

R D1-04

BRZ, EFIKASAN I JEFTIN POSTUPAK ZA REMEDIJACIJU POVRŠINA KONTAMINIRANIH TRANSFORMATORSKIM ULJIMA NA BAZI PCB-a KOMBINOVANOM TEHNIKOM STABILIZACIJE I HEMIJSKE RAZGRADNJE

M. PEŠIĆ*, Elektrotimok, Zaječar
D. MANOJLOVIĆ, Elektrotehnički fakultet, Beograd
M. JUROŠEVIĆ, Fabrika glinice BIRAČ A.D Zvornik
A. VASIĆ, Mašinski fakultet, Beograd

SRBIJA

Kratak sadržaj:

U ovom radu su prikazane mogućnosti kombinovane metode remedijacije površina koje su kontaminirane piralenskim transformatorskim uljem. Postupak je po prvi put veoma uspešno primenjen za dekontaminaciju asfaltno-betonske površine u trafostanici Zaječar 2. Na samom početku utvrđen je sadržaj PCB-a na kontaminiranoj površini. Nakon dobijanja podataka o sadržaju PCB-a, urađena je klasifikacija kontaminirane površine. U zavisnosti od mesta uzorkovanja, površina se kretala od kategorije "zagđene" do "potencijalno zagađene" piralenskim uljem, što je svrstava u kategoriju "opasni otpad". Zatim se pristupilo dekontaminaciji primenom kombinovane metode hemijske degradacije i procesa stabilizacije/solidifikacije. Nakon četiri meseca je urađeno ponovno uzorkovanje od starne nezavisne i ovlašćene ustanove i utvrđeno je da sadržaj PCB-a sveden ispod granice detekcije standardne HE DM 0107 metode, odnosno bio je ispod 10 ppb. Ovo tretiranu površinu svrstava u kategoriju "nisu zagađene" piralenskim uljem.

Ključne reči: transformatorska ulja, PCB, hemijska degradacija, stabilizacija, solidifikacija, sorbent, dekontaminacija, opasan otpad

1. UVOD

Polihlorovani bifenili su klasa hlorovanih aromatičnih jedinjenja koja ulaze u sastav transformatorskih ulja. Broj kongenera, do kojih se došlo zahvaljujući savremenoj

* Miroslav Pešić, ELEKTROTIMOK Zaječar, Trg oslobođenja 37, Zaječar, Srbija

instrumentalnoj tehnici i koji su zvanično potvrđenih od IUPAC-a, je 209. Fizičke i hemijske karakteristike svih kongenera nisu određene, pa samim tim i njihovo dejstvo u različitim segmentima životne sredine. Svi oni ne predstavljaju opasne supstance, kao npr. kongener 180 (oznaka po IUPAC-u), molekulske mase 395 (2,2',3,4,4',5,5'-heptahlorobifenil). Najtoksičniji su oni koji su stereo-izomeri sa 2,3,7,8-tetrahaloro dibenzo-p-dioksinom, tj. koplarni PCB, kod kojih je supstitucija izvršena na meta- i para- položajima (kongeneri 77,126,169), a ne na orto-položajima.

Prilikom manipulacije transformatorskim uljima često dolazi do njegovog izlivanja što dovodi do kontaminacije površina i zemljišta. Zbog toga je neophodno uraditi postupak remedijacije ovih sredina i na taj način sprečiti dalju mobilizaciju ulja na bazi PCB-a. Danas se za remedijaciju (dekontaminaciju), površina, zemljišta, sedimenta i muljeva koji su zagađeni izvodi na sledeće načine: bioremedijacija, termička desorpcija, hemijska dehalorinacija, ekstrakcija rastvaračem, ispiranje zemljišta i stabilizacija/solidifikacija

Stabilizacija/solidifikacija predstavlja postupak dodavanja vezivnog sredstva (cement, leteći pepeo, kreč, itd.) kontaminiranom materijalu, čime se zagađujuće materije iz otpadnog materijala pretvaraju u nerastvorne, fiksne, ireverzibilno vezane, manje toksične i netoksične oblike. Ovaj postupak se primenjuje uglavnom kada je koncentracija polihlorovanih bifenila manja od 3 mas.%.

I pored većeg broja izvedenih i razvoja novih tehnologija za razgradnju polihlorovanih bifenila kao i za dekontaminaciju materijala zagađenim polihlorovanim bifenilom, nije ih moguće ni jednom metodom u potpunosti razgraditi. Kombinacijom metoda hemijske razgradnje i stabilizacija/solidifikacija, postižu se izuzetni rezultati, jer se polihlorovani bifenili dovode u kontakt sa katalitički dopovanim oksidima alkalnih i zemnoalkalnih metala za koje se ireverzibilno vežu i postepeno razgrađuju. Kako su polihlorovani bifenili ireverzibilno vezani za ovu oksidnu fazu, ne postoji nikakva mogućnost njihove naknadne mobilizacije i dospevanja u životnu sredinu.

Kombinavana metoda hemijske razgradnje i stabilizacija/solidifikacija primenjenaje za remedijaciju površina u trafostanici Zaječar 2, gde je došlo do izlivanja između 14 i 20 L transformatorskog ulja. Pre početka remedijacije urađena je neophodana klasifikacija kontaminirane površine, uzorkovanjem i određivanjem sadržaja PCB-a metodom GC-ECD. Ovom analizom je utvrđeno da kontaminirana površina (materijal), prema klasifikaciji koja se koristi u SAD, spada prema prosečnim vrednostima u treću grupu (14 ± 3 ppm PCB-a) (materijali potencijalno zagađeni PCB-om), pa se prema tome za remedijaciju može primeniti postupak stabilizacije/solidifikacije.

2. EKSPERIMENTALNI DEO- PROCES DEKONTAMINACIJE

Nakon prospekcije stanja u trafostanici Zaječar 2 napravljen je operativni plan, a zatim su uzeti uzorci za analizu sa kontaminirane površine. Proliveno transformatorsko ulje je zahvatao površinu od oko 70 m^2 pa su uzeta četiri uzoka radi snimanja stanja. Uzorci su uzeti do dubine od 5 cm. Sadržaj PCB-a se kretao od 7 do 55 ppm, što je kontaminiranu površinu svrstavalo u kategoriju "zagđene" do "potencijalno zagađene" piralenskim uljem, i što je svrstava u kategoriju "opasni otpad". Prosečan sadržaj PCB-a na celoj površini iznosio je 14 ± 3 ppm, pa je odlučeno da se, zbog potpune sigurnosti, čitava površina od 270 m^2 tretira. Na Slici 1 prikazana je kontaminirana površina u trafostanici Zaječar 2.



Slika 1. Dvorište trafostanice Zaječar 2 sa površinom kontaminiranom transformatorskim uljem



Slika 2. Prekrivanje kontaminirane površine katalitičkim sorbentom

Kontaminirana površina je prekrivena novim tipom sorbenta na bazi aluminosilikata i katalitički dopovanih oksida alkalnih i zemnoalkalnih metala i koji u sebi sadrži inkorporirane nepolarne molekule (Slika 2). Zbog prisustva nepolarnih molekula na površini čestica sorbenta dolazi do ireverzibilnog vezivanja PCB-a za sorbent, a zatim do njegove postepene razgradnje na katalitički aktivnim centrima. U toku laboratorijskih oglada, utvrđeno je da do potpune razgradnje PCB-a dolazi nakon šest meseci, što je dokazano njegovim odsustvom u heksanskim ekstraktima. Nakon kontakta sa sorbentom, kontaminirana površina je prekrivena polietilenskom folijom (Slika 3) da bi se sprečili atmosferski uticaji, kao što su npr. jaka kiša i jak vetar koji bi razneli sorbent. Zatim je površina prekrivena armaturnom mrežicom (Slika 4) i betonskom košuljicom čija je debljina iznosila 7 cm (Slika 5).



Slika 3. Prekrivanje sorbenta polietilenskom folijom



Slika 4. Prekrivanje folije armaturnom mrežom

Nakon prekrivanja sorbenta betonskom košuljicom, sorbent je i dalje katalitički delovao tako da je razgradnja PCB-a nastavljena. Kako je PCB bio solidifikovan, nije postojala nikakva opasnost od njegove migracije u životnu sredinu. Na osnovu prethodnih laboratorijskih oglada, utvrdili smo da na ovom sorbentu dolazi do potpune degradacije PCB-a u roku od četiri meseca. Imajući u vidu zimsko vreme, planirali smo da sorbent ostavimo da deluje najmanje šest meseci pre uzimanja uzoraka.

Međutim, na osnovu naloga regionalnog inspektora za zaštitu životne sredine, a najviše zbog nepoverenja u primenjeni postupak, rukovodstvo "Elektrotimoka" je moralo da zatraži uzorkovanje od ovlašćene ustanove GRADSKOG ZAVODA ZA JAVNO ZDRAVLJE,

BEOGRAD. Nakon zahteva "Elektrotimoka", stručne ekipe Zavoda su izašle na teren i izvršile uzorkovanje (Slike 6, 7 i 8).



Slika 5. Prekrivanje betonskom košuljicom



Slika 6. Stručna ekipa Zavoda uzima uzorke



Slika 7. Stručna ekipa Zavoda uzima uzorke



Slika 8. GPS kordinate mesta uzimanja uzoraka zavoda

U svom izveštaju Gradski zavod za javno zdravlje, Beograd od 12.04.2007. Ozn: II-8; Broj 849/5 daje da je na svih sedam mesta uzimanja uzoraka sadržaj PCB-a bio ispod granice detekcije, odnosno iznosio je ispod 10 ppb, što neosporno dokazuje efikasnost primenjene metode.

3. ZAKLJUČAK

Uspešno je izvedena dekontaminacija asfaltno-betonske površine kontaminirane transformatorskim uljem u trafostanici Zaječar 2. Sadržaj PCB-a pre dekontaminacije se kretao u intervalu od 7 do 55 ppm, što je kontaminiranu površinu svrstavalo u kategoriju "zagađene" do "potencijalno zagađene" piralenskim uljem, što je svrstava u kategoriju "opasni otpad". Dekontaminacija je izvedena kombinacijom metoda hemijske razgradnje i stabilizacija/solidifikacija, što je dalo izuzetne rezultate jer se polihlorovani bifenili dovode u kontakt sa katalitički dopovanim oksidima alkalnih i zemnoalkalnih metala za koje se ireverzibilno vežu i postepeno razgrađuju. Kako su polihlorovani bifenili ireverzibilno vezani za ovu oksidnu fazu, ne postoji nikakva mogućnost njihove naknadne mobilizacije i

dospevanja u životnu sredinu. Efikasnost metode je potvrđena u izveštaju nezavisne "Ovlašćene" ustanove, koja je konstatovala da je sadržaj PCB-a nakon četiri meseca interakcije manji od 10 ppb.

Treba napomenuti, da bi se troškovi ovakvog postupka remedijacije, višestruko smanjili, da je u krugu trafostanice bila uskladištena određena količina sorbenta, koji bi se primenio odmah nakon prolivanja transformatorskog ulja. Posipanjem sorbenta po kontaminiranoj površini, većina prosutog transformatorskog ulja bi se za njega vezala i bila bi lako skupljena. Zbog toga ne bi došlo do značajne difuzije u dublje slojeve podloge po kojoj je ulje prosuto. Na osnovu eksperimenata je utvrđeno da katalitički sorbent ima svojstvo da na sebe veže do 20% ulja, pri čemu i dalje ostaje u čvrstom stanju, što omogućuje njegovo lako skupljanje i bezbedno skladištenje dok traje proces degradacije. Ovaj sorbent bi se mogao veoma efikasno koristiti i prilikom transporta i remonta transformatora ili bi se preventivno upotrebljavao prilikom remonta transformatora i pretakanja piralenskog ulja.

Na osnovu rezultata koji su dobijeni prilikom laboratorijskih eksperimenata kao i na osnovu rezultata prezentovanih u ovome radu, možemo preporučiti da se u krugu svake trafostanice uskladišti adekvatna količina katalitičkog sorbenta koja bi se mogla primeniti u kritičnim situacijama. Ovo bi moglo da spreči nesagledive posledice koje bi mogle nastupiti u slučaju izlivanja većih količina PCB-a.

LITERATURA

- [1] PA/600/P96/001F, Septembar 1996.
- [2] I. Wlassics *et al.*, US Pat. 5,430,231, Jul. 4, 1995.
- [3] F. Tanimoto *et al.*, US Pat. 6,018,051, Jan.25,2000.
- [4] J.A. Hawari *et al.*, US Pat. 5,185,488, Feb. 9, 1993.
- [5] F. Blsing and D. Srasse, US Pat. 5,108,647, Apr. 28,1992.
- [6] EPA/542-B-94-008, Septembar 1994.
- [7] O.D. Jordan, US Pat. 4,340,471, Jul. 20, 1982.
- [8] Ontario Hydro Technologies, 800 Kipling Avenue,
Toronto, Ontario, Canada M8Z 5S4
- [9] Thygarajan; S. Budalur US Pat. 4,612,404, September 16, 1986
- [10] Brunelle; J. Daniel US Pat. 4,353,793, October 12, 1982
- [11] Meenan; C William US Pat. 4,463,691, August 7, 1984
- [12] Trucco; Horacio Andres US Pat. 6,871,776 March 29, 2005
- [13] Trucco; Horacio Andres US Pat. 6,548,790 April 15, 2003
- [14] Sarkar; Anupam De; Jaysankar, Nagappa; Ramaiah US Pat. 6,544,773 April 8,
2003
- [15] Picardal; Flynn W. , Kim; Sanggoo US Pat. 6,537,797 March 25, 2003