



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ Π.Ε.ΧΩ.Δ.Ε.
ΓΕΝΙΚΗ Δ/ΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ Ε.Α.Ρ.Θ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
Ταχ.Δ/ση : Πατησίων 147, Αθήνα
Ταχ.Κώδικας: 11251
TELEFAX : 210 8646939
Τηλέφωνο : 210 8643210
Πληροφορίες: Χ. Καλούδης
e-mail : ch.kaloudis@dearth.minenv.gr

Αθήνα 28 - 8 - 2008

Αριθ. Πρωτ. :158568

ΠΡΟΣ: Πίνακας Αποδεκτών

ΕΓΚΥΚΛΙΟΣ

ΘΕΜΑ : Μέτρα περιορισμού των κινδύνων για το περιβάλλον από την παραγωγή και χρήση της χημικής ουσίας 2,4-δινιτροτολουόλιο.

ΣΧΕΤ : (α) Σύσταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής με αριθ. C(2008)2233 τελικό/28-5-08.
(β) Οδηγία 2008/1/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης – IPPC (Αντικατάσταση της Οδηγίας 96/61/ΕΚ).

Με αφορμή την πιο πάνω (α) σχετική σύσταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, με την οποία ζητείται από τα Κράτη Μέλη ο καθορισμός Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΔΤ) και οριακών τιμών ή ισοδύναμων παραμέτρων ή τεχνικών μέτρων για την ουσία 2,4-δινιτροτολουόλιο (**2,4-DNT**), στις άδειες που εκδίδουν δυνάμει της (β) σχετικής Οδηγίας, εκδίδουμε την παρούσα τεχνική εγκύκλιο.

1 ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΕΓΚΥΚΛΙΟΥ

Η παρούσα εγκύκλιος αφορά τις βιομηχανίες παραγωγής και χρήσης του 2,4-δινιτροτολουολίου, που εμπίπτουν στις διατάξεις της Οδηγίας 2008/1/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC) και ειδικότερα τις εξής περιπτώσεις, ανεξαρτήτως δυναμικότητας της εγκατάστασης :

- Παραγωγή 2,4-δινιτροτολουολίου (μέσω νίτρωσης τολουολίου), εφόσον η δραστηριότητα αυτή ασκείται αυτόνομα (συνήθως όμως αποτελεί το πρώτο στάδιο της παραγωγής διισοκυανικού εστέρα του τολουολίου).
- Παραγωγή διισοκυανικού εστέρα του τολουολίου (TDI).
- Παραγωγή εκρηκτικών υλών με χημική μετατροπή, που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη 2,4-δινιτροτολουόλιο (παραγωγή τρινιτροτολουόλης – TNT, άκαπνης πυρίτιδας και ρυθμιστικών ουσιών καύσης σε προωθητικά εκρηκτικά μίγματα).
- Παραγωγή οργανικών χρωμάτων με χημική μετατροπή, που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη 2,4-δινιτροτολουόλιο.
- Παραγωγή πλαστικοποιητών με χημική μετατροπή, που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη 2,4-δινιτροτολουόλιο.
- Παραγωγή επιβραδυντικών ουσιών καύσης με χημική μετατροπή, που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη 2,4-δινιτροτολουόλιο.
- Άλλες τυχόν βιομηχανικές δραστηριότητες παραγωγής χημικών προϊόντων με χημική μετατροπή,

που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη 2,4-δινιτροτολουόλιο και δεν περιλαμβάνονται στις προαναφερόμενες.

2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

Η κυριότερη χρήση του 2,4-δινιτροτολουολίου είναι στην παραγωγή διισοκυανικού εστέρα του τολουολίου (TDI), που αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυουρεθάνης (PU), η οποία με τη σειρά της χρησιμοποιείται για την παραγωγή αφρού πολυουρεθάνης, πλαστικών και χρωμάτων βάσεως PU, που βρίσκουν εφαρμογή στην επιπλοποιία, αυτοκινητοβιομηχανία και παραγωγή ορισμένων καταναλωτικών αγαθών. Η περίπτωση αυτή αφορά πάνω από το 95 % των χρήσεων του 2,4-DNT παγκοσμίως.

Άλλες χρήσεις του 2,4-DNT αφορούν την παραγωγή :

- Εκρηκτικών υλών (κυρίως τρινιτροτολουόλης, άκαπνης πυρίτιδας και ρυθμιστικών ουσιών καύσης σε προωθητικά εκρηκτικά μίγματα.
- Οργανικών χρωμάτων.
- Επιβραδυντών φλόγας.
- Πλαστικοποιητών.
- Αερόσακων αυτοκινήτων.

3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

Το 2,4-δινιτροτολουόλιο δεν έχει φυσική προέλευση. Προέρχεται πάντοτε από ανθρώπινη δραστηριότητα.

4 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

Το δινιτροτολουόλιο συναντάται υπό έξι (6) ισομερείς μορφές, από τις οποίες η κυριότερη είναι το 2,4-δινιτροτολουόλιο. Το δινιτροτολουόλιο του εμπορίου αποτελείται από μίγμα δυο κυρίως ισομερών μορφών : το 2,4-δινιτροτολουόλιο, που συμμετέχει συνήθως κατά 80 % στο μίγμα και το 2,6-δινιτροτολουόλιο, που συμμετέχει κατά 20 %, ενώ μπορεί να είναι παρούσες και άλλες ισομερείς μορφές σε μικρές προσμίξεις.

- Μοριακός τύπος : $C_7H_6N_2O_4$.
- Συντακτικός τύπος : $C_6H_3-(CH_3)-(NO_2)_2$
- Μοριακό βάρος : 182,13 g/mol.
- Αριθμός CAS : 121-14-2
- Αριθμός EINECS : 204-450-0.
- Αριθμός UN : τήγμα 1600, στερεό 2038.

5 ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

- Μορφή : σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι κρυσταλλικό στερεό χρώματος κίτρινου έως πορτοκαλί, ελαφράς οσμής.
- Πυκνότητα : $1,32 \text{ g/cm}^3$ (σε 20 °C).
- Σημείο τήξης : 67-70 °C.
- Πίεση ατμών : 0,00014 mm Hg (σε 22 °C).
- Διαλυτότητα στο νερό : μικρή (270 mg/l σε 22 °C).
- Διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες : είναι διαλυτό σε αλκοόλη, αιθέρα, διθειάνθρακα, βενζόλιο και ακετόνη.
- Χαρακτηρίζεται ως ημιπτητική ουσία (semivolatile organic compound – SVOC).

6 ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

- Το 2,4-δινιτροτολουόλιο αντιδρά με ισχυρώς οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, καυστικές ουσίες και ενεργά μέταλλα (Zn, Sn). Συνιστάται αποφυγή της επαφής του 2,4-DNT με τις ουσίες αυτές, λόγω επερχόμενης αύξησης της θερμοκρασίας και της πίεσης του 2,4-DNT.
- Το υγρό 2,4-DNT προσβάλλει ορισμένα είδη πλαστικών, το καουτσούκ και τα οργανικά επιχρίσματα.
- Ταξινομείται ως ελαφρώς εύφλεκτο υλικό.

7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

- Το 2,4-δινιτροτολουόλιο ταξινομείται ως δυνητικώς καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο (International Agency for research on Cancer – IARC).
- Σε άμεση πρόσληψη του 2,4-DNT δια του στόματος ζώων παρατηρήθηκε ανάπτυξη όγκων στα νεφρά, στο συκώτι και στους μαστικούς αδένες. Επίσης χορήγηση του 2,4-DNT με κατάποση σε ζώα οδήγησε στην εμφάνιση κυάνωσης και αταξίας.
- Δρα ως κατασταλτικό του ανοσοποιητικού συστήματος εμποδίζοντας την ανάπτυξη αντισωμάτων στον οργανισμό και καταστέλλοντας τη δραστηριότητα των μακροφάγων κυττάρων (κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος).
- Χρόνια εισπνοή ατμών του 2,4-DNT επηρεάζει το κεντρικό νευρικό σύστημα και το αίμα στους ανθρώπους.
- Ο χρόνος ημιζωής στον ανθρώπινο οργανισμό ανέρχεται σε 1 έως 3 ώρες. Μετά από 24 ώρες από την έκθεση, το 2,4-DNT έχει εξαφανιστεί τελείως από τον οργανισμό. Για το λόγο αυτό η ανίχνευση του 2,4-DNT πρέπει να γίνεται στο αίμα και στα ούρα εντός 24 ωρών από την έκθεση, προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπήρξε προσβολή του οργανισμού από το 2,4-DNT (όριο ανιχνευσιμότητας στο αίμα : 5 μg/l αίματος).

Λόγω των πιο πάνω τοξικών ιδιοτήτων του 2,4-DNT, στις σύγχρονες εφαρμογές, αυτό τείνει να καταργηθεί και να αντικαθίσταται, όπου είναι εφικτό, από τον φθαλικό διβουτυλεστέρα.

8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

8.1 Ατμόσφαιρα

Στην ατμόσφαιρα το 2,4-δινιτροτολουόλιο αντιδρά φωτοχημικά με δραστικές ρίζες υδροξυλίου (OH[•]) και διασπάται. Ο χρόνος ημιζωής κυμαίνεται γύρω στις 75 ημέρες. Η παρουσία του 2,4-DNT στην ατμόσφαιρα εκδηλώνεται κυρίως υπό μορφή ατμών του. Εν τούτοις η εξάτμισή του από επιφανειακά νερά, στα οποία μπορεί να περιέχεται, δεν κρίνεται ως αξιόλογος τρόπος μεταφοράς του στην ατμόσφαιρα.

8.2 Επιφανειακά νερά

Το 2,4-δινιτροτολουόλιο δεν υδρολύεται στο υδατικό περιβάλλον, καθώς δεν διαθέτει υδρολύσιμες ομάδες, διασπάται όμως με φωτόλυση. Ο χρόνος ημιζωής εξαρτάται από την επικρατούσα ηλιοφάνεια (για παράδειγμα, σε μια περιοχή της Γερμανίας και σε συνθήκες ελαφράς έκθεσης στο φυσικό φως, ο χρόνος ημιζωής βρέθηκε περίπου 24 ώρες)

Το 2,4-DNT δεν βιοαποδομείται εύκολα στο υδατικό περιβάλλον (π.χ. αναφέρεται 0 % βιοαποδόμηση ύστερα από παραμονή 14 ημερών σε αερόβιες συνθήκες ¹ και 56 ημερών σε αναερόβιες συνθήκες

¹ Δοκιμή OECD TG 301C)

²). Το 2,4-DNT μπορεί να βιοαποδομηθεί και να ορυκτοποιηθεί στο υδατικό περιβάλλον με επιλεγμένες καλλιέργειες βακτηρίων και σε ειδικές συνθήκες. Όμως σε φυσικές συνθήκες, όπου απουσιάζουν τα κατάλληλα βακτήρια, δεν αναμένεται ουσιαστική βιοαποδόμηση.

8.3 Έδαφος

Σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στο υδατικό περιβάλλον, το 2,4-δινιτροτολουόλιο βιοαποδομείται σχετικά εύκολα στο έδαφος (αναφέρεται βιοαποδόμηση στο έδαφος κατά 50 % ύστερα από 7 ημέρες και κατά 90 % ύστερα από 191 ημέρες). Παρουσιάζει μικρή ικανότητα ρόφησης στην οργανική φάση των εδαφών ή των ιζημάτων.

8.4 Βιοσυσσώρευση σε οργανισμούς

Οι μετρηθέντες δείκτες βιοσυσσώρευσης του 2,4-δινιτροτολουολίου σε ψάρια είναι μικροί και κυμαίνονται από 0,6 έως 1,2, γεγονός που υποδηλώνει μη αξιόλογη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης σε ζώοντες οργανισμούς.

9 ΙΣΧΥΟΥΣΑ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΥΓΕΙΑ

9.1 Εργασιακό περιβάλλον

- Ελλάδα : επιτρεπόμενη οριακή τιμή έκθεσης εργαζομένων σε 2,4-δινιτροτολουόλιο = 1,5 mg/m³, για συνεχή έκθεση επί 8 ώρες ημερησίως και 40 ώρες εβδομαδιαίως (Π.Δ. 90/199).
- Η.Π.Α. – OSHA (Occupational Safety & Health Administration) = 1,5 mg/m³, για συνεχή έκθεση επί 8 ώρες ημερησίως και 40 ώρες εβδομαδιαίως.
- Η.Π.Α. – NIOSH (National Institute of Occupational Safety & Health) = 1,5 mg/m³, για συνεχή έκθεση επί 10 ώρες ημερησίως και 40 ώρες εβδομαδιαίως.

9.2 Δημόσια υγεία

- Ευρωπαϊκή Ένωση : απαγορεύεται η χρήση 2,4-δινιτροτολουολίου σε καταναλωτικά προϊόντα στην αγορά της Ε.Ε. (Οδηγία 2003/34/EK).
- Η.Π.Α. : επιτρεπόμενο όριο του 2,4-δινιτροτολουολίου στο πόσιμο νερό = 2 ÷ g/l. Επιτρεπόμενο όριο αναφοράς για την υγεία του 2,4-δινιτροτολουολίου στο πόσιμο νερό = 0,05 ÷ g/l (EPA - Environmental Protection Agency).

10 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΔΙΑΘΕΣΙΜΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (ΒΔΤ)

Οι αρμόδιες για την περιβαλλοντική αδειοδότηση υπηρεσίες, είναι σκόπιμο να συμπεριλαμβάνουν στις Αποφάσεις Έγκρισης Περιβαλλοντικών Όρων που εκδίδουν για τις βιομηχανικές δραστηριότητες, που καλύπτονται από την παρούσα εγκύκλιο (βλ. παρ. 1 – πεδίο εφαρμογής) Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές (ΒΔΤ) και Οριακές Τιμές εκπομπής για το 2,4-δινιτροτολουόλιο, όπως αυτές αναφέρονται στη συνέχεια.

Οι προτεινόμενες πιο κάτω ΒΔΤ διακρίνονται :

- Σε ΒΔΤ γενικής εφαρμογής, που ισχύουν για όλες τις χημικές βιομηχανίες. Οι προτεινόμενες ΒΔΤ γενικής εφαρμογής έχουν σταχυολογηθεί από τα σχετικά Κείμενα Αναφοράς (BREFs) της Ε.Ε. (βλ. βιβλιογραφικές πηγές [8] και [9]).
- Σε ειδικές ΒΔΤ, που ισχύουν ειδικότερα για τις δραστηριότητες που περιλαμβάνονται στο Πεδίο

² Δοκιμή EPA, Guideline Nr 796.3140

Εφαρμογής της παρούσας εγκυκλίου και αφορούν κατά βάση τις διεργασίες στις οποίες συμμετέχει το 2,4-δινιτροτολουόλιο. Οι προτεινόμενες ειδικές ΒΔΤ έχουν ληφθεί τόσο από τα προαναφερόμενα Κείμενα Αναφοράς όσο και από την εξειδικευμένη διεθνή βιβλιογραφία (κυρίως της U.S. EPA).

Ειδικότερα, οι ΒΔΤ που έχουν ληφθεί από τα Κείμενα Αναφοράς, περιλαμβάνονται στα εξής κεφάλαια των κειμένων αυτών :

- Κείμενο Αναφοράς “Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the large Volume Organic Chemical Industry” (February 2003) (συντομογραφικά **BREF-LVOC**), το οποίο αφορά τις δραστηριότητες παραγωγής δινιτροτολουόλιου και TDI και παραγωγής πολυμερών :
 - * ΒΔΤ γενικής εφαρμογής : κεφάλαιο 6
 - * Ειδικές ΒΔΤ για την παραγωγή DNT και TDI : κεφάλαιο 13.5.
- Κείμενο Αναφοράς “Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques for the manufacture of Organic Fine Chemicals” (August 2006) (συντομογραφικά **BREF-OFC**), το οποίο αφορά τις δραστηριότητες παραγωγής χρωμάτων και εκρηκτικών με χημική μετατροπή :
 - * ΒΔΤ γενικής εφαρμογής : κεφάλαιο 5.
 - * Ειδικές ΒΔΤ για το DNT : δεν αναφέρονται.

10.1 Γενικές Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές

Ως ΒΔΤ γενικής εφαρμογής μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτές που περιλαμβάνονται στο κεφάλαιο 6 του BREF-LVOC και στο κεφάλαιο 5 του BREF-OFC. Οι ΒΔΤ αυτές αφορούν τις πιο κάτω θεματικές ενότητες, οι οποίες αναλύονται περαιτέρω στα αντίστοιχα κεφάλαια των BREFs :

- Κεφάλαιο 6 του BREF-LVOC
 - * Εφαρμογή κατάλληλων συστημάτων διαχείρισης.
 - * Πρόληψη και ελαχιστοποίηση της ρύπανσης.
 - * Αντιμετώπιση ατμοσφαιρικών εκπομπών.
 - * Αντιμετώπιση υγρών αποβλήτων.
 - * Αντιμετώπιση στερεών αποβλήτων και υπολειμμάτων.
- Κεφάλαιο 5 του BREF-OFC
 - * Πρόληψη και ελαχιστοποίηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων.
 - * Διαχείριση και επεξεργασία αποβλήτων ρευμάτων.
 - * Περιβαλλοντική διαχείριση.

10.2 Ειδικές Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές

Διευκρινίζεται ότι οι πιο κάτω αναφερόμενες ΒΔΤ αφορούν μόνο το 2,4-δινιτροτολουόλιο και συνεπώς πρέπει να εκλαμβάνονται ως συμπληρωματικές προς εκείνες που αφορούν την εκάστοτε συνολική δραστηριότητα.

10.2.1 Αντικατάσταση επικίνδυνων υλικών

Πρέπει να επιδιώκεται καταρχήν, όπου αυτό είναι εφικτό, η αντικατάσταση του 2,4-δινιτροτολουόλιου με άλλα μη επικίνδυνα ή λιγότερο επικίνδυνα υλικού (π.χ. φθαλικό βουτυλεστέρα) στις διεργασίες παραγωγής που χρησιμοποιείται αυτό.

10.2.2 Τρόπος αποθήκευσης

Το 2,4-δινιτροτολουόλιο πρέπει να φυλάσσεται σε ψυχρό, ξηρό και καλώς αεριζόμενο χώρο, σε στεγανά και ερμητικώς κλειστά δοχεία, φέροντα κατάλληλη επισήμανση. Τα δοχεία του 2,4-DNT πρέπει να αποθηκεύονται μακριά από ισχυρώς οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα, καυστικές ουσίες και χημικώς ενεργά μέταλλα.

10.2.3 Μέτρα αντιμετώπισης κηλίδων και διαρροών

- Ειδοποίηση του προσωπικού που είναι επιφορτισμένο με την ασφάλεια των εγκαταστάσεων της μονάδας έναντι βιομηχανικού ατυχήματος.
- Απομάκρυνση όλων των πηγών θερμότητας και δυνητικής ανάφλεξης.
- Εξαερισμός του χώρου, όπου σχηματίστηκε δυνητικώς εκρηκτική ατμόσφαιρα.
- Αποφυγή επαφής με το χυμένο υλικό. Παύσης της διαρροής του 2,4-DNT, εφόσον αυτό είναι δυνατόν χωρίς διακινδύνευση.
- Χρήση εργαλείων για τη συλλογή του χυμένου υλικού ή για άλλες εργασίες, τα οποία δεν προκαλούν σπινθήρα.
- Περιορισμός της εκπομπής ατμών 2,4-DNT, με ψεκασμό του χυμένου υλικού με νερό. Αποφυγή εισροής νερού στα δοχεία αποθήκευσης του 2,4-DNT.
- Για μικρές άνυδρες διαρροές 2,4-DNT, απομάκρυνση του χυμένου υλικού με φυτάρια και τοποθέτησή του σε καθαρό και ξηρό δοχείο. Απομάκρυνση του δοχείου από τον τόπο διαρροής.
- Για μικρές υγρές κηλίδες, δέσμευση του χυμένου υλικού με άμμο ή άλλο άκαυστο προσροφητικό υλικό. Τοποθέτησή του σε κλειστό δοχείο για περαιτέρω διάθεση.
- Για εκτεταμένες, υγρές διαρροές, διάνοιξη τάφρων κατάντη της κατεύθυνσης ροής της κηλίδας και σε ικανή απόσταση από το σημείο διαρροής, για συλλογή του 2,4-DNT. Ακολούθως άντληση του συλλεχθέντος 2,4-DNT και κατάλληλη διάθεση.
- Για διαρροή ή απόρριψη ποσότητας άνω των 5 kg/24-ωρο ειδοποιούνται οι αρμόδιες αρχές (αδειοδοτούσα αρχή, υπηρεσία περιβαλλοντικής αδειοδότησης, πυροσβεστική υπηρεσία, υγειονομική υπηρεσία).

10.2.4 Επεξεργασία ατμοσφαιρικών εκπομπών

Για τον περιορισμό των εκπομπών 2,4-δινιτροτολουολίου στην ατμόσφαιρα, από τη βιβλιογραφία υποδεικνύονται οι ακόλουθες μέθοδοι :

- Μετάκαυση (incineration).
- Προσρόφηση σε φίλτρο ενεργού άνθρακα. Μετά τον κορεσμό του, το φίλτρο ενεργού άνθρακα πρέπει να υφίσταται διαχείριση ως επικίνδυνο απόβλητο. Η διαχείριση περιλαμβάνει : α) είτε παράδοση του κορεσμένου φίλτρου σε αδειοδοτημένο διαχειριστή επικίνδυνων αποβλήτων, β) είτε θερμοκαταστροφή του φίλτρου σε κατάλληλο αποτεφρωτήρα, σύμφωνα με τις διατάξεις της ΚΥΑ 22912/1117/05 (ΦΕΚ 759 Β), γ) είτε αναγέννησή του και επαναχρησιμοποίησή του. Στην τελευταία αυτή περίπτωση το εκροφούμενο υλικό από το φίλτρο, εάν μεν είναι σε υγρή μορφή πρέπει να διατίθεται με έναν από τους δυο προηγούμενους τρόπους (α, β), ενώ αν προκύπτει σε αέρια μορφή πρέπει να υφίσταται επί τόπου επεξεργασία μετάκαυσης.

10.2.5 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Δεδομένης της μηδαμινής βιοαποδόμησης του 2,4-δινιτροτολουολίου στο υδατικό περιβάλλον, δεν ενδείκνυται η βιολογική επεξεργασία του (η επεξεργασία αυτή ωστόσο μπορεί να ακολουθείται, όπως είναι ευνόητο, για τη δέσμευση άλλων ρύπων που συμπεριλαμβάνονται στα υγρά απόβλητα και είναι βιοαποδομήσιμοι).

Η ενδεδειγμένη μέθοδος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για τη δέσμευση του 2,4-DNT περιλαμβάνει βάνει διέλευση των αποβλήτων από φίλτρο κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC), όπου επιτυγχάνεται προσρόφηση του 2,4-DNT. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται γενικώς για τις ουσίες, στις οποίες η σταθερά της ισοθέρμου Freundlich (K) παρουσιάζει τιμή $K \geq 200 \text{ l/g}$. Το 2,4-δινιτρολουόλιο έχει τιμή $K = 17.200 \text{ μg/g}$, ενώ το 2,6-δινιτρολουόλιο έχει $K = 15.900 \text{ μg/g}$. Επομένως η μέθοδος είναι τεχνικοοικονομικά ενδεδειγμένη για τη δέσμευση τόσο του 2,4-DNT όσο και του 2,6-DNT.

Η επεξεργασία αυτή είναι σκόπιμο να εφαρμόζεται στο εντοπισμένο ρεύμα αποβλήτων, που προέρχεται από τη διεργασία εκείνη όπου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη ή παράγεται ως προϊόν το 2,4-DNT και να προηγείται της τελικής επεξεργασίας των συνολικών υγρών αποβλήτων. Έτσι επιτυγχάνεται αφενός μεν μείωση του προς επεξεργασία οργανικού φορτίου και αφετέρου αποτρέπεται η δυσμενής επίδραση του 2,4-DNT στην τυχόν βιολογική επεξεργασία των συνολικών αποβλήτων.

Άλλη μέθοδος που ενδείκνυται για τη δέσμευση του 2,6-DNT όχι όμως και του 2,4-DNT, είναι εκρόφηση του ρύπου με διαβίβαση αέρα στη μάζα των υγρών αποβλήτων και ακολούθως η επεξεργασία του εξερχόμενου αέριου ρεύματος με μία από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν για τις ατμοσφαιρικές εκπομπές. Η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική για ουσίες, στις οποίες η σταθερά του νόμου Henry έχει τιμή $C \geq 0,013 \text{ mol/mol}$. Το 2,6-DNT παρουσιάζει τιμή $C = 0,22 \text{ mol/mol}$, ενώ το 2,4-DNT έχει $C = 0,000046 \text{ mol/mol}$. Επομένως η μέθοδος αυτή, ενώ ενδείκνυται για το 2,6-DNT, δεν κρίνεται κατάλληλη για το 2,4-DNT.

11 ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Στη βιβλιογραφία [8] αναφέρονται οι ακόλουθες ποσότητες υγρών αποβλήτων και ρυπαντικού φορτίου, που μπορούν να επιτευχθούν με την εφαρμογή των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών και οι οποίες επομένως μπορούν, κατά την εκτίμησή μας, να χρησιμοποιηθούν ως οριακές τιμές απόρριψης των αποβλήτων.

11.1 Ατμοσφαιρικές εκπομπές

- Ατμοσφαιρικές εκπομπές από την παραγωγή δινιτρολουολίου και TDI, εκφραζόμενες ως Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) $\leq 20 \text{ mg/Nm}^3$ (μέση ωριαία τιμή μέτρησης, περιεκτικότητα απαερίων σε $O_2 = 11\%$) ([8], κεφ. 13.5). Η πιο πάνω οριακή τιμή αναφέρεται [8] ότι επιτυγχάνεται με την επεξεργασία μετάκαυσης στα απαέρια, ενώ με την επεξεργασία σε φίλτρο ενεργού άνθρακα επιτυγχάνεται ακόμη μικρότερη συγκέντρωση TOC στα επεξεργασμένα αέρια.
- Ατμοσφαιρικές εκπομπές από λοιπές δραστηριότητες, που εμπíπτουν στο πεδίο εφαρμογής της εγκυκλίου :
 - * Επεξεργασία μετάκαυσης : $VOC = \leq 20 \text{ mg/Nm}^3$ (μέση τιμή μέτρησης μισής ώρας, περιεκτικότητα απαερίων σε $O_2 = 11\%$) ([8], πίν. 6.4).
 - * Επεξεργασία προσρόφησης σε φίλτρο ενεργού άνθρακα : απόδοση φίλτρου $\geq 99\%$ (μείωση εισερχόμενης στο φίλτρο ποσότητας 2,4-DNT $\geq 99\%$) ([8], πίν. 6.4).

Οριακές τιμές για τους άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους, που τυχόν συμπαρευρίσκονται στα απαέρια, μπορούν να σταχυολογηθούν από τους πίνακες 6.1, 6.2 και 6.3 του κεφαλαίου 6.4 του BREF-LVOC.

11.2 Υγρά απόβλητα

- Οριακές τιμές για την δραστηριότητα της παραγωγή δινιτρολουολίου :
 - * Ποσότητα υγρών αποβλήτων από την παραγωγή δινιτρολουολίου $\leq 1 \text{ m}^3 / \text{tn}$ παραγόμενου DNT ([8], κεφ. 13.5).
 - * Οργανικό φορτίο, εκφραζόμενο ως Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC), από την παραγωγή δινιτρολουολίου $\leq 1 \text{ kg/tn}$ παραγόμενου DNT ([8], κεφ. 13.5).

- Οριακές τιμές για λοιπές δραστηριότητες, που εμπίπτουν στο πεδίο εφαρμογής της εγκυκλίου :
 - * COD = 30 – 125 mg/l, ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες ([8], κεφ. 6.5, πίνακας 6.4)
 - * Αλογονωμένες ενώσεις ΑΟΧ \leq 1 mg/l. ([8], κεφ. 6.5, πίνακας 6.4).
 - * Ολικό άζωτο \leq 25 mg/l, ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες ([8], κεφ. 6.5, πίνακας 6.4).

12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ

1. EPA – Technology Transfer Network – Air Toxics Web Site – January 2000.
2. Wikipedia : Dinitrotoluene.
3. OSHA - Occupational Safety And Health Guideline For Dinitrotoluene – 2001.
4. OECD SIDS Initial Assessment Profile – "Dinitrotoluene".
5. ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry - 2,4- and 2,6-Dinitrotoluene – June 1999.
6. EPA - "Regulatory Determinations Support Document for Selected Contaminants from the Second Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL 2)" - EPA Report 815-D-06-007 - December 2006.
7. Π.Δ. 90/1999 (ΦΕΚ 94 Α) – «Καθορισμός οριακών τιμών έκθεσης και ανώτατων οριακών τιμών έκθεσης των εργαζομένων σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά τη διάρκεια της εργασίας τους».
8. European Commission - "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the large Volume Organic Chemical Industry" - February 2003.
9. European Commission - "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques for the manufacture of Organic Fine Chemicals" - August 2006.

Ο ΓΕΝΙΚΟΣ Δ/ΝΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Ι. ΒΟΥΡΝΑΣ

