί και ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθουν συνθήκες ισορροπίας ή μπορεί να επηρεασθούν οι αντιδράσεις μεταξύ της υδατικής και στερεής φάσης. **(Van der Sloot H.A. et al., 1997)**

- pH

Σε πολλές δοκιμές εκχύλισης το pH δεν ελέγχεται και συνεπώς καθορίζεται από το υλικό που υποβάλλεται στη δοκιμή. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι το pH ενός διαλύματος μπορεί να επηρεαστεί κατά τρόπο ανεξέλεγκτο όταν το σύστημα εκτεθεί στην ατμόσφαιρα λόγω της επίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα η οποία ενισχύεται ακόμη περισσότερο με την ανάδευση. Τέτοιες αλλαγές δεν μπορούν εύκολα να αναπαραχθούν σε ένα σύστημα, εκτός και αν η έκθεση ελέγχεται

προσεκτικά. Υλικά με περιορισμένη ρυθμιστική ικανότητα είναι περισσότερο ευαίσθητα σε τέτοιες αλλαγές. Για το λόγο αυτό οι δοκιμές σε κλειστούς αντιδραστήρες παρουσιάζουν πολύ μικρότερες διακυμάνσεις. **(Πανταζίδου κ.α., 2008)**

- Θερμοκρασία

Η διαλυτότητα και η διάχυση αποτελούν τις δυο από τις παραμέτρους τις οποίες επηρεάζει άμεσα η θερμοκρασιακή μεταβολή του περιβάλλοντος στο οποίο γίνεται η εκχύλιση. Για αυτό οι τιμές της θερμοκρασίας στις οποίες γίνεται η εκχύλιση πρέπει να μένουν όσο πιο κοντά στους 25°C, **(Van der Sloot H.A. et al., 1997)**

- Εκχυλιστικό μέσο

Το απιονισμένο νερό είναι το πλέον διαδεδομένο εκχυλιστικό μέσο. Σε εδαφολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται ήπια διαλύματα αλάτων για την αξιολόγηση της κινητοποίησης των ασταθών φάσεων ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και περισσότερο ισχυρά εκχυλιστικά μέσα όπως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) και το οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Για ειδικές καταστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικά εκχυλιστικά μέσα, όπως για παράδειγμα θαλασσινό νερό, ώστε να αξιολογηθεί η απελευθέρωση συστατικών από υλικά που εκτίθενται σε θαλάσσια περιβάλλοντα. **(Van der Sloot H.A. et al., 1997)**. Πέρα από αυτές τις μεταβλητές, τα αποτελέσματα μπορεί να επηρεαστούν και από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων.

Το μέγεθος σωματιδίων ενός στερεού αποβλήτου αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο στο βαθμό αποδέσμευσης των συστατικών του. Γενικά, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού αποβλήτου που έρχεται σε επαφή με το υγρό μέσο εκχύλισης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη αποδέσμευση των διαλυτών συστατικών, και την εμφάνιση σε μεγαλύτερο βαθμό των μηχανισμών προσρόφησης/εκρόφησης των συστατικών. Συνήθως η διάμετρος των σωματιδίων του στερεού αποβλήτου είναι μια περιοριστική παράμετρος για την εφαρμογή των δοκιμών εκχύλισης.

Η ροή του υγρού εκχύλισης λόγω βαρύτητας, σε υλικά με μικρό πορώδες και χαμηλή διαπερατότητα δεν επιτρέπουν την εύκολη δίοδο του υγρού, συνεπώς η ταχύτητα διείσδυσης αναμένεται να είναι μικρή. Σε περιπτώσεις όπου τα υλικά είναι στερεοποιημένα ή χαρακτηρίζονται από μονολιθική δομή η κίνηση του υγρού γίνεται περιμετρικά. Στις περιπτώσεις αυτές το υγρό διέρχεται από την επιφάνεια του υλικού χωρίς να τη διαπερνά. Στις στατικές μεθόδους εκχύλισης με ανάδευση, η σχετική ροή του υγρού που διαβρέχει το υλικό είναι συνάρτηση της ενέργειας που προσδίδεται στο σύστημα υγρού/στερεού.

Ο βαθμός κορεσμού είναι άλλη μια μεταβλητή που επηρεάζει τις δοκιμές εκχύλισης. Γενικά, για να υπάρξει μια δοκιμή εκχύλισης θα πρέπει να υπάρχουν συνθήκες κορεσμού, καθώς χρειάζεται



ικανοποιητική ποσότητα υγρού για να λάβουν χώρα οι φυσικοχημικές αναλύσεις. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι σε ακόρεστες συνθήκες τα υλικά μπορούν να υποστούν εξουδετέρωση από το CO<sub>2</sub> ή το O<sub>2</sub>. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των εν διαλύσει συστατικών στο νερό των πόρων στις εργαστηριακές δοκιμές είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε δοκιμές πεδίου. Οι δοκιμές σε στήλες μπορεί να προσομοιάσουν τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο με μεγάλη ακρίβεια, (**Van der Sloot et al., 1997, Παπαμεντζελοπούλου, 2005**).

Οι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση σχετίζονται κυρίως με τις διεργασίες που ελέγχουν τη διαλυτότητα των συστατικών που περιέχονται στο στερεό υλικό, όπως:

- Την επίδραση του pH στον έλεγχο της διαλυτότητας συγκεκριμένων χημικών φάσεων.
- Την επίδραση διαλυτών ανόργανων και οργανικών συμπλοκοποιητών που κινητοποιούν τα αδιάλυτα συστατικά.
- Το ρόλος του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην αλλαγή της διαλυτότητας διαφόρων συστατικών.
- Τις διεργασίες καταβύθισης ή ρόφησης που οδηγούν διάφορα αρχικά εν διαλύσει συστατικά, στη στερεά φάση.

Αρκετοί από αυτούς τους παράγοντες αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους επειδή η συμπλοκοποίηση με ανόργανους ή οργανικούς συμπλοκοποιητές εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Επιπλέον, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH συχνά συσχετίζονται δεδομένου ότι μεταβολές στο δυναμικό προκαλούν μεταβολές του pH. Τέλος, η καταβύθιση και η προσρόφηση των συστατικών στη στερεή φάση σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με το pH. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απελευθέρωση (διαλυτοποίηση) συστατικών ως συνάρτηση του pH είναι ένα πολύ κοινό χαρακτηριστικό της εκχύλισης. (**Van der Sloot et al., 1997, Παπαμεντζελοπούλου, 2005**).

### 3.5.3 Στοιχεία στατικών και δυναμικών μεθόδων

Τα παραπάνω στοιχεία είναι θεμελιώδης σημασίας προκειμένου να γίνει σωστή επιλογή της κατάλληλης μεθοδού εκχύλισης προσομοιάζοντας την αντίστοιχη περιβαλλοντική συνθήκη εναπόθεσης αποβλήτων. Για την αξιολόγηση της μελέτης της αποτελεσματικότητας των μεθόδων εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι στατικές καθώς και δυναμικές.

- Στατική Δοκιμή: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) EPA Method 1311

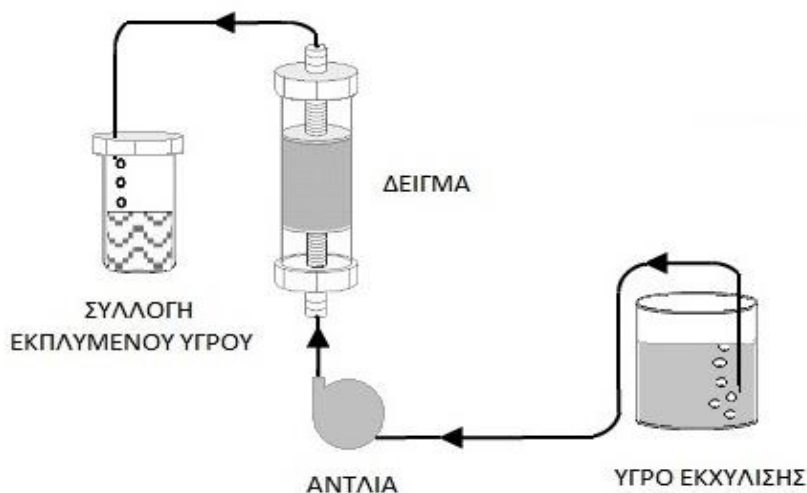
Αποτελεί την πλέον ευρεία εφαρμοζόμενη διαδικασία, θεσπισμένη από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), για μια ταχεία δοκιμή ελέγχου συμμόρφωσης με την υπάρχουσα νομοθεσία και τα νομοθετικά όρια. Προσδιορίζει την καταλληλότητα απόθεσης των αποβλήτων σε ΧΥΤΑ μέσω του ελέγχου κινητικότητας οργανικών και ανόργανων στοιχείων σε υγρά και στερεά απόβλητα. Το



εκχυλιστικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται είναι διάλυμα οξικού οξέος, που επιλέγεται σε σχέση με την αλκαλικότητα του δείγματος, διάλυμα αραιού οξικού οξέος με NaOH με pH  $4,93 \pm 0,05$ , και αραιό οξικό οξύ με pH  $2,88 \pm 0,05$ , με αναλογία L/S 20:1, για ανάδευση 18 h, προκειμένου να επιτευχθεί προσομοίωση με τις επικρατούσες συνθήκες στο ΧΥΤΑ. Η δοκιμή TCLP αντικατέστησε τη δοκιμή εκχύλισης EP-tox (Extraction Procedure toxicity test) της EPA που αποτελούσε μια απλή εκχυλιστική δοκιμή.

- Δυναμική Δοκιμή: NEN 7343

Στόχος της μεθόδου δυναμικής έκπλυσης (NEN 7343) είναι η προσομοίωση της έκπλυσης των στερεών αποβλήτων, με τιμή L/S να κυμαίνεται μεταξύ 0,1 – 10L ανά κιλό ξηρής ύλης, με την επίδραση του νερού της βροχής κατά τη διάθεσή τους στο περιβάλλον ή την αποθήκευσή τους σε εξωτερικό χώρο. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται σε στήλες διαμέτρου, συνήθως, 5 cm. Στη στήλη προστίθεται μια ποσότητα, ενδεικτικά, 4 φορές τη διάμετρο της παρούσας στήλης. Για την μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται σαν διαλύτης έκπλυσης απιονισμένο νερό το οποίο έχει οξινιστεί με προσθήκη νιτρικού οξέος  $\text{HNO}_3$ . Σαν αποτέλεσμα το τελικό pH του διαλύματος να κυμαίνεται από 3,85-4. Ο διαλύτης παρέχεται στην στήλη μέσω μιας αντλίας από τον πυθμένα έχοντας ανοδική, συνεχή ροή καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Τα κλάσματα έκπλυσης που χρησιμοποιούνται λαμβάνονται από το πάνω μέρος της στήλης, σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα τα οποία αντιστοιχούν σε αναλογίες υγρού/στερεού: L/S= 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 και 10 L/kg. Στο σχήμα 6 απεικονίζεται σχηματικά η δομή της πειραματικής διάταξης όπως αυτή χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο.



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση δυναμικής μεθόδου NEN 7343

- Στατική Δοκιμή: Γερμανική δοκιμή έκπλυσης (DIN 38414 S4)

Η Γερμανική πρότυπη δοκιμή έκπλυσης DIN 38414 S4 αναπτύχθηκε ώστε να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των ιζημάτων και της λάσπης που προκύπτει σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και λυμάτων. Δεν προσομοιάζονται οι συνθήκες που επικρατούν στον χώρο διάθεσης. Πραγματοποιούνται περισσότερες από μία εκχυλίσσεις ώστε να διαχωριστούν τα εύκολα από τα δύσκολα διαλυτά στοιχεία. Χρησιμοποιείται αποσταγμένο νερό με αναλογία L/S 10:1 για 24 ώρες.

- Στατική Δοκιμή: Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) EPA Method 1312

Η διαδικασία έκπλυσης συνθετικής κατακρήμνισης (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP), σχεδιάστηκε προκειμένου να προσδιορίσει το αποτέλεσμα της έκπλυσης των ηλεκτρονικών αποβλήτων σε συνθήκες όξινης καταβύθισης. Το διάλυμα το οποίο χρησιμοποιείται αποτελείται από θειικό οξύ και νιτρικό οξύ με περιεκτικότητα 60-40% και pH που κυμαίνεται  $4,2 \pm 0,05$ .

- Στατική Δοκιμή: California Waste Extraction Test, EPA Method CA WET,

Αποτελεί μέθοδο διαλείποντος έργου και στατική μέθοδο, της οποίας η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή της TCLP, έχοντας πιο αυστηρά όρια. Έχει διαφορετικό διάλυμα εκχύλισης το οποίο αποτελείται από κιτρικό οξύ, και χρειάζεται περισσότερο χρόνο από την TCLP

Παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας 9 με τις λεπτομέρειες της κάθε μεθόδου που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς και τις συνθήκες που καλούνται να προσομοιάσουν σε κάθε περίπτωση.

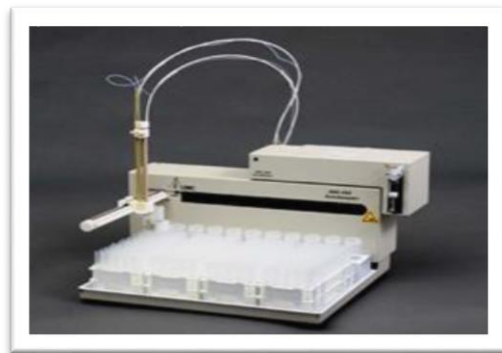
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας με λεπτομέρειες για την κάθε μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

Μέθοδος	TCLP	SPLP	NEN 7343	CA WET
Διάλυμα εκχύλισης	Οξικό οξύ	60% θειικό οξύ 40% Νιτρικό οξύ	Απιονισμένο νερό, το οποίο έχει οξινιστεί με $\text{HNO}_3$	Κιτρικό οξύ
pH Διαλύματος εκχύλισης	$4,93 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,2$	$5 \pm 0,05$
Χρόνος παραμονής	18 ώρες	18 ώρες	17 ημέρες	48 ώρες
Προσομοίωση	Συνθήκες έκθεσης σε ΧΥΤΑ για 100 χρόνια	Συνθήκες έκθεσης σε όξινη βροχή για 100 χρόνια	Συνθήκες έκθεσης σε ανοικτό πεδίο και έκπλυσης με νερό βροχής	Συνθήκες έκθεσης σε ανοικτό πεδίο για 100 χρόνια

### 3.6 Ανάλυση δειγμάτων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των τοξικών μετάλλων μετά τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης και των τεχνικών εκχύλισης που έλαβαν χώρα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS)

εικόνα 15 (α), και με τη χρήση του οργάνου ICP-MS 7500cx συνδεδεμένο με συσκευή Autosampler ASX-500 της εταιρείας Agilent Technologies, εικόνα 15 (β). Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Όλα σχεδόν τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/ml (**Ebdon et. al., 1998**). Στα δείγματα που εξετάστηκαν ποσοτικοποιήθηκαν τα ακόλουθα στοιχεία: αργίλιο (Al), χρώμιο (Cr), σίδηρος (Fe), νικέλιο (Ni), χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), κασσίτερος (Sn), αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), ενώ πραγματοποιήθηκαν επαναλήψεις της μέτρησης προκειμένου να εξακριβωθούν τα αποτελέσματα.



Εικόνα 15: (α) ICP-MS 7500cx και (β) Autosampler ASX-500

## Κεφάλαιο 4°

### ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

#### 4.1 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Για τον προσδιορισμό της σύστασης αλλά και της τοξικότητας των δειγμάτων των ΑΗΗΕ που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία αποτελούνται από το πλαστικό περίβλημα των οθονών, το γυαλί από τις οθόνες LCD καθώς και τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με τα εξαρτήματα της εκάστοτε πλακέτας, έγινε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός με χρήση πρότυπων δοκιμών εκχύλισης και διαλυτοποίησης. Εξετάστηκε η επικινδυνότητα της διάθεσής τους σε συνθήκες περιβάλλοντος με βάση τα επιτρεπτά όρια που έχουν οριστεί από τις Ευρωπαϊκές αρμόδιες αρχές διερευνώντας τη συγκέντρωση των μετάλλων που προκύπτει από τα εκχύλισματά τους στη διάρκεια του χρόνου.

Με τη χρήση της μεθόδου φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) προσδιορίστηκαν τα στοιχεία, τοξικά, καθώς και λιγότερο τοξικά και οι συγκεντρώσεις αυτών στα εξεταζόμενα υγρά δείγματα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη μέθοδο ανάλυσης ICP-MS, μετατράπηκαν με τη χρήση κατάλληλων υπολογισμών σε συγκεντρώσεις που αναφέρονται στη σύσταση του στερεού δείγματος.

Να σημειωθεί ότι έγινε χρήση μοντέλων συσκευών όπου είχαν έτος κυκλοφορίας μετά την ισχύ της Οδηγίας RoHS και οι αντίστοιχες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης των μετάλλων της Οδηγίας συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

##### 4.1.1 Αποτελέσματα Ολικής Διαλυτοποίησης

Με τη μέθοδο της ολικής διαλυτοποίησης (EPA 3051A) προσδιορίστηκε ποιοτικά και ποσοτικά η σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων. Τα αποτελέσματα προσδιορίστηκαν με χρήση οργάνου ICP-MS επί του υγρού δείγματος και έπειτα μετατράπηκαν σε συγκέντρωση στο στερεό δείγμα, εκφρασμένη σε mg/kg.

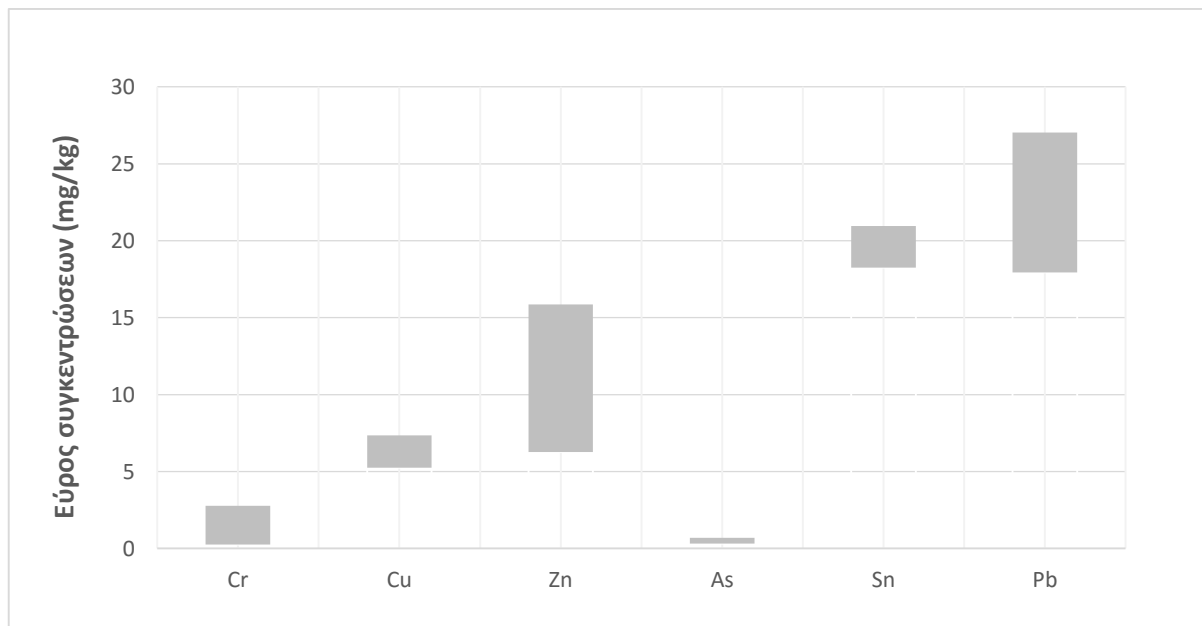
Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις, με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις, των τοξικών μετάλλων στα δείγματα πλαστικού περιβλήματος. Οι τιμές όπου είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου ανάλυσης σημειώνονται με το συμβολισμό < DL (Detection Limit). Στους πίνακες όπου υπάρχουν στοιχεία στα οποία δεν προσδιορίστηκε συγκέντρωση, παραθέτονται τα αντίστοιχα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε κατά την ανάλυση ICP-MS.

Το εύρος των συγκεντρώσεων για κάθε στοιχείο που προσδιορίστηκε στα δείγματα των πλαστικών περιβλημάτων παρουσιάζεται σχηματικά στο διάγραμμα 10. Μεγαλύτερη έμφαση δόθηκε στα στοιχεία που παρουσιάζουν υψηλό τοξικό ενδιαφέρον όπως το αρσενικό (As), ο κασσίτερος (Sn) και το νικέλιο

(Ni) καθώς και στοιχεία που απαγορεύονται από την Οδηγία RoHS όπως είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb) και το χρώμιο (Cr). Ακόμη εξετάστηκε η σύσταση σε μέταλλα όπως σίδηρο (Fe), χαλκό (Cu), ψευδάργυρο (Zn) και αργίλιο (Al).

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ολικής διαλυτοποίησης αναφορικά με τα δείγματα πλαστικού περιβλήματος.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)				
	LG Δείγμα 1	LG Δείγμα 2	Samsung	LG Phillips	Όρια Ανίχνευσης
Al	568,39 ± 5,26	325,10 ± 12,23	265,25 ± 14,40	250,08 ± 11,56	3,56 * 10 <sup>-6</sup>
Cr	2,77 ± 0,11	1,02 ± 0,02	1,34 ± 0,02	0,25 ± 0,01	1,37 * 10 <sup>-3</sup>
Fe	<DL	<DL	<DL	<DL	1,50 * 10 <sup>-6</sup>
Ni	<DL	<DL	<DL	<DL	1,25 * 10 <sup>-4</sup>
Cu	7,35 ± 0,11	6,22 ± 0,10	6,45 ± 0,04	5,26 ± 0,15	3,48 * 10 <sup>-4</sup>
Zn	15,86 ± 0,12	11,01 ± 0,03	6,28 ± 0,03	9,01 ± 0,09	1,67 * 10 <sup>-3</sup>
As	0,70 ± 0,12	0,32 ± 0,03	0,42 ± 0,01	0,41 ± 0,02	6,93 * 10 <sup>-5</sup>
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	1,29 * 10 <sup>-4</sup>
Sn	20,96 ± 0,15	18,26 ± 0,15	18,89 ± 0,10	19,05 ± 0,24	1,21 * 10 <sup>-4</sup>
Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	7 * 10 <sup>-5</sup>
Pb	27,04 ± 0,49	25,40 ± 0,19	20,90 ± 0,30	17,95 ± 0,28	1,56 * 10 <sup>-4</sup>



Διάγραμμα 10: Συγκεντρώσεις μετάλλων που προέκυψαν από ανάλυση πλαστικών περιβλημάτων.

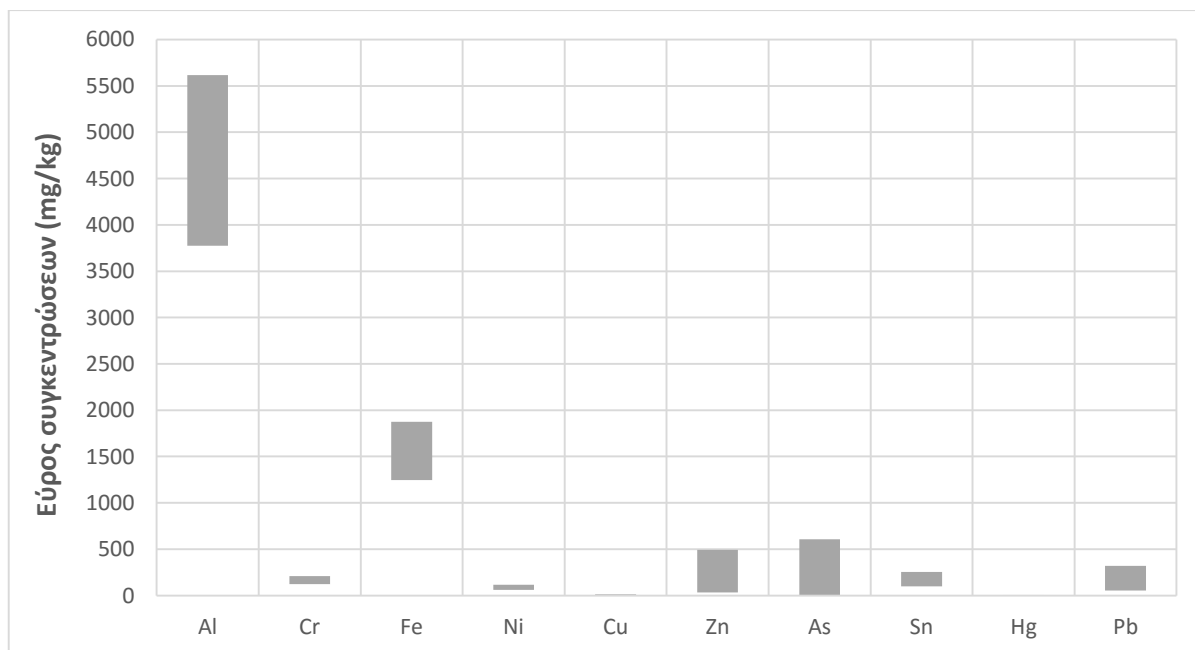
Μελετώντας τον πίνακα 10 και το διάγραμμα 10 στο οποίο απεικονίζονται τα εύρη των συγκεντρώσεων στα χρησιμοποιούμενα δείγματα, παρατηρείται πως το κύριο μεταλλικό στοιχείο που περιέχεται στα πλαστικά περιβλήματα είναι το αργίλιο σε συγκέντρωση από 250 μέχρι 570 mg/kg. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα η συγκέντρωση αυτή εμπίπτει στο εύρος τιμών που συνήθως απαντάται σε πλαστικά ηλεκτρονικών αποβλήτων (Stenvall E., 2013).

Αναφορικά με τη συγκέντρωση χρωμίου, χαλκού, καδμίου, κασσιτέρου, υδραργύρου και μολύβδου, οι τιμές όπως παρουσιάζονται σε βιβλιογραφική ανασκόπηση, προσεγγίζουν την ίδια τάξη μεγέθους σε αντιστοιχία με τα εύρη τιμών συγκέντρωσης που ανιχνεύτηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα της παρούσας μελέτης (Morf L. S. et al., 2007, Dimitrakakis E. et al, 2009).

Στη συνέχεια, στον πίνακα 11, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων που περιέχονται στα δείγματα των οθονών τύπου LCDs της διπλωματικής αυτής.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ολικής διαλυτοποίησης αναφορικά με τα δείγματα οθονών LCDs.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)				Όρια Ανίχνευσης
	LG Δείγμα 1	LG Δείγμα 2	Samsung	LG Philips	
Al	4361,91 ± 29,22	5616,30 ± 12,92	3773,58 ± 52,45	5571,02 ± 0,25	3,56 * 10 <sup>-6</sup>
Cr	173,44 ± 1,47	123,33 ± 2,69	211,10 ± 4,37	134,66 ± 3,76	1,37 * 10 <sup>-3</sup>
Fe	1875,91 ± 41,65	1246,87 ± 10,10	1712,75 ± 15,76	1250 ± 12,55	1,50 * 10 <sup>-6</sup>
Ni	87,02 ± 1,29	61,22 ± 1,86	80,07 ± 2,02	114,60 ± 0,69	1,25 * 10 <sup>-4</sup>
Cu	15,10 ± 0,61	8,37 ± 0,41	13,19 ± 0,50	8,81 ± 0,39	3,48 * 10 <sup>-4</sup>
Zn	32,39 ± 0,43	32,98 ± 0,48	49,31 ± 0,76	493,69 ± 10,52	1,67 * 10 <sup>-3</sup>
As	221,92 ± 2,62	7,06 ± 0,68	467,78 ± 6,78	608,14 ± 5,22	6,93 * 10 <sup>-5</sup>
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	1,29 * 10 <sup>-4</sup>
Sn	143,03 ± 0,34	255,42 ± 0,59	103,54 ± 2,22	98,58 ± 0,97	1,21 * 10 <sup>-4</sup>
Hg	5,79 ± 0,02	<DL	0,84 ± 0,05	<DL	7 * 10 <sup>-5</sup>
Pb	318,99 ± 14,39	53,60 ± 2,11	258,30 ± 3,54	205,35 ± 10,51	1,56 * 10 <sup>-4</sup>



Διάγραμμα 11: Διάγραμμα προσδιορισμένων συγκεντρώσεων μετάλλων για τις οθόνες υγρών κρυστάλλων.

Από τα δεδομένα του πίνακα 11 είναι εμφανές ότι τα δείγματα γυαλιού παρουσιάζουν το ίδιο εύρος συγκεντρώσεων για όλα τα στοιχεία εκτός από το αρσενικό όπου διαπιστώνεται μέγιστη τιμή στα 467,78 mg/kg και ελάχιστη μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του οργάνου ( $6,93 \cdot 10^{-5}$  mg/L), καθώς και εν μέρει διαφοροποιήσεις για τον περιεχόμενο σίδηρο στα εξεταζόμενα δείγματα.

Ακόμη, οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για το κάδμιο και τον υδράργυρο ήταν χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης ως επί των πλείστων. Σε αντίθεση υψηλότερες συγκεντρώσεις διαπιστώθηκαν αναφορικά με τον μόλυβδο στα δείγματα.

Σε βιβλιογραφική ανασκόπηση ανάλογων μελετών διαπιστώνεται σημαντική απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων της μελέτης αυτής και των αντίστοιχων ερευνών. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην ετερογενή φύση των αποβλήτων ηλεκτρονικού εξοπλισμού και των ΑΗΗΕ γενικότερα. Οι συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν μέσω ολικής διαλυτοποίησης των δειγμάτων γυαλιού από οθόνες LCDs ήταν γενικότερα υψηλότερες από την μελέτη του **Wang H.-Y. (2009)**. Σε μελέτη των **Savvilitidou V. et al (2014)**, παρατηρήθηκε ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιστοιχούν στο προσδιοριζόμενο αργίλιο, σίδηρο και υδράργυρο. Σε αντίθεση, οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων γυαλιού LCDs από φορητές συσκευές των **Maragkos et al. (2013)** προσεγγίζουν περισσότερο τις υπολογιζόμενες τιμές για τα αντίστοιχα στοιχεία των οθονών υγρών κρυστάλλων. Επομένως, σε γενικές γραμμές όλες οι μελέτες επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ενός εύρους τιμών αναφορικά με τις συγκεντρώσεις των κυριότερων μετάλλων που δύναται να περιέχονται σε κάθε δείγμα οθονών LCDs. Το έτος κατασκευής τους αλλά και οι κατασκευαστικές προδιαγραφές τους διαφέρουν σημαντικά στα δείγματα όπως προκύπτει από το διάγραμμα 11 για τα εξεταζόμενα δείγματα της παρούσας μελέτης.

Στη συνέχεια στον πίνακα 12 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των στοιχείων, με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις τους στα δείγματα των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Όπως έχει αναφερθεί τα εξαρτήματα στην πλακέτα ηλεκτρονικών κυκλωμάτων περιλαμβάνουν ονομαστικά τις αντιστάσεις (resistors), τα ποτενσιόμετρα (potentiometers), τους πυκνωτές (capacitors), τα πηνία (inductors), τους ταλαντωτές (oscillators), τα ρελέ (relays), τους μετασχηματιστές (transformers), τις ασφάλειες (fuses), τις διόδους (diodes), τις κρυσταλλολυχνίες (transistors), τους ανορθωτές (bridge rectifiers), και τέλος τα ολοκληρωμένα κυκλώματα (integrated circuits).

Καθώς οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά είτε είναι τοποθετημένες στην οθόνη είτε στο κύριο σώμα του υπολογιστή εξετάστηκε ένα ομοιογενές δείγμα το οποίο περιέχει πλακέτες και από τις δυο προαναφερθείσες κατηγορίες.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα ολικής διαλυτοποίησης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Στοιχείο	Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων	
	Συγκέντρωση (mg/kg)	Όρια Ανίχνευσης
Al	5512,56 ± 23,15	3,56 * 10 <sup>-6</sup>
Si	1204,72 ± 24,09	7,78 * 10 <sup>-4</sup>
Cr	242,54 ± 2,52	1,37 * 10 <sup>-3</sup>
Fe	3418,50 ± 124,77	1,50 * 10 <sup>-6</sup>
Ni	3647,40 ± 49,96	1,25 * 10 <sup>-4</sup>
Cu	34400,43 ± 347,44	3,48 * 10 <sup>-4</sup>
Zn	884,95 ± 5,04	1,67 * 10 <sup>-3</sup>
As	21,78 ± 1,50	6,93 * 10 <sup>-5</sup>
Cd	<DL	1,29 * 10 <sup>-4</sup>
Hg	24,37 ± 1,15	7 * 10 <sup>-5</sup>
Pb	12937,32 ± 187,59	1,56 * 10 <sup>-4</sup>

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο δείγμα των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων είναι, σε γενικές γραμμές, υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα δείγματα του πλαστικού και γυαλιού που εξετάστηκαν καθώς αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μεταλλικά μέρη. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου σε όλα τα δείγματα κυμαίνονται κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου του οργάνου ( $1,29 \cdot 10^{-4}$  mg/L), ενώ μεταξύ των δειγμάτων υπήρχαν ελάχιστες έως και μηδαμινές αποκλίσεις. Στην κατασκευαστική διαφοροποίηση οφείλεται η διαφορά στη συγκέντρωση αργιλίου και σιδήρου καθώς οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων στις οθόνες ήταν μονής όψης και των υπολογιστών πολλαπλών στρωμάτων. Όπως έχει αναφερθεί οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων διπλής όψεως χρησιμοποιούν αγωγίμες διαδρομές σε κάθε πλευρά της πλακέτας. Και σε αυτή την κατηγορία τα εξαρτήματα μπορούν να τοποθετηθούν είτε στην μία είτε στην άλλη πλευρά είτε και στις δύο. Το συνδυασμένο αυτό αποτέλεσμα εξασφαλίζει μεγαλύτερη πυκνότητα εξαρτημάτων συγκριτικά με τις αντίστοιχες μονής όψης.

Με σκοπό να επιβεβαιωθεί η επικινδυνότητα των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, καθώς αυτές περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων, διεξήχθησαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων με τη μέθοδο της ολικής χώνευσης των επιμέρους υλικών. Στον πίνακα 13 συνοψίζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των επιμέρους εξαρτημάτων που περιλαμβάνουν τα πηνία με τις αντιστάσεις και τους μετασχηματιστές τους πυκνωτές, και τις διόδους (ανορθωτές).

Κατά τη διαδικασία της απορρύπανσης του ρεύματος αποβλήτων επιλεκτικά αφαιρούνται παρασκευάσματα και κατασκευαστικά στοιχεία των ΑΗΗΕ. Αυτά περιλαμβάνουν τους πυκνωτές, τις μπαταρίες, τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, εάν αυτές υπερβαίνουν την επιφάνεια των 10cm<sup>2</sup>, πλαστικά υλικά που περιέχουν επιβραδυντές φλόγας, ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές με ύψος



μεγαλύτερο από 25mm και διάμετρο μεγαλύτερη από 25mm και οθόνες υγρών κρυστάλλων με επιφάνεια που υπερβαίνει τα 100 cm<sup>2</sup>. Οι αναλύσεις που έλαβαν χώρα επιβεβαιώνουν την αναγκαιότητα, της απομάκρυνσης των στοιχείων αυτών από το ρεύμα της ανακύκλωσης και της ειδικής διαχείρισής τους.

Παρατηρώντας τον πίνακα 13 διαπιστώνουμε πως σε όλα τα εξαρτήματα τα επίπεδα των συγκεντρώσεων σε mg/kg, ειδικά για το χρώμιο, το νικέλιο, το μόλυβδο, το χαλκό και τον υδράργυρο είναι πολύ υψηλά. Το χρώμιο και τα οξείδια του χρησιμοποιούνται ευρέως στις πλακέτες λόγω της υψηλής αγωγιμότητας και στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες που προσδίδονται στο υλικό και σε αυτό οφείλονται οι δεδομένες συγκεντρώσεις. Αντίστοιχα ο μόλυβδος είναι το κύριο συστατικό των συγκολλήσεων. Οι αυξημένες τιμές αργιλίου και πυριτίου προέρχονται από τους κεραμικούς ημιαγωγούς (Karwowska, E. et al. 2014). Ο χαλκός προέρχεται ως επί των πλείστων από τις αντιστάσεις που είναι τοποθετημένες στην πλακέτα.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης των επιμέρους εξαρτημάτων των τυπωμένων πλακετών και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων.

Στοιχείο	Συγκεντρώσεις μετάλλων σε mg/kg				
	Μετασχηματιστές-Αντιστάσεις Πηνίων	Κεραμικοί Πυκνωτές	Ηλεκτρολυτικοί Πυκνωτές Τανταλίου	Ηλεκτρολυτικοί Πυκνωτές Αλουμινίου	Δίοδοι ημιαγωγών-Τρανζίστορς
Al	2489,54 ± 44,31	9113,50 ± 61,97	160842,23 ± 3731,54	139325,47 ± 167,19	8713,40 ± 185,595
Si	847,77 ± 10,088	1249,34 ± 12,49	1070,86 ± 6,85	1606,29 ± 2,24	1427,82 ± 4,855
Cr	343,92 ± 1,41	644,07 ± 4,83	99,83 ± 0,61	164,09 ± 0,45	411,29 ± 1,152
Fe	437632,50 ± 14923,26	24897 ± 978,45	4321,50 ± 132,24	21543,00 ± 669,98	95266,50 ± 2181,603
Ni	230,94 ± 1,77	22987,87 ± 25,29	68,32 ± 0,37	105,65 ± 0,56	8244,49 ± 41,222
Cu	42380,44 ± 474,66	24711,08 ± 106,26	1150,55 ± 6,21	1869,59 ± 6,54	22449 ± 125,714
Zn	44649,85 ± 549,19	7205,82 ± 85,75	1387,36 ± 21,23	972,21 ± 1,16	95188,06 ± 989,956
As	1,98 ± 0,17	11,76 ± 0,14	2,22 ± 0,38	2,40 ± 0,33	7,50 ± 0,031
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	3,99 ± 0,32	5,09 ± 0,33	3,93 ± 0,33	2,96 ± 0,05	2,30 ± 0,243
Pb	113,94 ± 1,37	14584,37 ± 122,51	17,03 ± 3,05	42,67 ± 0,55	7913,63 ± 102,086

Στον πίνακα 14 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων σε δείγματα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, όπως έχουν προσδιοριστεί στην παρούσα και σε άλλες έρευνες. Συγκρίνοντάς τα, στην πλειοψηφία τους διαπιστώνονται διακυμάνσεις, οι οποίες όπως ήδη έχει αναφερθεί αυτό οφείλεται στην ετερογένεια των πλακετών τα οποία προσαρμόζονται κατασκευαστικά με βάση τη λειτουργικότητα που προσφέρουν στο ηλεκτρονικό σύστημα (αντιστάσεις, πηνία, πυκνωτές κ.α.).

Πίνακας 14: Τιμές τοξικών μετάλλων σε δείγματα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων που προσδιορίστηκαν σε διαφορετικές έρευνες.

Στοιχείο	Συγκεντρώσεις μετάλλων σε mg/kg σε Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων			
	Karwowska, E. et al. (2014)	Iniaghe, P. O. et al. (2013)	Adie, G. U. et al. (2014)	Παρούσα μελέτη
Cr	72,40	19,40	-	242,56
Ni	13244,70	3100	8800	3647,40
Cu	41237,30	80500	32300	34400,43
Zn	12471,40	10300	120	884,95
Cd	1,90	2,40	4	<DL
Pb	14129,90	14200	19500	12937,32

Τέλος, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων περιέχουν εκτός από πολύτιμα μέταλλα όπως χρυσός (Au) (ψύκτρες κυκλωμάτων) και πυρίτιο (Si) ως βασικό υλικό των ημιαγωγών, περιέχουν και σπάνιες γαίες όπως λανθάνιο (La) ως υλικό των ηλεκτροδίων, δημήτριο (Ce), πρασεδόμιο (Pr) σε πυκνωτές και πηνία που είναι κατασκευασμένα από σιδηρομαγνητικό υλικό, τέρβιο (Tb) και δυσπρόσιο (Dy) σε μαγνητικές εφαρμογές μονάδων σκληρού δίσκου και πηνίων<sup>9</sup>. Επομένως, στον πίνακα 15, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων σπάνιων γαιών των επιμέρους εξαρτημάτων που είναι τοποθετημένα στις πλακέτες όπως αυτά προσδιορίστηκαν. Για την ολική διαλυτοποίηση των υλικών και τη βέλτιστη εκχύλιση των σπάνιων γαιών, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο μίγμα των οξέων το υδροφθόριο (HF). Στη παρούσα εργασία, για τη χώνευση στα μικροκύματα, για λόγους ασφαλείας, δεν χρησιμοποιήθηκε υδροφθόριο και ως εκ τούτου τα αποτελέσματα δεν αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη δυνατή εκχύλιση των σπάνιων γαιών που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα ανάλυσης των επιμέρους εξαρτημάτων των τυπωμένων πλακετών και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αυτά περιέχουν.

Στοιχείο	Συγκεντρώσεις μετάλλων σε mg/kg				
	Μετασχηματιστές- Αντιστάσεις Πηνίων	Κεραμικοί Πυκνωτές	Ηλεκτρολυτικοί Πυκνωτές Τανταλίου	Ηλεκτρολυτικοί Πυκνωτές Αλουμινίου	Δίοδοι ημιαγωγών- Τρανζίστορες
La	15,13 ± 10,92	666,50 ± 7,26	9,79 ± 0,08	7,20 ± 0,27	33,47 ± 0,38
Ce	6,06 ± 0,04	941,80 ± 3,48	14,63 ± 0,04	2,13 ± 0,01	1,55 ± 0,03
Pr	1,80 ± 0,96	96,72 ± 1,06	1,95 ± 0,01	0,42 ± 0,02	3,85 ± 0,01
Tb	0,04 ± 0,00	0,73 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,09 ± 0,00
Dy	0,32 ± 0,01	38,68 ± 0,41	66,87 ± 0,41	0,14 ± 0,00	0,18 ± 0,00

<sup>9</sup> <http://www.wipo.int>

Στον πίνακα 16 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις του χωνευμένου συνολικού δείγματος, που περιέχει ομογενοποιημένο υλικό από το πλαστικό περίβλημα, την οθόνη LCD καθώς και τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με τα εξαρτήματά τους. Λαμβάνοντας υπόψη βιβλιογραφικές πηγές σχετικά με τη σύσταση κατά βάρος ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, το ομογενοποιημένο δείγμα αποτελούνταν κατά βάρος από 35% γυαλί, 20% πλαστικό και 55% τυπωμένα κυκλώματα.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα ανάλυσης ομογενοποιημένου δείγματος και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αυτό περιέχει.

Στοιχείο	Ομογενοποιημένο δείγμα
	Συγκέντρωση σε mg/kg
Al	24166,10 ± 72,50
Mg	1153,38 ± 2,19
Si	1380,83 ± 1,10
Fe	110926,88 ± 1096,95
Cr	237,93 ± 11,74
Pb	1512,49 ± 15,73
Ni	18106,18 ± 95,96
Cu	328229,29 ± 1575,50
Zn	745,27 ± 19,61
As	306,68 ± 1,35
Cd	<DL
Hg	15,27 ± 0,62
In	105,26 ± 0,63

Μελετώντας τον πίνακα 16 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης για τα μέταλλα, καθώς και τους πίνακες 10, 11, 12 και 13 που έχουν προκύψει από την ξεχωριστή διαλυτοποίηση των δειγμάτων του πλαστικού περιβλήματος, των οθονών υγρών κρυστάλλων, των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων καθώς και των επιμέρους εξαρτημάτων των πλακετών, αντίστοιχα, διαπιστώνονται τα ακόλουθα:

- Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του ολικού χρωμίου, του νικελίου, του ψευδαργύρου και του μολύβδου προέρχονται από τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (συμπεριλαμβανομένων και των αντιστάσεων, πηνίων, πυκνωτών) που αποτελούν και το κυρίως μεταλλικό μέρος του ηλεκτρονικού συστήματος.
- Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αργιλίου και σιδήρου παρουσιάζονται αυξημένες καθώς τόσο το γυαλί, το πλαστικό όσο και οι πλακέτες με τα πρόσθετα εξαρτήματά τους αποτελούνται από τα στοιχεία αυτά κατά αντιστοιχία.
- Η συγκέντρωση του αρσενικού που προκύπτει από την εξέταση του ομογενοποιημένου δείγματος αποδίδεται, κατά βάση, στο ποσοστό γυαλιού από τις οθόνες υγρών κρυστάλλων

που περιέχετε σε αυτό. Αυτό μπορεί να διασταυρωθεί και από τα αποτελέσματα του πίνακα 11.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του ομογενοποιημένου δείγματος με τα θεσμοθετημένα όρια της Οδηγίας ROHs, είναι εμφανές ότι οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου και του καδμίου κυμαίνονται εντός των επιτρεπτών ορίων με το κάδμιο κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ( $Hg=15,27\text{ppm}$  <  $100\text{ppm}$ ). Το γεγονός όμως ότι οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων περιέχουν πυκνωτές έχει σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση του μολύβδου να υπερβαίνει το επιτρεπτό όριο του 0,1% wt που ορίζει η Οδηγία. Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές που παρατίθενται συγκριτικά με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης (πίνακας 14), επιβεβαιώνεται η τοξικότητα των τυπωμένων κυκλωμάτων που περιέχουν όλα τα ηλεκτρονικά απόβλητα.

Μελετώντας τις συγκεντρώσεις του πίνακα 16, όσο αφορά στο τέταρτο από τα στοιχεία στα οποία αναφέρεται η Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (**Directive 2002/95/EC**), το  $Cr^{6+}$ , παρόλο που δεν έχουν προσδιορισθεί ανάλογες τιμές, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι δεν υπερβαίνει το όριο. Στην παρούσα μελέτη υπολογίστηκε το ολικό χρώμιο σε συγκέντρωση 237,93 ppm και συνεπώς δεν υπερβαίνει το όριο των 1000ppm εξασθενούς χρωμίου ( $Cr^{6+}$ ).

#### 4.1.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα όρια TTLC

Σύμφωνα με το Τμήμα Ελέγχου Τοξικών Ουσιών (Department of Toxic Substances Control DTSC), το «Total Threshold Limit Concentration» ή συντομογραφικά TTLC, προσδιορίζει την ολική συγκέντρωση ορισμένων μεταλλικών στοιχείων σε κάθε δείγμα. Όταν το δείγμα που εξετάζεται υπερβαίνει τα όρια TTLC τα απόβλητα ταξινομούνται ως τοξικά (**DTSC, 2005**). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης TTLC μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να εξακριβωθεί εάν απαιτείται περαιτέρω ανάλυση για τον καθορισμό της τοξικότητας ακόμα κι αν η συνολική επικινδυνότητα δεν υπερβαίνει τα όρια TTLC (**Meridian, 2010**).

Ο έλεγχος TTLC συμπεριλαμβάνει μεθόδους χώνευσης (**EPA 6010B**), έτσι ώστε να ληφθούν υπόψιν τα διαλυτά και αδιάλυτα κλάσματα του δείγματος. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις TTLC τιμές κατωφλίου και όταν οποιαδήποτε ουσία υπερβαίνει τα όρια, τα απόβλητα ταξινομούνται ως επικίνδυνα και χαρακτηρίζονται από έναν κωδικό που καθορίζεται από τις ενώσεις που υπερβαίνουν τα όρια. Τα ρυθμιστικά όρια TTLC για τις ανόργανες παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των επικίνδυνων αποβλήτων στην Καλιφόρνια παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 17 (**Department of Toxic Substances Control, 2005**).

Πίνακας 17 : Όρια χαρακτηρισμού επικινδυνότητας TTLC για ανόργανες παραμέτρους (Department of Toxic Substances Control, 2005)

Ανόργανοι παράμετροι	TTLC οριακές τιμές (mg/kg)
Αντιμόνιο και/ή οι ενώσεις του (Sb)	500
Αρσενικό και/ή οι ενώσεις του (As)	500
Βάριο και/ή ενώσεις του (Ba)	10000
Βυρήλλιο και/ή οι ενώσεις του (Be)	75
Κάδμιο και/ή οι ενώσεις του (Cd)	100
Χρώμιο και/ή οι ενώσεις του (Cr)	2500
Εξασθενές χρώμιο (Cr <sup>6+</sup> )	500
Κοβάλτιο και/ή ενώσεις του (Co)	8000
Χαλκός και/ή οι ενώσεις του (Cu)	2500
Μόλυβδος και/ή οι ενώσεις του (Pb)	1000
Υδράργυρος και/ή οι ενώσεις του (Hg)	20
Μολυβδαίνιο και/ή οι ενώσεις του (Mo)	3500
Νικέλιο και/ή οι ενώσεις του (Ni)	2000
Σελήνιο και/ή οι ενώσεις του (Se)	100
Ασήμι και/ή οι ενώσεις του (Ag)	500
Βανάδιο και/ή οι ενώσεις του (V)	2400
Ψευδάργυρος και/ή οι ενώσεις του (Zn)	5000
Αμίαντος (Asbestos)	1%

Πίνακας 18: Σύγκριση τιμών ομογενοποιημένου δείγματος με τις αντίστοιχες τιμές που ορίζονται από τη μέθοδο EPA 3050 για τον προσδιορισμό της TTLC.

Στοιχείο	Ομογενοποιημένο δείγμα	
	Συγκέντρωση σε mg/kg	TTLC οριακές τιμές (mg/kg)
As	306,68 ± 1,35	500
Cd	<DL	100
Cr	237,93 ± 11,74	2500
Cu	<b>328229,29 ± 1575,50</b>	<b>2500</b>
Zn	745,27 ± 19,61	5000
Hg	15,27 ± 0,62	20
Ni	<b>18106,18 ± 95,96</b>	<b>2000</b>
Pb	<b>1512,49 ± 15,73</b>	<b>1000</b>

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων του αναφερθέντος δείγματος με τα ανάλογα όρια TTLC (πίνακας 18), παρατηρείται ότι λόγω των τιμών του μολύβδου, του νικελίου και του χαλκού, το δείγμα χαρακτηρίζεται τοξικό σύμφωνα με το Department of Toxic Substances Control, DTSC. Αυτό οφείλεται στην συμπερίληψη και των εξαρτημάτων των πλακετών, και πιο συγκεκριμένα των πυκνωτών και ειδικότερα των κεραμικών πυκνωτών, οι οποίοι από τις αναλύσεις διαπιστώνεται να έχουν μεγάλη συγκέντρωση μολύβδου. Αντίστοιχα και τα υπόλοιπα εξαρτήματα όπως τα πηνία και οι ανορθωτές τάσεις, έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε χαλκό.

#### 4.1.3 Αποτελέσματα μεθόδου WET

Για να αξιολογηθεί η διάθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων σε χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων, πέρα από τον προσδιορισμό της επικινδυνότητάς τους με βάση το περιεχόμενό τους σε τοξικές ουσίες, είναι σημαντικός και ο έλεγχος των επιπτώσεων που μπορεί να προκαλέσουν τα εκχυλίσματα που δημιουργούνται και καταλήγουν στα υπόγεια νερά. Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί, όπως έγινε ήδη αναφορά, διάφορες δοκιμές από Οργανισμούς. Έτσι, από την EPA (Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος) προτείνεται η μέθοδος, “Waste Extraction Test - WET” προκειμένου να αξιολογηθούν οι εκχυλίσσεις των μεταλλικών στοιχείων που προκύπτουν από ηλεκτρονικά απόβλητα. Σύμφωνα με το Τμήμα Ελέγχου Τοξικών Ουσιών DTSC (California Department of Toxic Substances Control) για να χαρακτηριστεί ένα δείγμα ως επικίνδυνο θα πρέπει να προσδιορισθούν όχι μόνο οι ολικές συγκεντρώσεις των επικίνδυνων ουσιών που αυτό περιέχει αλλά και να διερευνηθεί η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των εκχυλισμάτων του (αναφορά στο διάγραμμα 9). Επομένως, αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα της μεθόδου στοιχειακής ανάλυσης (EPA 3050) με βάση τα αποτελέσματα που συγκρίθηκαν με τα όρια TTLC, διαπιστώνεται πως το ηλεκτρονικό απόβλητο για τα μέταλλα μόλυβδο, χαλκό και νικέλιο χαρακτηρίζεται ως τοξικό.

Στη συνέχεια, αφού παρουσιάστηκαν στο πίνακα 18 οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που ήταν πάνω από τα όρια TTLC, πραγματοποιείται διερεύνηση για την εφαρμογή της μεθόδου WET. Για την εφαρμογή της δοκιμής αξιολογείται η συνθήκη όπου οι τιμές του συνολικού ανώτατου ορίου συγκέντρωσης στο απόβλητο (TTLC) συγκρίνονται κατά απόλυτη τιμή με το δεκαπλάσιο συνολικό διαλυτό όριο συγκέντρωσης (Soluble Total Limit Concentration-STLC) των στοιχείων που προσδιορίστηκαν, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 19.

Πίνακας 19: Όρια χαρακτηρισμού επικινδυνότητας STLC για ανόργανες παραμέτρους (DTSC, 2005)

Ανόργανοι παράμετροι	STLC οριακές τιμές (mg/L)
Αντιμόνιο και/ή οι ενώσεις του (Sb)	15
Αρσενικό και/ή οι ενώσεις του (As)	5
Βάριο και/ή ενώσεις του (Ba)	100
Βυρήλλιο και/ή οι ενώσεις του (Be)	0,75
Κάδμιο και/ή οι ενώσεις του (Cd)	1
Χρώμιο και/ή οι ενώσεις του (Cr)	5
Εξασθενές χρώμιο (Cr <sup>6+</sup> )	5
Κοβάλτιο και/ή ενώσεις του (Co)	80
Χαλκός και/ή οι ενώσεις του (Cu)	25
Μόλυβδος και/ή οι ενώσεις του (Pb)	5
Υδράργυρος και/ή οι ενώσεις του (Hg)	0,2
Μολυβδαίνιο και/ή οι ενώσεις του (Mo)	350
Νικέλιο και/ή οι ενώσεις του (Ni)	20
Σελήνιο και/ή οι ενώσεις του (Se)	1
Ασήμι και/ή οι ενώσεις του (Ag)	5
Βανάδιο και/ή οι ενώσεις του (V)	24
Ψευδάργυρος και/ή οι ενώσεις του (Zn)	250
Αμιάντος (Asbestos)	-

Εφόσον η περιεκτικότητα των μετάλλων είναι μικρότερη από τα όρια TTLC και μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή από το δεκαπλάσιο του ορίου STLC, επιβεβαιώνεται ότι για τα στοιχεία αρσενικό, χρώμιο και υδράργυρο οι τιμές υπερβαίνουν το θεωρητικό αυτό όριο της συνθήκης που υπολογίστηκε και καταλήγουμε στην εφαρμογή της δοκιμής EPA “WET”.

Στον πίνακα 20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του εξεταζόμενου δείγματος που προκύπτουν από την εφαρμογή της δοκιμής EPA “WET” και η σύγκριση των τιμών με τα αντίστοιχα όρια STLC έπειτα από ανάλυση του εκπλύματος στο ICP-MS.

Πίνακας 20: Σύγκριση τιμών ομογενοποιημένου δείγματος με τις αντίστοιχες τιμές που ορίζονται από τη μέθοδο EPA 1312 για τον προσδιορισμό των STLC και FRL ορίων.

Στοιχείο	Ομογενοποιημένο δείγμα		
	Συγκέντρωση (mg/L)	STLC οριακές τιμές (mg/L)	FRL τιμές (mg/L)
Sb	0,93 ± 0,01	15	-
As	0,02	5	5
Ba	2,06 ± 0,07	100	100
Cd	<DL	1	1
Cr	1,19 ± 0,01	5	5
Cu	0,06	25	-
Pb	0,97 ± 0,04	5	5
Hg	0,01	25	0,2
Ni	<b>1,64 ± 0,01</b>	0,2	-
Se	0,02	1	1
V	0,01	24	-
Zn	10,29 ± 0,06	250	-

Διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα 20 ότι η συγκέντρωση του νικελίου υπερβαίνει το όριο STLC για το δείγμα μας και ως εκ τούτου απαιτείται ειδική διαχείριση.

#### 4.1.4 Αποτελέσματα μεθόδου TCLP και SPLP

Στη συνέχεια της διερεύνησης της τοξικότητας των ηλεκτρονικών αποβλήτων, μετά την εφαρμογή της δοκιμής WET, διερευνάται η χρήση δύο ακόμη κριτηρίων για την εξέταση της τοξικότητας των αποβλήτων ηλεκτρονικού εξοπλισμού που περιλαμβάνουν δοκιμές εκχύλισης, της έκπλυσης τοξικών μετάλλων – TCLP (Μέθοδος 1311) και της έκπλυσης συνθετικής κατακρήμνισης – SPLP (μέθοδος 1312).

Για την εφαρμογή των δοκιμών αυτών έκπλυσης, TCLP και SPLP, αξιολογείται η συνθήκη όπου οι τιμές του συνολικού διαλυτού ορίου συγκέντρωσης (STLC) συγκρίνονται κατά απόλυτη τιμή με τη εικοσαπλάσια τιμή του ορίου που ορίζει η EPA “FRL-Federal Regulatory Level” (παράγοντας 20 x FRL), όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 20.

Από τον πίνακα 20 διαπιστώνεται πως ενώ οι τιμές του αρσενικού, του υδραργύρου, του χρωμίου και του μόλυβδου βρίσκονται κάτω από το όριο STLC, οι αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων της μεθόδου 3050, υπερβαίνουν κατά απόλυτη τιμή τον παράγοντα (20 x FRL).

Επομένως, για να ολοκληρωθεί ο χαρακτηρισμός του αποβλήτου ως Απόβλητο Ειδικής Διαχείρισης σύμφωνα με το Τμήμα Ελέγχου Τοξικών Ουσιών DTSC της Καλιφόρνιας είναι αναγκαίο να διεξαχθούν ειδικές δοκιμές που βασίζονται στο «χείριστο σενάριο» συναπόθεσης των ηλεκτρονικών αποβλήτων με αποσυντιθέμενα οικιακά απόβλητα σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων. Για το λόγο αυτό, ακολουθεί η χρήση των δύο ακόμη κριτηρίων για την εξέταση της τοξικότητας των αποβλήτων ηλεκτρονικού εξοπλισμού που περιλαμβάνουν δοκιμές εκχύλισης, TCLP (μέθοδος 1311) και SPLP (μέθοδος 1312). Στις στατικές αυτές δοκιμές την κύρια διαφορά (όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 8) αποτελεί η σύσταση του εκχυλιστικού μέσου. Ενώ στην TCLP χρησιμοποιούνται εκχυλιστικά μέσα που προσομοιώνουν οργανικά οξέα τα οποία παράγονται από την αποσύνθεση των οικιακών αποβλήτων σε ΧΥΤΑ ((**Lincoln et. al., 2007, Keith et. al., 2008**), η δοκιμή SPLP σχεδιάστηκε για να αξιολογήσει την εκπλυσιμότητα των ρύπων από δείγματα αποβλήτων που προκαλούνται από βρόχινο νερό με σχετικά χαμηλό pH (**Li, Y. Et al., 2009**).

Μετά την εκχύλιση του δείγματος με βάση της μεθόδους 1311 και 1312 και την ποσοτικοποίηση των μετάλλων με τη χρήση της μεθόδου ICP-MS, οι συγκεντρώσεις δίνονται στο πίνακα 21. Οι συγκεντρώσεις αυτές συγκρίνονται με τα όρια που ορίζει η μέθοδος TCLP και αντίστοιχα τα αποτελέσματα της SPLP συγκρίνονται με τα κριτήρια της ποιότητας των υπογείων υδάτων όπως αυτά ορίζονται τόσο στη Νέα Ολλανδική Λίστα όσο και σε Ελληνικές νομοθετικές διατάξεις για τους ρύπους ενδιαφέροντος (Υ.Α. 1811/2011 ΦΕΚ 3522/Β/30.12.2011). Τα όρια αυτά αποτελούν τις ανώτατες τιμές συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων σε υπόγεια ύδατα, οι οποίες αποτελούν και τα όρια επικινδυνότητας.

Με αυτό τον τρόπο καθορίζεται το μέγιστο επίπεδο ρύπανσης που μπορεί να προκληθεί από τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθενται τα απόβλητα. Με τις μεθόδους αυτές προσομοιώνεται η μέγιστη δυνατή εκχύλιση των μεταλλικών στοιχείων των ηλεκτρονικών αποβλήτων που εναποτίθενται σε Χ.Υ.Τ.Α. ή σε ανοικτούς χώρους προσωρινής αποθήκευσης, πριν την ανακύκλωσή τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 21 διαπιστώνεται πως στα εκχυλίσματα των αποβλήτων ανιχνεύονται μέταλλα όπως αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδος, νικέλιο πάνω από τα όρια της μεθόδου TCLP (1311). Την υψηλότερη συγκέντρωση στα εκχυλίσματα παρουσιάζει ο ψευδάργυρος με συγκέντρωση 57,8 και 29,22mg/L, αντίστοιχα. Παρόλο που η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται κάτω από τα όρια μέτρησης του οργάνου, το νικέλιο παρουσιάζεται με συγκέντρωση 22,83 και 19,80mg/L, αντίστοιχα.



Πίνακας 21: Τιμές συγκεντρώσεων για το συνολικό δείγμα όπως προέκυψαν από τις δοκιμές έκπλυσης TCLP και SPLP και σύγκριση με όρια συγκεντρώσεων στα υπόγεια ύδατα.

Στοιχείο	Συγκέντρωση				
	Μέθοδος 1311 (mg/L)	Όρια TCLP (mg/L)	Μέθοδος 1312 (mg/L)	Όριο συγκεντρώσεων μετάλλων στα υπόγεια νερά – New Dutch List (μg/L)	Όριο συγκεντρώσεων μετάλλων στα υπόγεια νερά-Υ.Α. 1811/2011 ΦΕΚ 3522/Β/30.12.2011 (μg/L)
As	<b>4,36 ± 0,08</b>	5	<b>0,25 ± 0,01</b>	60	10
Cu	4,52 ± 0,01	-	1,68 ± 0,03	75	-
Ba	3,62 ± 0,02	100	0,01	-	-
Cd	<DL	1	<DL	6	5
Zn	57,8 ± 6,89	-	29,22 ± 1,39	800	-
Pb	<b>17,72 ± 0,29</b>	5	<b>0,66 ± 0,01</b>	75	25
Ni	22,83 ± 0,12	-	<b>19,80 ± 0,32</b>	75	20
Se	<b>1,68 ± 0,002</b>	1	0,12 ± 0,01	-	-
Hg	<b>0,22 ± 0,001</b>	0,2	<b>0,01</b>	0,3	1
Cr	0,25 ± 0,002	5	<b>3,62 ± 0,07</b>	30	50

Παρατηρώντας τις τιμές των μετάλλων, όπως αυτές προέκυψαν με χρήση των διαφορετικών μεθόδων, διαπιστώνονται διαφορές, οι οποίες οφείλονται στο εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε στην κάθε μέθοδο. Με τη μέθοδο TCLP (1311) υπολογίζεται το δυναμικό κινητικότητα των μετάλλων υπό αυστηρές περιβαλλοντικές συνθήκες σε έναν ενεργό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων όπου δημιουργούνται κατά κύριο λόγο καρβοξυλικά οξέα όπως π.χ το οξικό οξύ σε περιβάλλον pH κοντά στο  $2,88 \pm 0,05$ . Η μέθοδος αυτή κρίνεται πιο επιθετική σε σχέση με τη μέθοδο SPLP (1312), η οποία προσομοιάζει συνθήκες όξινης κατακρήμνισης σε περιβάλλον με pH  $4,2 \pm 0,05$ .

Επίσης, καθώς η διαλυτοποίηση των μετάλλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιείται στις μεθόδους, επισημαίνεται πως τα μέταλλα νικέλιο, ψευδάργυρος και μόλυβδος παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Βιβλιογραφικά διαπιστώνεται πως στοιχεία όπως ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος εκχυλίζονται εντονότερα παρουσία οξικών οξέων. Ακόμη ο μόλυβδος παρουσιάζει υψηλότερη συγγένεια με το οξικό οξύ και δύναται λόγω της παρουσίας του σιδήρου- ψευδαργύρου στο διάλυμα να προκαλεί μια ηλεκτροχημική συνθήκη ικανή να οδηγεί σε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση (17,72 mg/L) (Lincoln, J. D., et al., 2007).

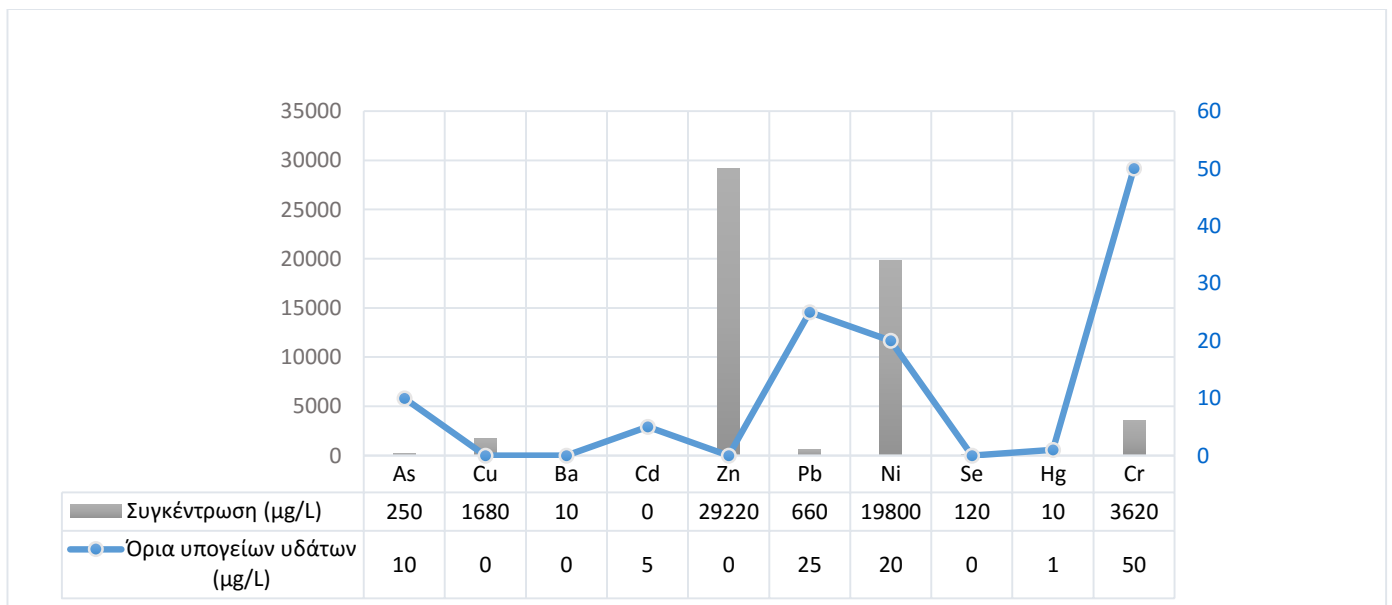
Η διαφορά στα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είναι εμφανή και σε πρόσφατες μελέτες που έχουν γίνει για πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (Zhou, X., et al., 2013) όπου η συγκέντρωση του μολύβδου στο εκχύλισμα κυμαινόταν από 1,2 έως 10,8mg/L με τη χρήση της TCLP και από 0,07 έως

1,4 mg/L με τη SPLP στο ίδιο εξεταζόμενο δείγμα. Επιπλέον, παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στην εξέταση της δυνατότητας εκχύλισης τοξικών μετάλλων και από πλαστικά μέρη ηλεκτρονικού υπολογιστή (**Keith A. et al., 2008**) όπου οι τιμές του μολύβδου κυμαίνονταν από 18,5 έως 51,8mg/L και με χρήση της SPLP από 0,045 έως 0,51 mg/L αντίστοιχα.

Οι γενικότερες διαφορές στις τιμές που απαντώνται σε βιβλιογραφική ανασκόπηση οφείλονται στην ετερογένεια των αποβλήτων, όπως ήδη έχει επισημανθεί.

Σκοπός της χρήσης των δύο μεθόδων αποτελεί η προσομοίωση ενός χείριστου σεναρίου εκχύλισης μετάλλων από απόβλητα. Η χρήση τους γίνεται με επιφύλαξη στη μελέτη των ηλεκτρονικών αποβλήτων, διότι τα μεταλλικά μέρη των αποβλήτων έχουν την τάση σε βάθος χρόνου να υφίστανται αλλοιώσεις που οφείλονται στην οξείδωσή τους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η διάβρωση των μεταλλικών μερών επιταχύνει την απελευθέρωση των μεταλλικών ιόντων από την επιφάνεια των ηλεκτρονικών αποβλήτων (**Li, Y. Et al., 2009**). Για πιο ασφαλή συμπεράσματα όσο αφορά στη διαλυτότητα των μετάλλων κατά την προσομοίωση περιβαλλοντικών συνθηκών προτείνεται η χρήση κύκλων εκχύλισης των αποβλήτων σε εργαστηριακή κλίμακα (**Keith A. et al., 2008; Li, Y. Et al., 2009**).

Στο διάγραμμα 12 παρουσιάζεται η σύγκριση των συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων με τα επιτρεπόμενα όρια στα υπόγεια ύδατα σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία. Παρατηρείται ότι τα μέταλλα ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος και το αρσενικό το συνολικό εξεταζόμενο δείγμα μας κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα και οφείλει να υπόκειται σε αυστηρές προδιαγραφές αποθήκευσης και επεξεργασίας σύμφωνα με την νομοθετική πράξη RCRA (Resource Conservation and Recovery Act Regulations) της EPA με χρήση τόσο της μεθόδου TCLP όσο και της SPLP.



Διάγραμμα 12: Σύγκριση συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων από εκχυλίσματα ηλεκτρονικών αποβλήτων με τα επιτρεπόμενα όρια για τα υπόγεια ύδατα με χρήση της πρότυπης δοκιμής εκχύλισης SPLP

#### 4.1.5 Αποτελέσματα DIN 38414-S4

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία ως συμπληρωματική με σκοπό να γίνει ευκολότερη η διάκριση μεταξύ των άμεσα διαλυτών συστατικών και των ελάχιστα διαλυτών συστατικών (**Van der Sloot, H. A. , 1996**), παρόλο που δεν συνιστάται στο είδος των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε. Ενώ δεν προσομοιάζονται οι συνθήκες που επικρατούν στον χώρο διάθεσης αποβλήτων, καθώς δεν μεταβάλλεται το pH του εκχυλιστικού μέσου, δύναται να διαπιστωθεί η ικανότητα της διαλυτοποίησης και της μετανάστευσης ενός στοιχείου στο υδάτινο ρεύμα.

Στον πίνακα 22 παρουσιάζονται οι τιμές των τοξικών μετάλλων έτσι όπως αυτές προσδιορίστηκαν μετά την εφαρμογή της μεθόδου DIN S4.

Πίνακας 22: Τιμές συγκεντρώσεων για το συνολικό δείγμα όπως προέκυψαν κατά την μέθοδο DIN 38414 S4.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/L)
Al	<DL
Cr	<DL
Fe	<DL
Ni	0,09 ± 0,001
Cu	1,08 ± 0,001
Zn	0,15 ± 0,001
As	0,11 ± 0,001
Sb	0,75 ± 0,006
Cd	<DL
Sn	<DL
Hg	0,03 ± 0,001
Pb	<DL

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου DIN 38414 S4 που παρουσιάζονται στον πίνακα 22 διαπιστώνεται πως τα πιο ευδιάλυτα στοιχεία του συνολικού δείγματος των ηλεκτρονικών αποβλήτων αποτελούν ο χαλκός κατά κύριο λόγο και έπειτα ακολουθούν το αντιμόνιο, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό και το νικέλιο. Τέλος, λιγότερο ευδιάλυτα είναι ο υδράργυρος το χρώμιο, ο μόλυβδος, το κάδμιο, και ο σίδηρος δεν ανιχνεύονται στο διάλυμα με τη μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε στο ICP-MS.

Σε αντίστοιχη μελέτη στην οποία χρησιμοποιήθηκε η γερμανική πρότυπη μέθοδος DIN, οι τιμές του καδμίου και του χρωμίου ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης για τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων όπως και για το πλαστικό μέρος των οθονών σε αντίθεση με το μόλυβδο που ανιχνεύτηκε με συγκέντρωση 8,4 mg/L στο δείγμα των πλακετών και σε 2,7 mg/L στο πλαστικό μέρος του υπολογιστή (**Keith A. et al., 2008**). Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να οφείλεται στην ετερογένεια των ηλεκτρονικών συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε εργασία αλλά κυρίως στη διαφοροποίηση των συστατικών των δειγμάτων που εξετάστηκαν, το συνολικό δείγμα, που

εξετάστηκε στην παρούσα εργασία περιέχει και γυαλί και πλαστικό και μεταλλικά μέρη από τις ηλεκτρονικές συσκευές ενώ στη δεδομένη μελέτη εξετάζονται ξεχωριστά τα μέρη.

#### 4.1.6 Αποτελέσματα δυναμικής μεθόδου έκπλυσης NEN 7343

Με την εφαρμογή της πρότυπης Ολλανδικής δοκιμής έκπλυσης NEN 7343, η εκπλυσιμότητα των αποβλήτων εκτιμάται τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα καθώς συσχετίζεται η απελευθέρωση του ρύπου εκφρασμένη σε mg/kg αποπλυμένου υλικού με την αναλογία στερεού/υγρού (L/S). Ωστόσο δεν είναι σαφές ότι δεν υφίσταται άμεση συσχέτιση μεταξύ των συνθηκών της δοκιμής και των πραγματικών συνθηκών που επικρατούν στο έδαφος καθώς μεταβλητοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, η συμπλοκοποίηση και η βιολογική δραστηριότητα δεν λαμβάνονται υπόψη (Van der Sloot, H. A. et al., 1996).

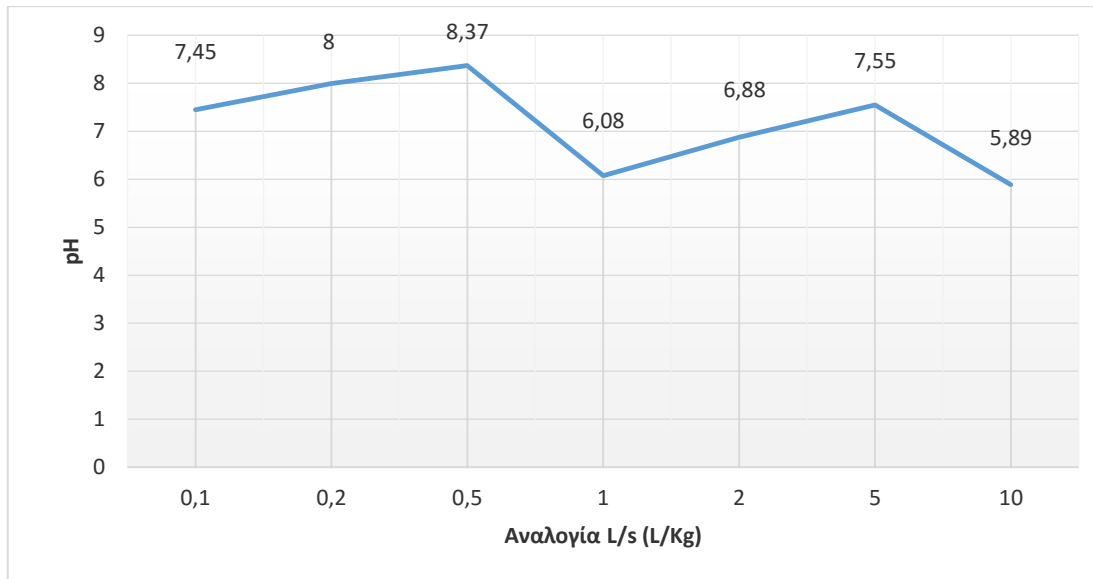
Κατά την εφαρμογή της μεθόδου η στήλη με το δείγμα τροφοδοτούνταν με το διάλυμα έκπλυσης με σταθερή ροή, ενώ παράλληλα λαμβανόταν δείγμα του εκχυλίσματος σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα που αντιστοιχούν σε καθορισμένες αναλογίες υγρού/στερεού από 0,1 έως 10L/kg. Σε κάθε δειγματοληψία πραγματοποιούνταν μέτρηση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανάλυση των στοιχείων με το ICP-MS.

Στον πίνακα 23 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (redox), όπως προέκυψαν στα διάφορα κλάσματα έκπλυσης.

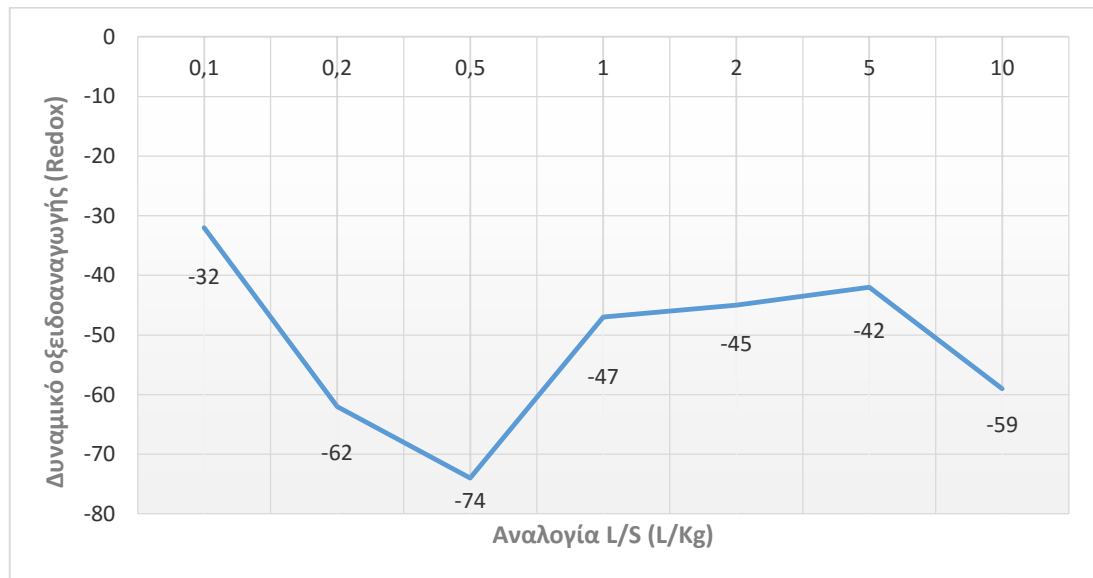
Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας τιμών μετρούμενου pH και Redox των υγρών έκπλυσης της μεθόδου NEN 7343 και οι αναλογίες υγρού/στερεού (L/s).

A/A	Χρόνος μέτρησης (h)	Ποσότητα Υγρού (L)	Αναλογία (L/S)	pH	Redox (mV)
1	4	0,042	0,1	7,45	-32
2	8 1/2	0,084	0,2	8	-62
3	21	0,21	0,3	8,37	-74
4	42	0,42	1	6,08	-47
5	80 1/2	0,84	2	6,88	-45
6	210	2,10	5	7,55	-42
7	420	42	10	5,89	-59

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται, ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής παρουσιάζει διακυμάνσεις με την αύξηση της αναλογίας L/S και την ίδια συμπεριφορά ακολουθεί και το pH του δείγματος. Επίσης, από τα διαγράμματα 13 και 14 των δυο αυτών παραμέτρων συναρτήσει της αναλογίας υγρού-στερεού, προκύπτει ότι δεν υφίσταται κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.



Διάγραμμα 13: Μεταβολή του pH του υγρού έκπλυσης κατά την εφαρμογή της μεθόδου NEN 7343.



Διάγραμμα 14: Μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του υγρού έκπλυσης κατά την εφαρμογή της μεθόδου NEN 7343.

Στη συνέχεια ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας 24 που σκιαγραφεί τη συμπεριφορά έκπλυσης των εξεταζόμενων στοιχείων όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις του κάθε δείγματος που συλλέχθηκε, για κάθε διαφορετική αναλογία υγρού/στερεού. Ακόμη παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα της αθροιστικής συγκέντρωσης για κάθε στοιχείο που εκπλύθηκε, εκφρασμένης σε mg/kg κατά τη διάρκεια της μεθόδου εκχύλισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων που έχουν εξεταστεί

Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων του πίνακα, η συνολική ποσότητα που εκπλύθηκε για κάθε στοιχείο υπολογίστηκε από την εξίσωση 1.

$$U_{col,i} = \frac{V_i}{m_o} * \frac{c_i}{f} \quad (1)$$

Όπου:  $i$  η επανάληψη για κάθε μέτρηση,

$U_{col,i}$ : η εκπλυόμενη ποσότητα κάθε στοιχείου του δείγματος, εκφρασμένη σε mg/kg ξηρού δείγματος, για κάθε μέτρηση,

$c_i$ : η συγκέντρωση του στοιχείου για κάθε μέτρηση,

$m_0$ : η μάζα του δείγματος στη στήλη εκφρασμένη σε kg ξηρού δείγματος, για κάθε μέτρηση,

$V_i$ : ο όγκος εκφρασμένος σε l, για κάθε μέτρηση και

$f$ : αδιάστατος παράγοντας που ισούται με 1000μg/mg.

Στην υπό μελέτη περίπτωση, η περιγραφή της διαδικασίας της οξειδοαναγωγής είναι πολύπλοκη διότι πραγματοποιούνται πολύπλοκες διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στο δείγμα που μελετήθηκε δεν είχε προηγηθεί ανάλυση XRD ώστε να είναι γνωστό σε τι ενώσεις είναι δεσμευμένα/απαντώνται τα μέταλλα, παρά μόνο προσδιορισμός των στοιχείων με τη μέθοδο ICP-MS (ολική χώνευση). Έτσι ο σχηματισμός οξειδίων και αλάτων από αντιδράσεις οξείδωσης (αποβολή ηλεκτρονίων από το στοιχείο) και αναγωγής (πρόσληψη ηλεκτρονίων από το στοιχείο) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας δεν μπορεί να αξιολογηθεί. Ειδικότερα, οι αλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής αποτελούν ένδειξη των διαδικασιών έκπλυσης, εντός της στήλης και επομένως επιτρέπουν την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των μετάλλων και της απελευθέρωσης των εκπλυμάτων από την επιφάνεια του αποβλήτου μας υπό συνθήκες πεδίου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος διαπιστώνεται πως η οξειδωτική ικανότητα του υλικού μειώνεται συναρτήσει του χρόνου.

Ωστόσο, μπορούν να γίνουν κάποιες παραδοχές αναφορικά με το φορτίο επειδή το αρνητικό φορτίο δείχνει την παρουσία ενός αναγωγικού παράγοντα (δότη  $e^-$ ) και την τάση του συστήματος να οξειδώνει άλλα χημικά είδη. Λαμβάνοντας υπόψη τη συμπεριφορά των στοιχείων σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διάρκεια του πειράματος, συμπεραίνεται ότι το κάθε στοιχείο εκπλύεται με διαφορετικό ρυθμό. Γενικότερα, το pH διατηρήθηκε σε υψηλές τιμές στη διάρκεια του πειράματος διαπιστώνοντας ότι το εκχυλιστικό διάλυμα που δεν αποτελούσε ισχυρό διαλυτικό μέσο σε pH=4, δεν επηρέασε την αλκαλικότητα του δείγματος.

Πίνακας 24: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων όπως προέκυψαν κατά την μέθοδο NEN 7343 σε mg/L σε κάθε κλάσμα εκχύλισης και η συνολική συγκέντρωση εκχύλισης κάθε στοιχείου από το εξεταζόμενο δείγμα μας, εκφρασμένη σε mg/kg.

Αναλογία Υγρού- Στερεού (L/S)								
Στοιχείο	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	Utotal (mg/kg)
	Συγκέντρωση (mg/L)							
Al	0,20 ± 0,04	0,10 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,40 ± 0,015	0,61 ± 0,023	1,31 ± 0,17	1,50 ± 0,02	158,38
Si	3,08 ± 0,22	2,07 ± 0,05	0,86 ± 0,04	0,35 ± 0,014	0,35 ± 0,024	0,15 ± 0,006	0,30 ± 0,01	32,97
Cr	<DL	<DL	<DL	<DL	5,67 ± 0,04	<DL	1,36 ± 0,10	0,16
Fe	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,10 ± 0,01	10,00
Ni	2,79 ± 0,001	1,86 ± 0,001	0,59 ± 0,001	0,18 ± 0,002	0,04 ± 0,001	<DL	0,01 ± 0,0002	2,34
Cu	18,94 ± 0,001	10,38 ± 0,001	2,89 ± 0,001	0,66 ± 0,001	0,25 ± 0,002	<DL	0,13 ± 0,002	19,55
Zn	1,13 ± 0,002	0,38 ± 0,001	0,08 ± 0,004	0,03 ± 0,002	<DL	<DL	0,08 ± 0,002	8,12
As	0,07 ± 0,002	0,04 ± 0,002	0,003 ± 0,0001	<DL	<DL	<DL	0,01 ± 0,001	0,58
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
Sn	0,05 ± 0,002	0,02 ± 0,01	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,03
Hg	0,09 ± 0,004	0,08 ± 0,001	0,05 ± 0,0034	0,03 ± 0,003	0,02 ± 0,002	0,08 ± 0,001	<DL	0,16
Pb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,002	0,16

Πιο αναλυτικά, εξετάζοντας τον πίνακα 24 παρατηρείται ότι οι τιμές συγκέντρωσης του αργιλίου αυξάνονται σε κάθε μέτρηση. Αυτό πιθανόν να συνεπάγεται περεταίρω έκπλυσή του σε περίπτωση εκτενέστερης έκθεσης του δείγματος σε αυτές τις συνθήκες ροής. Επίσης, ο μόλυβδος εμφάνισε μια μακροπρόθεσμη εκπλυσιμότητα με συγκέντρωση 0,002 mg/L στη τελευταία μέτρηση και συνεπώς ενδέχεται και περαιτέρω έκπλυση του σε έκθεση πέρα των 420 ωρών της δοκιμής. Ακόμη, στοιχεία όπως το πυρίτιο, ο χαλκός, το αρσενικό και ο κασσίτερος εμφανίζουν μία αρχική συγκέντρωση και στη συνέχεια εντοπίζονται στο έκπλυμα σε μια συγκέντρωση που συνεχώς ελαττώνεται. Τα στοιχεία χρώμιο, σίδηρος και ψευδάργυρος παρουσιάζουν μια γενικότερη μακροπρόθεσμη εκπλυσιμότητα καθώς ανιχνεύτηκαν σε υψηλότερη, σχετικά, συγκέντρωση μόνο στις τελευταίες μετρήσεις του πειράματος που είχε διάρκεια της δοκιμής συνολικά 18 ημέρες (420 ώρες). Τέλος, η συγκέντρωση του καδμίου είναι χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης του οργάνου σε όλα τα κλάσματα εκχύλισης.

Εξετάζοντας τις αθροιστικές τιμές εκπλυσιμότητας των στοιχείων, διαπιστώνεται πως συναρτήσει του χρόνου τα τοξικά μέταλλα νικέλιο, ψευδάργυρος τείνουν να «μεταναστεύουν» με διαφορετικούς ρυθμούς από την επιφάνεια των ηλεκτρονικών αποβλήτων σε συνθήκες pH υγρού διήθησης κοντά στο 4, αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό από τα υπόλοιπα μέταλλα. Τούτο οφείλεται κυρίως στη σύσταση των εξεταζόμενων αποβλήτων όπου σύμφωνα με τη ανάλυση TTLC η περιεκτικότητα στα συγκεκριμένα μέταλλα είναι πολύ υψηλή.

Γενικότερα, οι τιμές της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων που προκύπτουν από την εφαρμογή των στατικών μεθόδων TCLP, WET, SPLP, όπου το αντίστοιχο pH κυμαίνεται από 4,5 έως 4,98, μας δίνει τη δυνατότητα να αντιληφθούμε τις χημικές παραμέτρους της εκχύλισης. Αντίστοιχα, το πείραμα στήλης αντιπροσωπεύει το χρόνο της εκχυλιστικής συμπεριφοράς των αντίστοιχων μεταλλικών στοιχείων του αποβλήτου μας και έτσι μπορούμε να διαπιστώσουμε τη κινητική της διαθεσιμότητας και διαλυτότητας (Van der Sloot, H. A., et al. 1996).



## Κεφάλαιο 5°

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

#### 5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία καθορίζεται και ποσοτικοποιείται η ρύπανση από εν δυνάμει τοξικά μέταλλα που περιέχονται σε απόβλητα σύγχρονου ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες πειραματικές μέθοδοι εκχύλισης και εξετάζονται συγκεκριμένα μέρη από τα οποία απαρτίζεται ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής. Μέσω των διαφόρων τεχνικών προσομοιάζονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες επιδρούν στη διάβρωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων συναρτήσει του χρόνου, τα οποία εναποτίθενται σε χωματερές, ΧΥΤΑ και σε προσωρινούς χώρους αποθήκευσης. Προσδιορίζονται τα μέταλλα ποιοτικά και ποσοτικά και γίνεται σύγκριση με τα επιτρεπόμενα όρια που θεσπίζονται από την Ευρωπαϊκή και Αμερικάνικη νομοθεσία. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πλαστικών μερών οθόνης και επίσης δείγματα από οθόνη τεχνολογίας υγρών κρυστάλλων.

Βάσει των αποτελεσμάτων της εργασίας, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το κύριο μεταλλικό στοιχείο που περιέχεται στα δείγματα των πλαστικών περιβλημάτων είναι το Al σε συγκέντρωση που κυμαίνεται από 250mg/kg μέχρι 570mg/kg. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα η συγκέντρωση αυτή κυμαίνεται στο εύρος τιμών που συνήθως απαντάται στα πλαστικά ηλεκτρονικών αποβλήτων. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις των Cr, Cu, Cd, Sn, Hg και Pb, οι τιμές διαπιστώθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα.
- Στα δείγματα γυαλιού που εξετάστηκαν διαπιστώθηκε πως τα κύρια μεταλλικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται οι οθόνες υγρών κρυστάλλων είναι το Al και ο Fe. Ακόμη, οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για το Cd και τον Hg ήταν χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης του οργάνου στα περισσότερα δείγματα. Σε αντίθεση με τις τιμές του Cd και του Hg, παρουσιάστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα στοιχεία As, Sn, Ni και Pb. Επίσης, διαπιστώθηκαν μικρές διακυμάνσεις στις τιμές των εξεταζόμενων δειγμάτων για τον περιεχόμενο As και Sn. Σε βιβλιογραφική ανασκόπηση ανάλογων μελετών, παρουσιάζεται σημαντική απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων αυτής της μελέτης. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην ετερογενή φύση των αποβλήτων οθονών υγρών κρυστάλλων.
- Για τη στοιχειακή ανάλυση των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων που συμπεριλήφθηκαν και τα επιμέρους εξαρτήματά τους, τα δείγματα διαπιστώθηκαν επιβαρυμένα με τοξικά μέταλλα όπως Cr, Ni και Pb. Τα κύρια μεταλλικά στοιχεία που περιέχονται είναι ο Cu, το Al, το Si και ο Fe. Επίσης, παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα, αλλά αυτό

οφείλεται στα διαφορετικά εξαρτήματα και υλικά κατασκευής που χρησιμοποιούνται από τις εκάστοτε εταιρίες για την κατασκευή των πλακετών. Τέλος, από την στοιχειακή ανάλυση των επιμέρους εξαρτημάτων των πλακετών ανιχνεύθηκαν και σπάνιες γαίες όπως La και Ce.

Όσον αφορά το συνολικό ομογενοποιημένο δείγμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη συνολική εκτίμηση της εκχύλισης τοξικών μετάλλων, τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι τα ακόλουθα.

➤ Μετά από σύγκριση των συγκεντρώσεων με το συνολικό ανώτατο όριο συγκέντρωσης (TTLC) που έχει θεσπιστεί, διαπιστώνεται ότι σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων Pb, Ni και Cu, το δείγμα χαρακτηρίζεται τοξικό υπερβαίνοντας το επιτρεπόμενο όριο που ορίζει η Οδηγία RoHS. Αυτό δυνητικά οφείλεται στη σύσταση του γυαλιού των οθονών υγρών κρυστάλλων αλλά και στη συμπερίληψη των εξαρτημάτων των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων και πιο συγκεκριμένα των πυκνωτών και των κεραμικών πυκνωτών οι οποίοι από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, παρουσιάζουν μεγάλη συγκέντρωση Pb, η οποία επιβαρύνει και το συνολικό δείγμα.

➤ Σε συνέχεια των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης, εξετάστηκε και η τοξικότητα του εκχυλίσματος του συνολικού δείγματος. Από τα αποτελέσματα της μεθόδου WET προκύπτει το συμπέρασμα πως ως προς τη συγκέντρωση του Ni τα ηλεκτρονικά απόβλητα που εξετάστηκαν υπερβαίνουν το συνολικό διαλυτό όριο συγκέντρωσης (STLC). Επίσης, διαπιστώνεται πως οι τιμές του As, του Hg, του Cd, του Cr και του Pb βρίσκονται κάτω από το όριο STLC.

➤ Για το χαρακτηρισμό του αποβλήτου ως Απόβλητο Ειδικής Διαχείρισης σύμφωνα με το Τμήμα Ελέγχου Τοξικών Ουσιών DTSC της Καλιφόρνιας διεξήχθησαν οι δοκιμές εκχύλισης, TCLP (μέθοδος 1311) και SPLP (μέθοδος 1312) που βασίζονται στο «χείριστο σενάριο» συναπόθεσης των ηλεκτρονικών αποβλήτων με αποσυντιθέμενα οικιακά απόβλητα σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων. Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν συγκρίνονται με τα όρια που ορίζει η μέθοδος TCLP και αντίστοιχα τα αποτελέσματα της SPLP συγκρίνονται με τα κριτήρια της ποιότητας των υπογείων υδάτων όπως αυτά ορίζονται τόσο στη Νέα Ολλανδική Λίστα όσο και σε Ελληνικές νομοθετικές διατάξεις για τους ρύπους ενδιαφέροντος. Από τα αποτελέσματα της εκχύλισης των μετάλλων Pb, Ni, Hg και As διαπιστώθηκε ότι το συνολικό εξεταζόμενο δείγμα κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα και οφείλει να υπόκειται σε αυστηρές προδιαγραφές αποθήκευσης και επεξεργασίας σύμφωνα με την νομοθετική πράξη RCRA (Resource Conservation and Recovery Act Regulations) της EPA.

➤ Με τη χρήση της μεθόδου DIN 38414 S4 διακρίθηκαν τα άμεσα διαλυτά συστατικά των ηλεκτρονικών αποβλήτων και τα ελάχιστα διαλυτά σε συνθήκες εκχύλισης. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι ο Cu κατά κύριο λόγο και έπειτα ο Zn, το As και το Ni είναι τα πιο ευδιάλυτα στοιχεία των ηλεκτρονικών αποβλήτων που εξετάστηκαν.

➤ Τα αποτελέσματα της δυναμικής δοκιμής εκχύλισης NEN 7343 έδειξαν ότι τα εξεταζόμενα στοιχεία παρουσιάζουν μεταβλητή εκπλυσιμότητα συναρτήσει του χρόνου. Τα μέταλλα όπως Cu, Ni, και ο Zn τείνουν να μετακινούνται με διαφορετικό ρυθμό από την επιφάνεια των ηλεκτρονικών αποβλήτων σε συνθήκες pH υγρού διήθησης κοντά στο 4 αλλά, συνεχίζουν να έχουν μεγαλύτερο βαθμό εκχυλισιμότητας από τα υπόλοιπα μέταλλα. Το Al και ο Pb διαπιστώθηκε πως παρουσιάζουν μια μακροπρόθεσμη εκχυλισιμότητα με την εφαρμογή της δοκιμής για διάστημα 21 ημερών. Αυτό συνεπάγεται ενδεχόμενη περαιτέρω έκπλυση των στοιχείων σε εκτενέστερη έκθεση του δείγματος σε αυτές τις συνθήκες ροής.

## 5.2. Προτάσεις

Στα πλαίσια της έρευνας στην παρούσα διπλωματική εργασία, προκύπτουν ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση σε πειραματικό επίπεδο.

1. Προτείνεται, αρχικά, η εξέταση ενός μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, προκειμένου να υπάρχει και ασφαλέστερη και πιο ακριβής εξαγωγή συμπερασμάτων: Αυτό μπορεί να βασιστεί στην συμπερίληψη συσκευών από διαφορετικές κατασκευαστικές εταιρίες, με διαφορετικά έτη κατασκευής, με σκοπό να προκύπτει ένα αντιπροσωπευτικότερο δείγμα για την εκάστοτε περίοδο διεξαγωγής της μελέτης. Επιπλέον, μέσω μιας ευρύτερης δειγματοληψίας, εξασφαλίζονται πιο ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά το μέσο βάρος των κατασκευαστικών μερών ενός υπολογιστή από τα οποία απαρτίζεται ούτως ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα τοξικά μέταλλα που εκπλύονται.
2. Εφαρμογή δυναμικών δοκιμών εκχύλισης: Οι δυναμικές δοκιμές θα περιλαμβάνουν μεγαλύτερη διάρκεια πειραμάτων και περισσότερους κύκλους πειραμάτων. Η έκπλυση των μεταλλικών στοιχείων των ηλεκτρονικών αποβλήτων ξεκινά με τη διάβρωση των συστατικών και σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, τα ανόργανα στοιχεία τείνουν να εκχυλίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από την επιφάνεια των αποβλήτων. Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα στατικά τεστ και σύντομης διάρκειας (μέχρι 24 ώρες), δεν αρκούν για τον πλήρη και ακριβή προσδιορισμό της τοξικότητας σε περιβαλλοντικές συνθήκες έκθεσης μακράς διάρκειας, όπως ΧΥΤΑ. Παρόλο που κάποιες από τις μεθόδους που συμπεριλήφθηκαν στην παρούσα εργασία, όπως η TCLP και η SPLP, χαρακτηρίζονται ως «επιθετικές» μέθοδοι εκχύλισης όσον αφορά στο εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιείται σε κάθε μέθοδο και είναι ικανές να προσομοιώσουν την έκθεση σε έντονες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως στραγγίσματα ΧΥΤΑ και όξινη βροχή, αντίστοιχα, θεωρούνται ανεπαρκής για σαφή χαρακτηρισμό.
3. Μελέτη εκχύλισης τοξικών μετάλλων μέσω συκομποστοποίησης με αστικά απόβλητα με χρήση μικρού όγκου βιοαντιδραστήρων (λυσίμετρα): Με τη χρήση βιοαντιδραστήρων, οι πραγματικές συνθήκες πεδίου προσομοιάζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια την κινητικότητα των μετάλλων σε ένα

περιβάλλον ΧΥΤΑ, με όλες τις φυσικοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό (ρόφηση, κατακρήμνιση μετάλλων, βιολογικές αντιδράσεις κα.). Οι περιβαλλοντικές συνθήκες έχουν σαν αποτέλεσμα την οξείδωση με ταχείς ρυθμούς των περιεχόμενων μετάλλων. Στα πλαίσια αυτά σημαντικός, επομένως, είναι και ο προσδιορισμός του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων που επέρχεται από τη μετανάστευση των ιόντων από το ανόργανο στο οργανικό κλάσμα.

4. Προσδιορισμός του είδους των επιβραδυντών φλόγας BFRs: Στο πλαστικό μέρος των ηλεκτρονικών αποβλήτων καθώς και στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων περιέχονται επιβραδυντές φλόγας. Η εξέταση και η ταυτοποίησή τους θεωρείται άκρως αναγκαία.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Διαδικτυακές πηγές

- Alianza Recycling and Recovery, LLC: [www.alianzarecycling.com](http://www.alianzarecycling.com)
- Αθηνά - Ερευνητικό Κέντρο Καινοτομίας στις Τεχνολογίες της Πληροφορίας, των Επικοινωνιών και της Γνώσης: <http://www.ceti.gr>
- Δι.Α.Α.ΜΑ.Θ. Α.Α.Ε.: [www.diaamath.gr](http://www.diaamath.gr)
- Chevron Environmental Ltd, Electronic Recycling: <http://www.electronic-recycling.ie/blog/index.php/tag/illegal-dumping-of-weee/>
- «Οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) (αναδιατύπωση)», Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης: <http://www.eoan.gr/uploads/files/199/c9ff4ff50a5fc85bd5010ae124d302575148effe.pdf>
- Θεματολογικό δελτίο για την Ευρωπαϊκή Ένωση – 2016: [http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/el/FTU\\_5.4.6.pdf](http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/el/FTU_5.4.6.pdf)
- Greenpeace International: <http://www.greenpeace.org/greece/Global/international/publications/climate/2012/GuideGreenerElectronics/Full-Scorecard.pdf>
- Global Recycling Equipment company: <http://www.globalrecyclingequipment.com>
- Σύμπραξη Ανακύκλωσης, 2009: <http://www.recyclingsympraxis.gr/page/technologies/weee>
- Ιatronet, 2011: <http://www.iatronet.gr/ygeia/perivallon-ygeia/article/1573/anakyklwsi-ilektrikwn-syskefwn-apo-tin-priza-sto-prasino.html>
- SparkFun Electronics: <https://www.sparkfun.com>

### Ελληνική Βιβλιογραφία

Γιδαράκος Ευάγγελος, «Επικίνδυνα Απόβλητα», Ζυγός, Θεσσαλονίκη, 2006

Μπιλάλης, Ν., (2011) 'Ειδικά Θέματα Σχέδιο μελέτης με Η/Υ (Αποσυναρμολόγηση προϊόντων)', Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πανεπιστημιακές σημειώσεις

Πανταζίδου, Μ, Ξενίδης, Α., Παπασιώπη, Ν., 2008, 'Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Παπαμεντζελοπούλου, Α., 2005, 'Αξιολόγηση πρότυπων δοκιμών προσδιορισμού επικινδυνότητας και σταθεροποίησης αποβλήτων', Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

### Ξένη Βιβλιογραφία

- Adie, G. U., Balogun, O. E., Li, J. H., & Osibanjo, O. (2014). Trends in toxic metal levels in discarded laptop printed circuit boards. *Advanced Materials Research*, 878, 413-419
- AEA Technology (2004), WEEE & Hazardous Waste, A report produced for DEFRA <http://archive.defra.gov.uk/environment/waste/producer/electrical/documents/weee-hazwaste.pdf>
- Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I. (2007). CRT glass state of the art A case study: recycling in ceramic glazes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2–3), 1623–1629.
- Antrekowitsch, H., M. Potesser, W. Spruzina, F. Prior (2006) ‘Metallurgical recycling of electronic scrap’, Proceedings of EPD Congress, 2006, 899-908.
- Apurva, S. & Nilesh, R. (2015). World E-Waste Management Market - Opportunities and Forecasts, 2013 – 2020. Allied Market Research Report.
- Atasever, Ş., Bozkurt, P. A., & Canel, M. (2015). Pyrolysis of Waste Printed Circuit Board Particles. *International Journal of Energy Optimization and Engineering (IJEEO)*, 4(2), 70-75.
- BAN, Key findings from Taizhou Field Investigation, 2004, BAN and Greenpeace China.
- Baldé, C. P., Wang, F., Kuehr, R., & Huisman, J. (2015). The global e-waste monitor–2014. *United Nations University, IAS–SCYCLE, Bonn, Germany*.
- Coalition, S. V. T., & Network, B. A. (2002). Exporting harm: the high-tech trashing of Asia. *The Basel Action Network, Seattle*.
- Basel Convention Regional Center for Asia and the Pacific, Interview and communication with BCRC on the status of the e-waste management and recycling technologies in China, 2012, United Nations University.
- Berkhout, F., & Hertin, J. (2004). De-materialising and re-materialising: digital technologies and the environment. *Futures*, 36(8), 903-920.
- Brigden K., Labunska I., Santillo D., Johnston P., (2008), ‘Chemical Contamination at E-waste Recycling and Disposal Sites in Accra and Korforidua, Ghana’, Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter, UK
- Cui, J., & Forssberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of hazardous materials*, 99(3), 243-263.
- Cui, J. and Zhang L., (2008) ‘Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review’, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 228–256.
- Chiho Tiande, Interview with Chiho-Tiande metal group on the import of e-waste in China (conducted by UNU), 2009, Chiho-Tiande metal group (CT): Taizhou, China.
- CIA World Factbook <http://www.cia.gov/cia/publications/factbook/rankorder/2001rank.html>
- Cobbing, M. (2008). Toxic tech: Not in our backyard. Uncovering the hidden flows of e-waste. Report from Greenpeace International
- Cui J. and Forssberg E. ‘Mechanical recycling of WEEE’, *Journal of Hazardous Materials*, B99 (2003) 243-263

- Deng W.J., Louie P.K.K., Liu W.K., Bi X.H., Fu J.M., Wong M.H., Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM 2.5 at an electronic waste recycling site in southeast China, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 6945– 6955.
- Department of Toxic Substances Control, (2005a). Title 22 Social Security, Division 4.5, Article 2, Environmental Health Standards for the Management of Hazardous Waste.
- Dimitrakakis E., Janz A., Bilitewski B., Gidarakos E., (2009), ‘Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste’, *Waste Management* , 29, 2700-2706
- Dimitrakakis E. και Gidarakos E., «Closed-Loop CRT Glass Recycling Alternatives», *Trackling E-Waste Towards Efficient Management Techniques*, The Energy and Resources Institute (TERI), 2007
- Directive, E. C. (2012). Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment, WEEE. *Official Journal of the European Union L*, 197, 38-71.
- Duygan, M., & Meylan, G. (2015). Strategic management of WEEE in Switzerland—combining material flow analysis with structural analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 103, 98-109.
- Electrical, W., & Equipment, E. (2003). Directive 2002/96/EC.
- EU Commission. (2008). Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives (Waste framework directive, R1 formula in footnote of attachment II): <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do>.
- Euromonitor (2004). World Market For Domestic Electrical Appliances (February 2004)
- Fraunhofer, I. Z. M. (2008). Sector review of Waste of Electronic and Electrical Equipment (WEEE), Country Report: China (confidential report). *International Finance Corporation*.
- Gaidajis, G., Angelakoglou, K., & Aktsoğlu, D. (2010). E-waste: environmental problems and current management. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 3(1), 193-199.
- Geeraerts, K., Illes A. and J-P Schweizer (2015). Illegal shipment of e- waste from the EU: A case study on illegal e-waste export from the EU to China. *A study compiled as part of the EFFACE project. London: IEEP*.
- German Ministry for the Environment. Elektroschrott: Vermeiden und Verwerten (Electronic waste: Prevention and recycling). March 2008.  
Available in:  
[http://www.bmu.de/abfallwirtschaft/elektro\\_und\\_elektronikgeraete\\_gesetz/doc/36726.php](http://www.bmu.de/abfallwirtschaft/elektro_und_elektronikgeraete_gesetz/doc/36726.php)  
with additional data in:  
[http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/erlaeuterungen\\_daten\\_elektronikgeraete.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/erlaeuterungen_daten_elektronikgeraete.pdf)
- Gramatyka, P., Nowosielski, R., & Sakiewicz, P. (2007). Recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20(1-2), 535-538.
- Gregory, J. R., Nadeau, M. C., & Kirchain, R. E. (2009). Evaluating the economic viability of a material recovery system: the case of cathode ray tube glass. *Environmental science & technology*, 43(24), 9245-9251.
- Guidance document, ‘Development of site-specific impact to ground water soil remediation standards using the synthetic precipitation leaching procedure’, New Jersey Department of Environmental Protection, Trenton, New Jersey, Version 3.0 - November 2013.

- Guo, Q., Yue, X., Wang, M., & Liu, Y. (2010). Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technology*, 198(3), 422-428.
- Hischier, R., Wäger, P., & Gauglhofer, J. (2005). Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective?: The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 525-539.
- Hester R. E., Harrison R. M. (2013). Waste as a Resource (No. 37). Royal Society of Chemistry.
- Hong Kong Environmental Protection Department. Control on Import and Export of Waste, The Control Scheme. 2010.  
Available in:  
[http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/waste/guide\\_ref/guide\\_wiec\\_tcs1.html](http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/waste/guide_ref/guide_wiec_tcs1.html)
- Iniaghe, P. O., Adie, G. U., & Osibanjo, O. (2013). Metal levels in computer monitor components discarded in the vicinities of electronic workshops. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(7), 1108-1115.
- Jalkanen, H. (2006) 'on the direct recycling of automotive shredder residue and electronic scrap in metallurgical industry', *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 2006, (160 - 166) 160
- Jang, Y., Townsend, T.G. (2003). Leaching of lead from computer printed wire boards and cathode ray tubes by municipal solid waste landfill leachates. *Environ. Sci. Technol.* 37 (20), 4778-4784.
- Kang, H. Y., & Schoenung, J. M. (2005). Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options. *Resources, Conservation and Recycling*, 45(4), 368-400.
- Karwowska, E., Andrzejewska-Morzuch, D., Łebkowska, M., Tabernacka, A., Wojtkowska, M., Telepko, A., & Konarzewska, A. (2014). Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. *Journal of hazardous materials*, 264, 203-210.
- Keith, A., Keesling, K., Fitzwater, K. K., Pichtel, J., & Houy, D. (2008). Assessment of Pb, Cd, Cr and Ag leaching from electronics waste using four extraction methods. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(14), 1717-1724.
- Kotani K., Masunaga S., (2012), 'Environmental impact assessment of chlorine in liquid crystal display glass (LCDG) based on material flow analysis', *Journal of Environmental Management*, 112, 304-308
- Ladou, J., & Lovegrove, S. (2008). Export of electronics equipment waste. *International journal of occupational and environmental health*, 14(1), 1-10.
- Lee, C., His, C., 2002. Recycling of scrap cathode ray tubes. *Environ. Sci. Technol.* 36 (1), 69-75.
- Leung A. O. W., Duzgoren-Aydin N. S., Cheung K. C, and Wong M. H., 'Heavy Metals Concentrations of Surface Dust from e-Waste Recycling and Its Human Health Implications in Southeast China', *Environ. Sci. Technol.* 42, (2008) 2674-2680
- Li H., Yu L., Sheng G., Fu J., Peng P., Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5641-5646.
- Li, Y., Richardson, J. B., Niu, X., Jackson, O. J., Laster, J. D., & Walker, A. K. (2009). Dynamic leaching test of personal computer components. *Journal of hazardous materials*, 171(1), 1058-1065.
- Lim S., Schoenung J., (2010), ' Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays', *Journal of Hazardous Materials*, 177, 251-259



- Lincoln, J. D., Ogunseitan, O. A., Shapiro, A. A., & Saphores, J. D. M. (2007). Leaching assessments of hazardous materials in cellular telephones. *Environmental science & technology*, 41(7), 2572-2578.
- Ling, T., Poon, C., Lam, W., Chan, T., Fung, K.K..(2012). Utilization of recycled cathode ray tubes glass in cement mortar for X-ray radiation-shielding applications. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 321–327.
- Lu, X., Shih, K., Liu, C., & Wang, F. (2013). Extraction of Metallic Lead from Cathode Ray Tube (CRT) Funnel Glass by Thermal Reduction with Metallic Iron. *Environmental science & technology*, 47(17), 9972-9978.
- Lundgren, K. (2012). The global impact of e-waste: Addressing the challenge.
- Ma, J., Kannan, K., Cheng, J., Horii, Y., Wu, Q., & Wang, W. (2008). Concentrations, profiles, and estimated human exposures for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from electronic waste recycling facilities and a chemical industrial complex in Eastern China. *Environmental science & technology*, 42(22), 8252-8259.
- Maragos, K. G., Hahladakis, J. N., & Gidarakos, E. (2013). Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones. *Waste management*, 33(9), 1882-1889.
- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., & Ribes, M. (2006). The characterization of waste cathode-ray tube glass. *Waste management*, 26(12), 1468-1476.
- Mear, F., Yot, P., & Ribes, M. (2006). Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses. *Materials Letters*, 60(7), 929-934.
- Meridian S., (2010), Hazmat Characterization Supplemental Report, United States Department of the Interior Bureau of Land Management [http://www.blm.gov/pgdata/etc/medialib/blm/ca/pdf/elcentro/nepa/pyramid.Par.82100.File.dat/ca670\\_ea0876\\_appb1.pdf](http://www.blm.gov/pgdata/etc/medialib/blm/ca/pdf/elcentro/nepa/pyramid.Par.82100.File.dat/ca670_ea0876_appb1.pdf)
- MJC, (2004). Screening Level Human Health and Ecological Risk Assessment for Generic E-waste Processing Facility. MJC & Associates for Environment Canada
- Morf, L. S., Tremp, J., Gloor, R., Schuppisser, F., Stengele, M., & Taverna, R. (2007). Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste—Actual levels in Switzerland. *Waste Management*, 27(10), 1306-1316.
- NCER - National Center for Electronics Recycling: μη-κερδοσκοπικός οργανισμός που ιδρύθηκε το 2005, και συμμετέχει σε έρευνες σχετικά με την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται στις ΗΠΑ.
- Nnorom, I. C., Osibanjo, O., & Ogwuegbu, M. O. C. (2011). Global disposal strategies for waste cathode ray tubes. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(3), 275-290.
- Nnorom, I. C., & Osibanjo, O. (2008). Electronic waste (e-waste): Material flows and management practices in Nigeria. *Waste Management*, 28(8), 1472-1479.
- Oteng-Ababio, M. (2012). Electronic Waste Management in Ghana-Issues and Practices. INTECH Open Access Publisher.
- Opalić, M., Milan kljajin και Krešimir Vučković (2010). Disassembly Layout in WEEE Recycling Process, *Strojstvo*, 52 (1) 51-58
- Opalic, M., Vuckovic, K., & Panic, N. (2004). Consumer electronics disassembly line layout. *Polimeri*, 25(1-2), 20-22.

- Papaoikonomou, K., Kipourou, S., Kungolos, A., Somakos, L., Aravossis, K., Antonopoulos, I., & Karagiannidis, A. (2009). Marginalised social groups in contemporary weee management within social enterprises investments: A study in Greece. *Waste management*, 29(5), 1754-1759.
- Park, Y. J., & Fray, D. J. (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1152-1158
- Parliament, E. U., & Council, E. U. (2003). Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Off. J. Eur. Union*, 46, 19-23.
- Pinto, V. N. (2008). E-waste hazard: The impending challenge. *Indian journal of occupational and environmental medicine*, 12(2), 65
- Prakash, S., Manhart, A., Amoyaw-Osei, Y., & Agyekum, O. O. (2010). Socio-economic assessment and feasibility study on sustainable e-waste management in Ghana. Öko-Institut eV in cooperation with Ghana Environmental Protection Agency (EPA) & Green Advocacy Ghana, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, VROM-Inspectorate.
- Puckett, J., et al., Exporting harm, the high-tech trashing of Asia, 2002, The Basel Action Network (BAN) and Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC): Seattle, USA.
- Robinson, B. H. (2009). E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *Science of the total environment*, 408(2), 183-191.
- Salhofer, S., & Tesar, M. (2011). Assessment of removal of components containing hazardous substances from small WEEE in Austria. *Journal of hazardous materials*, 186(2), 1481-1488.
- Savvilotidou, V., Hahladakis, J. N., & Gidarakos, E. (2014). Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs). *Resources, Conservation and Recycling*, 92, 108-115..
- Schmidt C. W., E-junk explosion, *Environ. Health Perspect.* 110 (2002) 188–194.
- Schmidt C. W., Unfair trade E-waste in Africa, *Environ. Health Perspect.* 114 (2006) 232–235.
- Shen C. F., Huang S. B., Wang Z. J., Qiao M., Tang X. J., Yu C. N., Shi D. Z., Zhu Y. F., Shi J. Y., Chen X. C., Setty K., Chen Y. X., Identification of Ah receptor agonists in soil of E-waste recycling sites from Taizhou area in China, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 49–55.
- Shen, C., Chen, Y., Huang, S., Wang, Z., Yu, C., Qiao, M., ... & Lin, Q. (2009). Dioxin-like compounds in agricultural soils near e-waste recycling sites from Taizhou area, China: chemical and bioanalytical characterization. *Environment International*, 35(1), 50-55.
- Shi, X., Li, G., Xu, Q., He, W., Liang, H. (2011). Research progress on recycling technology of end-of-life CRT glass. *Mater. Rev.* 11, 129–132.
- Shinkuma, T., & Huong, N. T. M. (2009). The flow of E-waste material in the Asian region and a reconsideration of international trade policies on E-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 29(1), 25-31.
- Shinkuma, T., & Managi, S. (2010). On the effectiveness of a license scheme for e-waste recycling: the challenge of China and India. *Environmental Impact Assessment Review*, 30(4), 262-267.
- Socolof M., Overly J., Geibig J., (2005), 'Environmental life-cycle impacts of CRT and LCD desktop computer displays', *Journal of Cleaner Production*, 13, 1281-1294
- Statistical Office of the European Communities. (2015). *EUROSTAT*. WEEE – Key Statistics and Data <<http://www.epp.eurostat.ec.europa.eu>> (accessed in 2015).

- Stenvall, E. (2013). Electronic Waste Plastics Characterisation and Recycling by Melt-processing, Thesis of Chalmers University of Technology
- Sua-iam, G., & Makul, N. (2013). Use of limestone powder during incorporation of Pb-containing cathode ray tube waste in self-compacting concrete. *Journal of environmental management*, 128, 931-940.
- Tang, X., Shen, C., Shi, D., Cheema, S. A., Khan, M. I., Zhang, C., & Chen, Y. (2010). Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: an emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 653-660.
- Tsydenova, O., & Bengtsson, M. (2011). Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 31(1), 45-58.
- UNEP (2015), Assessment, A. R. R. Waste Crime–Waste Risks: Gaps in Meeting the Global Waste Challenge.
- UNEP, StEP (2009) 'Recycling – From e-waste to Resources', Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies, United Nations Environment Programme & United Nations University, France
- Heasman, L., van der Sloot, H. A., & Quevauviller, P. (Eds.). (1997). *Harmonization of leaching/extraction tests* (Vol. 70). Elsevier.
- Van der Sloot, H. A. (1996). Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management*, 16(1), 65-81.
- Van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J., & Hjelmar, O. (1996). Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of the Total Environment*, 178(1), 111-126.
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste management*, 25(1), 67-74.
- Wäger P., Böni H., Buser A., Morf L., Schluep M. and Streicher M., (2009) Recycling of Plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) – Tentative Results of a Swiss Study, Empa, Technology and Society Laboratory, Lerchenfeldstrasse 5, CH-9014 St. Gallen, Switzerland
- Wang, H. Y. (2009). A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete. *Waste Management*, 29(1), 335-341
- Wahab Mohamed (1999) FUSE training material, Technology Transfer Node (TTN) Printed Circuit Board And Surface Mount Design, Centre for Electronic Product Engineering, University of Glamorgan (<http://www.fuse-network.com>)
- Williams J.A.S. (2006) 'A review of electronics demanufacturing processes', *Resources, Conservation and Recycling*, 47, 195-208
- WITSA (2002)
- Wong C., Duzgoren-Aydin N. S., Aydin A., Wong M. H., Evidence of excessive releases of metals from primitive e-waste processing in Guiyu, China, *Environ. Pollut.* 148 (2007) 62–72.
- World Development Indicators 2004, World Bank (2004).
- Xu, Q., Li, G., He, W., Huang, J., Shi, X. (2012). Cathode ray tube (CRT) recycling: current capabilities in China and research progress. *Waste Manage.* 32 (8), 1566–1574.

- Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2011). Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, 31(12), 2553-2558.
- Yang J., Retegan T., Ekberg C., (2013), 'Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction', *Hydrometallurgy*, 137, 68-77
- Yazici, E.Y., Deveci, H., Alp, I., Akcil, A. and Yazici R. (2010) 'Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies', Int. Mineral Processing Congress, vol. XXV, IMPC 2010, 6–10 September, Brisbane, Australia, pp. 4009–4015
- Yu, X. Z., Gao, Y., Wu, S. C., Zhang, H. B., Cheung, K. C., & Wong, M. H. (2006). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected by recycling of electronic waste using primitive technologies. *Chemosphere*, 65(9), 1500-1509.
- Zhang, S., & Forssberg, E. (1998). Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap. *Resources, conservation and recycling*, 22(3), 143-162.
- Zhou, X., Guo, J., Lin, K., Huang, K., & Deng, J. (2013). Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards. *Journal of hazardous materials*, 246, 96-102.
- Zhuang X., He W., Li G., Huang J., Ye Y., (2012), 'Materials Separation from Waste Liquid Crystal Displays Using Compined Physical Methods', *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 21, No 6, 1921-1927