

إرشادات عن أفضل التقنيات المتأحة وأفضل
الممارسات البيئية لاستخدام حامض سلفونيك
البيرفلورو أوكتان والمواد الكيميائية ذات
الصلة المدرجة في إطار اتفاقية ستوكهولم
بشأن الملوثات العضوية الثابتة

مسودة

يوليو 2012



unitar

United Nations Institute for Training and Research



Stockholm Convention



إخلاء المسؤولية

الآراء الواردة في هذا المنشور لا تعبّر بالضرورة عن آراء الأمانة العامة لاتفاقية ستوكهولم(SSC)، وبرنامج الأمم المتحدة للبيئة (UNEP)، ومنظمة الأمم المتحدة للتنمية الصناعية (UNIDO)، ومعهد الأمم المتحدة للتدريب والبحث (UNITAR)، ومنظمة الأمم المتحدة (UN) أو المنظمات الأخرى المساهمة. وعلى هذا، فإن كل من الأمانة العامة لاتفاقية ستوكهولم، وبرنامج الأمم المتحدة للبيئة، ومنظمة الأمم المتحدة للتنمية الصناعية، ومعهد الأمم المتحدة للتدريب والبحث أو منظمة الأمم المتحدة لا تتحمل المسئولية عن دقة أو اكتمال محتويات هذا المنشور ولن تكون مسؤولة عن أي خسارة أو ضرر قد يكون سببهما، سواء بشكل مباشر أو غير مباشر، من خلال الاستخدام أو الاعتماد على محتويات هذا المنشور.

جدول المحتويات

قائمة الأشكال

الاختصارات والأحرف الأولى للكلمات

10	المقدمة	.1
10	الغرض	.1.1
10	هيكل واستخدام هذه الوثيقة	.2.1
10	حمض السلفونيك المشبّع وأملاحه، وفلوريد السلفونيل المشبّع بالفلور أوكتين	.3.1
10	المواد الكيميائية المدرجة في الجزء الثالث من المرفق (ب) من الاتفاقية	.1.3.1
11	الخصائص	.2.3.1
11	المخاطر	.3.3.1
11	الإنتاج والاستخدامات	.4.3.1
13	عملية وصف الكيمياء الحالية والبديلة والعمليات	.2
13	المواد المطلية والمشربة	.1.2
13	مقدمة	.1.1.2
16	المنسوجات والورق والجلود	.2.1.2
20	السجاد	.3.1.2
20	الورق والتغليف	.4.1.2
21	المبيدات الحشرية	.2.2
21	المقدمة	.1.2.2
21	المبيدات الحالية لمكافحة النمل الناري الأحمر والنمل الأبيض	.2.2.2
22	المواد ذات الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمبيدات البديلة لمكافحة النمل القاطع للأوراق	.3.2.2
22	سوائل الطيران الهيدروليكية	.3.2
22	حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكيمياء البديلة	.1.3.2

23	رغاوي (فوم) مكافحة الحرائق	.4.2
23	عمليات التشطيف	.1.4.2
23	أنواع الرغاوي	.2.4.2
25	اختيار الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة	.3.4.2
25	عمليات الطلاء المعدني الصلد والزخرفي	.5.2
25	حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والكيماء البديلة	.1.5.2
26	الطلاء الكهربائي للبلاستيك	.2.5.2
26	منتجات المطاط والبلاستيك	.3.5.2
26	إنتاج النفط والغاز المستحدث كيميائيا	.6.2
26	حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والكيماء البديلة	.1.6.2
27	صناعة الألكترونيات	.7.2
27	حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والكيماء البديلة	.1.7.2
28	صناعة أشباه الموصلات	.2.7.2
32	صناعة التصوير الضوئي	.3.7.2
33	مبادئ أفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية في إدارة المواد الكيميائية لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан	.3
33	المعايير العامة لأفضل التقنيات المتاحة /أفضل الممارسات البيئية	.1.3
33	التخزين والتداول والجرعات، والتوزيع والنقل لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан	.1.1.3
33	تحسين معرفة المواد الخام المستخدمة	.2.1.3
34	تقليل / تعظيم الاستفادة من المواد الكيميائية المستخدمة	.3.1.3
34	المعدات	.4.1.3
35	الملخص	.5.1.3
35	إدارة المياه، والغازات المنبعثة (غازات العادم) وإدارة النفايات الصلبة	.2.3
36	تناول ومعرفة تدفق النفايات	.3.3
36	إجراءات ما قبل قبول	.1.3.3

37	إجراءات القبول	.2.3.3
38	إجراءات أخذ العينات	.3.3.3
39	مرفق (منشأة) الاستقبال	.4.3.3
39	الصحة المهنية وإجراءات السلامة	.4.3
40	احتياطات التعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан	.1.4.3
40	الحماية الخاصة والشخصية: حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан	.2.4.3
41	إجراءات الإسعافات الأولية	.3.4.3
41	إجراءات أفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية الخاصة وفقا لفئة العملية	.4
41	المواد المطلية والمشربة	.1.4
42	تقليل/تعظيم الاستفادة من المواد الكيميائية المستخدمة	.1.1.4
42	استخدام التشطيب بالمواد الكاره للماء في المنسوجات ولوازم التجديد	.2.1.4
44	المبيدات الحشرية	.2.4
45	رغاوى مكافحة الحرائق	.3.4
46	إدارة الحصر	.1.3.4
46	التدريب على الرغاوى	.2.3.4
46	منع الانبعاثات غير المقصودة	.3.3.4
48	الاستجابة (التعامل) للانبعاث	.4.3.4
49	إدارة المواد (النفايات) المتبقية	.5.3.4
50	عملية الطلاء المعدني الصلد والزخرفي	.4.4
51	الكتروليدات (الشوارد) الكروم السادس في الطلاء المعدني الصلد والزخرفي	.1.4.4
52	الطلاء الكهربائي للبلاستيك	.2.4.4
52	مزيد من أنظمة الطلاء الكهربائي	.3.4.4
52	تدابير التقادم أو الحد من انبعاثات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في البيئة	.4.4.4
54	إزالة حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан من مياه الصرف	.5.4.4

56	6.4.4 حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكيمايا البديلة
58	5.4 إنتاج النفط والغاز المستحدث كيميائيا
58	1.5.4 إجراءات تحفيز الابار
59	6.4 صناعة أشباه الموصلات
60	1.6.4 استعادة التسرب
60	2.6.4 تخزين المنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان
60	3.6.4 الإشارة إلى موقع التخزين
60	4.6.4 النقل
60	5.6.4 إعادة الماء (إعادة التعبئة)
61	6.6.4 تدابير للمعدات التي تستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان
62	7.6.4 تدابير للتعامل مع التسرب من حاويات تخزين حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو عند إعادة التعبئة
62	8.6.4 تأكيد اطلاق (انبعاث) كميات من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان
63	7.4 صناعة التصوير الضوئي
63	1.7.4 التدابير المتعلقة بعمل التحميض في التصوير الفوتوغرافي
63	.5 الإرشادات/المبادئ الإرشادية بشأن أفضل الممارسات البيئية
64	.1.5 نظم الإدارة البيئية
65	.2.5 اعتبارات إضافية لنظم الإدارة البيئية
65	.3.5 التعليم والتدريب الخاص بالموظفين
66	.4.5 الاعتبارات الصناعية
67	

قائمة الأشكال

- 18 المبدأ العام لعملية العلاج بالواسادة الجافة (IPPC, 2003) شكل 1.2.
- 28 استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في سلسلة صناعة الإلكترونيات. شكل 2.2.
- 29 الخطوات المختلفة في تصنيع أشباه الموصلات عندما يتم استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان كمادة وسيطة. شكل 3.2.
- 30 وصف الاستخدامات الدقيقة المقاومة للضوء لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد ذات الصلة به في عمليات (عمليات الطباعة الحجرية التصويرية) الطباعة الليثوجرافيا الضوئية. شكل 4.2.
- 31 وصف الاستخدامات الدقيقة للطلاء المضاد للانعكاس لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد ذات الصلة به في عمليات الطباعة الحجرية التصويرية. شكل 5.2.
- 51 الحاجز الرغوي على سطح حمام الكروم شكل 1.4:
- 54 الحلقة المغلقة في الطلاء بالكريوم (Hauser, 2011) شكل 2.4:
- 55 هندسة العمليات والنظم للطلاء بالكريوم على بلاستيكيات الأكريلونيتيل بوتادين ستايرين .(Schwarz, 2011) شكل 3.4:

الاختصارات والأحرف الأولى للكلمات

الأكريلونيتريل بوتادين ستايرين	ABS
الرغاوي (الفوم) التي تكون طبقة مائة رقيقة	AFFF
ألكيل فينول الإيثوكسيلات	APEO
الرغاوي المقاومة للكحول والتي تكون طبقة مائة رقيقة	AR-AFF
الطلاء المضاد للانعكاس	ARC
الرغاوي البروتينية الفلورية المقاومة للكحول والتي تكون طبقة رقيقة	AR-FFFP
الرغاوي البروتينية الفلورية المقاومة للكحول والتي تكون طبقة رقيقة	AR-FP
طلاء القاع المضاد للانعكاس	BARC
أفضل التقنيات المتاحة	BAT
أفضل الممارسات البيئية	BEP
(استهلاك) الطلب البيوكيميائي على الأكسجين خلال خمسة أيام	BOD ₅
برميل في الدقيقة	BPM
الوثيقة المرجعية لأفضل التقنيات المتاحة	BREF
الجهاز مزدوج الشحن (تكنولوجيا لالتقطان الصور الرقمية)	CCD
التركيز الحرج لتجمع للميسيلات (التجمعات الغروية)	CMC
الطلب الكيميائي على الأكسجين	COD
مؤتمر الأطراف المشاركة	COP
الأشعة فوق البنفسجي العميق	DUV
طارد الماء شديد التحمل	DWR
الفلورة الكهروكيميائية	ECF
نظم الإدارة البيئية	EMS
رابع فلوريد إثلين إثلين	ETFE
ن - إيثيل بيرفلوروكتان السلفوناميد (السلفراميد)	EtFOSA
الرغاوي البروتينية الفلورية التي تكون طبقة رقيقة	FFFP
ن - ألكيل بيرفلوروكتان السلفوناميد	FOSA

ن - ألكيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثانول	FOSE
الرغاوي البروتينية الفلورية	FP
حاوية السوائب الوسيطة	IBC
المعهد الوطني لتجهيز العبوات الفارغة	INPEV
شاشة العرض البلوري السائل	LCD
صحيفة بيانات سلامة المواد	MSDS
الثبات، التراكم الحيوي والسمية	PBT
سلفونات الألكيل المشبعة بالفلور	PFAS
سلفونات البيرفلوروبيوتان	PFBS
المركبات الكيميائية المشبعة بالفلور	PFC
حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан	PFOS
حامض السلفونات المشبعة بالفلور اوكتان	PFOSA
فلوريد السلفونيل المشبوع بالفلور اوكتان	PFOSF
لجنة مراجعة الملوثات العضوية الثابتة	POPRC
الملوثات العضوية الثابتة	POPs
معدات الحماية الشخصية	PPE
الترسيب البخاري الطبيعي (الفيزيقي)	PVD
البحث والتطوير	R&D
المعالجة السطحية للمعادن والبلاستيك	STMP
الطلاء العلوي المضاد للانعكاس	TARC
رابع هيدروجين حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان	THPFOS
قيمة الحد العتبية	TLV
برنامج الأمم المتحدة للبيئة	UNEP
الوكالة الأمريكية لحماية البيئة	US EPA
المركبات العضوية المتطرفة	VOC

1. المقدمة

1.1 الغرض

لا يهدف مفهوم أفضل التقنيات المتاحة إلى فرض أو تحديد أي أسلوب أو تكنولوجيا بعينها، إنما يعني أكثر التقنيات الفعالة والمتقدمة المتاحة علاوة على الملائمة العملية لتقنيات معينة. أما أفضل الممارسات البيئية، فهي وصف لاستخدام الأكثر ملائمة للتدابير التي تجمع كل من استراتيجيات و رقابة البيئية (مادة 5، و (ت) من اتفاقية ستوكهولم).

المادة الثالثة، الفقرة السادسة من اتفاقية ستوكهولم تطلب الأطراف ذات الاستثناءات الخاصة و/أو الأغراض المقبولة، باتخاذ إجراءات لضمان أن يتم أي إنتاج أو استعمال لحامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان والمواد ذات الصلة في إطار هذا الاستثناء بأسلوب يمنع أو يقلل من التعرض البشري والإبعاثات في البيئة. وقد تم تطوير هذه الوثيقة الإرشادية لتوجيه الأطراف المعنية نحو معالجة جيدة لمخاطر حامض السلفونيك المشبع بالفلور أوكتين والممواد ذات الصلة به.

2.1 هيكل واستخدام هذه الوثيقة

الفصل الأول: يستعرض هذا الفصل الغرض من الوثيقة وهيكلها. ويتضمن أيضا وصفا موجزا لخصائص واستخدامات حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان (PFOS)، والأحكام ذات الصلة المباشرة باتفاقية ستوكهولم (المادة 5، المرفقات ب، ت) وكذلك ملخص لأهم التدابير المطلوبة بموجب هذه الأحكام.

الفصل الثاني: يقدم هذا الفصل وصفا للعمليات المختلفة التي يستخدم فيها حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان وكذلك الإرشادات بشأن النظر في بدائل لهذه العمليات.

الفصل الثالث: يتضمن هذا الفصل إرشادات عامة، والمبادئ القابلة للتطبيق ووصف الاعتبارات التي تشتراك فيها قطاعات عديدة تستخدم هذه المواد.

الفصل الرابع: يحتوي على إرشادات محددة لمجموعه من العمليات المذكورة في الفصل الثاني.

الفصل الخامس: يتضمن إرشادات عامة بشأن أفضل الممارسات البيئية لإدارة حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان.

3.1 حامض السلفونيك المشبع وأملاحه، وفلوريد السلفونيل المشبع بالفلور أوكتين

1.3.1. المواد الكيميائية المدرجة في الجزء الثالث من المرفق (ب) من الاتفاقية

حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان هو عبارة عن مادة متآينة كاملة الفلورة، والشائع استخدامه كملح في بعض التطبيقات أو إدماجه في متبلمرات أكبر. حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان ومركياته وثيقة الصلة، والتي قد تحتوي

على شوائب حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан أو المواد التي يمكن أن تنتج حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، هم أعضاء في العائلة الكبيرة لمركيبات سلفونات أكيل البيرفلوروكتان.

2.3.1. الخصائص

يعتبر حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан شديد الثبات و ذا خصائص تراكم حيوى وتضخم حيوى هامة، وعلى الرغم من أنه لا يتبع النمط التقليدي للملوثات العضوية الثابتة الأخرى من حيث قدرته على التجزئة والبقاء في الأنسجة الدهنية، فإنه بدلاً من ذلك، يرتبط ببروتينات الدم والكبد. كما أن لديه القدرة على الانتقال لمسافات طويلة ، علاوة على أنه تطبق عليه معايير السمية الخاصة باتفاقية ستوكهولم.

3.3.1. المخاطر

اعتمدت لجنة مراجعة واستعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعها الثاني "ملف المخاطر" الخاص بسلفونات الفلورو أوكتان المشبع. وفي اجتماعها الثالث، اعتمدت اللجنة "تقييم إدارة المخاطر" الخاص بسلفونات فلورو أوكتان المشبع، ولمزيد من المعلومات حول المخاطر التي يشكلها حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، يمكن الإطلاع على هذه الوثائق أو المستندات في قسم "الملوثات العضوية الثابتة الجديدة" في الموقع الإلكتروني www.pops.int.

4.3.1. الإنتاج والاستخدامات

تم إدراج حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والمواد ذات الصلة به في الجزء الأول من المرفق (ب) من الاتفاقية، ويتناول الجزء الثالث على وجه الخصوص القضايا المتعلقة بهذه المواد الكيميائية. يجب التخلص من إنتاج أو استخدام هذه المواد من قبل جميع الأطراف باستثناء تلك الأطراف التي أبلغت السكرتارية العامة بإنتاجها أو استخدامها وفقا لاستثناءات محددة ولأغراض مقبولة تم وصفها في المرفق (ب)، الجزء الأول. وعلى هذا، فإنه لا تزال مركيبات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан لا زالت تنتج وتستخدم في العديد من البلدان.

ويوضح الجدول التالي قائمة الاستخدامات للأغراض المقبولة أو للاستثناءات المحددة في إطار الاتفاقية. وعلى هذا يحظر استخدام الفئات الغير مدرجة في الاتفاقية، والتي تم تحديدها ووصفها في المبادئ الإرشادية بشأن بدائل سلفونات الفلورو أوكتان المشبع ومشتقاته الموضوعة في إطار لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010).

طلب مؤتمر الأطراف في اتفاقية ستوكهولم من لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في القرار رقم SC-5/5، إعداد ورقة فنية عن تحديد وتقييم البديل لاستخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في التطبيقات المفتوحة. وسيتم النظر في هذه الورقة الفنية من قبل اللجنة في اجتماعها الثامن، أكتوبر 2012. والمعلومات الواردة بالورقة الفنية عن

تحديد وتقييم بدائل استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في الاستخدامات المفتوحة يتم إعدادها في وثيقة

.UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17

الاستثناءات (الإعفاءات) المحددة	الأغراض المقبولة
الأقنية الضوئية وفي صناعات أشباه الموصلات وشاشات العرض البلوري السائل (LCD)	التصوير الضوئي
الطلاء المعدني (الطلاء المعدني الصلد)	<ul style="list-style-type: none"> • الطلاءات المقاومة للضوء والمضادة للانعكاس لأشباه الموصلات
الطلاء المعدني (الطلاء الزخرفي)	<ul style="list-style-type: none"> • مادة الحفر (النقش) لمركب أشباه الموصلات والمرشحات الخزفية
الأجزاء الكهربائية والإلكترونية لبعض الطابعات الملونة وألات التصوير الملونة	<ul style="list-style-type: none"> • سوائل الطيران الهيدروليكيه
المبيدات الحشرية المستوردة لمكافحة النمل الأحمر والنمل الأبيض	<ul style="list-style-type: none"> • الطلاء المعدني (طلاء المعادن الصلد) فقط في أنظمة الحلقة المغلقة
إنتاج النفط المستحدث كيميائياً	<ul style="list-style-type: none"> • أجهزة طبية معينة (مثل طبقة المبلمر التساهمية لرابع فلوريد ايثلين ايثلين وإنج رابع فلوريد ايثلين ايثلين الغير منفذ للأشعة، الأجهزة التشخيصية الطبية في المختبر، والمرشحات اللونية)
السجاد	<ul style="list-style-type: none"> • رغاوي مكافحة الحريق
الملابس والجلود	<ul style="list-style-type: none"> • الطعوم الحشرية لمكافحة النمل القاطع للأوراق مثل <i>Atta spp</i> و <i>Acromyrmex spp</i>
المنسوجات ولوازم التجيد	
الورق والتغليف	
الطلاء ومضادات الطلاء	
المطاط والبلاستيك	

وعلى الرغم من أن بدائل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان متاحة لبعض الاستخدامات، كما هو موضح في الفصل الثاني، إلا أن ذلك ليس هو الحال دائماً في البلاد النامية، حيث لا تزال هناك حاجة إلى إدخال هذه التقنية.

بعض الاستخدامات مثل الاستخدامات في التصوير الصوئي، الاستخدام في أشباه الموصلات أو سوائل الطيران الهيدروليكيّة تعتبر كاستخدامات مقبولة، ويرجع ذلك جزئياً لعدم وجود بدائل مؤكدة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان حتى الآن.

ولتوضيح فئات المنتجات الرئيسية واستخدامات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، انظر الدليل الإرشادي لحصر حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد الكيميائية ذات الصلة والمدرجة في إطار اتفاقية ستوكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة (السجل الإرشادي لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، أمانة اتفاقية ستوكهولم، عام 2012).

2. عملية وصف الكيماء الحالية والبديلة والعمليات

يقدم هذا الفصل وصفاً مختصراً لمختلف العمليات التي تتطوي على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان وكذلك المواد ذات الصلة بها والكيماء البديلة المناسبة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لكل عملية تم وصفها. إن العمليات التي تم وصفها هي تلك العمليات التي تسمح بالإنتاج والاستخدام. كذلك تم تقديم معلومات عن العمليات البديلة عند وصف كل عملية.

لم تعد هناك حاجة للعديد من العمليات المستخدم فيها حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، وتم تحديد بدائل له. ويمكن الاطلاع على المزيد من المعلومات الكيميائية المحددة عن بدائل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في الإرشادات الخاصة بالبدائل.

1.2. المواد المطلية والمشربة

1.1.2. المقدمة

استخدمت المواد الخاضعة للتوتر السطحي الفلوريّة كمواد مضافة في الطلاءات لسنوات عديدة. ولكن يكون استخدام أي طلاء ناجحاً، فيجب أولاً تبلييل المادة التي يتم استخدام الطلاء عليها. وإذا كان المطلوب هو درجة لمعان عالية، فيجب انسباب الطلاء واستوائه فوق المادة. في كثير من الأحيان، يكون للطلاء توتر سطحي أعلى من المادة المطلوب طلائها. وهذا الوضع يكون غير موائماً للبلل المناسب. ويتمثل الحل في خفض التوتر السطحي للطلاء ويتم ذلك من خلال مجموعة متنوعة من المواد الخاضعة للتوتر السطحي. وتعد المواد الخاضعة للتوتر السطحي الفلوريّة هي الأكثر فاعلية وكفاءة عن مثيلاتها من خواص التوتر السطحي الهيدروكربيونية في خفض التوتر السطحي للطلاءات. ويعني هذا أنه من الممكن تحقيق خفض للتوتر السطحي عند إضافة مستويات منخفضة من المواد الخاضعة للتوتر السطحي. في العديد من استخدامات الطلاء، فإن زيادة فعالية وكفاءة المساعدة على البلل تكون أساسية لنجاح استخدام الطلاء.

نفس الفعالية والكفاءة في خفض التوتر السطحي والتي توفرها المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية تجعل هذه الفئة من المواد مفيدة جدًا، وغالباً ما تكون أفضل من الهيبروكربونات، وذلك لتوفيرها زيادة في صفات الانسياب والاستواء. في صناعة الطلاء، هناك زيادة في إنتاج الأنظمة المحملة مائياً بغض خفض المركبات العضوية المتطرفة. هذا يجعل الطلب يتزايد على الطلاءات حيث أن الماء له توتر سطحي عالي مقارنة مع مذيبات الطلاء العضوية ويقلل من القدرة على بلال المادة. بصفة عامه، فإن الطلاء والذي يتم عن طريق إضافة المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية سوف يتتوفر له أداء أفضل بالنسبة لقدرة على البال والانسياب والاستواء.

حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكيميات البديلة

لقد كان من المعروف منذ سنوات عديدة أن قدرة المواد الفلورية لخفض التوتر السطحي عند تركيز معين هي أفضل من المواد البديلة (للاطلاع على المناقشات بالتفصيل عن الخصائص الهامة وتكنولوجيا المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية التجارية، يمكن الرجوع إلى Kiss 1994; Taylor 1999; Buck et al. 2011). مركبات الفلور الكيل المشبعة طولية السلسلة تعنى توتر سطحي منخفض).

في السنوات التي تلت الإدخال التجاري للمواد الخافضة للتوتر السطحي المشبعة بالفلور الكيل طولية السلسلة، ظهرت أدلة على أن المواد التي تحتوي على ألكيل المشبعة بالفلور طولية السلسلة بما في ذلك المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية، يمكن أن يكون لها آثار بيئية غير مرغوب فيها فيما يتعلق بالثبات والتراكم الحيوي والسمية (PBT). يرتبط حجم القلق المتعلق بالثبات والتراكم الحيوي والسمية لهذه المجموعة الكيميائية ليس فقط بطول سلسلة الكيل بيرفلورو، ولكن أيضاً من خلال المركبات الناتجة عن تحلل (تدبور) هذه المركبات.

أدت هذه الملاحظات إلى إعادة هيكلة صناعة المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية من أجل خدمة سوق المواد المضافة للطلاء. توقفت شركات كبيرة (مثل دوبونت، دايكين، ثري إم، وما إلى ذلك) عن إنتاج المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية طولية السلسلة، أو هي في طور التوقف، حيث أن تصنيع وتسويق المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية قد أصبح في صالح البائع قصيرة السلسلة. وفي الوقت الراهن، يبدو أن الهدف هو تكنولوجيا CF_2F_6 أو الكربون السادس "C6". انتقلت شركة ثري إم إلى تكنولوجيا الكربون الرباعي "C4" على أساس CF_4 . وقد حاولت شركة أومونوفا OMNOVA أن تجد حلولاً أخرى وأن تتأقى بنفسها عن التيار الشائع من المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية القائمة على (-CF₃)_n، (-CF₂CF₃)_n، (-C2H₅)_n.

وقد دعا تزايد القلق إزاء القضايا المتعلقة بالثبات والتراكم الحيوي والسمية (PBT) إلى ضغط المنظمات العالمية لوقف استخدام المواد الفلورية "طويلة السلسلة" لصالح الانتقال إلى المواد الفلورية "قصيرة السلسلة"، والتي تعتبر حالياً الأكثر ملائمة من النظرة البيئية الشاملة (OECD، 2010). تركز البحث الجاريه حالياً على الخصائص البيئية والصحية للكيميات قصيرة السلسلة الجديدة، والتي تعتبر فقيرة الوصف في (الأدب) والمراجع العلمية الحديثة.

عمليات الطلاء الحالية

على الرغم من أن المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية عامة يجب أن تضاف في وقت مبكر من عملية إعداد الطلاء، إلا أنه يمكن إضافتها في أي وقت. يتم استخدام جميع المواد الخافضة للتوتر السطحي بتركيزات عالية عادة ما تزيد عن التركيز الحرج للمواد شبه الغروية (الميسيلات) (الخلط) (CMC). وحيث أن فائدة وكيفية استخدامات جميع المواد الخافضة للتوتر السطحي تتركز في البليل، الانسياب والاستواء، والتي تتم على المستوى الجزيئي، وليس على مستوى التجمعات، فإذا يتطلب الأمر وقت كاف من أجل انتشار هذه المواد. تتطلب المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية المزيد من الوقت مقارنة بمتلاطها من الهيدروكربونات لانتشار من الحالة المركزية. هذه الفرضية صحيحة تماما، لاسيما إذا كانت اختبارات البحث والتطوير D & R سوف تتم بعد فترة وجيزة من إعداد المستحضر التجريبي.

غالباً ما يجب استخدام مزيجات الرغوي جنبا إلى جنب مع خواص التوتر السطحي الفلورية. نظراً للخصائص الفيزيائية والكيميائية لخواص التوتر السطحي الفلورية المعروفة فإنها تفضل الرغوي طول العمر من ذات الحجم الكبير وتحت الظروف الشديدة فذلك يعمل على خلط الطلاءات جيدا. يستخدم كم هائل من الرغوي، خاصة عند الظروف القوية، لخلط الطلاءات بشكل صحيح. الميل إلى تكوين الرغوة وطول عمر الرغوة يعتمد على نوع المادة الخافضة للتوتر السطحي وطول سلسلة ألكيل الفلور المشبع $< C_6 < C_2 \leq C_4 < C_8$. تبدي خواص (مخضات) التوتر السطحي الفلورية غير الأيونية ميلاً قليلاً لتكوين رغوة، في حين أن الخواص الأيونية (كلاً من الأنيونية والكاتيونية) تظهر قدرة على تكوين رغوة أكثر من ذلك بكثير.

تتبع معدلات استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية مدى القدرة على خفض التوتر السطحي ومدى كفاءة عملية الطلاء. كلما قصر طول سلسلة ألكيل الفلور المشبع كلما احتاجت المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية إلى مستويات إضافة أعلى. مستوى (تركيز) إضافة المادة الخافضة للتوتر السطحي الفلورية اللازمة لتحقيق درجة كافية من الببل، والانسياب والاستواء يعتمد بشدة على صورة تحضير الطلاء. بالنسبة للطلاءات القائمة على الماء، فإن مستويات استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية المطلوبة تكون عموماً، بالقرب من التركيز الحرج لجموعات الميسيلات (المواد الغروية) (الخلط) وتتراوح بين حوالي 50 جزء في المليون إلى 500 جزء في المليون، على أساس الوزن من الطلاء. غير أن الطلاءات القائمة على المذيبات العضوية، فإنها، تتطلب مستويات أعلى من ذلك بكثير وتتراوح من 500 جزء في المليون إلى 5000 جزء في المليون، على أساس الوزن من الطلاء.

يعتبر تلميع الأرضيات واحداً من استخدامات الطلاء النموذجية، وهو أحد أكبر مستهلكي خواص التوتر السطحي الفلورية. يحتوى كل ملمع للأرضيات على مادة خافضة للتوتر السطحي فلورية. يجب على مادة تلميع الأرضية أن يكون لها القدرة على أن تبلل الأرضية التي يمكن أن تكون مصنوعة من مادة منخفضة التوتر السطحي أو مختلطة بمادة خافضة للتوتر السطحي. ويطلب الببل المناسب مواد خافضة للتوتر السطحي (خواص التوتر السطحي الفلورية) التي من شأنها أن تضمن أن يكون الطلاء ذو توتر سطحي منخفض بدرجة كافية للعمل. وبالإضافة إلى ذلك، فإن درجة البريق العالية من الصفات المرغوبة جداً لمواد تلميع الأرضيات. تعتبر خواص

التوتر السطحي الفلورية ممتازة في التخفيف من حدة التغيرات في التوتر السطحي والتي يمكن أن تسبب عيوب في الطلاء والحد من اللمعان. يمكن تجهيز أي طلاء يحتوي على متطلبات مماثلة بنجاح باستخدام المواد الخاضعة للتوتر السطحي الفلورية.

مواد تلميع الأرضيات تشكل مجموعة فرعية من الطلاءات فريدة من نوعها يتم استخدامها، أو إزالتها كما هو مطلوب من أجل استخدام آخر ثم يتم التخلص منها مباشرة في مياه الصرف. هذا الإجراء يختلف عن الطلاءات النموذجية، مثل مواد الدهان ، في أن التعرض البيئي يكون مباشرةً في مقابل التعرض للظروف الجوية وغيرها من أشكال التأثير حيث يمكن أن تتسرب هذه المواد في البيئة إما في صورتها الأصلية أو في صورة نواتج التحطيم الذي ينتج بفعل الأكسدة، الضوء أو التفاعلات الحمضية. التخلص من مواد تلميع الأرضيات في مياه الصرف يشكل قلقاً بيئياً، حيث أن التقنيات والكيمياء المستخدمة في معظم مرافق معالجة مياه الصرف الصحي البلدية لا يمكنها معالجة جميع المكونات بشكل صحيح. ويعتبر هذا صحيحاً، وبصفة خاصة، بالنسبة لخواص التوتر السطحي الفلورية. يعتمد المتقدى من خواص التوتر السطحي الفلورية بعد العلاج على طبيعة المواد الكيميائية الفلورية، غير أن التدهور (التحلل) يكون غالباً بفعل نوع الأكسدة و ينتج عنه الأحماض الكربوكسيلية البيرفلورية التي يمكن أن تتسرب إلى طبقة المياه الجوفية. وكما نوقش أعلاه، هناك مخاوف عديدة متعلقة بالثبات والتراكم الحيوي والسمية (PBT) لخواص التوتر السطحي المشبعة بالفلور أكيل طويلة السلسلة. وباختصار، فإنه يمكن القليل من التعرض البيئي ومن حدوث التلوث الناتج من خواص التوتر السطحي الفلورية أو حتى القضاء عليه باستخدام خواص التوتر السطحي قصيرة السلسلة.

في النهاية، فإن استخدام واختيار خواص التوتر سطحي فلورية معينة سوف يعتمد على ما إذا كانت هذه المواد توفر الأداء الضروري أو الفوائد التي لا يمكن أن تتحقق مع المواد المماثلة الأخرى. عموماً فإن التحول من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لخواص التوتر السطحي الفلورية قصيرة السلسلة يعتبر ناجحاً حتى الآن (OECD، 2010).

2.1.2. المنسوجات والورق والجلود

استخدمت خواص التوتر السطحي الفلورية والبوليمرات في معالجة المنسوجات والجلود لتوفير مقاومة للزيت والماء والأرتبة وخصائص إزالة البقع، ولتوفير مقاومة للزيت والشحوم والماء للورق. تستخدم البوليمرات المفلورة أيضاً لجعل المنسوجات مقاومة للبقع والماء عند الحاجة، ولكن يجب أيضاً من المحافظة على قدرة المنسوجات على التنفس (فنادية الهواء وبخار الماء). وهي تستخدم أساساً للمنسوجات المنزلية مثل لوازم التجيد وملابس الخروج، خاصة سترات العمل بما في ذلك الأزياء الرسمية والأحذية.

الاستخدامات المبكرة استعملت فيها خواص التوتر السطحي الفلورية، ومع ذلك فقد تم استبدالها بسرعة بالبوليمرات المفلورة عالية الوزن الجزيئي، والتي هي في معظمها عادةً أكرييلات بولي (ميثيل) المفلورة. البوليمرات

المفورة عادة ما تكون مشتتات (مفرقات) بوليمر مائية والتي يتم تخفيفها ومن ثم يتم استخدامها على الجلد والمنسوجات أو الورق، من ثم تجفيفها. تم تصميم البوليمرات لتكون عالية الامتصاص، وفي بعض الحالات، لتنحد كيميائيا مع النسيج والجلود أو الورق. بالنسبة للمنسوجات والجلود، فقد تم تصميم البوليمرات ل تستعمل عقب عملية التنظيف/الغسيل ولتنبقي طوال عمر المادة المعالجة.

عمليات التشطيب

بصفة عامة، يمكن تقسيم عمليات التشطيب إلى مجموعة متنوعة من عمليات التشطيب الميكانيكية عن طريق تطبيق طلاء السطح أو من خلال التشريب من سطح الورق، والمنسوجات، والجلود أو بعض المواد الأخرى.

يكون الهدف العام من عملية التشطيب هو تحسين مظهر المنتج النهائي وإعطاء خصائص الأداء المتreqع من المنتج النهائي وذلك فيما يتعلق باللون، اللمعان، التداول، المرونة، والالتصالق، والثبات عند الفرك، علاوة على غيرها من الخصائص مثل القابلية للتمدد، التحطط والثبات عند التعرض للعرق والضوء، ونفاذية بخار الماء والمقاومة للماء كما هو مطلوب للاستخدام النهائي. وهناك مجموعة واسعة من عمليات التشطيب الميكانيكية يمكن تنفيذها بغرض تحسين مظهر وملمس المواد المصنعة (IPPC، 2003).

ويكون الغرض من تطبيق طلاء السطح هو توفير:

- الحماية من الملوثات (المياه والنفط والاتساخ، الخ)
- التلوين اللازم لتعديل اللون المصبوغ، وتثبيت الألوان الموجودة في الصبغات، وحتى تلوين أو إخفاء العيوب.
- التعديلات المطلوبة للتعامل مع وتحقيق اللمعان
- الأشكال الجذابة أو التأثيرات الفخمة
- التعديلات المطلوبة لتلبية المتطلبات الأخرى للعملاء.

عمليات الطلاء الحالية و الطباعة

هذه العمليات تتضمن عمل طبقة رقيقة أو عجينة من مادة ذات وظيفة معينة في هذه الحالة يكون منتج كيميائي فلوري - مواد مثل الورق والنسيج، والأفلام، وورق الفضي (الفوبل) أو مخزون الألواح.

هناك تقنيات طلاء مختلفة في الأسواق منها:

- طلاء بالحفر (بالأكليشيه) Gravure coating
- طلاء الدوران العكسي Revere roll coating

• طلاء بالدوران حول سكين "طلاء الفجوة" gap coating

• طلاء قصيب القياس Metering rod coating

• طلاء إخفاء التشققات (الفتحات والنتوءات) slot die (slot, extrusion) coating

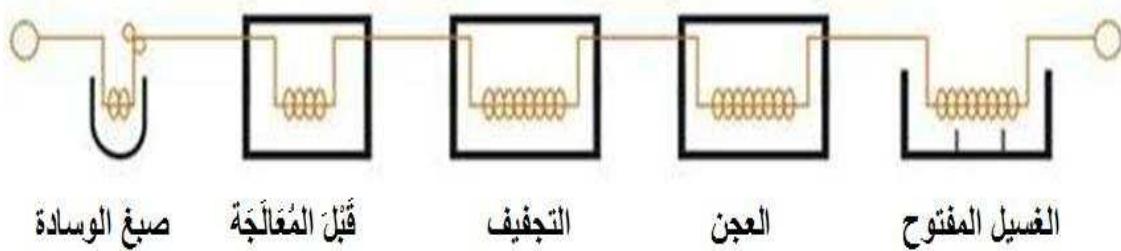
• طلاء الغمر (DIP) immersion (Dip) coating (DIP)

• طلاء ستائر curtain coating

• طلاء سكين الهواء air knife coating

عمليات التسريب الحالية

يتم عادة استخدام المواد الكيميائية الفلورية الطاردة (الصادرة) بالاتحاد مع مساعدات تشطيب أخرى عن طريق عملية العلاج بالوسادة الجافة، كما هو موضح في الشكل 1.2.



شكل 1.2. المبدأ العام لعملية العلاج بالوسادة الجافة (IPPC, 2003).

ملاحظة: عادة ما تسمى عملية العجن أحياناً بالمعالجة أو التثبيت.

وفي كثير من الحالات ما يتم استخدامها مع "المواد الباسطة"، التي يمكن أن تكون هي نفسها المواد الطاردة الأخرى (مثل المواد الطاردة لراتنجات الميلامين أو الأيزوسيلانات المتعددة). يؤدى استخدام هذه "المواد الباسطة" إلى خفض الكمية المطلوبة من المواد الكيميائية الفلورية، مع انخفاض مماثل في تكاليف هذه المعالجة. معاملات التشطيب بواسطة المواد الكيميائية الفلورية الطاردة تنتج إبعاثات من المركبات العضوية المتطرافية في هواء العادم. هذه الإبعاثات يمكن أن تزد إلى ما يلي:

- المذيبات الموجودة في المستحضرات (الكيتونات، والاسترات، والكحولات، الكحولات ثنائية الكربوكسيل).
 - "المواد الباسطة"، والتي تتحطم تحت ظروف درجات الحرارة العالية لتعطى بعض المنتجات مثل الكحولات والكيتونات، وكذلك أيضاً الأوكسيمات خاصة ببوتان أوكتسيم (التي هي مادة مسرطنة).
 - مركبات الفلور العضوية، والتي تطلق أيضاً مركبات الفلور العضوي الثانوية المنفصلة عن المركب الأصلي كمركبات ثانوية fluororganic by-products.
- وفيما يتعلق بتلوث المياه، فإنه يجب الأخذ في الاعتبار أن راتجات متعدد السيلوكسان polysiloxanes، الميلانين والفلوروكاربون جميعاً تتسم بانخفاض قابليتها للتدهور (التحلل) الحيوي والاستبعاد (العزل) الحيوي (IPPC, 2003).

كيمياء صناعة المنسوجات والأوراق والجلود

حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكيمياء البديلة

التشطيبات المفلورة هي التكنولوجيا الوحيدة المعروفة التي تؤدي إلى مقاومة فعالة للزيت والماء وكذلك خصائص الإظهار. تاريخياً، فقد تم استخدام البوليمرات المفلورة القائمة على كيمياء الفلورة الكهروكيميائية لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان. استخدمت المواد ذات الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لمعالجة المنسوجات، لكن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان على هذا النحو كان ممثلاً فيما يصل إلى 62% من الوزن في المواد. بالإضافة إلى ذلك، فقد تم أيضاً استخدام البوليمرات القائمة على الفلوروتيلومرات. وكما ذكر سابقاً، فقد توافقت كبريات الشركات المصنعة جنباً إلى جنب مع المنظمين العالميين لوقف تصنيع المنتجات الفلورية "طويلة السلسلة" والانتقال إلى المنتجات الفلورية "قصيرة السلسلة". وقد عرفت هذه المنتجات قصيرة السلسلة الجديدة على أنها أفضل التقنيات المتاحة لتحقيق مستويات الأداء المطلوب، وقد تمت الموافقة عليها من أجل تصنيع والبيع والاستخدام، وقد أكدت التوصل إلى الأداء المرغوب عند استخدامها في المنسوجات والجلود والأوراق.

التشطيبات البديلة الكارهة للماء للمنسوجات

بالنسبة لبعض الاستخدامات، مثل ملابس الخروج (العرضية)، والخيام، المظلات، الخ، فإن التأثير الطارد للماء للمنسوجات هو الخاصية الرئيسية المطلوبة من قبل المستخدمين. ولمثل هذه الاستخدامات، هناك العديد من البدائل الموجودة للفلوروكربونات والتي لا تعتمد على تركيبات كيميائية ثابتة.

- المواد الطاردة القائمة على الشمع والتي تتكون من مستحضرات ملح المعdenي للبارافين
- متعدد الاليوريثانات المعدلة الكارهة للماء (متعدد الاليوريثانات عالي التفريغ الكاره للمياه والتي تسمى ديندريميرات (الجزئيات المترفرفة)).

• المواد الطاردة للسليلون

• المواد الطاردة القائمة على الرايتجات المكونة من رايتجات الميلامين الدهنية المعدلة.

يمكن أن تعطى التكنولوجيات البديلة غير المفلورة مثل الشموع الهيدروكربونية والسليلون طرداً للمياه طويلاً المدى aka ذات الخصائص الكارهة للماء) ولكن غير طاردة للزيت أو قدرة للتخلص من الزيت والأتربة. إذا كان مطلوباً طرد الزيت والماء أو الأتربة، فإن البوليمرات المفلورة هي المنوط بها ذلك.

مع التكنولوجيات البديلة والقادرة تماماً والمقبولة والمتحادة تجاريًا في جميع أنحاء العالم، فإنه ليست هناك حاجة لاستخدام كيمياء المواد المشتقة أو المحتوية أو المطلقة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في معالجة المنسوجات، والجلود أو الأوراق. ونظرًا لأن هذه البديلات ذات صفات خاصة، فإن صناعة المنسوجات تحتاج إلى أن تكون انتقائية جداً بخصوص أفضل التقنيات المتحادة وأفضل الممارسات البيئية، اعتماداً على أي غرض من أجله يستخدم أي نوع من الكيمياء.

3.1.2. السجاد

يمكن استخدام البوليمرات المفلورة أثناء عملية تصنيع السجاد المصنوع من الألياف الطبيعية أو الصناعية (مثل الصوف) وذلك لإعطاء حماية من البقع والأتربة. ومن الأهمية بمكان توفير القدرة على طرد الأتربة الزرقاء. وعادة ما تكون هذه المنتجات مواد مفرقة مائية من البوليمرات المفلورة التي يتم استخدامها عادة على سطح السجاد عن طريق الرش أو استخدامها بواسطة تطبيق الرغوة كمحلول مائي من البوليمرات المفلورة، ثم يتبعها التجفيف مباشرة. يتم تصميم البوليمرات المفلورة بغرض الالتصاق القوى مع ألياف السجاد وأن تتحمل كذلك عملية خدش الملابس (الحك) والتنظيف.

الحالة المتعلقة بالكيمياء السابقة والحالية بالنسبة للسجاد هي نفسها التي تم توضيحها بالنسبة للمنسوجات والجلود والأوراق (أنظر القسم 2.1.2). ونظرًا لتوفر التكنولوجيات البديلة والقادرة تماماً والمقبولة والمتحادة تجاريًا في جميع أنحاء العالم، فعلى ذلك فليست هناك حاجة لاستخدام كيمياء المواد المشتقة أو المحتوية أو المطلقة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في معالجة السجاد.

4.1.2. الورق والتغليف

عادة ما تستخدم المركبات المفلورة لتجعل الورق والورق المقوى (الكرتون) مقاوماً للماء والشحوم وبالتالي يتم استخدامها بنسبة صغيرة فقط من سوق الأوراق الكلية (حوالي 8٪)، وذلك فيما هو متعلق بالأوراق التي من ضروري أن تكون محمية من الشحوم. مثل هذه الأنواع من الأوراق المغلفة لها أهمية خاصة في صناعة الأغذية.

على غرار ما هو موجود في المنسوجات والسجاد والجلود، فإن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан لا يستخدم بنفسه مباشرة، ولكن يكون جزءاً من البوليمر. مرة أخرى، لا تزال تتوارد بعض من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан كشوائب في البوليمر، والتي تؤدي إلى المحتوى المتبقى من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، والتي تكون عادة في حدود ٪ 0.1 (Kara et al., 2010).

كما ذكر سابقاً في القسم 2.1.2، ليست هناك حاجة لاستخدام كيمياء المواد المشتقة أو المحتوية أو المطلقة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан PFOS في معالجة الأوراق، وذلك لتوفر تكنولوجيات بديلة قادرة تماماً ومحبولة ومتوفرة على نطاق تجاري في جميع أنحاء العالم.

2.2. المبيدات الحشرية

1.2.2. المقدمة

يستخدم ن-إيثيل سلفوناميد المشبع (EtFOSA; سلفوراميد CAS رقم 4151-50-2)، والذي يطلق عليه أيضاً سلفوراميد، كمادة خافضة للتوتر السطحي أو كمبيد ضد النمل الأبيض والصراسير، والنمل. علاوة على وظيفته كمبيد، يمكن استخدام خواص التوتر السطحي الفلورية كمواد ذات نشاط سطحي "خاملة" (محسنات) في منتجات مبيدات الآفات. وكلا المادتين ذوي الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан وهما ن-إيثيل-ن-[سبعين عشر فلوريد اوكليل] سلفونيل] غليسينات البوتاسيوم (CAS رقم 2991-51-7) وكذلك ن-إيثيل-ن-[سبعين عشر فلوريد اوكليل] سلفونيل] غليسينات البوتاسيوم رقم 1652-63-7، قد تمت الموافقة عليهما في مستحضرات مبيدات الآفات في الولايات المتحدة الأمريكية. كلا المادتين الكيميائيتين لهما استخدامات أخرى، على سبيل المثال، كمواد منظفة. لقد استخدمت مشتقات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في مبيدات الآفات نظراً لأنها اعتبرت خاملة نوعاً وغير سامة للإنسان.

2.2.2. المبيدات الحالية لمكافحة النمل الناري الأحمر والنمل الأبيض

السلفوراميد عبارة عن مادة ذات صلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والتي تم استخدامها في المبيدات الحشرية بتركيز يتراوح من 0.01 - 0.1 % بمعدل حجم سنوي يصل إلى 17 طن (OECD, 2006).

وفقاً للمعلومات المقدمة إلى أمانة اتفاقية ستوكهولم، يستخدم السلفوراميد في مكافحة الآفات (في مكافحة الصراسير والنمل الأبيض، والنمل الناري) في جمهورية الصين الشعبية (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010).

3.2.2 المواد ذات الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمبيدات البديلة لمكافحة النمل القاطع للأوراق

لا يزال يستخدم السلفوراميد في البرازيل كمادة فعالة في تحضير الطعوم السامة للنمل من أجل مكافحة النمل القاطع للأوراق التابع لجنس *Atta* و *Acromyrmex*، وهي تلك الحشرات المتنسبية في إحداث معظم الأضرار التي لحقت بقطاع الزراعة بالبرازيل.

حالياً، فإن المواد الفعالة المسجلة في البرازيل بغرض إنتاج الطعوم السامة لمكافحة النمل القاطع للأوراق هي سلفوراميد، فبرونيل وكلوربيريفوس، والمركبان الأخيران يحثثان سمية حادة للإنسان والبيئة مقارنة بسلفوراميد. علاوة على ذلك، وهناك تشكيك في فعالية هذه المواد، ويتم حالياً دراسة بدائل جديدة لها في البرازيل. في البرازيل لا يمكن حالياً استبدال السلفوراميد بكفاءة بأي من المنتجات الأخرى المسجلة تجارياً لنفس الغرض. ويعتبر السلفوراميد هو المادة الفعالة الوحيدة بما فيها من جميع الخصائص الضرورية لأداء وظيفتها بفعالية كطعم للنمل، مما يجعله الخيار الوحيد الفعال في مكافحة النمل القاطع للأوراق.

وهناك العديد من الاختلافات بين النمل القاطع للأوراق والنمل الوافد أو الدخيل (النمل الحضري)، بما في ذلك السلوك الغذائي. مثل هذه الاختلافات تفسر فاعلية ونجاح مواد فعالة معينة في مكافحة النمل الحضري وفشلها في مكافحة النمل القاطع للأوراق. وقد تم اختبار بعض المركبات ضد النمل القاطع للأوراق مثل الفينوكسي كارب، بايربيروكسيفين، ديفلوبينزوروون، تيفلوبينزوروون، سيلانيفون، برودون، وميثوبرين ولكنها جمیعاً لم تكون فعالة. المبيد الحشري المناسب المستخدم في تجهيز الطعوم لمكافحة النمل القاطع للأوراق يجب أن يكون قاتلاً عند التركيزات المنخفضة، وأن يعمل عن طريق الابتلاع وأن يؤخر إظهار تأثيره السام. منذ عام 1958، تم دراسة أكثر من 5700 مركب كيميائي لمكافحة النمل في كثير من البلدان. وقد أظهر أقل من 1% من تلك المركبات المختبرة فاعليته (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3، 2010).

3.2 سوائل الطيران الهيدروليكيه

1.3.2. حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكيميات البديلة

أثناء عملية تصنيع سوائل الطيران الهيدروليكيه، تستخدم المواد ذات الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو المواد البادئة له، مثل مادة سلفونات بيرفلوروكتان البوتاسيوم، كمادة مضافة بمحتوى قدرة حوالي 0.1% (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3، 2010).

هناك بعض الشكوك حول توفر المواد البديلة في هذا المجال. سوائل الطيران الهيدروليكيه التي لا تحتوي على المواد الكيميائية المفلورة والقائمة على أسترات الفوسفات مثلًا موجودة والكيماويات الفلورينية عدا حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من الممكن أيضًا استخدامها. ويدرك أن البحث عن البديل قد استمر خلال الثلاثون عاماً الماضية. وعلى الرغم من القول بأنه تم اختبار عدة مركبات مختلفة، غير أن أيًا من الفلوروتيلومرات أو المواد الكيميائية غير المفلورة لم يحقق متطلبات الأداء أو معايير السلامة العالية لهذه الصناعة. لا يعتبر ملح البوتاسيوم لسلفونات

سيكلو هكسيل البيرفلوروايثيل (CAS رقم 42-67584-3) بادئ لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، وقد تم استخدامه في الزيوت الهيدروليكيّة بدلاً من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан. ولقد توقفت شركة ثرى إم عن إنتاج تلك المواد الكيميائية، والتي كانت تنتجها سابقاً، وربما يعود ذلك لقلة الطلب عليها .(UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010)

4.2. رغاوي مكافحة الحرائق

1.4.2. عمليات التشطيف

تعتبر الرغاوي التي تكون طبقة مائيّة رقيقة (AFFF)، والتي يشار إليها أحياناً كرغاوي مكافحة الحرائق المائيّة مصطلح عام للمنتجات المستخدمة عالمياً لمكافحة الحرائق/أو منتجات إخماد البخار المستخدمة عالمياً لحماية كل من الأرواح والممتلكات. وتعتبر رغاوي مكافحة الحرائق التي تكون طبقة مائيّة رقيقة هي فريدة من نوعها من بين رغاوي مكافحة الحرائق الأخرى وذلك نظراً لاحتواها على نسبة ضئيلة من المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية (خاضعات التوتر السطحي الفلورية). هذا المكون الرئيسي يعطى سمات أداء فريدة لهذا المنتج، والذي يتبيّن لها أن تكون فعالة للغاية في منع وإطفاء الحرائق، وخاصة حرائق الدرجة الثانية (ب) من حوادث السوائل القابلة للاشتعال. يمكن استخدام منتجات الرغاوي التي تكون طبقة مائيّة رقيقة في كل من الأنظمة الثابتة أو المحمولة (مثل أنظمة الرش وطفايات الحريق المحمولة، والاسطوانات المحمولة وسيارات مكافحة الحرائق (سيارات الإطفاء)، وما إلى ذلك). في معظم الحالات، يتم شراء رغاوي مكافحة الحرائق التي تكون طبقة مائيّة رقيقة على أنها محلول مركز ، والذي عادة ما يشار إليه كـ "3%" أو "6%", اعتماداً على نسبة الخلط (عند الاستخدام) مع الماء Concentrate.

ليس بالضرورة أن تستخدم رغاوي مكافحة الحرائق في كل حالة. ويمكن فقط تحديد و اختيار المنتج الصحيح من خلال دراسة متأنيّة للحالة التي في المتناول (حادث طاري أو تصميم نظام لحماية الحياة/الممتلكات) واستعراض أ��اد الأبنية المحلية والإجراءات الأخرى. ومن المهم أن تذكر أن الرغاوي قد أثبتت أنها فعالة للغاية للغاية للأغراض المحددة لها.

2.4.2. أنواع الرغاوي

أعدت الرغاوي لأنواع الحرائق من الفئات التالية (أ) (المواد القابلة للاحتراق الصلبة) والفئة (ب) (السوائل القابلة للاشتعال). أما الرغاوي التي تكون طبقة مائيّة رقيقة فقد أعدت لتكون فعالة خاصة في التعامل مع الحوادث من الفئة (ب).

وتكون رغوى الفئة (ب) من نوعين رئيسين هما الرغوى الصناعية والرغوى البروتينية.

الرغوى (المخلقة) الصناعية

إن كل من الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة AFFFs والرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة المقاومة للكحول (AR-AFFFs) هي رغوى صناعية تقوم على أساس المادة الخاضعة للتوتر السطحي المخلقة (ولكنها ليست مواد كيميائية فلورية). تم تصميم الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة المقاومة للكحول AR-AFFFs بحيث تكون فعالة في وجود الكحولات وغيرها من المركبات غير القابلة للامتصاص بالماء.

الرغوى البروتينية

تحتوى الرغوى البروتينية على البروتينات الطبيعية كمواد رغوية، وبالتالي، فهي ليست أكثر أو أقل قابلية للتدهور الحيوي من الرغوى الصناعية. أنواع الرغوى البروتينية تشمل رغوى البروتين العادي (P)، الرغوة البروتينية (FFF)، الرغوى البروتينية الفلورية التي تكون طبقة رقيقة (FFF)， الرغوى البروتينية الفلورية المقاومة للكحول (AR-FP)، الرغوى البروتينية الفلورية المقاومة للكحول والتي تكون طبقة مائبة رقيقة (AR-FFF).

المواد الكيميائية المستخدمة لجعل المواد الخاضعة للتوتر السطحي الفلورية والتي تعتبر مكوناً رئيسياً في الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة يتم تصنيعها خلال عمليات مختلفة ولها تراكيب كيميائية مختلفة.

كانت المواد الخاضعة للتوتر السطحي الفلورية المستخدمة في الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة في كثير من الأحيان قائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان وذلك قبل عام 2000، وهو ما نتج عنه الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو بادئاته. في الوقت نفسه، فإن الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة القائمة على الفلوروتيلومرات طويلة السلسلة متوفرة أيضاً لبعض المنتجات والاستخدامات. بعد وقت قصير من إعلان شركة ثري إم عن التوقف عن تصنيع المنتجات القائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في عام 2000، فإن الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة والقائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لم تعد متوفرة في البلدان المتقدمة. ثم أصبح المعروض الرئيسي من رغوى مكافحة الحريق التي تكون طبقة مائبة رقيقة هو القائم على الفلوروتيلومرات. وعلى مدى السنوات العديدة الماضية، فقد قامت الشركات المصنعة للرغوى التي تكون طبقة مائبة قائمة على الفلوروتيلومرات باستبدال خواص التوتر السطحي الفلورية طويلة السلسلة بأخرى قصيرة السلسلة. وبالتالي فإن المركبات المشبعة بالفلور (PFCs) في الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة قائمة على الفلوروتيلومرات هي ذات جزيئات قصيرة السلسلة، قائمة عموماً على 2:6 تيلومير، وتمثل إلى أن تكون ذات تراكم حيوي أقل وسمية أقل. الرغوى التي تكون طبقة مائبة رقيقة القائمة على التلومير لا تحتوي على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان ولكن قد تحتوي على المكونات التي يمكن أن تتدحر (تنحل) لتعطى حامض البيرفلوروكنانويك PFOA أو الأحماض الكربوكسيلية المشبعة بالفلور قصيرة السلسلة.

3.4.2 اختيار الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة

تتطلب عملية اختيار الرغوة لاستخدامها في أي حالة معينة عناية تامة، مع الأخذ في الاعتبار عوامل عديدة. ويجب أن يكون لخبراء الرقاقة من الحريق الدور الرائد في اتخاذ مثل هذه القرارات. وعند تقييم الرغوة للاستخدام في من أو في مكافحة الحريق، يمكن الأخذ في الاعتبار عدة عوامل منها:

- هل هناك احتياج لأي نوع من الرغوة مطلوب حقا؟ على سبيل المثال، في حالة الفئة (أ)، فإنه قد لا يكون من الضروري استخدام أي رغوة للسيطرة على الوضع.
- إذا اعتبر أن استخدام الرغوة واجب وأو ضروري، فهل يجب أن تكون الرغوة من الفئة (ب)؟ على الرغم من أن رغاوي الفئة (ب) قد تكون فعالة جداً في حراقن الفئة (أ)، لكن هناك تقنيات أخرى قد تكون على نفس القدر من الفعالية بل وأكثر ملائمة.
- لو أن الفئة (ب) (السوائل القابلة للاشتعال) هي الحالة الموجودة فعلاً، فما هو نوع الرغوة من الفئة (ب) الأنسب والأكثر فعالية؟
- في الحالات التي تستدعي استخدام الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة AFFF أو الرغاوي المقاومة للكحول والتي تكون طبقة مائية رقيقة AR-AFFF، هل تم الأخذ في الاعتبار استخدام أحدث المنتجات المتوفرة في السوق؟ قد يظهر على السطح أهمية هذا السؤال عند عمل حصر للأعمار الموجودة من الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة AFFF وتقييم أداؤها المعتمد، وهو ما قد يشير أيضاً إلى الحاجة لاستبدال هذا المنتج.
- المرجع الوحيد الذي يحدد بدائل الاستخدام يمكن الاطلاع عليه في "إرشادات عن بدائل سلفونات الفلورو أوكتان المشبع ومشتقاته (UNE/P/POPS/POPRC.6/Add.3, 2010). وكما ذكر سابقاً، فإنه من الأهمية بمكان أن يؤخذ في الاعتبار الفعالية العالية لمنتجات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة AFFF في حماية كل من الأرواح والممتلكات عند اتخاذ القرارات وتحديد نظام التصميم، كما أن خبرة أفراد الحماية من الحريق تكون ضرورية جداً في مثل هذه الأمور.

5.2 عمليات الطلاء المعدني الصلد والزخرفي

1.5.2. حامض السلفونيكي بيرفلورو اوكتان و الكيمياء البديلة

يعتبر حامض السلفونيكي بيرفلورو اوكتان مفید كمادة خافضة للتوتر السطحي أو مادة مبللة في صناعة الطلاء الكهربائي لتحقيق سمك متباين من الطلاء أو "أثر" كيميائي متباين (Zhou et al., 2003). كما أنه بمثابة مادة مثبتة لانتشار الرزاز حتى لا تتلوث الحمامات القريبة وللحذر من الخسائر (الفقد) الناجمة عن الاحتكاك (UNE/P/POPS/POPRC.3/20/Add.5, 2007)، فمن شأنه أيضاً أن يقلل من إبعاثات الإيرروسولات من الطلاء بالكروم ويحسن بيئة العمل.

لقد استخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان مبكراً في الطلاءات الزخرفية بالكرום، ولكن التكنولوجيا الجديدة باستخدام الكروم III بدلاً من الكروم VI جعلت هذا الاستخدام قد عفا عليه الزمن على الأرجح. وعلى الرغم من أن استخدام الكروم-III لا يعمل للطلاء الصلد بالكروم، فقد استخدمت بعض أنواع من المواد خلاف حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في كل من الطلاء الزخرفي والصلد بالكروم. هناك بدائل غير فلورية للطلاء الزخرفي بالكروم والصلد بالكروم متوفرة حالياً في السوق الأوروبية. وهي جديدة تماماً ولا يزال بعضها تحت الاختبار. هذه البدائل القابلة للتدبر تبدو قابلة للعمل، ولكنها تتطلب باستمرار الإضافة إلى والتقليل في حمام الكروم جنباً إلى جنب مع بعض التغييرات التقنية قبل استخدام هذه البدائل. في نفس الوقت، تستخدم خوافض التوتر السطحي القائمة على التلويمير أيضاً كوسيلة تكنولوجية سهلة.

2.5.2. الطلاء الكهربائي للبلاستيك

يستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان كمادة مبللة أثناء مرحلة ما قبل المعالجة (النفث) للبلاستيك، والتي تكون ضرورية قبل عملية الطلاء الكهربائي. فهو يوفر القدرة على تبلل السطح وأثر كيميائي متجانس لكل من حامض الكبريتيك والكروميك المستخدمين في عملية النفث (الحفر).

3.5.2. منتجات المطاط والبلاستيك

تستخدم مشتقات سلفونات الفلور اوكتان المشبعة (PFBS) أو العديد من المركبات المشبعة بالفلور رباعية الكربون كبدائل لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في نازعات الرغوى للقوالب المطاطية في الطلاء الكهربائي وكمواد مضافة في البلاستيك. ويمكن الاطلاع على المزيد من المعلومات عن بدائل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في "الإرشادات عن بدائل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان ومشتقاته" (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010).

6.2. إنتاج النفط والغاز المستحدث كيميائياً

1.6.2. حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكيمياء البديلة

تفيد التقارير بأن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان يستخدم في بعض المناطق من العالم كمواد خافضة للتوتر السطحي في تحفيز آبار النفط بغرض استرداد النفط المحتبس بين المسام الصغيرة بين جزيئات الصخور. وبصفة عامة فإن عمليات التحفيز لآبار النفط هي عمليات متنوعة تجرى على الآبار لتحسين إنتاجيتها. هناك نوعان رئисيان من العمليات هما مصفوفة التحميص والتكسير الهيدروليكي.

تتمثل بسائل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في سلفونات البيرفلوروبوتان، خواص التوتر السطحي الفلورية القائمة على التلوميرات أو البوليمرات، الأمينات المستبدلة المشبعة بالفلور الأكيل perfluoroalkyl-substituted amine، والأحماض، والأحماض الأمينية، وأحماض الثيوأثيرات. في معظم أنحاء العالم حيث يجري التقليب وإنتاج النفط، غالباً ما تلتزم شركات الخدمات النفطية العاملة في تقديم خدمات التحفيز بصورة جيدة باستخدام مستحضرات من الكحولات، فينولات الألکيل، الاسترات، الهيدروكربونات العطرية، والأملاح غير العضوية، والكحولات المثيلية، والفلوروكربونات الاليفاتية لتحفيز آبار النفط. خدمات تحفيز آبار النفط تشمل أيضاً التحكم في التآكل، والتحكم في الماء المائي/انسداد المياه والتحكم في الحديد، والطلقة، وإزالة شمع البارافين والاسفلتين والوقاية من فقدان وتحويل السوائل. ولقد اتسمت عمليات استخراج النفط بأفضل الممارسات العالمية.

7.2. صناعة الإلكترونيات

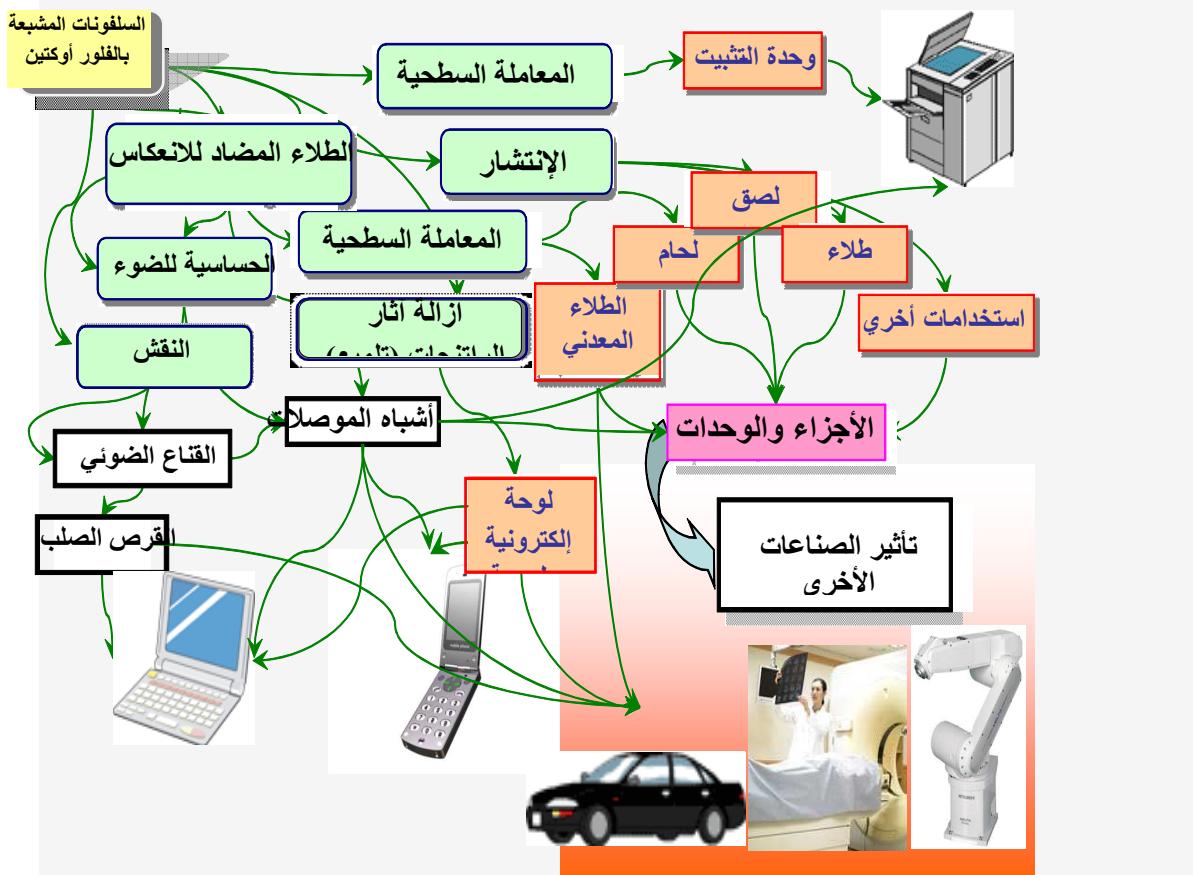
1.7.2. حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والكييماء البديلة

غالباً ما تتطلب المعدات الكهربائية والإلكترونية مئات المكونات والآلاف من عمليات التجهيز. يدخل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في استخدامات عديدة ومختلفة في صناعة الإلكترونيات ويشارك في العديد من العمليات الالزامية لإنتاج الأجزاء الكهربائية والإلكترونية (أنظر الشكل 2.2). وتستخدم المواد الكيميائية القائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في تصنيع الكاميرات الرقمية، والهواتف المحمولة، والطبعات، والمساحات الضوئية، وأنظمة الاتصالات عبر الأقمار الصناعية، وأنظمة الرادار وما شابه ذلك. المركبات القائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан هي كيماويات تستخدم في التجهيز، والمنتجات النهائية غالباً ما تكون خالية من آثار حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан.

يمكن استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан كمواد خاضعة للتوتر السطحي في عمليات الحفر (النقش) في صناعة مرشحات أشباه الموصلات المركبة والمرشحات الخزفية. يتم بعد ذلك إضافة حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан كجزء من مادة النقش، ثم تُشطف خلال عملية العلاج بالغسيل اللاحقة.

عمليات التلميع (إزالة الراتنجات) desmear هي عمليات تنعيم السطح من خلال الثقوب في لوحات الدوائر المطبوعة. ويمكن استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан كمادة خاضعة للتوتر السطحي في مادة التلميع (إزالة الراتنجات)، أي مادة الحفر (النقش). يضاف حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан إلى مادة التلميع (إزالة الراتنجات)، وتنشطف بالغسيل. العمليات الأخرى ذات الصلة تم وصفها في المناقشات عن صناعة أشباه الموصلات (القسم 2.7.2) والطلاء المعدني (القسم 5.2).

استخدام السلفونات المشبعة بالفلور أوكتين في صناعة الإلكترونيات(في اليابان)



شكل 2.2. استخدام حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان في سلسلة صناعة الإلکترونيات (اتحاد الصناعات الإلكترونيّة وتكنولوجيا المعلومات اليابانية – مجلس أشباه الموصلات).

2.7.2. صناعة أشباه الموصلات

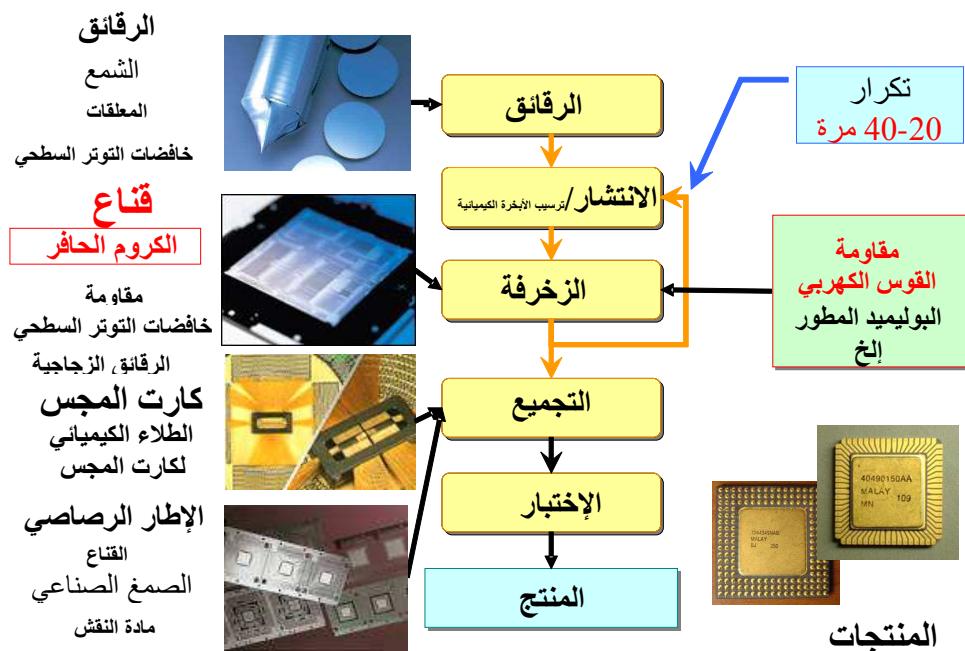
حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان والمواد القائمة عليه هي مواد كيميائية لازمة لصناعة أشباه الموصلات لتجهيز طلاءات مقاومة أو مضادة للانعكاس في الطباعة الحجرية (المعدنية) الراقية. إن صناعة أجهزة أشباه الموصلات المتقدمة ليست ممكنة حاليا بدون استخدام حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان في "الاستخدامات الدقيقة" مثل الطلاءات المقاومة للضوء والمضادة للانعكاس. حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان هو مادة كيميائية تستخدم في العمليات، ولا تتبقي في المنتج النهائي – مثل أجهزة أشباه الموصلات.

وت تكون عملية تصنيع أشباه الموصلات من ما يقرب من 500 خطوة (أنظر الشكل 3.2)، متضمنة أربعة عمليات فيزيائية أساسية:

- الغرس (الزرع)
- العزل (الترسيب)
- الحفر
- الطباعة الحجرية (المعدنية) التصويرية

الطباعة الحجرية (المعدنية) الضوئية هي الأهم بين العمليات الأربع، وهي ضرورية لنجاح تنفيذ العمليات الثلاثة الأخرى، بل وعملية الإنتاج الكلية بشكل عام. إنها تشكل وتعزل الوصلات والترانزستورات، بل تحدد الوصلات البينية المعدنية، كما أنها ترسم خطوط المسارات الكهربائية التي تشكل الترانزستورات وترتبطها معاً. تشكل الطباعة الحجرية التصويرية (الضوئية) حوالي 150 خطوة من مجموع الـ 500 خطوة الإجمالية. تعتبر الطباعة الحجرية التصويرية أيضاً جزء لا غنى عنه عند التصغير المتناهي (نمنة) لأنشباه الموصلات (RPA association, 2004).

استخدام السلفونات المشبعة بالفلور أوكتين في تصنيع أشباه الموصلات



شكل 3.2. الخطوات المختلفة في تصنيع أشباه الموصلات عندما يتم استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان كمادة وسيطة. العمليات التي باللون الأحمر هي متعلقة بالمواد ذات الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان.

المصدر: مجلس رابطة أشباه الموصلات الياباني لصناعات الالكترونيات وتكنولوجيا المعلومات.

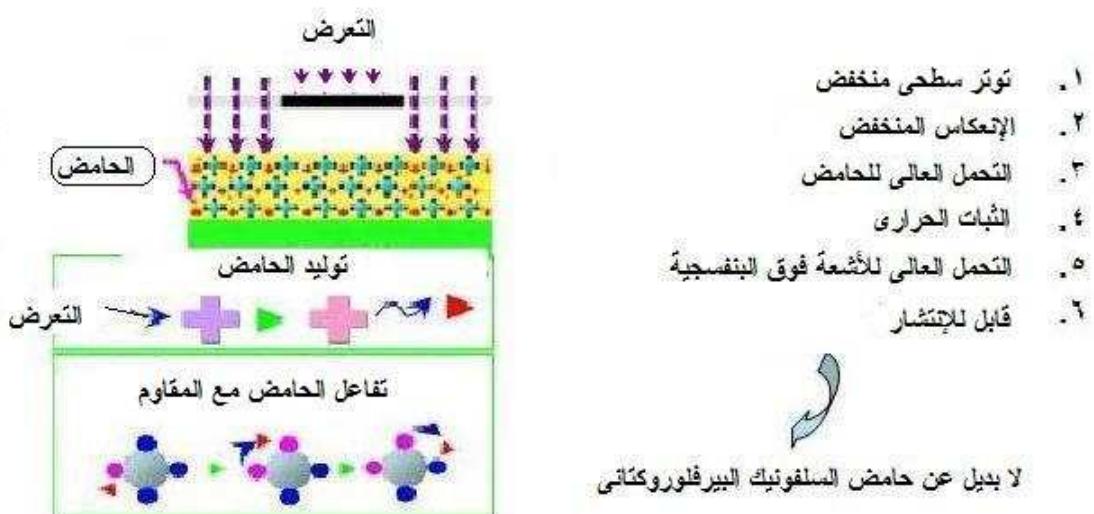
يقل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من التوتر السطحي وكذلك الانعكاس لسوائل النقش (الحفر)، وهي الخصائص ذات الأهمية لعملية الطباعة الحجرية التصويرية الدقيقة في صناعة أشباه الموصلات (مقاومات الضوء، والأقنعة الضوئية). لابد من توفر كميات صغيرة من المركبات القائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان خلال الاستخدامات الدقيقة التالية للطباعة الحجرية (المعدنية)، والتي تلعب دورا حاسما في تحقيق الدقة والإتقان المطلوب لتصنيع رقائق أشباه الموصلات الصغيرة عالية الأداء:

- الزخرفة المتاهية الدقة/ مقاومات الضوء كمولادات حامض الصور و/أو المواد الخافضة للتوتر السطحي.
- الطلاءات المضادة للانعكاس كالمواد الخافضة للتوتر السطحي فريدة الأداء.

مولد حامض الصور

الطول الموجي لشعاع الليزر لأجهزة التعريض قصير جداً

ولهذا لا يمكن الإحتفاظ بالضوء في قاع المقاوم. مولد الحامض يمكن أن يحل هذه المشكلة

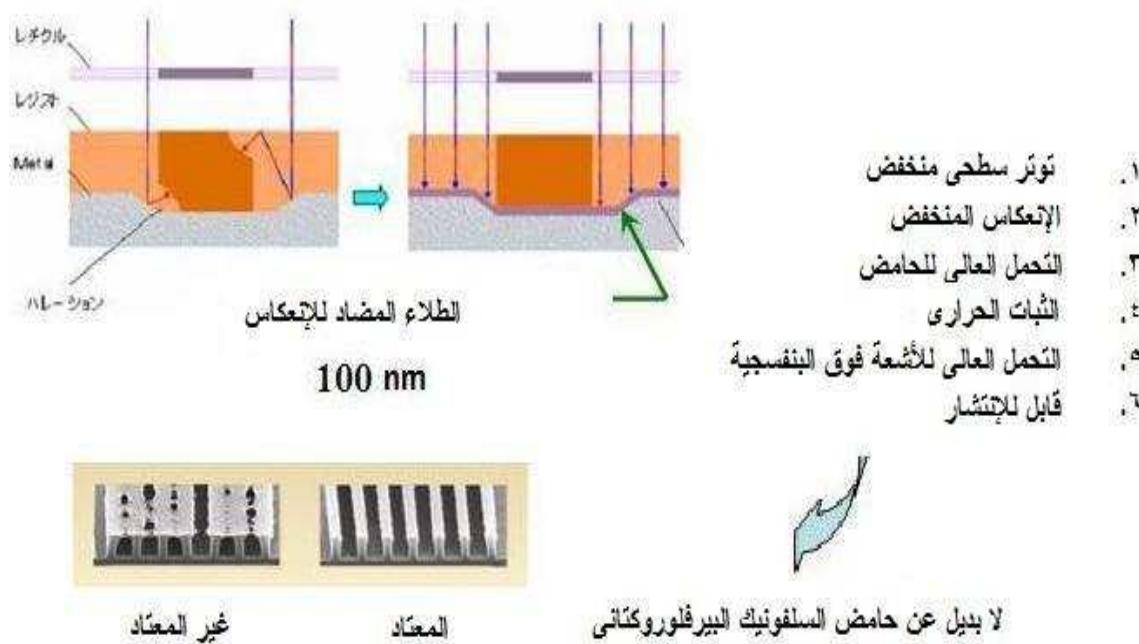


شكل 4.2. وصف الاستخدامات الدقيقة المقاومة للضوء لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد ذات الصلة به في عمليات الطباعة الحجرية (المعدنية) (مجلس رابطة أشباه الموصلات الياباني لصناعات الإلكترونيات وتكنولوجيا المعلومات). ملاحظة الأرقام من ١-٦ تشير إلى وصف الوظائف الهامة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد ذات الصلة به عند استخدامها كمكون للمادة المقاومة للضوء.

يستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان كمكون من مادة مقاومة للضوء (أنظر الشكل 4.2)، بما في ذلك مولد حامض الصور أو المادة الخافضة للتوتر السطحي، أو الطلاء المضاد للانعكاس، المستخدمة في عملية الطباعة الحجرية (المعدنية) الدقيقة لإنتاج أشباه الموصلات أو مكونات مماثلة من الأجهزة الإلكترونية أو غيرها من الأجهزة الصغيرة الحجم (أنظر الشكل 5.2). المقاومة للضوء هي مادة من البوليمر لازمة لتشكيل دائرة كهربائية في عملية

الطباعة الحجرية (المعدنية). يضاف حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان إلى المادة المقاومة للضوء لجعلها تذوب في الماء، وكذلك لإعطائها نشاط سطحي. ونظرًا لشطف (غسل) المادة المقاومة للضوء أثناء عملية الطباعة الحجرية التصويرية، فإن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لا يتبقى منه شيئاً في أشباه الموصلات.

تتضمن صناعة أشباه الموصلات سلسلة من عمليات الطباعة الحجرية التصويرية. وحيث أن الانعكاس المشتت يمكن أن يؤدي إلى اضطراب في شكل الدائرة الكهربائية في التصميم، وعلى ذلك فإن الطلاء المضادة للانعكاس سوف يكون ضرورياً لتجنب الاضطرابات خلال عمليات الطباعة الحجرية التصويرية. يستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في مواد الطلاء المضادة للانعكاس لإعطاء نشاط سطحي ولتنظيم الخصائص الانعكاسية للطلاء بين المعدن وبين الطبقات المقاومة (أنظر الشكل 5.2). ونظرًا لأن المواد المقاومة للضوء يتم غسلها أثناء عملية الطباعة الحجرية (المعدنية)، لذلك فإن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لا يتبقى في أشباه الموصلات. هناك العديد من موردي المقاومات يقوموا ببيع الطلاء العلوي المضاد للانعكاس (TARC)، الطلاء السفلي المضاد للانعكاس (BARC)، والذي يستخدم بالاشتراك مع الأشعة الفرق البنفسجية العميقه (DUV) المقاومة للضوء. وتتطوّي العملية على وضع طلاء علوي رقيق فوق المادة المقاومة لتقليل الضوء المنعكس، وكثيراً ما يتم طلاء النظارات وعدسات الكاميرات بنفس الطريقة ولنفس الأغراض.



شكل 5.2. وصف لاستخدامات الدقيقة للطلاء المضاد للانعكاس لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان PFOS والمواد ذات الصلة به في عمليات الطباعة الحجرية التصويرية. (مجلس رابطة أشباه الموصلات الياباني لصناعات الالكترونيات وتكنولوجيا المعلومات). ملاحظة الأرقام من 1-6 تشير إلى وصف الوظائف الهامة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد ذات الصلة به عند استخدامها كمكون للمادة المقاومة للضوء.

على الرغم من ما يجري في السنوات الأخيرة من بحث وتطوير، إلا أنه لا توجد حالياً مواد بديلة، لبعض الاستخدامات الخاصة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، والتي توفر الوظيفة الدقيقة وتعادل الأداء المطلوب في هذه المستويات من التكنولوجيا.

في صناعة الطباعة الحجرية (المعدنية)، هناك القليل من البديل المتاحة التي من شأنها أن تسمح بإحلال شامل لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في التطبيقات الهامة. وعلى هذا فإن التكنولوجيات الجديدة للطباعة الحجرية (المعدنية)، والتي تعتبر تفاصيلها من الأسرار التجارية، تستخدم مقاوم الضوء بدرجة أقل لكل رقاقة، كما أن المستحضرات الجديدة المقاومة للضوء تحتوي على تركيزات أقل بكثير من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан. وتتمثل الاستخدامات غير الهامة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في مزيجات الحواف البارزة، ومانعات الالتصاق أو مواد التحميض.

3.7.2 صناعة التصوير الضوئي

عادة ما تستخدم المواد الكيميائية القائمة على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في الأغراض التالية في شكل مخاليط، وفي مواد الطلاء المستخدمة في أفلام التصوير الضوئي، وأوراق، وألواح الطباعة : (RPA association, 2004)

- المواد الخافضة للتوتر السطحي
- مواد السيطرة على الشحنات الكهروستاتيكية
- مواد التحكم في الاحتكاك
- المواد الطاردة للأترية
- مواد التحكم في الالتصاق

إن استخدامات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في هذه الصناعة تتضمن طلاءات التوتر السطحي والتدفق الكهربائي، والتحكم في الالتصاق لأفلام التصوير التناهيرية والرقمية، والأوراق، وألواح الطباعة، وكمادة خافضة للتوتر السطحي في المخاليط المستخدمة في عملية تصنيع أفلام التصوير.

3. أسس أفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية في إدارة المواد الكيميائية لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

1.3. المعايير العامة لأفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية

يصف هذا القسم المبادئ، والتدابير، واحتياطات السلامة التي تتطبق على جميع أنواع المنتجات والصناعات المتعلقة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في المجالات التالية:

- التخزين، والتداول ، اختيار الجرعات، والتوزيع، و النقل.
- تحسين المعرفة بالمواد الخام المستخدمة.
- تقليل/تعظيم الاستفادة من المواد الكيميائية المستخدمة
- المعدات (الأدوات).

تم وصف المبادئ الإرشادية والتي تتطبق فقط على فئات عمليات خاصة في الفصل الرابع.

1.1.3. التخزين والتداول والجرعات والتوزيع و النقل لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

ينبغي توخي الحذر عند التخزين، والتداول، والجرعات، التوزيع، ونقل المنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لضمان ما يلي:

- التخزين السليم وفقاً لتعليمات كشف (صحيفة) بيانات سلامة المادة.
- وضع بطاقة ملصقات صحيحة على الحاويات والمعدات في غرف التخزين الخاصة، الحاويات أو موقع المواد الكيميائية السامة والمتفجرة وذلك لتفادي التسرب والانسكاب.
- تحضير الجرعات والتوزيع دون حدوث انسكاب في أنظمة الجرعات الآلية.
- استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان بالقدر الضروري فقط للعملية، وذلك من خلال قياس وتسجيل معدل الاستهلاك لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.

2.1.3. تحسين المعرفة بالمواد الخام المستخدمة

عند التعامل مع المنتجات أو المستحضرات التي تحتوي على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، فإن المعلومات التالية يمكن جمعها وتحليلها وذلك للتخطيط السليم في التعامل معها:

- معلومات من المورد بشأن المواد الكيميائية الأساسية والمساعدة فيما يتعلق بالتخزين السليم والتداول، والخصائص البيئية (مثل الاحتياج الكيميائي من الأكسجين COD، احتياج الخمس أيام من الأكسجين الحيوي BOD_5 ، السمية

المائية، ودرجة التدهور الحيوي/الاستبعاد الحيوي، المحتوى من النيتروجين والفسفور والكبريت والمركبات ذات الصلة بالهالوجينات العضوية القابلة للإذابة (AOX)، نوع وكمية المركبات الطيارة، معامل الانبعاث، الجوانب المتعلقة بالصحة والسلامة.

- معلومات من المورد بشأن أنواع مواد التحضير، كميات المونومير المتبقية ومحتويات المذيب في المواد الخام.
- الخصائص الكيميائية والفيزيائية موضع الاعتبار من أجل التعامل السليم.

3.1.3. تقليل/تعظيم الاستفادة من المواد الكيميائية المستخدمة

يمكن الأخذ في الاعتبار الإجراءات التالية بغرض تقليل وتعظيم الاستفادة من المواد الكيميائية المحتوية على حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان:

- تجنب أي نوع من المواد الكيميائية الفلورية المستخدمة والمواد المساعدة التي قد يكون لها القدرة على التحول إلى أو ينبعث منها حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان.
- استخدام المواد الكيميائية الفلورية التي لا تحول أو ينبعث منها حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان، إلى جانب إجراء عملية مراجعة منتظمة للوصفات التي تشمل المواد المساعدة والمواد الكيميائية التي لها درجة عالية من التدهور الحيوي/الاستبعاد الحيوي. وتفضل المواد منخفضة السمية الإيكولوجية والبشرية، قليلة التطاير وذات كثافة رائحة منخفضة.
- تجنب الفوائض من المواد الكيميائية والمواد المساعدة المستعملة.
- تجنب الأجهزة الإضافية بقدر الإمكان (أجهزة الرش، وأجهزة استخدام الرغوى، وأجهزة الغزل الخاصة).
- تقليل استخدام حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان أو المواد ذات الصلة به إلى أدنى مستوى ممكن إذا لم يكن هناك إمكانية لاستبداله.

4.1.3. المعدات

يجب الأخذ في الاعتبار ما يلي عند اختيار واستخدام المعدات:

- استخدام المعدات المصنوعة من المواد التي تحمل التأكل.
- قصر استخدام المعدات على حامض السلفونيک بيرفلورو اوكتان أو أملاحه فقط.
- تركيب الهوائيات في المكان المتوقع تطاير المواد فيه، ولمنع الانبعاثات في البيئة، وتركيب أجهزة جمع الغبار، أو أجهزة التنظيف، أو الأجهزة المشابهة.
- استخدام المواد التي من المرجح أنها لا تسبب تأكل لأنابيب المعدات، أو أنابيب مياه الصرف.

5.1.3. الملخص

يمكن تلخيص التدابير العامة لأفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان على النحو التالي:

- إجراء التخزين السليم للمنتجات التي تحتوي على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- تنفيذ عمليات التصنيع في نظام مغلق في موقع محدودة.
- الحفاظ على المفاعلات والحاويات والأنبيب التي تحتوي على المواد الأولية ذات الصلة بحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في حالة جيدة محكمة الغلق دون تسريب.
- جمع والتخلص من حمض ومذيب النفايات عند نهاية عملية التصنيع بطريقة بيئية سلية، فيما يكون مناسباً، وعلى هذا فإن عملية الحرق على درجة حرارة مرتفعة قد تكون وسيلة موثوق بها لمعالجة النفايات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- استخدام حاويات تامة الغلق للمنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان لضمان عدم وجود أي تسرب أو تطاير.
- تعليق بطاقة ملصقات بالتركيز وكذلك كشف (صحيفة) بيانات سلامة المواد لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو المواد المحتوية عليه أو بادئاته مع أي من المنتجات التجارية التي تحتوي عليه.
- استعادة مياه الصرف المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، وفصلها إذا أمكن ذلك، وتقليل حجم مياه الصرف، والتعامل معها بشكل صحيح.

2.3. إدارة المياه، الغازات المنبعثة (غازات العادم) وإدارة النفايات الصلبة

ويمكن الأخذ في الاعتبار التدابير التالية لإدارة المياه، وإدارة الغازات المنبعثة (غازات العادم) والنفايات الصلبة:

- تجنب التسرب والارتشاح .
- الاستعاضة عن التسطيف الزائد أو التقليل من استهلاك المياه في التسطيف عن طريق التحكم الأمثل في العملية.
- إعادة استخدام حمامات التسطيف، وبخاصة حمامات التسطيف النهائية.
- عكس تدفق التيار في الغسيل المستمر.
- تنظيف وإعادة تدوير مياه التشغيل من تيارات معينة من مياه الصرف منخفضة التلوث.
- ضمان سلامة التشغيل في المكان لنقادي التعرض غير الضروري والحوادث.
- استخدام مواد التجهيز منخفضة الانبعاثات من خلال سلسلة الإمداد الكلية أينما أمكن.

- استخدام الخيارات منخفضة الانبعاثات.
- الجمع المنفصل للنفايات الصلبة التي تحتوي على كمية غير معروفة من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والممواد ذات الصلة به.
- تخزين هذه النفايات في مقالب دفن النفايات الخاضعة للرقابة (على سبيل المثال موقع دفن النفايات مع ضمان عدم وجود تسرب في البيئة المحيطة).
- إعادة استخدام وإعادة التدوير لمنتجات النفايات المعروفة الخالية من المركبات المشبعة بالفلور RPA (association with BRE ENV., 2004).
- تدمير غير قابل للانعكاس للنفايات المحتوية على كمية غير معروفة من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан والممواد ذات الصلة به عند درجة حرارة تعادل 1100°Cحد أدنى.
- تجنب خلط المحاليل الخالية من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан أو ماء الغسيل بالمحاليل المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан.

3.3. تداول ومعرفة تدفق النفايات

ينبغي أن يؤخذ في الاعتبار المعلومات الآتية عند إدارة تدفق النفايات: (أ) المعاملات التي يتم تنفيذها، (ب) أنواع ونشأ وأصول النفايات حتى يتم قبولها ومعالجتها، (ت) وإجراءات التداول مع الأخذ في الاعتبار المخاطر المرتبطة بها.

يشمل متابعة تدفق النفايات تنفيذ الإجراءات التالية:

- إجراءات ما قبل القبول
- إجراءات القبول
- إجراءات المختلفة لأخذ العينات
- مرافق الاستقبال

سيتم مناقشة كل من أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية لكل من هذه المناطق في الأقسام الأربع المقبلة

1.3.3. إجراءات ما قبل القبول

يجب الأخذ في الاعتبار في تنفيذ إجراءات ما قبل القبول على الأقل العناصر التالية:

- اختبارات للنفايات الواردة فيما يتعلق بالمعاملة المقررة.

- توفر جميع المعلومات الضرورية عن طبيعة عمليات إنتاج النفايات، بما في ذلك التغير في العملية. يجب أن يكون لدى الأشخاص العاملين بإجراءات ما قبل القبول القدرة على التعامل مع جميع الأسئلة ذات الصلة بمعالجة النفايات في مرفق معالجة النفايات.
- نظام لتوفير وتحليل العينات الممثلة للنفايات من عملية الإنتاج المنتجة هذه النفايات من صاحبها الحالي.
- نظام للتحقق بدقة، إن لم يكن هناك تعامل مباشر مع منتجي النفايات، عن المعلومات التي تم استقبالها في مرحلة ما قبل القبول، بما في ذلك تفاصيل الاتصال مع منتجي النفايات، إضافةً للوصف المناسب لمكونات النفايات وخطورتها.
- وجود رمز (كود) وطني للنفايات، متوفّر، مخصص.
- علاج مناسب لكل نوع من النفايات يتم استقباله في المنشأة عن طريق تحديد طريقة المعالجة المناسبة والتحري عن كل نوع من النفايات الجديدة وإتباع منهجية واضحة لتقدير المعالجة لتلك النفايات، مع الأخذ في الاعتبار الخواص الفيزيائية والكيميائية لكل نوع من النفايات على حده والمواصفات الخاصة بالنفايات التي تم معالجتها.
- إذا لزم الأمر، فإنه من الضروري إجراء اختبار معملي لتوصيف النفايات لتحديد تركيز حامض السلفونيك بيرفلورو أوكتان.

2.3.3. إجراءات القبول

- تتضمن إجراءات القبول تنفيذ نظام واضح ومحدد يسمح للشخص القائم بالعمل بقبول النفايات في محطة الاستقبال فقط إذا ما تم تحديد طريقة علاج واضحة ومسار التخلص/الاستعادة للمخرجات من عملية المعالجة.
- التخطيط لهذه الإجراءات ينطوي أيضاً على ضمان احترام كفاءة العلاج الضرورية للتخزين وظروف الشحن (مثل معايير القبول للمخرجات من قبل المنشآت الأخرى):
- اتخاذ التدابير اللازمة للتوثيق التام والتعامل مع النفايات المقبولة الواردة إلى الموقع، مثل نظام الحجز المسبق، على سبيل المثال، لضمان توفر القدرة الكافية للمعالجة.
 - وجود معايير واضحة لا لبس فيها لرفض النفايات والإبلاغ عن كل الأشياء غير المتوقعة.
 - توفر نظام لتحديد الحد الأقصى للنفايات التي يمكن تخزينها في المنشأة.
 - إجراء عملية الفحص البصري للنفايات لقراءة مدى الالتزام بالمواصفات الواردة خلال إجراءات ما قبل القبول. وقد يكون هذا الفحص غير قابل للتطبيق في حالة بعض النفايات السائلة والخطرة.

3.3.3. إجراءات أخذ العينات

يمكن تنفيذ إجراءات أخذ العينات المختلفة لمختلف سفن النفايات الواردة التي تسلم كميات كبيرة/أو حاويات تحتوي على العناصر التالية:

- إجراءات أخذ العينات على أساس إتباع منهج المخاطر، والتي يمكن أن تعتبر نوع النفايات (على سبيل المثال خطرة أو غير خطرة) ومعلومات عن العميل (على سبيل المثال منتج النفايات).
- المعايير الفيزيائية والكيميائية لجميع مواد النفايات المسجلة.
- إجراءات أخذ العينات المختلفة للكميات الكبيرة (السائلة والصلبة)، والحاويات الصغيرة والكبيرة، والعينات المعملية. ويجب زيادة عدد العينات التي يجب أخذها بزيادة عدد الحاويات. وفي الحالات القصوى، لا بد من فحص جميع الحاويات الصغيرة في مقابل أوراق العمل المرفقة. وينبغي أن تتضمن الإجراءات نظام لتسجيل عدد العينات ودرجة التقارب.
- تفاصيل عن طريقة أخذ العينات من النفايات في براميل داخل خزانات معينة، على سبيل المثال، النطاق الزمني بعد الاستلام.
- العينات قبل قبولها.
- الاحتفاظ بسجل عن أخذ العينات في المنشأة لكل حمولة، جنبا إلى جنب مع سجل عن المبررات إلى تعزز كل اختيار للتعامل مع العينة، متضمنة النظم التي تم إتباعها التحديد هذا الاختيار وتسجيل هذه البيانات.
- موقع مناسب ل نقاط أخذ العينات.
- قدرة السفينة المحملة التي سيؤخذ منها العينات (بالنسبة للعينات من البراميل، هناك عامل إضافي وهو العدد الإجمالي للبراميل).
- عدد العينات ودرجة التقارب.
- ظروف التشغيل أثناء أخذ العينات.
- توفر نظام يضمن أن يتم تحليل العينات المأخوذة من النفايات.
- التخزين المؤقت، في حالة درجات الحرارة المحيطة الباردة، لضمان السماح بأخذ العينات بعد إزالة الجليد، مما قد يؤثر على إمكانية تطبيق بعض البنود أعلاه.

4.3.3. مرفق (منشأة) الاستقبال

يمكن أن يشمل مرفق (منشأة) الاستقبال القضايا التالية على الأقل:

- معمل لتحليل جميع العينات بالسرعة المطلوبة باتباع أفضل التقنيات المتاحة BAT. وعادة ما يكون ذلك مطلوباً لضمان نظام جودة قوي، وطرق مراقبة الجودة والحفظ على سجلات مناسبة لتخزين نتائج التحليل. وبصفة خاصة وبالنسبة للنفايات الخطرة، فهذا يتطلب غالباً أن يكون المعمل واقعاً داخل الموقع.
- تخصيص منطقة حجر (عزل) لتخزين النفايات، فضلاً عن توافر إجراءات مكتوبة عن كيفية إدارة النفايات غير المقبولة. ويمكن تخزين النفايات مؤقتاً هناك بأمان إذا كانت المعاينة أو التحليل المبدئي يشير إلى أنها لا تلبي معايير القبول (بما في ذلك، على سبيل المثال البراميل التالفة أو المتأكلة أو الغير معنونة). ويمكن تصميم وإدارة مثل هذا التخزين والإجراءات لتعزيز الإدارة السريعة (عادة مسألة أيام أو أقل) والتي إيجاد حل لهذه النفايات.
- إجراءات واضحة لكيفية التعامل مع النفايات عندما يثبت الفحص وأو التحليل أنها لا تلبي معايير القبول للمصنع أو لا تتناسب مع وصف النفايات الواردة للمحطة أثناء إجراءات ما قبل القبول. تشمل تلك الإجراءات جميع التدابير، كما هو مطلوب عن طريق التصريح أو التشريع الوطني/أو الدولي، بغرض: إبلاغ السلطات المختصة والتخزين الآمن للرسالة لأي فترة انتقالية، أو رفض النفايات وإرجاعها مرة أخرى إلى منتج النفايات أو إلى أي هيئة معتمده أخرى.
- عدم وضع النفايات في منطقة التخزين إلا بعد قبولها.
- علامات معاينة واضحة، بحيث تمثل مناطق التفريغ وأخذ العينات على خريطة الموقع.
- نظام مغلق للصرف.
- التأهيل والتدريب المنتظم للعاملين المشاركون في كل من إجراءات أخذ العينات، الفحص، وإجراءات تحليل العينات.
- استخدام نظام معرف ومتميز لتتبع النفايات (ملصق/الكود) لكل حاوية في هذه المرحلة. وسيلة التعريف هذه يجب أن تحتوي على الأقل على تاريخ الوصول للموقع وكود النفايات.

4.3. الصحة المهنية وإجراءات السلامة

يقدم هذا القسم وصفاً للإجراءات والمعدات والتدابير المتعلقة بالتعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، والحماية الخاصة والشخصية عند العمل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان وإجراءات الإسعافات الأولية.

1.4.3. احتياطات التعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

إجراءات اكتشاف التسرب والانسكاب:

- إغلاق مصدر التسرب، إذا كان ذلك ممكنا دون خطورة.
- احتواء التسرب عن طريق الحواجز والجدر .
- استيعاب التسرب بواسطة الطفلة، نشاره الخشب، أو أي مادة ماصة أخرى.
- وضع جميع المواد المنسكبة، والأوساخ الملوثة، وغيرها من المواد الملوثة في براميل معتمدة بغرض التخلص منها.

التخلص من النفايات:

- يتم التخلص من النفايات وفقاً للوائح المحلية/أو الوطنية.

التعامل والمعدات الخاصة:

- لا توضع المنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في العيون، وعلى الجلد أو الملابس.
- عدم استخدامها داخليا.
- لا تتنفس الأبخرة.
- تحفظ بعيداً عن الحرارة، والشرر، واللهم المكشوف.

احتياجات التخزين:

- تخزن وتحفظ في مكان بارد وجاف بعيداً عن الحرارة، والشرر، واللهم المكشوف.
- التخزين في منطقة جيدة التهوية.

2.4.3. الحماية الخاصة والشخصية: حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

- التهوية الميكانيكية: يوصى باستخدام التهوية الميكانيكية عند استخدام المنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في مكان محكم. خلافاً لذلك، يمكن الاستخدام في منطقة يتتوفر فيها حركة الهواء الطبيعي.
- حماية الجهاز التنفسي: في العمليات التي يمكن أن ينطلق منها البخار، يجب ارتداء جهاز تنفس صناعي مع اسطوانة أو وعاء البخار العضوي.
- القفازات الواقية: من المطاط أو النيوبرين (مطاط صناعي).
- حماية العين: نظارات واقية.
- معدات الوقاية الإضافية: ينبغي أن تكون زجاجات غسل العين أو غيرها من أدوات الشطف متاحة وقريبة.

3.4.3. إجراءات الإسعافات الأولية

للعين:

- أغسل العين على الفور بكمية ماء متدفقة لمدة لا تقل عن 15 دقيقة.
- الاتصال بالطبيب المختص في حالة استمرار الالتهاب.

للجلد:

- أغسل الجلد بالماء المتدفق أو بالماء والصابون إن وجدت.
- إزالة الملابس الملوثة.
- الاتصال بالطبيب المختص في حالة استمرار الالتهاب.

للاستنشاق:

- الخروج إلى الهواء الطلق.
 - في حالة توقف التنفس، عمل تنفس صناعي بسرعة.
 - حافظ على دفع الجسم والهدوء واحصل على الرعاية الطبية اللازمة.
- للاتبتاع:**
- إذا كان واعياً، يستحدث على التقيؤ فوراً بإعطائه كوبين من الماء ودفع الإصبع إلى أسفل الحلق.
 - الحصول على عناية طبية سريعة.
 - بعد تقيؤ المريض، يعطي المريض اللبن أو الماء أو بيكربونات الصوديوم في الماء ليشربه، مع الأخذ في الاعتبار أنه يحظر إعطاء تناول أي شيء عن طريق الفم للشخص فقد الوعي أو الذي يعني من التشنجمات.

4. التدابير الخاصة بأفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية حسب فئة العملية

1.4. المواد المطلية والمشربة

إن أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية بالنسبة لاستخدامات المنسوجات ولوازم التجيد المقاومة للأتربيه والمياه هي:

- استخدام المواد الكيميائية الفلورية والمواد المساعدة ذات الخصائص المعروفة والقليلة الخطورة التي لا تحتوي على، أو تتحول إلى أو ينبع منها حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والمواد ذات الصلة به.

- استبعاد البوليمرات ومنتجاتها الثانوية (الشوائب) وسلوك نواتج التحلل في معالجة مياه الصرف التي تؤدي إلى حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.

1.1.4. تقليل/تعظيم الاستفادة من المواد الكيميائية المستخدمة

تعتبر المواد الكيميائية الطاردة (الصادرة) للماء والزيت والقائمة على أكيل الفلور المشبعة هي مواد غير قابلة للتدوير. في الماضي، استخدمت المنتجات ذات المحتوى العالي من الفلور (9-13٪ بالوزن فلور) وذلك لتحقيق تأثيرات جيدة. هذه المنتجات، وبوليمرات الفلوروكرابون FC تكون ثابتة وأيضا قد تتحطم و/أو تطلق مواد كيميائية مشبعة بالفلور منخفضة الجزيئيات.

وقد أظهرت المستجدات التي حدثت خلال السنوات الماضية، أنه مع تحسين تجسس المواد الكيميائية المشبعة بالفلور عند استخدامها على الأسطح، فإنه يمكن بدرجة كبيرة التقليل من كمية الكربونات المفلورة المحتوية على سلسلة كربون مفلور ثابتة مع إمكانية تحللها إلى حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان دون حدوث انخفاض ملحوظ في الأداء.

وعلى ذلك فإن أفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية لهذه الاستخدامات هي:

- تجنب استخدام مواد زائدة من المواد الكيميائية والمواد المساعدة.
- استخدام مواد الارتباط التي تساعده في تشكيل الفيلم وزيادة بقاء الغسيل.
- استخدام المواد الباسطة ذات القدرة على تحسين التنظيم الذاتي للبوليمر الفلوروكرابوني وتحافظ على البوليمرات الفلوروكرابونية.
- العمل في ظروف علاج مناسبة للحصول على التوجيه الأمثل و الروابط المتبادلة لتشطيب الفلوروكرابون على النسب.
- التأكد من أن النسيج المعد للاستخدام خالي من المواد التي يمكن أن تعرقل التنظيم الذاتي للفلوروكرابون، مثل المنظفات أو مواد إعادة البلل.
- تجنب الاستخدام بالرش بقدر الإمكان.

2.1.4. استخدام التشطيب بالماء الكارهة للماء في المنسوجات ولوازم التجيد

يمكن استخدام العمليات التالية للتقليل من التأثير على البيئة ولضمان بيئة عمل آمنة.

تسليم وتخزين المنتج

يتم توفير المستحلبات المائية في براميل أو حاويات الجملة الوسيطة، وتخزينها في مستودع المصنع. يتم نقل المنتج وتسلیمه عن طريق الشاحنات.

إعداد سوائل الاستخدام

يتم تخفيف المستحلب المائي للبوليمر بالماء في وعاء التحضير، ويكون التركيز النموذجي هو 10-80 جم/لتر. يأخذ العامل الكمية المطلوبة من المنتج (وفقاً للتعليمات الموصوفة) من حاويات الجملة الوسيطة IBCs أو الحاوية بواسطة الدلو (الجردل) وتعبئته في إناء التحضير. ويوصى بارتداء القفازات الواقية المصنوعة من نتريل المطاط، ونظارات السلامة وملابس العمل الواقية كأدوات حماية شخصية، والتي بدونها يمكن أن يتعرض العامل للمنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان. بعد الاستخدام، يتم شطف الدلو بالماء، الذي يتم إضافته إلى سوائل الاستخدام، وتخفف بالكمية المتبقية من الماء.

نقل سوائل الاستخدام

يتم نقل سوائل الاستخدام من خلال نظام الأنابيب المغلقة.

تشطیب النسیج

يتم غمر النسج في محلول الاستخدام، ثم تعصر بواسطة درافيل آلة الغزل. يتم بعد ذلك إعادة السائل الناتج من العصر من سائل الاستخدام مرة أخرى إلى آلة الغزل (معدات الاستخدام الإضافية). يتراوح وقت التشطیب ما بين 2 - 8 ساعات، على أن يكون هناك عامل واحد مسؤول عن التحكم في هذه العملية.

التجفیف والتکثیف

تجري عملية تجفيف النسج في المجفف (فرن التجفيف)، حيث يتم التجفيف والعلاج. وتكون درجة الحرارة النموذجية للتجفيف والتکثیف ما بين 150-180°، خلال هذه الخطوة تتبخر كافة المكونات المتطايرة (مثل الماء والمذيبات العضوية). على ذلك، فينصح بالنسبة للهواء العادم، والذي قد يحتوي على أبخرة محتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، بأن يتم إطلاقه مباشرة في البيئة عن طريق وحدة هواء العادم، أو أن يتم تمريره إلى غسالة هواء العادم.

لف النسيج

يتم لف النسيج بعد خروجه من فرن التجفيف.

تنظيف المعدات

يتم شطف المعدات (أوعية الإعداد و آلة الغزل) بكميات قليلة من الماء. و غالباً ما تضاف مياه الشطف إلى المتبقي من سائل الاستخدام.

أفضل الممارسات البيئية هي إعادة استخدام سائل الاستخدام المتبقي وحفظه لدفعه في عملية الإنتاج المقبلة. إذا لم يكن هذا ممكناً، فلابد من التخلص منها وفقاً للوائح المحلية أو الوطنية لمياه الصرف الصناعي.

ينصح بارتداء القفازات الواقية المصنوعة من نيترييل المطاط، ونظارات السلامة، وملابس العمل الواقية كأدوات الحماية الشخصية أثناء عملية تنظيف المعدات.

2.4. المبيدات الحشرية

غالباً ما يتم إنتاج سلفوراميد في نظام مغلق، بدون اطلاقات (تصريفات، والفقدان، أو الانبعاثات). يمكن من خلال أفضل عملية متاحة الحصول على منتج بدرجة نقاوة لا تقل عن 98%. لقد أدخل السلفوراميد إلى البرازيل لأول مرة في عام 1993، بعد التأكد من كفاءته العالية ضد العديد من أنواع النمل القطاع للأوراق، ولتحل محل المادة الفعالة دوداكاكلور dodecachlor. المواد الفعالة المستخدمة حالياً في طعم النمل هي السلفوراميد، فيرونيل وكلوربيريفوس. يسبب كل من فيرونيل وكلوربيريفوس سمية حادة للثدييات، والكافيات المائية، والأسمك، والنحل أكثر من السلفوراميد. أظهرت أيضاً الدراسات المقارنة انخفاض كفاءة طعم النمل مع الفبرونيل والكلوربيريفوس.

يستخدم السلفوراميد كمادة فعالة في تصنيع طعم النمل في المستحضرات الجاهزة للاستخدام (3 جم/كجم). يستخدم سلفوراميد كمادة فعالة في تصنيع طعم النمل لمكافحة النمل القطاع للأوراق مثل جنس *Atta* (saúvas) و جنس *Acromyrmex* (quenquéns) وهي الحشرات التي تلحق الأضرار بقطاع الزراعة.

تقدم الطعم في صورة حبيبات (كريات صغيرة)، وتستخدم في معاملة الأماكن بالقرب من فتحات عشوش النمل. يحمل النمل الطعم إلى العشوش، ويدمجهم في الحدائق الفطرية. وبذلك يظل السلفوراميد مدمس أو مرتبط بقوة بالمادة العضوية.

المبيد المناسب المستخدم في تجهيز طعم النمل يكون مميتاً عند التركيزات المنخفضة منه، عن طريق بلعها، ويظهر تأثير سام لاحق. بالإضافة إلى ذلك، ينبغي أن يكون عديم الرائحة وغير طارد، وبذلك يمكن نثره وتوزيعه من خلال التبادل الغذائي لمعظم الشغالات في مستعمرة النمل. المنتجات ذات الفعل السام السريع سوف تقتل الكثير من النمل في

الساعات الأولى التالية لاستخدامها، مما يعيق أو يعرقل توزيع المبيد في جميع أجزاء المستعمرة. كما أنها تسبب اضطرابات معينة في عش النمل، وقد توقف بعض أنشطتها بصورة مؤقتة، مثل قطع الأوراق.

تعتبر الطعوم المحببة هي الأسلوب الأكثر استخداماً وعلى نطاق واسع لمكافحة النمل القاطع للأوراق، وتتكون من مزيج من مادة جاذبة (لب البرتقال أو زيت النباتي عادة) ومادة فعالة (المبيد الحشري)، وتقدم في شكل كريات صغيرة. هذه الطريقة لها بعض المزايا الهامة عن الطرق الأخرى. بل هي طريقة منخفضة التكاليف والتي من شأنها أن توفر كفاءة عالية مع خفض المخاطر على صحة البشر والبيئة أثناء الاستخدام، كما أنها تكون متخصصة فقط للآفات المستهدفة. مستحضراتها يتم إعدادها بتركيزات منخفضة من المواد الفعالة، كما أن استخدامها الموضعي لا يتطلب معدات استخدام. يتم استخدام الطعوم مباشرةً من عبواتها، دون تلامس جلدي، وتوضع بالقرب من فتحات دخل العش النشطة أو في مسارات عش النمل وتحمل إلى داخل مستعمرة النمل بواسطة النمل نفسه. يؤدي استخدام المستحضرات الجاهزة للاستخدام إلى تقليل ومنع التعرض البشري لها.

يجب الأخذ في الاعتبار عند استخدام أفضل الممارسات البيئية للطعوم السامة للنمل ما يلي:

- تقدير الإصابة في المناطق.
- تقدير معدل استهلاك الطعام
- التأهيل والتدريب الدوري لفرق المكافحة.
- التوصية بطريقة وفترة الاستخدام.
- تقييم معدل استهلاك الطعام وكفاءة المكافحة.
- تطوير قاعدة البيانات للتحسين المستمر للمراقبة.

تشتمل الاحتياطات المتخذة لضمان سلامة القائمون بالتطبيق فيما يتعلق بالمخاطر الصحية على استخدام معدات الوقاية الشخصية، مثل الأحذية، والقفازات، والأقنعة الواقية وسترات العمل طويلة الأكمام، كما هو محدد على بطاقة المنتج. علاوة على ذلك، فإنه يتم تبني الاختبارات الدورية، التي تتضمنها قواعد سلامة العمل سواء المحلية أو الوطنية.

3.4. رغاوي مكافحة الحرير

تعتبر منتجات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة فعالة للغاية في حماية الأرواح والممتلكات، وليس الغرض من هذا الدليل الإرشادي هو الحد من استخدام هذه الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة في خدمات الحماية من الحرائق. هناك العديد من التقنيات المتاحة والممارسات البيئية، والتي يمكن استخدامها للحد من إمكانية الانبعاثات غير المقصودة أو غير الضرورية وتخفيف الآثار الناجمة عن وقوع الحوادث. وأخيراً، فإنه يمكن إدارة المواد المتبقية بصورة مناسبة.

1.3.4. إدارة الحصر

تعريف الحصر

من الممكن إعداد قائمة بأنظمة الحماية من الحرائق والأنواع المرتبطة وكميات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة المستخدمة في كل نظام أو نوع من المعدات وكيفية المحافظة عليها. وعندما يكون تعريف المنتج غير مؤكداً، فقد تكون خدمات معمل التحليل مجده. ويمكن أن تكون كشف بيانات سلامة المواد متاحة في المنشأة حيث تكون الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة قيد الاستخدام. هذه المعلومات قد تكون غاية في الأهمية عند وقوع حوادث. من المهم من الناحية العملية أن تكون الحاويات أو الأوعية (الخزانات) المستخدمة لتخزين مركبات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة حاملة لعلامات واضحة فيما يتعلق بمحتوياتها.

استعراض الحصر

من المهم أن يتم إجراء مراجعة دورية للحصر لكل من الأنظمة الثابتة والمحمولة التي تحتوي على الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة من أجل تحديد مدى الحاجة المستمرة لاستخدام مثل هذه المنتجات في كل موقع محدد. وبمرور الوقت، يمكن أن يتغير بشكل كبير كل من استخدام وتصنيف حماية المناطق من الحرائق. ويجب أن تشارك أفراد الحماية من الحرائق في هذه القرارات كلما اقتضى الأمر ذلك. يمكن التخلص بشكل مناسب من الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة والتي لم يعد هناك حاجة لها في أي مرافق معين أو موقع معروف. وكجزء من هذا الاستعراض، فيمكن الأخذ في الاعتبار عمر المنتجات في الحصر جنباً إلى جنب مع إمكانية استبدالها بالمنتجات الأحدث.

2.3.4. التدريب على الرغاوي

تدريب العاملين على الاستجابة لحالات الطوارئ هي خطوة هامة وحاسمة لضمان إمكانية اتخاذ الإجراءات المناسبة في الوقت المناسب في حالة الطوارئ. بالنسبة للتدريب على التمارين العملية على إطفاء الحرائق، فإن التدريب على الرغاوي التي لا تحتوي على المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية يمكن أن يكون متاحاً بسهولة ومستخدماً، إن لم تكن هناك ظروف تستدعي غير ذلك.

3.3.4. منع الإبعاثات غير المقصودة

من المهم أن تكون الإبعاثات غير المقصودة أو غير الضرورية في البيئة عند حدتها الأدنى بقدر الإمكان. وتحقيقاً لهذه الغاية، فإن هذا القسم يستعرض قائمة من الإجراءات التي يمكن تطبيقها للمساعدة علي منع الإطلاقات غير المقصودة في المنشأة و/أو التخفيف من آثار مثل هذا الإطلاقات على البيئة.

الاحتواء الثانوي

- مراجعة جيدة لسلامة نظم الاحتواء الثانوية التي يمكن استخدامها في حالة احتمال حدوث إبعاثات.
- تحديد هذه الأنظمة، حسب الضرورة، اعتماداً على التقييم الذي تم إجراؤه.

اختبار أنظمة مكافحة الحرائق

- مراجعة الإجراءات لاختبار أنظمة مكافحة الحرائق وتعديلها كلما اقتضت الضرورة وذلك لضمان الاحتواء أو ضبط أي محلول يحتوي على الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة .**AFFF**.
- تجنب الإبعاثات في المجاري أو التربة الازمة في أنشطة الاختبار.

تقييم أنظمة الري بالرش

- حصر نظم الري بالرش لتحديد احتمالية التصريف العارض. يجب النظر إلى المناطق التي قد يحدث فيها ضرر مادي لرؤوس الرشاش (مثل حركة مرور المركبات). تقييم دور الانحرافات في كل من درجة حرارة الهواء المحيط أو نظام علي إحداث التصريف.
- تقييم الخيارات وإجراء التغييرات حسب الضرورة.

الصيانة الوقائية

- إجراء صيانة وقائية منتظمة على أنظمة الرشاشات، بما في ذلك الصمامات المانعة للجريان العكسي.

إجراءات الطوارئ

- إنشاء/تعديل إجراءات الطوارئ في موقع محددة لإدراج الخيارات المقترحة ضمن هذا الدليل الإرشادي (أنظر أيضاً القسم 4.3.4).

التدريب

- إجراء التدريب، ولا سيما صيانة المصنع واستجابة موظفي الطوارئ، في هذا الدليل الإرشادي (أنظر أيضاً القسم 4.3.4).

سلامة الحاويات

- التفتيش المنتظم للحاويات والأوعية (الخزانات) التي تستخدم في تخزين مركبات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة. ويمكن أيضاً أن يتضمن هذا الإجراء سلامة المناطق ذات الصلة بالاحتواء الثانوي.
- تسجيل نتائج التفتيش.

4.3.4 الاستجابة (التعامل) للإنبعاثات

إجراءات الاستجابة

يمكن استخدام الأسس الإرشادية التالية كاستجابة لإطلاق الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة :AFFF

- تقليل الإنبعاثات المعتمدة للمواد أو ماء الشطف على التربة.
- تجنب تصريف المادة المطلقة (المتبعة) أو ماء الشطف في بالوعات الصرف الصحي أو بالوعات المطر.
- تقليل حجم المواد ذات الأثر إلى أقصى حد ممكن.

ويمكن أيضاً لهذه الأسس أن تتضمنها خطط وإجراءات المنشأة للاستجابة لحالات الطوارئ. ومرة أخرى، فيجب أن لا ينال تنفيذ هذا الدليل الإرشادي من حماية الأرواح أو الممتلكات في حالة حدوث طارئ معين.

يجب أن تكون الاستجابة الأولية لعملية الانبعاث حاسمة من حيث تقليل الآثار المحتملة. تشمل الإجراءات الفورية الممكنة التي يمكن اتخاذها عقب الانبعاث بهدف منع/تخفييف نزوح الانبعاث في البيئة ما يلي:

- استخدام الاحتواء المغلق أو صمامات العزل.
- استخدام الاحتواء الثانوي
- وضع المواد المطلقة في حاويات آمنة في أقرب وقت ممكن (إذا كان ذلك منطقياً)
- بناء حواجز (عوائق) بهدف احتواء/السيطرة على الانسياب (الانسكاب).
- سد الفتحات
- تركيب أغطية لفتحات الصرف
- توجيه المواد المنطلقة إلى برك الاحتواء.
- ضخ المواد المنطلقة إلى داخل شاحنة المجاري التي تعمل بنظام المضخة أو شاحنة الشفط.
- استخدام مزيل الرغوة لتقليل حجم الرغوة
- وضع التربة المتأثرة على البلاستيك وتغطي لمنع الانتشار والانسياب.

٠ إضافة المواد الماصة.

تهدف القائمة السابقة فقط إلى اقتراح الإجراءات التي يمكن اتخاذها وليس بالضرورة أن تكون شاملة. وسوف يكون من المفيد أن يكون لكل منشأة خطة استجابة في موقع محدد والتي تعتبر مناسبة وتتضمن الأنشطة والإجراءات ذات الصلة، والبعض منها قد تم ذكره أعلاه.

توثيق الانبعاث

من المهم أيضا تحديد وتوثيق أي انبعاث (انطلاق) يحدث بما في ذلك تقدير الكميات المنطلقة من الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة AFFF، وطبيعة الإطلاق (أي التركيز أو التخفيف)، وكمية المواد المتأثرة (التربة، والمياه، وغيرها). وهناك طريقتان لتحديد كمية الانبعاث من أنظمة مكافحة الحرائق هما:

- حساب الكمية على أساس الفترة الزمنية التي استغرقتها عملية إخماد الحريق.
- قياس الكمية المتبقية من تركيز رغاوي مكافحة الحريق التي تكون طبقة مائية رقيقة AFFF في النظام بعد الحادث ومقارنته بالحصص قبل الإطلاق.

الإخطار بالإنبعاثات

يعتبر الأخطار الفوري والمناسب بشأن الإنبعاثات (الإطلاق) هي عنصر حاسم آخر. تختلف متطلبات وإجراءات الإخطار تبعاً للمكان الذي حدث فيه إطلاق للرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة AFFF، وطبيعة الإطلاق ومتطلبات المراسلات الحكومية (الاعتبارات يمكن أن تشمل الآثار المحتملة لإمدادات مياه الشرب، والإطلاق في مناطق بيئية حساسة، حجم الإطلاق، واشتراك أطراف خارجية، وما إلى ذلك). متطلبات وإجراءات الإخطار في موقع محدد يمكن تحديدها بوضوح في خطط الاستجابة للطوارئ بالمنشأة، ويتم مراجعتها كجزء من التدريب الروتيني.

5.3.4 إدارة المواد (النفايات) المتبقية

يتم تحديد إجراءات محددة متعلقة بإدارة النفايات لكل حالة على حده.

إن أفضل التقنيات المتاحة في التعامل مع مركبات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة ومياه الشطف المركزية هي الحرق على درجة حرارة عالية في المنشأة المصممة للتعامل مع تيار النفايات المهلجة. يمكن التعامل مع الكميات الصغيرة من المواد الصلبة (التربة، والمواد الماصة، الخ) التي تحتوي على مستويات عالية من الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة بطريقة مماثلة.

في حالة ما إذا كانت الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة موجودة في محلول مخفر (مثل تجميع المياه الناجمة عن انطلاق عرضي لنظام الرش)، فإن العلاج باستخدام حبيبات الكربون المنشطة قد يكون خياراً مناسباً. يمكن الاتصال ببائعى الكربون من أجل الحصول على المساعدة في حالة ما إذا كان العلاج سيتم في الموقع، أو يمكن الأخذ في الاعتبار المعالجة خارج مرافق معالجة مياه الصرف بوسائل المعالجة الثلاثية.

في الحالات التي يتم فيها استخدام مخفر من الرغاوي مكافحة الحرائق التي تكون طبقة مائية رقيقة فوق الوقود لمنع أو إطفاء الحرائق، فإن التحليل لخيارات إدارة المتبقيات المحتملة يمكن أن يصبح معقداً للغاية. وقد يكون العلاج باستخدام حبيبات الكربون المنشطة هو خيار قابل للتطبيق، على الرغم من أنه قد يكون من المهم إطالة عمر الكربون قبل خطوات المعالجة بغرض إزالة المواد الكيميائية المشبعة بالفلور. جاء الإعلان أيضاً في الآونة الأخيرة عن أمكانية استخدام طريقة الأسموزية العكسية بالارتباط مع ترشيح التخثير الكهربائي كوسائل ممكنة لعلاج مياه مكافحة الحرائق (Baudequin وأخرون عام 2011).

هناك أبحاث جارية لتطوير تقنيات معالجة مبتكرة لإزالة المركبات المشبعة بالفلور من مجاري مياه الصرف (أنظر Herrera, 2008; Senevirathna, 2010).

4.4. عملية الطلاء المعدني الصلد والزخرفي

تعنى أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية الحالية إما استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان عند إغلاق الحلقة بإحكام بحيث يكون من الصعوبة أن يحدث أي إنبعاثات (Schwarz, 2011)، أو استخدام خوافض التوتر السطحي غير المفلورة القابلة للتدهور بسهولة. ويمكن أن تعتبر البديل الأخرى من المركبات متعددة الفلور ضمن أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية فقط إذا ما تم تحسين عملية الإزالة عن طريق تكنولوجيات الامتزاز (الامتصاص) أو الوسائل الأخرى بدرجة كبيرة أو إذا ما تم إثبات عدم وجود ضرر من التدهور في البيئة و/أو السمية البيئية.

مشروع البحث الحالي يدرس التحقق من المواد الممتصصة (الممزatzات) بهدف تجديدها بحيث يمكن إعادة تدوير الممتص من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من مياه العملية وإرجاعه إلى العملية. وبشكل قاطع، فإن أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية هي على النحو التالي:

الكتروليتات (المحاليل المنحلة كهربائياً) (شوارد) الكروم-VI في الطلاء المعدني الصلد والزخرفي:

- توفير التهوية الإضافية للاستخلاص و/أو استخدام خزان كبير مغلق لتقليل التعرض لأنبعاثات الكروم-VI إلى المستويات المقبولة عند استخدام الكروم-VI على حد سواء للطلاء المعدني الزخرفي والصلد.
- تطبيق تكنولوجيا جديدة باستخدام الكروم-III بدلاً من الكروم-VI في عمليات الطلاء المعدني الزخرفي.

الطلاء بالكرום الصلد:

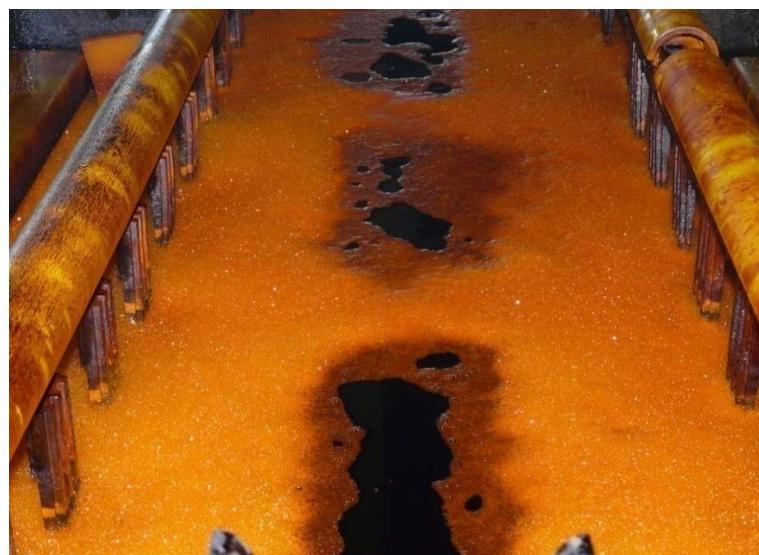
- تطبيق نظام الحفنة المغلقة لاستبدال النظام المفتوح التقليدي في عمليات الطلاء المعدني الصلد.
- إحلال المواد المانعة لانتشار الرزاز المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان ب تلك المواد المتاحة الغير محتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في عمليات الطلاء المعدني الصلد.

إزالة حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من مياه الصرف:

- جمع والتخلص من النفايات الناتجة من عملية الطلاء المعدني باستخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان PFOS بطريقة بيئية سلية.

1.4.4. الكتروليتات (شوارد) الكروم -VI في الطلاء المعدني الصلد والزخرفي:

لا يزال يستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في الطلاء الصلد والزخرفي بالكرום وذلك بسبب أن المواد المبللة الأخرى تتحلل (تندهور) بسرعة أكثر أو أقل وفقا للظروف السائدة، الحمضية القوية والمؤكسدة: "في حالة الطلاء الصلد بالكروم، فإن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان يعمل عن طريق تخفيض التوتر السطحي وتشكيل حاجز رغوي واحد على سطح حمام الكروم الحامضي، (أنظر شكل 1.4)، والذي يحفظ تركيبه كأيروسول، وبالتالي يقلل الفاقد من الكروم-VI محمول بالهواء من الحمام وتقليل التعرض لهذه المواد المسرطنة (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010). نفس الشيء ينطبق على الطلاء الزخرفي بالكروم.



شكل 1.4: الحاجز الرغوي على سطح حمام الكروم.

يمكن أيضاً أن يتم تخفيض الإيرروسولات من خلال التغطية المثلثى لحمام الكروم الحامضي والاستهلاك الأمثل، أو تغليف الحمامات.

2.4.4. الطلاء الكهربائي للبلاستيك

في هذا الاستخدام، فإن البلاستيك الأكثر شيوعاً واستخداماً هو الأكريلونيتريل بيوتادين ستايرين. يتم النقش (الحفر) في الخطوة الأولى من المعالجة بهدف إزالة جزء البيوتادين من السطح. يستخدم لذلك حالياً أيضاً محلول مركز من الكروم وحمض الكبريتิก. يتم استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан لتمكين الأحماس من تبليل لسطح البلاستيك الطارد للماء بقدر الإمكان.

المواد الخافضة للتوتر السطحي غير المفلورة، التي تكون غير سامة وقابلة للتدور بسهولة، يمكن استخدامها بنجاح في عملية الحفر في حالة ما إذا كان خط الإنتاج مستمراً بدرجة كبيرة جداً. وكشرط مسبق، فلا بد من عمر السلع البلاستيكية في سائل المادة الخافضة للتوتر السطحي قبل إجراء عملية الحفر.

في حالة ما إذا كان الطلب على مقاومة التأكل وصلابة السطح منخفضاً، فإن طريقة الترسيب الفيزيائي للبخار يمكن أن تحل محل عمليات الطلاء الكهربائي في التطبيقات الزخرفة.

3.4.4. مزيد من أنظمة الطلاء الكهربائي

الاستخدامات الأخرى لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан هي الطلاء بالزنك القلوي والطلاء بسبيبة الزنك، الطلاء الكهربائي المتشتت بالنيكل والكتروليتات (السوائل المنحلة كهربائياً) (شوارد) الحمض القوي مع الأنوادات الغير قابلة للذوبان، مثل الكتروليتات (شوارد) المعادن الثمينة (مثل الذهب والبالياديوم والراديوم).

4.4.4. تدابير التفادي أو الحد من إنبعاثات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في البيئة

منع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан عن طريق تغيير تقنية الإنتاج

عندما يكون ذلك ممكناً، يجب استخدام عمليات بديلة خالية من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، مثل استبدال الكتروليتات الكروم-VI بالكتروليتات الكروم-III في الطلاء الزخرفي بالكروم. في بعض الاستخدامات، يمكن لطريقة الترسيب الفيزيائي للبخار أن تحل محل عمليات الطلاء الكهربائي.

تقليل المدخلان من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан في أنظمة التحكم في الطلاء الكهربائي

ينطبق الاستثناء المحدد لاستخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан كمادة مبللة فقط على أنظمة الطلاء الكهربائي المتحكم فيها. مثل هذا النظام يمكن اعتباره فقط نظام متحكم فيه إذا ما كانت الجرعة التي تعطي من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан هي دالة لقيمة تم حسابها لغرض معين. غالباً لا يحدث ذلك في الواقع. وعلى الرغم من الجهود الكبيرة المبذولة في كثير من الأحيان للحد من انطلاق حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан، إلا أن الكميات

المستخدمة منه غالباً ما تكون حساباتها أقل دقة بكثير. وفي بعض الحالات، يمكن خفض انبعاث حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان بنسبة قد تصل إلى 50٪، فقط من خلال دراسة مفصلة عن استعمال حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والجرعة المثلى المستخدمة منه (IPPC, 2006).

أفضل التقنيات المتاحة للجرعة المثلى من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان دالة لما يلي:

- قياس التوتر السطحي في الألکترولیت (وليس في البلاستيك المنقوش (المحفور))
- قياس معدل أمبير ساعة (النيكل الاكهربائي والبلاستيك المحفور)
- الطاقة الإنتاجية لسطح معين
- مقياس ثبات الرغوة (فقط في الكتروليتات الكروم-VI)

إغلاق حلقة المواد

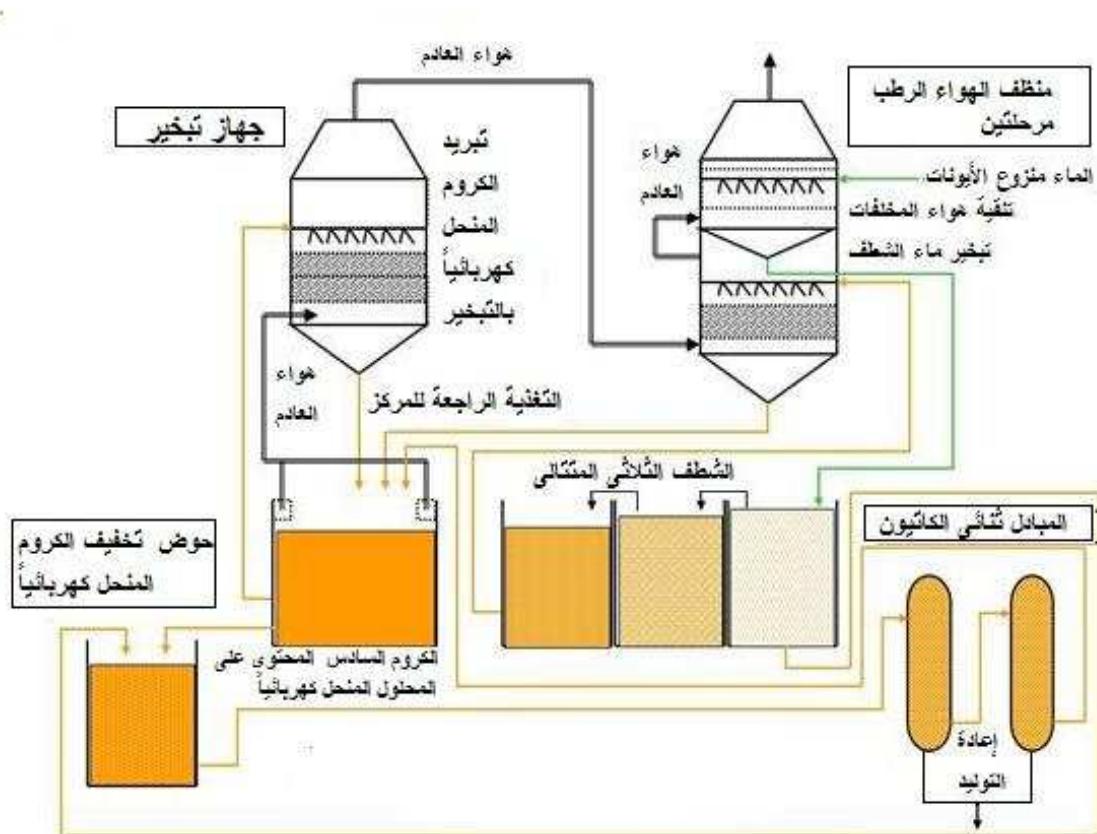
تنضم الشروط المسبقة للخطوات المقبولة كل من التقليل الأقصى لماء الشطف، التوسيع في إعادة تدوير المواد، وتقليل الخسائر اللاحقة بواسطة النقل، علاوة على الحد من الخسائر في المواد بفضل التدابير المتكاملة للعملية (IPPC, 2006).

الطلاء الصلد بالكروم

إن أفضل التقنيات المتاحة تتمثل في إغلاق حلقة المواد للكروم سداسي التكافؤ الصلب عن طريق استخدام توليفات مناسبة من التقنيات مثل الشطف المتتالي، التبادل الأيوني، والتبيخير. وعند استخدام الألکتروليتات الساخنة مع ارتفاع معدلات التبخر، إغلاق حلقة المواد يمكن أن يتحقق أحياناً بالفعل عن طريق وسائل بسيطة مثل استخدام شطفه واحدة ثابتة (دائمة) بالاشتراك مع سبع خطوات للشطف مع الضغط، التدفق شديد البطء، والشطف المتتالي. ولكن في معظم الحالات، لا بد من وجود جهاز تبخير لاستعادة الألکترولیت (الشوارد الكهربائية) من ماء الشطف.

الطلاء الزخرفي بالكروم – VI

تتمثل أفضل التقنيات المتاحة لإغلاق الحلقة في الطلاء الزخرفي بالكروم في استخدام التبخير لاستعادة طولية المدى. وكمثال لهذه التقنية، والتي استخدمت بنجاح من الناحية البيئية والاقتصادية لمدة 20 عاماً (Hauser, 2011)، ما هو موضح في الشكل 2.4.



شكل 2.4: الحلقة المغلقة في الطلاء بالكروم (Hauser, 2011)

قد تؤثر أنماط الطقس في المنطقة على قابلية تطبيق عملية التبخير. تستخدم راتجات التبادل الكاتيوني ذات المقاومة العالية للمواد المؤكسدة بغرض الإزالة الانتقائية لأيونات المعادن غير المرغوب فيها. إن إغلاق الحلقة للمواد الكيميائية الداخلة في العملية لا يعني أن تكون مياه الصرف خالية من هذه المواد. وفي الواقع لا يمكن الاحتفاظ تماماً بأي حلقة مغلقة طوال الوقت. ومن غير الممكن تجنب فقدان ما يقرب من 10-20% من كمية حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان المستخدمة في مياه الصرف. مصادر حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من الممكن أن تكون مصدراً لتجدد المبادلات الأيونية، وحدة غسيل نفاثات الهواء، ومياه الأرضيات لمصنع الطلاء والتأثيرات اللاحقة.

5.4.4. إزالة حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من مياه الصرف

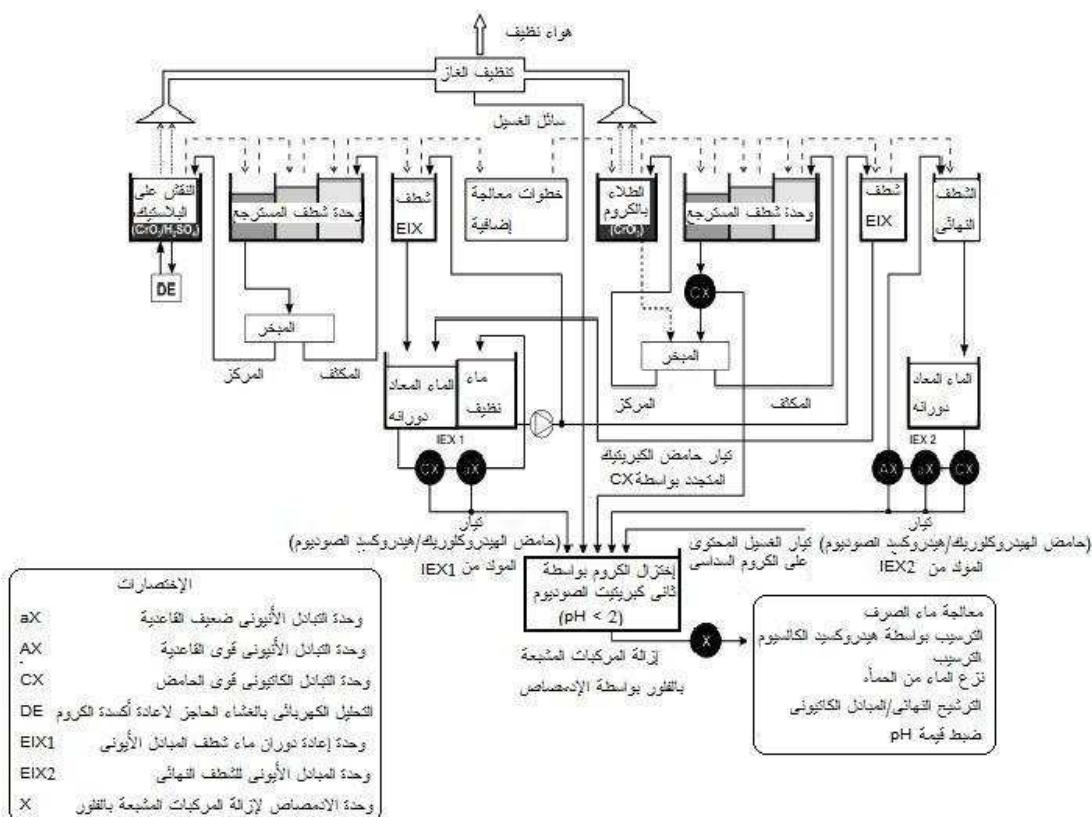
إزالة حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من مجاري مياه الصرف عن طريق الإدمساص

يمكن عن طريق الاختيار المناسب للكربون النشط ومعدلات التدفق المثلث، إزالة ما قد يصل إلى 99% من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من مياه الصرف عن طريق الإدمساص على الكربون النشط (Fath, 2008).

يمكن عن طريق استخدام راتنجات تبادل ايوني أساسية معينة تحقيق خفض أكثر من 99% من التركيز المبدئي لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان (Zentralverband Oberflächentechnik, 2011). وقد يكون الجمع بين قاعدة ضعيفة وقاعدة قوية من المبادرات الانيونية قادرًا على تقليل تركيز حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان إلى أقل من 10 ميكروجرام / لتر (Neumann, 2011).

يجب أن تؤخذ توصيات اتفاقية ستوكهولم في الاعتبار عند استخدام أي طريقة امتصاص تتطلب تدمير نهائي للمواد المتصنة التي تحتوي حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في نهاية الحياة، حتى لا يتم ترسيب هذه النفايات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان بشكل غير صحيح. ويمكن أن يتم التدمير بأفضل التقنيات المتاحة في مصنع إحراق النفايات الخطرة على درجات حرارة لا تقل عن 1100 درجة مئوية ولمدة ثانية.

يوضح شكل 3.4 الرسم التخطيطي لسير العمليات لنظام شبه مغلق للامتصاص الأمثل لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان. استخدام المبخرات (أجهزة التبخير) هو استثمار مكلف، لكن يتم تعويضه خلال سنوات قليلة.



شكل 3.4: هندسة العمليات والنظم للطلاء بالكرום على بلاستيكيات الأكريلونيترييل بوتاين ستايرين (Schwarz, 2011)

بواسطة الجمع بين إعادة تدوير مياه الشرف، المبادرات، غسيل الهوائي وأخيراً وحدة الامتصاص ذات الخطوتين، يمكن تحقيق قدرة على التخلص من أكثر من 99% من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان بشكل دائم. ويتحقق الفصل لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان باستخدام الكربون المنشط أو المبادرات الأيونية عند نقطة مركزية في العملية التقليدية لاختزال الكروم (Schwarz, 2011) (VI).

التخلل الكهروكيميائى لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان فى مجاري مياه الصرف

يمكن معالجة مجاري مياه الصرف شديدة الحموضة ذات المحتوى العالى من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان عن طريق عملية كهروكيميائية باستخدام الكترودات (أقطاب) الرصاص الكهربائية على شكل دفع. وبالتالي يتم تمير نسبة تصل إلى 99% من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان. تتحلل المواد الخاضعة للتواتر السطحية الفلورية إلى حامض الهيدروفلوريك تحت ظروف التفاعل. غير أنه لم يتم تقصي نواتج التحلل العضوي للمواد المخضضة للتواتر السطحية المفلورة. يمكن من خلال المعالجة الكهروكيميائية أن يحدث إنخفاض طفيف فقط للسلفونات المشبعة بالفلور قصيرة السلسلة. ونظراً لأن كفاءة التحلل الكهروكيميائية تتخفض بشدة مع تناقص تركيز حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، فإنه من المفضل لأسباب اقتصادية أن يتم دمجه مع خطوة الامتصاص، كما تم توضيحه سابقاً (Fath, 2011). وعلى الرغم من أن المعالجة الكهروكيميائية تكون أرخص من الامتصاص، إلا أنها تكنولوجيا ناشئة ولا يمكن اعتبارها حتى الآن من أفضل التقنيات المتاحة العامة.

6.4.4 حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والكييماء البديلة

بدائل المركبات متعددة الفلور

لابد من الأخذ في الاعتبار أنه، نظراً لقدرته العالية على الامتصاص على سطح معظم المواد، فإن لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان "تأثير باق" ويمكن أن يتواجد في مجاري مياه الصرف من مصانع الطلاء الكهربائي لمدة أشهر (وفي بعض الحالات، لأكثر من سنة) بعدما تم استبداله (Breidenbach, 2009). يجب تغيير أو تنقية المبادرات الأيونية، مياه الغسيل الناتجة من العوادم وكل سطح اتصال وكذلك السائل نفسه المنحل بالكهرباء.

يعتبر حمض السلفونيك المشبوع بالفلور اوكتان-1، 1، 2، 2 هو واحد من أهم البدائل الأكثر شيوعاً في الطلاء الكهربائي. وهناك أسماء أخرى هي سلفونات الفلوروتيلومير 2-6 أو 3، 3، 4، 4، 5، 5، 6، 6، 7، 7، 8، 8، 8-Tridecafluorooctane-1-Sلفونات). إنها ليست مفلورة بالكامل، ولكن النهاية (الطرف) المشبعة بالفلور تكون ثابتة ويمكن أن تكون بادئ لأحماض الكربوكسيل المشبعة بالفلور (Wang et al., 2011). ولأن تركيبها مشابهة جداً لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، فإن الاسم الأكثر شيوعاً لها هو حامض رباعي هيدرو سلفونيك البيرفلوروكتان THPFOS. وقد وجد أن هناك انخفاض في ثبات حامض البيرفلورو هكسانويك (PFHxA) في البيئة.

- البدائل¹ المتاحة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан المستخدمة في الطلاء بالكروم في الصين هي:
- FC-53 (1,1,2-فلورو-2-(بيرفلورو هكسيل اكسي) إيثان سلفونات البوتاسيوم)
 - FC-53B (1,2,2-كلورو-1,1,2-ثاني عشر فلوريد هكسيل اكسي)-فلوريد إيثان سلفونات البوتاسيوم)
 - الفيومترول 21 Fumetrol® (1,2,2-هـ، 1ـهـ، 2ـهـ حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан)

هناك القليل من المعلومات المتوفرة والمستقلة والموثوق بها فيما يتعلق بخصائص السمية والسمية البيئية لهذه البدائل متعددة الفلور أو ثباتها والمنتجات الناتجة من تدهورها. ومع ذلك، فإن هذه البدائل، وبخاصة نواتج المنتجات الناتجة من تدهورها (تحللها)، تكون على الأرجح مركبات ثابتة في البيئة.

وفقا للدليل الإرشادي بشأن بدائل سلفونات المشبعة بالفلور اوكتان ومشتقاتها، فإنه حالياً لا تستطيع مادة خاضضة للتوتر السطحي أخرى أن تعادل التوتر السطحي المنخفض لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان (UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010). ولذلك، فإن الكمية المطلوبة لبدائل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان PFOS بواسطة المواد الخاضضة للتوتر السطحي متعددة الفلور تزداد بدرجة كبيرة، بحوالي 3 - 10 مرات (Pabon, 2002). على جانب الإخراج (الانتاج)، فيجب أن يؤخذ في الاعتبار الصعوبة الشديدة لإزالة حامض البيرفلورو هكسانويك THPFOS أو سلفونات البيرفلوروبيوتان PFBS من مياه الصرف عن طريق الامتصاص.

وبالإضافة إلى ذلك، فإن هذه البدائل تدمص بكمية أقل على حمأة الصرف من محطات معالجة مياه الصرف (على سبيل المثال Wang et al., 2011)، مما يعني أنه قد يكون هناك ارتفاع ملحوظ في معدلات انتشار أكبر في البيئة مقارنة بالوضع عند استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان. وعلى ذلك فممكن أن يحدث ترسيب في التربة وبصفة خاصة في المياه الجوفية وكذلك المياه السطحية ومياه الشرب ذات الصلة.

إن زيادة الانبعاثات، السمية غير المعروفة، والتحلل إلى المواد الثابتة أبرزت ضرورة إجراء تقييم مفصل في الوقت المناسب عن المصير البيئي والسمية للبدائل المفلورة لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان وذلك لتوضيح، في أقرب وقت ممكن، إلى أي مدى يمكن أن تساهم هذه البدائل المفلورة المستخدمة حالياً في حل المشكلة.

¹ UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010

البدائل غير الفلورية

من المرجح أن يكون استبدال حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان بمركبات قابلة للتدمر ببوليوجيا أو مواد غير سامة هو الحل النهائي. تستخدم بنجاح البدائل غير المفلورة أثناء عملية الإنتاج للطلاء الصلد بالكروم أو الطلاء بالكروم هو الحل النهائي. تعتبر هذه المركبات غير سامة وقابلة للتدمر بسهولة. على الرغم من أنها تتدمر في حمام الكروم الكهربائي أو حمام الحفر (النفخ)، علاوة على ضرورة ضبط جرعتها باستمرار، إلا أن تكاليفها ليست أعلى من استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي الفلورية. يتكون الكروم ثلاثي التكافؤ نتيجة التدمر الكيميائي في الحمام، والتي يتم تأكسدها إلى الكروم سداسي التكافؤ عن طريق غشاء التحليل الكهربائي. يعتبر ذلك هو أفضل التقنيات المتاحة وعادة ما تستخدم لصيانة محلول الكروم (IPPC, 2006).

5.4. إنتاج النفط والغاز المستحدث كيميائيا

تفيد التقارير إلى أن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان يتم استخدامه كمادة خافضة للتوتر السطحي لتحسين استخلاص النفط المحتجز في المسام الصغيرة بين الجسيمات الصخرية. مع ذلك فإن إنتاج النفط في بعض البلدان، أشار إلى وجود عمليات بديلة لا تتطلب استخدام حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.

1.5.4. إجراءات تحفيز الآبار

تنصمن أفضل التقنيات المتاحة ما يلي:

• الخطوة الأولى: وضع كل الترتيبات لتنفيذ/منع مخاطر الصحة المهنية أو مخاطر السلامة متضمنة ضرورة توفر واستخدام معدات الحماية الشخصية، واستعراض القائمة المرجعية لمنع تسرب والتحكم واختيار/استخدام المعدات والآلات المناسبة والقابلة للاستخدام.

• الخطوة الثانية: تجهيز الموقع بكل أنواع المعدات ذات الصلة بعملية التحفيز، الأنابيب المرنة، تخزين النيتروجين، ووحدة الدوران.

• الخطوة الثالثة: توصيل معدات التحفيز وتركيبها على رأس البئر، ويتم إجراء اختبار الضغط عند ضغط قدرة 4500 ضغط/البوصة المربعة لمدة 15 دقيقة للتأكد من أن النظام مانع للتسرب. تسريب النظام وبهذه التقنية يكون الجهاز مانع للتسريب عند درجة الصفر.

• الخطوة الرابعة: يتم اختبار الحقن بواسطة فتح الصمام السفلي الرئيسي على البئر، ثم يتم حقن 3% من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ويتم تسجيل معدلات التدفق في مقابل الضغوط المناظرة. هذا لضمان أن يكون التشكيل مفتوح بما فيه الكافية لتقبل السائل المعالج حامضياً. إذا كان معدل الحقن أقل من نصف برميل/الدقيقة (bpm) عند أقل كسر (رقم عشري) للضغط ، فإنه يلزم القيام بمواصلة تقييم البئر.

• **الخطوة الخامسة:** امزج المعالج الحمضي كما هو منصوص عليه في الوصفات بمجرد استقرار قابلية البئر للحقن.

• **الخطوة السادسة:** تحييض فترات التكوين كما يلي:

- ضخ الحمض قبل التدفق (المياه العذبة، مانع للتأكل، حامض الهيدروكلوريك، مادة حجز ايونات الحديد، خافض التوتر السطحي، المذيبات المتبادلة، والمعقد الفوسفورى).
- اتبع ذلك بتدفق المعالجة الرئيسية (المياه العذبة، المانع للتأكل، خافض التوتر السطحي، المادة المثبتة للطين، المادة التي تحجز ايونات sequestering الحديد، حمض الفوسفونيك، فلوريد الأمونيوم، وحامض الهيدروكلوريك).
- ضخ ما بعد التدفق (المياه العذبة، كلوريد الأمونيوم، المذيبات المتبادلة، خافض التوتر السطحي، المثبت الدقيق ومراقبة الطفلة).
- ضخ سائل الإحلال (3٪ كلوريد الأمونيوم من كمية حجم الأنابيب) إلى رأس التقب.

• **الخطوة السابعة:** فتح الصمام الرئيسي العلوي تدريجياً وإنتاج الحمض المستعمل (المستهلك) من التشكيل على الفور ومعادلته برماد الصودا (كربونات الصوديوم اللامائية) في خزان التدفق الخلفي. في حالة عدم حدوث تدفق طبيعي للبئر، أنزل لفائف الأنابيب في البئر لرفع الغاز باستخدام غاز النيتروجين.

6.4 صناعة أشباه الموصلات

من المهم أن ندرك، أنه من غير المحتمل، أن يخضع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو أملاحه لعملية تحول كيميائي من خلال العمليات الطبيعية، كما أن هذه المركبات تتراكم حيوياً، مما يعني أنها تشكل خطراً على صحة الإنسان عند تناولها بشكل مستمر. ويمكن اتخاذ التدابير للحد من إبعاثات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو أملاحه عن طريق منع اختلاطها مع الماء، أو استعادتها (أو ما شابه ذلك) من مياه الصرف.

عند إعادة الماء، يجب اتخاذ التدابير الازمة لتقليل الكمية المتطرفة أو المنسابة (الجريان)، فإذا ما حدث تطاير أو جريان، يجب إزالتها بسرعة بواسطة قطعة من القماش (أو ما شابه ذلك).

بالنسبة لمياه الصرف المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو أملاحه، يجب بأقصى حد ممكن، اتخاذ التدابير الازمة لاستعادة مياه الصرف.

1.6.4. استعادة التسرب

بالنسبة للنفايات مثل النفايات السائلة، فعلى الشركة التخلص من النفايات الخاصة بها بشكل صحيح، أو التخلص منها عن طريق تكليف مشغل موثوق به، طبقاً للأعمال والنظم المتبعة في ذلك.

2.6.4. تخزين المنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

- يتم التخزين في الموقع حيث يمكن للأشخاص المعنيين فقط الدخول بسهولة.
- استخدام الحاويات أو الأووعية المقفولة جيداً ذات تصميم قوى والتي من غير المرجح أن يحدث منه تسرب أو انسكاب وغيره للمنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، والذي يتم تصنيعه من مواد من غير المحتمل أن تسمح بالارتشاح.
- لمنع انسياط (جريان) حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان PFOS بواسطة فعل مياه الأمطار (أو ما شابه ذلك)، يجب تخزين الحاويات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان PFOS في الأماكن المغلقة، مع اتخاذ التدابير اللازمة لضمان أن تكون الأرضية من الخرسانة أو مغطاة بالراتنج الصناعي (أو ما شابه ذلك).

3.6.4. الإشارة إلى موقع التخزين

عند التعامل مع تخزين حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان والحاويات المستخدمة في تخزينه، فمن الضروري توضيح أن حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان يجري تخزينه في الموقع المحدد لذلك.

4.6.4. النقل

عند تعامل صاحب المشروع مع نقل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان (باستثناء متعهد النقل الموثوق فيه)، فمن المفضل أن يتم اتخاذ التدابير اللازمة لمنع انقلاب الحاوية التي تخزن حمض السلفونيك المشبع بالفلور اوكتين. كما يجب أيضاً أن تكون الحاوية قادرة على تحمل الصدمات الطبيعية (الأضرار المادية).

5.6.4. إعادة الملء (إعادة التعبئة)

عند إعادة تعبئه مادة محتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان:

- يتم التعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في الأماكن المغلقة.
- يتم تصغير عبوات ملء حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.

- يجب اتخاذ التدابير اللازمة لتنقیل الکمية المتطايرة من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو المنسابة أثناء إعادة الماء.
- الاستعداد في حالة حدوث انسياپ أو تطاير لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- يجب وضع قطعة من القماش وعند الحاجة إدخال صينية أسفل حاويات المنتجات المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- تقليل كمية حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان المختلطة بسائل الغسيل.
- منع وجود أي بقايا لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في الأدوات أو المعدات التي تستخدم، واتخاذ التدابير اللازمة لاستعادتها قدر الإمكان.

6.6.4. تدابير للمعدات التي تستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

يحتاج صاحب المشروع عند التعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أن يمعن النظر في التدابير التالية:

- المعدات التي تستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان: يجب استخدام المواد التي من غير المرجح أن تتآكل بفعل حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو اتخاذ تدابير فعالة لمنع عملية التآكل، ومحاولة أن يكون استخدام تلك المعدات مقصوراً فقط للعمل الذي يستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- الأرضية التي يوضع عليها المعدات التي تستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان: يجب اتخاذ تدابير اللازمة لتغطية السطح بالخرسانة أو بالراتنجات الصناعية وذلك لمنع التسرب تحت الأرضي من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- في حالة توقع حدوث تطاير لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان: يجب تثبيت معدات التهوية الداخلية، ولمنع الإطلاق في الجو الخارجي، يجب تثبيت آلة جمع الغبار، جهاز التنظيف (الغسيل)، أو المعدات ذات الوظيفة المشابهة.
- الأنابيب (المواسير) الخاصة بالمعدات التي تستخدم مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان: استخدام المواد التي من غير المرجح أن تتآكل، أو اتخاذ التدابير الفعالة اللازمة لمنع التآكل.
- مياه الصرف المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان: استخدام مواسير التصريف أو خنادق الصرف المصنوعة من المواد التي يمكنها أن تمنع التسرب تحت الأرضي.

فحص الحاويات التي تستخدم في تخزين أو المعدات التي تستخدم حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان
يحتاج صاحب المشروع عند التعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أن يفحص العناصر التالية بانتظام:

- أي تسرب أو تطاير لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان من الحاويات، المعدات، أو الأنابيب.
- أي ضرر أو تآكل يحدث للحاويات، والمعدات، أو الأنابيب.
- أي تصدع أو شقوق في الأرضية.

يحتاج صاحب المشروع الذي يتعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، و كنتيجة لعملية الفحص، إلى تحديد وجود خلل ما في الحاوية المحتوية على حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، أو في المعدات التي تستخدم مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان، ويجب أن يبادر فوراً بالإصلاح واتخاذ التدابير الضرورية الأخرى.

7.6.4. تدابير للتعامل مع التسرب من حاويات تخزين حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو أثناء إعادة التعبئة

يحتاج صاحب العمل الذي يتعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أن يمعن النظر في التدابير التالية في حالة وجود تسرب لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان:

- إخطار الهيئات المنظمة المناسبة عن التسرب من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان واتخاذ تدابير الطوارئ فوراً لمنع انتشاره.
- استرداد المتسرّب من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- وضع المواد المتسرّبة من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان في وعاء قابل للغلق بالإضافة إلى القماشة (أو ما شابه ذلك) المستخدمة في مسح المتسرّب من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.

8.6.4. تأكيد انطلاق (انبعاث) كميات من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان

يحتاج صاحب المشروع المعامل مع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أن يمعن النظر في التدابير التالية:

- التأكد من حجم الإطلاق من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان أو أملأه عن طريق أخذ العينات والتحليل المناسب للتأكد من كمية المياه المنصرفة من مكان المشروع.
- عندما يكون تأكيد كميات الإطلاق بواسطة أخذ العينات وتحليلها صعب من الناحية الفنية، فإنه يمكن التقدير عن طريق الكمية المستخدمة من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.
- إذا تم الإطلاق لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان خلال عملية إعادة الماء أو التعبئة، فيجب اتخاذ تدابير لتقليل كمية الانطلاق لحامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان طبقاً لنتائج أخذ العينات والتحليل.
- تسجيل النتائج الخاصة بالكمية المنطلقة المقدرة من حامض السلفونيك بيرفلورو اوكتان.

7.4. صناعة التصوير الضوئي

لا يخضع حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан أو أملاله المستخدمة في صناعة الأفلام الفوتوغرافية (في أعمال التحميض الفوتوغرافي) غالباً لعمليات تحول كيميائي خلال العمليات الطبيعية. إنها تترافق حيوياً وتشكل خطراً على صحة الإنسان عند تناولها بشكل مستمر. ويعتبر السعي الحثيث لتقليل إنباثات حامض السلفونيك بيرفلورو اوكтан أو أملاله من خلال استرجاع محليل التحميض أو محليل التثبيت هو جزء ضمن أفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية.

1.7.4. التدابير المتعلقة بعمل التحميض في التصوير الفوتوغرافي

عند إجراء أعمال التحميض في التصوير الفوتوغرافي، يجب على صاحب المشروع المتعامل مع الأفلام الفوتوغرافية في تلك الصناعة أن يمعن النظر في التدابير التالية:

- استعادة محليل التثبيت والتحميس المستخدمة.

- الاستعداد للإنسكابات والتسربات عند استخدام محليل التحميض والتثبيت.

كما أن نفس الإجراءات التي تم توضيحها في صناعة أشباه الموصلات ستكون أيضاً فعالة لصناعة التصوير الفوتوغرافي.

5. الإرشادات/المبادئ الإرشادية بشأن أفضل الممارسات البيئية

تحتوي الفصول الفرعية التالية على مجالات محددة فيما يتعلق بنظم الإدارة البيئية التي يمكنها أن تحسن الأداء البيئي للمنشأة بما في ذلك زيادة الوعي لدى العمال/الموظفين.

تقدم أفضل الممارسات البيئية وصفاً لاستخدام التوليفة الأكثر ملائمة من تدابير وإستراتيجيات الرقابة البيئية، والذي يتضمن السلوك المرتبط بالتحسين المستمر للأداء البيئي. توفر أفضل الممارسات البيئية إطاراً لضمان التوافق الاعتمادية والتمسك بخيارات الإدارة التي مع ذلك تظل مهمة ويمكن أن تلعب دوراً في تحسين الأداء البيئي للمنشأة. وفي الواقع، فإن مثل هذا التدبير الإداري الجيد/تقنيات الإدارية/الأدوات غالباً ما تنجح في منع الإنباثات.

المزايا الإيكولوجية الرئيسية التي تتحقق من خلال استخدام أساليب إدارة أفضل الممارسات البيئية تشمل التوفير في استهلاك المواد الكيميائية/المواد المساعدة، والمياه العذبة والطاقة، والتقليل من كمية النفايات الصلبة والأحمال البيئية في مياه الصرف وفي الغازات المنبعثة (غازات العادم). وهناك ميزة أخرى وهي تحسن حالة موقع العمل. ويعتبر توفر الموظفين من ذوي التدريب الجيد هو شرط أساسى لتنفيذ تدابير نظام أفضل الممارسات البيئية. كما يجب أن يؤخذ في الاعتبار أيضاً العوامل المحددة لتحسين المعدات الموجودة عند تطبيق أفضل الممارسات البيئية، على سبيل المثال، فإن المعدات الجديدة لابد من إعادة بناءها/أو تعديلها أو تثبيتها (أنظمة ضبط الجرعات الآلية، الخ). يمكن أن

يكون تطبيق هذه العوامل محدوداً نظراً لحقيقة أن هذه التدابير قد تكون أيضاً عالية التكلفة أو لوجود مشاكل تكنولوجية/لوجستية أو مشكلة في المكان (Schönberger et al., 2005).

1.5. نظم الإدارة البيئية

تم تحديد عدد من تقنيات الإدارة البيئية على أنها أفضل الممارسات البيئية. وعموماً فإن نطاق وطبيعة نظم الإدارة البيئية ستكون مرتبطة بطبيعة وحجم ودرجة تعقيد المنشأة، والمدى من الآثار البيئية الذي قد تحدث.

تعمل أفضل الممارسات البيئية على تنفيذ والالتزام بنظم الإدارة البيئية، والتي تتضمن الميزات التالية، حسب الحاجة، وفقاً للظروف الفردية:

- تعریف السياسة البيئية للمنشأة من قبل الإدارة العليا (ويعتبر الالتزام شرط مسبق للتطبيق الناجح للميزات الأخرى لنظم الإدارة البيئية).
- التخطيط ووضع الإجراءات الازمة.
- تنفيذ الإجراءات، مع إيلاء اهتمام خاص لما يلي:
 - الهيكل والمسؤولية
 - التدريب والتوعية والكفاءة
 - الاتصالات
 - إشراك الموظفين
 - التوثيق
 - التحكم الفعال في العمليات
 - برنامج الصيانة
 - التأهب والاستجابة لحالات الطوارئ
 - الامتثال لتشريعات حماية البيئة
- التحقق من الأداء واتخاذ الإجراءات التصحيحية، مع إيلاء اهتمام خاص بما يلي:
 - ❖ الرصد والقياس
 - ❖ الإجراءات التصحيحية والوقائية
 - ❖ حفظ التسجيلات

❖ إجراء المراجعة الداخلية المستقلة (كلما أمكن)، لتحديد ما إذا كانت نظم الادارة البيئية تتفق مع الترتيبات المخطط لها و قد تم تنفيذها وصيانتها بشكل صحيح.

2.5. اعتبارات إضافية لنظم الادارة البيئية

هناك ثلاثة ميزات إضافية تعتبر كتدابير داعمة، وإن كان غيابهم، لا يتعارض بشكل عام مع أفضل الممارسات البيئية:

- استقصاء والتحقق من صلاحية نظام الادارة وإجراءات المراجعة من جانب هيئة اعتماد الشهادات أو المدقق الخارجي لنظم الادارة البيئية.
- إعداد ونشر (وربما التصديق الخارجي) كشف حساب بيئي بشكل منتظم يقدم وصفاً لجميع الجوانب البيئية الهامة للمنشأة، ويسمح بمقارنة العام تلو العام مقابل الغايات والأهداف البيئية، علاوة على ذلك مع المعايير القياسية للقطاع بالطريقة المناسبة.
- التنفيذ والالتزام بأفضل الممارسات البيئية المقبولة دوليا.

يمكن أن تعطي الخطوة التطورية الأخيرة مصداقية عالية لنظم الادارة البيئية، خاصة للمعايير المقبولة دولياً ومعايير الشفافية، مثل ISO9001 و ISO14001. يمكن أن تكون النظم غير القياسية من حيث المبدأ، فعالة وعلى قدم المساواة شريطة أن يتم تصميمها وتنفيذها بشكل صحيح.

3.5. التعليم والتدريب الخاص بالموظفين

يمكن أن تكون فرص التدريب والتعليم التالية مفيدة لزيادة الوعي في العمل من أجل الادارة الكيميائية السليمة بشكل عام:

- التدريب الخاص بالعملية و الميكنة بغرض رفع مستوى الوعي البيئي.
- التعليم المناسب للعاملين بشأن التعامل مع المواد الكيميائية والمواد المساعدة، وخاصة في حالة المواد الخطرة.
- صيانة المعدات التقنية (الآلات الإنتاج وكذلك أجهزة الاستعادة والإزالة (التنظيف)، فحص الآلات (مثل المضخات والصمامات، ومفاتيح قياس المنسوب (المستوى)، الصيانة العامة بواسطة الشركات المتخصصة وعلى فترات منتظمة، وفحص جهاز حرق الهواء على فترات منتظمة).
- مراقبة تسرب المواد الكيميائية عند التخزين وأثناء العملية.
- صيانة المرشحات (التنظيف الدوري والمراقبة).
- معايرة المعدات لقياس المواد الكيميائية وأجهزة التصريف.

4.5 الاعتبارات الصناعية

من المهم أيضا في الصناعة النظر في الميزات المحتملة لنظم الإدارة البيئية التالية:

- في مرحلة تصميم المصنع، فيجب أن يتم النظر للآثار البيئية لتوقيف تشغيل الوحدة في نهاية المطاف.
- إيلاء الاهتمام بتطوير التكنولوجيات الأكثر نظافة.
- عندما يكون ممكناً، فيجب إجراء المقارنة القطاعية بانتظام، متضمنة كفاءة الطاقة وأنشطة الحفاظ على الطاقة، واختيار مواد المدخلات، والانبعاثات في الهواء، التصريفات في المياه، واستهلاك المياه وتوليد النفايات.
- ضمان توفير تفاصيل كاملة عن الأنشطة التي تم تنفيذها في الموقع. ويرد قدر كبير من ذلك في الوثائق التالية:
 - ❖ وصف طرق وإجراءات معالجة النفايات في مكان المنشأ.
 - ❖ مخطط بياني لعناصر المصنع الرئيسية والتي لها بعض الأهمية البيئية، إلى جانب مخطط بياني لمسار العملية (تخطيط).
 - ❖ تفاصيل عن فلسفة نظام التحكم وكيف أن نظام التحكم يتضمن معلومات الرصد البيئي.
 - ❖ توفير تفاصيل كافية حول كيفية الحماية أثناء ظروف التشغيل غير الطبيعية مثل التوقف اللحظى، بدء التشغيل، والإغلاق.
 - ❖ دليل التعليمات.
 - ❖ يوميات التشغيل.
 - ❖ قائمة الحصر (المسح) السنوي للأنشطة التي تم تنفيذها والنفايات المعالجة، والذي يحتوى على كشف الميزانية ربع السنوي لمجاري النفايات وبقياها، بما في ذلك المواد المساعدة المستخدمة في كل موقع.
- هل يمكن لإجراءات التدبير الإداري الجيد في المكان، والتي تشتمل أيضاً على إجراءات الصيانة، وبرنامج التدريب الكافي تغطية الإجراءات الوقائية التي بحاجة إلى أن تتخذها العمال بالنسبة لقضايا الصحة والسلامة والمخاطر البيئية.
- هل توجد علاقة وثيقة مع منتجي النفايات/صاحب النفايات، بحيث أن موقع العملاء تتفق تدابير إنتاج النوعية المطلوبة من النفايات اللازمة لعملية معالجة النفايات التي يتعين القيام بها.
- هل يوجد العدد الكافي من الموظفين في الخدمة ذوي المؤهلات المطلوبة في جميع الأوقات. يجب أن يخضع جميع العاملين لتدريب مهني خاص ومزيد من التعليم.