

WASTE MANAGEMENT OF EPS REPUBLIC OF SERBIA

Nikola Simić

EPS Leskovac, Republic of Serbia

Djordje Petković

EPS Leskovac, Republic of Serbia

Miodrag Šmelcerović

High technology-arts vocational school, Leskovac, Republic of Serbia, msmelcerovic@yahoo.com

Abstract: Polychlorinated biphenyls are of great importance in the production of plastics, synthetic solvents, pesticides and synthetic transformer oils, in the production of insulating materials, paints, varnishes, lubricants, adhesives, hydraulic oil oils, printing colors, working fluids for heat transfer and other . Transformer oils are non-degradable and belong to extremely hazardous environmental pollutants and are classified into group 2A chemicals with probably carcinogenic effects per person. By penetrating the soil permanently pollute the soil and groundwater. By burning them outdoors, a large number of toxic carcinogens are released. It is permitted to use transformers operating in normal operating mode without disturbance and leakage of oil and contain pyralene or polychlorinated biphenyls between 50 and 500 ppm, but their decontamination is required by 2025. Therefore, the obligation was imposed on appropriate procedures to destroy or dechlorinate the transformer oils with dielectric fluids (pyralene, polychlorinated biphenyls). The decontamination product should be a transformer oil with a concentration of dielectric fluid below 50 ppm. The aim of the work is to apply the appropriate degradation technology, ie, decontamination of pyralene or polychlorinated biphenyls. The results of decontamination of transformer oil of PCB at concentrations of about 500 ppm, using base catalyzed destruction, contain all the elements of the best available technology and the best ecological practices of pyralene desertification. The decomposition of pyralene is a dependable process from the concentration of the applied neogene base. In order to purify the treated transformer oil, adsorbents are used: zeolite and activated carbon.

Keywords: pyralene, decontamination, catalytic destruction, ecological pollution

UPRAVLJANJE OPASNIM OTPADOM IZ EPS REPUBLIKE SRBIJE

Nikola Simić

EPS Leskovac, Republic of Serbia

Djordje Petković

EPS Leskovac, Republic of Serbia

Miodrag Šmelcerović

High technology-arts vocational school, Leskovac, Republic of Serbia, msmelcerovic@yahoo.com

Сажетак: Полихлорирани бифенили су од великог значаја у производњи пластике, синтетичких растварача, пестицида и синтетичких трансформаторских уља, у производњи изолационих материјала, боја, лакова, мазива, адхезива, уља за хидраулична уља, боја за штампање, радних флуида за пренос топлоте и други . Трансформаторска уља су неразградива и припадају изузетно опасним загађивачима животне средине и сврставају се у групу 2А хемикалије са вероватно канцерогеним ефектима по особи. Prodiranjem у тло трајно загађују земљиште и подземне воде. Њиховим сагоревањем на отвореном простору ослобађа се велики број отровних канцерогених продуката. Dozvoljena је употреба трансформатора који раде у нормалном режиму рада без сметњи и цурења уља и садрже пирален односно полихлороване бифениле између 50 и 500 ppm, али је потребна њихова деkontaminација до 2025. Zbog toga nametnula се је обавеза да се одговарајућим поступцима изврши деstrukција или деhlorinација трансформаторског уља са dielektričnim fluidima (piralen, polihlorovani bifenili). Proizvod dekontaminacije treba biti transformatorsko ulje sa koncentracijom dielektričnog fluida ispod 50 ppm. Cilj rada je primena odgovarajuće tehnologije za razgradnju tj. dekontaminaciju piralena odnosno polihlorovanih bifenila. Dobijeni rezultati dekontaminacije transformatorskog ulja PCB-a u koncentracijama oko 500 ppm, primenom bazno katalizovane destrukcije sadrži sve elemente najbolje raspoložive tehnologije i najbolje ekološke prakse destrukcije piralena. Razgradnja piralena je zavistan proces od koncentracije primenjene neoganske baze. u cilju prečišćavanja tretiranog transformatorskog ulja, primenjeni su adsorbenti: zeolit i aktivni ugljenik.

Ključne reči: piralen, dekontaminacija, katalizovana destrukcija, ekološka zagađenja

1. UVOD

Moderno društvo odavno se suočava sa opasnim otpadom i njegovim neadekvatni upravljanjem, koje predstavlja stalnu opasnost za zdravlje ljudi i životnu sredinu. Zbog toga je nužno da se ciljevi dugoročne politike „Elektroprivrede Srbije“ usklade sa ciljevima zaštite životne sredine. Kako bi se poslovanje uskladilo sa evropskim standardima, domaćom i međunarodnom regulativom u oblasti zaštite životne sredine, energetska oprema u Srbiji sa PCB uljem (polihlorovani bifenili – piralen) mora da se isključi iz dalje upotrebe. Mnogi električni uređaji punjeni su PCB uljima u energetskom sektoru, HE“, a korišćenje piralena u električnoj opremi datira od kasnih 70-tih godina, a u upotrebu je uveden zbog svojih veoma dobrih izolacionih svojstava – ima visoku tačku paljenja i ne provodi struju. Ali druge osobine vezane za toksičnost dovele su do zabrane njegove dalje upotrebe. Zakon je veoma strog i nalaže da sva PCB oprema u EPS-u, mora da se dekontaminira prema Stokholmskoj konvenciji. Inventar opreme punjene PCB i mineralnim uljima koja su u međuvremenu kontaminirana piralenom, govore da u Srbiji još ima takvih uređaja, a započeta je dekontaminacija uređaja transformatora (uključujući i one koji su van upotrebe i u rezervi) u kojima je utvrđeno prisustvo do 0,1 od- sto PCB, tj. piralena. Na taj način, PCB se u procesima hemijske konverzije – dehalogenizacije razgrađuje, nema ga više u ulju i to je suština ovog projekta koji se izvodi u HE „Bajina Bašta“. Nakon obrade ulja, u ostatku od procesa ostaje neorganski hlor koji nije toksičan. Transformatorsko ulje više nema PCB, tj. ima ga ispod granica koje zakon definiše kao dozvoljene i takvo ulje može da se vrati u transformator koji više nije kontaminiran i opasan po okolinu.

Cilj je da se identifikacijom i izradom inventara izradi strategija EPS-a u rešavanju povlačenja iz upotrebe uređaja punjenih PCB na najpovoljniji način, domaćim tehnologijama, uz uslov da se time ne ugrozi rad pojedinih objekata i postrojenja i EPS-a u celini. Transformatorsko ulje sa koncentracijom piralena (PCB) 500 ppm dobijeno je od firme Ecology Partners iz Niša. U reakcijama destrukcije PCB-a korišćene su sledeće hemikalije: parafinsko ulje (Centrohem, Srbija), vodonik peroksid, H_2O_2 (30%, Zorka pharma, Srbija), naftalen, $C_{10}H_8$ (Sigma aldrich, USA), polietilen glikol (PEG) 400 (J.T. Baker, Netherlands), natrijum hidroksid, NaOH (J.T. Baker, Netherlands).

2. POSTUPAK DESTRUKCIJE PIRALENA IZ TRANSFORMATORSKOG ULJA

Hemijska razgradnja piralena vršena je u erlenmajerima od 300 mL na sobnoj temperaturi ili temperaturi od 80 °C u toku 3 h. Reakciona smeša (100 mL) je podvrgnuta mešanju od 100 obr/min na magnetnoj mešalici (MSH-30A, Witeg, Germany). Hemijska razgradnja PCB-a u transformatorskom ulju je vršena sa 10 i 17,5 M rastvorom baze NaOH. U reakcionu smešu su dodavani vodonik peroksid, parafinsko ulje, polietilen glikol 400 i naftalen u različitim zapreminama ili količinama. Urađeno je 9 proba bazno katalizovane destrukcije PCB-a. Nakon postupka destrukcije, dobijene su dve faze uljana i vodena. U uljanoj fazi je određivana koncentracija piralena test kitom (Dexsil Clor-N-Oil 50 ppm) i testom gustine.

3. IDENTIFIKACIJA PCB-AU TRANSFORMATORSKOM ULJU TESTOM GUSTINE

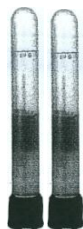
Postupak određivanja koncentracije PCB-a testom gustine se ogleda u sledećem: Sipati malo vode u čašu i dodati malo transformatorskog ulja u čašu. Ukoliko se uljana faza taloži na dno čaše, njegova gustina je veća od 1. Ovo znači da je svakako sadržaj PCB-a veći od 50 ppm i nema potrebe da se nastavi testiranje. U slučaju da je uljana faza ostaje iznad vode, to znači da je u pitanju mineralno ulje, i da je njegova gustina ispod 1, tako da treba sprovesti dalje testiranje da bi se utvrdilo da li je ulje kontaminirano PCB-om.

4. IDENTIFIKACIJA PCB-AU TRANSFORMATORSKOM ULJU TEST KITOM

Testom nije moguće odrediti tačan sadržaj PCB-a u transformatorskom ulju. Ovaj test se bazira na pozitivnim i negativnim rezultatima, tj. na osnovu dobijene boje može se konstantovati da je koncentracija PCB-a u ulju ispod ili iznad 50 ppm. Transformatorska ulja koja sadrže PCB-e u koncentracijama ispod 50 ppm smatraju se nekontaminiranim. Postupak određivanja PCB-a testom sastoji se od više koraka. Prva epruveta sadži zelenu (vrh) i plavu ampulu (dno), a druga 7 mL rastvora pufera, crvenu ampulu (vrh) i crveno-zelenu ampulu (dno).

Korak 1. Dodati 5 mL transformatorskog ulja u epruvetu 1, polomiti donju ampulu (plavu) i promućkati 10 s, zatim polomiti donju zelenu ampulu i mućkati 10 s. Narednih 50 s plastičnu epruvetu mućkati nekoliko puta.

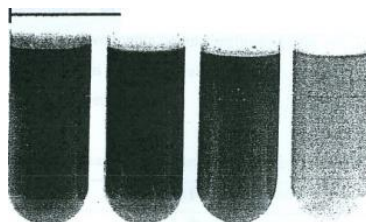
Korak 2. Skinuti kapu sa obe epruvete i dodati 7 ml pufera iz epruvete 2 u 1, zatvoriti kapom i mućkati 10 s. Otvoriti kapu pažljivo, zatvoriti i promućkati još 10 s. Uljna smeša nije više zelena. Nakon 2 min slojevi se odvajaju. Ako je uljani sloj ispod puferskog sloja, ulje je primamo čisto. A ako je ulje iznad puferskog rastvora, onda nastaviti test (slika 1).



Slika 1. Izgled smese u plasticnoj epruveti za nastavak ili stopiranje testa

Korak 3. Prebaciti 5 mL bistrog rastvora iz epruvete 1 u epruvetu 2. Zatim polomiti donju obojenu ampulu i mućkati 10 s, a nakon toga polomiti crveno-zelenu ampulu i mućkati 10 s. Odmah pogledati boje i uporediti sa bojom za identifikaciju hlora. Ako je boja ljubičasta ulje sadrži manje od 50 ppm PCB-a. Ako je boja žuta ili bezbojna ulje može da sadrži preko 50 ppm PCB-a (slika 2).

manja od 50 ppm -----11 iznad 50 ppm



Slika2: Izgled rastvora u epruveti za određivanje koncentracije PCB-a

Radi adekvatnog skadištenja sadržaja u epruveti 2 potrebno je u datu epruvetu ubaciti i polomiti ampulu sa sumpornom kiselinom.

U tabeli 1 prikazan je sastav svake ampule kao i zapreminski udeo komponenata.

Tabela 3. Sastav svake korišćene ampule prilikom testa

Komponenta	Sadržaj	CAS broj	vol%
Ampula 1	Natrijum	7440-23-5	0,35%
	dispergovan u ulju	64742-46-7	
Ampula 2 (plava)	Naftalen	91-20-3	0,17%
Ampula 3 (crvena)	Živa nitrat	10045-94-0	0,03%
Ampula 4 (crveno- zeleno)	Etanol	64-17-5	4,03%
Ampula 5	Organo-sumporna	128-04-1	6,15%
Vodeni rastvor	Sumporna kiselina	7664-93-9	1,57%
	u vodi	7732-18-5	

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Elektro oprema koja sadrži PCB-e u koncentraciji iznad 500 ppm mora biti dekontaminirana do kraja 2025. godine, a njena dalja eksploatacija mora biti vršena na način tako da se obezbedi zaštita ljudi i životne sredine. U ovom radu primenjen je hemijski postupak destrukcije piralena tj. PCB-a baznom katalizovanom razgradnjom. Ova metoda zasniva se na primeni NaOH kao jake baze. Bazno katalizovana destrukcija se vrši u prisustvu katalizatora, u slučaju naftalena, jedinjenja koja su donori vodonika poput parafinskog ulja, polietilen glikola itd.

U tabeli 2 prikazan je sastav svake probe kao i uslovi pri kojima je izvođen postupak hemijske destrukcije piralena.

Tabela 4. Zapreminski sastav svake probe i uslovi pri kojima je vršena destrukcija piralena

Br oj	Zapremina (mL) odnosno masa (g)						Uslovi
	Tra ns.	NaOH	Par af.	H ₂ O	PEG4	Naftal	
1	70m	20 mL	10	I	I	2g	25°C, 3
2	70m	20 mL	5m	I	5mL	2g	25°C, 3
3	70m	20 mL	I	I	10mL	2g	80°C, 3
4	75m	25mL	I	I	I	2g	80°C, 3
5	40m	40 mL	20	I	I	5g	80°C, 3
6	50m	35 mL	15	I	I	3g	80°C, 3
7	50m	30 mL	10	10	I	3g	80°C, 3
8	50m	30 mL	I	20		3g	80°C,
9	50m	30 mL	I	I	20mL	3g	80°C, 3

Boldirane probe su dale pozitivan rezultat.

Transformatorsko ulje izdvojeno nakon postupka destrukcije prema probi 1 i 2 se taloži na dnu čase pri dodatku vode (test gustine). Primenom testa „Dexsil Clor-N-Oil“ dobijena je žuta boja. Navedeni rezultati ukazuju da je koncentracija piralena u tretiranom ulju veća od 50 ppm. To znači da su uslovi odvijanja reakcije (sobna temperatura i vreme 3 h) kao i zapreminski sastav reakcione smeše neadekvatni za potpunu razgradnju piralena. Zato je u daljem radu povećana temperatura na kojoj je vršena destrukcija piralena, 80°C.

U uslovima visoke temperature (500°C) i u prisustvu kiseonika od PCB-a mogu nastati toksična jedinjenja iz grupe dioksina i furana polihlorovani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i polihlorovani dibenzofurani (PCDF). Potpunim razlaganjem PCB-a u prisustvu toplote, na dovoljno visokim temperaturama, nastaje hlor, gasoviti hlorovodonik i ugljen monoksid. Ulje dobijeno u probama 3 i 4 (tabela 1) takode sadrži preko 50 ppm piralena. Tako da sa povišenjem temperature u prisustvu ili odsustvu donora vodonika nije dobijen optimalni stepen destrukcije ove karcenogene materije. U narednim probama (5-8) je korišćen koncentrovani rastvor natrijum hidroksida (17,5 M NaOH) sa većim zapreminskim udelom. U probama 5, 6, 7 i 8, transformatorsko ulje je nakon odigravanja reakcije još prilikom razdvajanja u levku pokazivalo pozitivan rezultat, uljana sloj je bio iznad vodenog sloja.

ZAKLJUČAK

Piralen spada u red najvećih ekoloških problema na ovim prostorima, a u Evropi tokovi tog toksičnog ulja kontrolišu se kao putevi droge. To kancerogeno ulje u količini od samo jednog litra zagađuje milijardu kubnih litara vode. To su u svom izveštaju o ekološkim posledicama bombardovanja Jugoslavije podvukli stručnjaci Regionalnog centra za životnu sredinu za centralnu i istočnu Evropu (REC). U istom izveštaju stoji da se u Srbiji, usled bombardovanja više trafo-stanica, piralen koji služi za njihovo rashlađivanje izlio u nedozvoljenim i veoma opasnim količinama, naročito u Boru i Kragujevcu. Prilikom bombardovanja trafo-stanice u okolini Beograda izlilo se 150 tona specijalnog ulja u sistem kanala. Bombardovanje je zapravo bilo manje materijalno nego što je ekološki štetno, ali se i dalje uporno izbegava ukazivanje na težinu tog problema. Naša zemlja je dirigovano zagađena, rafinerije su dozirano bombardovane da ne bi došlo do masovnih trovanja, ali će nam se oslobođeni otrovi brzo vratiti kroz hranu. Zbog prisutnih zagađenja trebamo razmotriti nove mogućnosti destrukcije piralena. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti, da je ulje koje sadrži piralen odnosno PCB-e uspešno dekontaminirano primenom bazno katalizovane destrukcije. Ova tehnologijaje obuhvatila primenu katalizatora (naftalen) i donora vodonika (vodonik peroksid i parafinsko ulje). Temperatura je faktor koji je uticao na proces hemijske razgradnje piralena, pri čemu je stepen destrukcije piralena veći na 80°C. Zapreminski sastav smeše u 100 mL koji je pokazao najbolje rezultate u pogledu smanjenja koncentracije piralena ispod granične vrednosti od 50 ppm je: 40-50 mL transformatorskog ulja, 30-40 mL 17,5 M rastvora NaOH i 10-20 mL parafinskog ulja i/ili vodonik peroksida. Napominje se da je razgradnja piralena zavistan proces i od koncentracije primenjene neorganske faze. U cilju prečišćavanja tretiranog transformatorskog ulja primenjeni su adsorbenti zeolit i aktivni ugljenik. Ovako zaokružena tehnologija je efikasno i ekonomično rešenje za dekontaminaciju transformatora koji sadrže piralen odnosno PCB-e u koncentracijama oko 500 ppm. Rešenje dekontaminacije transformatorskog ulja

bazno katalizovanom destrukcijom opisano u ovom radu sadrži sve elemente najbolje raspoložive tehnologije i najbolje ekološke prakse.

LITERATURA

- [1] S. Ćirić, Određivanje organskih zagađivača u uzorcima iz životne sredine, master rad Prirodno - matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, 2014.
- [2] M. Anđelković-Lukić, Produkti detonacije i sagorevanja eksplozivnih i drugih materija izazvanih NATO bombardovanjem SRJ - ekološko razmatranje, Kumulativna naučno-tehnička informacija br. 11, Vojnotehnički institut, Beograd 2004.
- [3] M. Anđelković-Lukić, Ekološki aspekti primene piralena, Vojnotehnički Glasnik, 3 (2006) 348-353.
- [4] J. Lukić, D. Nikolić, V. Mandić, K. Drakić, S. Milosavljević, A. Orlović, Removal of PCB contaminated oils, 7. SOVETUVANJE Ohrid, 2 – 4 oktombri 2011, MAKO CIGRE 2011 A2-102R 2/8.