

MINERALNA TRANSFORMATORSKA ULJA KONTAMINIRANA PIRALENOM (PCB) – OD IDENTIFIKACIJE DO REŠAVANJA PROBLEMA

S.Teslić, Elektrotehnički Institut „Nikola Tesla“, Koste Glavinića 8a, Beograd, Srbija¹

J.Janković¹,
B.Bošković¹,
V.Radin¹,
J.Lukić¹,
S.Milosavljević¹

UVOD

Donošenjem Zakona o upravljanju otpadom (2009) i Zakona o potvrđivanju Stokholmske konvencije o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama (2009) nastale su nove obaveze za vlasnike opreme sa piralenom ili PCB kontaminiranim fluidima. Zakonske odredbe definišu pravila i rokove koji su obavezujući, a cilj ovog rada je da razjasni neke činjenice vezane, u prvom redu, za PCB i PCB kontaminirane fluide (kontaminirano mineralno izolaciono ulje) da bi pomogao u boljem razumevanju, a samim tim i lakšem sprovođenju zakonskih odredbi. Problematika piralenskih fluida ima šire značenje ako se uzme u obzir da se prilikom kontakta sa čistim piralenskim ili kontaminiranim mineralnim uljem kontaminira i oprema u koju je ulje naliveno.

Domaće zakonske odredbe su u skladu sa inostranim propisima, samo što su vremenski pomerene (usvojene 13 godina kasnije) što nas stavlja u poziciju da se neke obaveze moraju ispuniti daleko brže nego u drugim državama. Međunarodni propisi vezani za PCB dati su kroz Stokholmsku konvenciju, koja reguliše merenje, eliminaciju ili smanjenje oslobađanja dugotrajnih organskih zagađujućih supstanci (POPs) među kojima je i PCB. Ključne tačke navedenih zakona su:

- Sav otpad koji sadrži više od 50 ppm PCB se tretira kao PCB,
- Sva oprema koja sadrži fluid u količini većoj od 5 dm³ (5 l) mora se ispitati na prisustvo PCB,
- Vlasnik opreme sumnjive na kontaminaciju dužan je da izvrši analizu sadržaja PCB u ovlašćenoj laboratoriji,
- Uklanjanje materijala koji sadrže više od 500 ppm PCB mora da se obavi do 2015. godine,
- Oprema kontaminirana u opsegu 50 do 500 ppm može se upotrebljavati do kraja radnog veka ako je adekvatno identifikovana i obeležena, ako je ispravna i ne curi.

Osnovne osobine koje piralen čine nepoželjnim u okolini su što nije biorazgradiv (priroda ga „ne prepoznaje“ i ne može ga razgraditi i eliminisati) i što je bioakumulativan. Opasan karakter piralena potiče od atoma hlor-a. Na listi opasnih supstanci ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) dатој у табели 1, најбројнија су јединjenja која у себи садрže hlor. Polihlorovani bifenili (piraleni) на овој листи зauзimaju visoko peto место, što ih ставља u vrh toksičnih supstanci.

TABELA 1 - ATSDR (CERCLA) lista opasnih supstanci

2007 RANK	SUBSTANCE NAME	TOTAL POINTS	2005 RANK	CAS #
1	ARSENIC	1672.58	1	007440-38-2
2	LEAD	1534.07	2	007439-92-1
3	MERCURY	1504.69	3	007439-97-6
4	VINYL CHLORIDE	1387.75	4	000075-01-4
5	POLYCHLORINATED BIPHENYLS	1365.78	5	001336-36-3
6	BENZENE	1355.96	6	000071-43-2
7	CADMIUM	1324.22	8	007440-43-9
8	POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS	1316.98	7	130498-29-2
9	BENZO(A)PYRENE	1312.45	9	000050-32-8
10	BENZO(B)FLUORANTHENE	1266.55	10	000205-99-2

RAD

Problem opreme sa piralenom može se podeliti na dva osnovna dela:

1. deklarirani PCB materijali i oprema – materijali i oprema koji su prema deklaraciji proizvođača označeni kao PCB ili punjeni PCB sintetičkim fluidom i
2. nedeklarirani PCB materijali i oprema – prema deklaraciji proizvođača i ostaloj tehničkoj dokumentaciji ne sadrže PCB, ali je tokom upotrebe došlo do nenamerne kontaminacije piralenom.

Problematika deklariranih PCB materijala i opreme je jasno određena tako da će dalje biti analizirana problematika nedeklariranih, odnosno kontaminiranih PCB materijala i opreme.

Do kontaminacije materijala i opreme piralenom moglo je doći tokom radnog veka u svakoj situaciji kada se dolazilo u kontakt sa radnim fluidom: dolivanje, zamena, obrada, uzorkovanje ulja, popravke, revizije, remonti... Oprema proizvedena pre 1986. godine može sadržati PCB jer su do tada fabrike na našim prostorima koristile PCB za određene namene pa postoji mogućnost kontaminacije u procesu proizvodnje. Najčešći načini na koje dolazi do kontaminacije tokom eksploracije su:

1. zamena ili obrada ulja - Prilikom punjenja opreme uljem ili obrade istog koristi se mašina koja je mogla tokom svog radnog veka doći u kontakt sa piralenom. U procesima sušenja, degazacije, filtriranja, regeneracije ulja treba posebno voditi računa o čistoći maštine za obradu ulja jer može doći do širenja PCB kontaminacije na populaciju „čistih“ transformatora,
2. dolivanje ulja – Može doći do kontaminacije ulja u opremi ako se doliva ulje koje sadrži PCB, a koje se nalazi u neoznačenim ili nepravilno označenim buradima, odnosno ulje za koje se ne zna da li sadrži PCB. Nekad su posude ili oprema koje služe za pretakanje fluida kontaminirani pa mogu širiti kontaminaciju,
3. popravka ili remont opreme – Bilo da se obavlja na terenu ili u radionici predstavlja mogućnost širenja kontaminacije, preko pomoćne opreme i/ili neproverenih fluida.

Važno je istaći da su potrebne količine PCB koje mogu da dovedu do kontaminacije male, što je prikazano u tabeli 2, gde se vidi da je za kontaminaciju jednog distributivnog transformatora 35/10 kV potrebno manje od jedne čaše čistog piralena.

TABELA 2 - Primeri potrebne količine PCB za kontaminaciju transformatora

Vrsta transformatora	Napon kV	Snaga MVA	Količina ulja kg	Sadržaj PCB ppm	Količina PCB g	Količina PCB ml
Industrijski	6/0,4	1,25	600	50	30	22
Distributivni	35/10	1,6	2000	50	100	72
Distributivni	35/10	8	4800	50	240	172
Industrijski	110/6,3	20	13600	50	680	486

Početni korak u rešavanju problema je identifikacija, tj. određivanje prisustva piralena u sumnjivoj opremi i fluidima. Na taj način se u prvom redu definiše obim problema, a u drugom, podjednako značajnom,

sprečava širenje kontaminacije. Prema osnovnim definicijama iz navedenih Zakona, svako ulje se smatra sumnjivim na PCB kontaminaciju dok se analitičkim metodama ne dokaže suprotno (*Svi otvoreni i zatvoreni sistemi, uređaji i oprema kod kojih je tehnički neizvodljivo ispitati sadržaj PCB, se smatraju da sadrže PCB sve dok se analizom ne utvrdi drugačije* [1]). Vlasnici opreme su dužni da ispitaju fluide zapremine $> 5 \text{ dm}^3$ iz opreme na prisustvo piralena.

Prilikom analize transformatorskih izolacionih ulja trenutno su zastupljene tri osnovne metode za određivanje PCB:

1. hemijsko-kolorimetrijski test kitovi koji pokazuju da li ispitivani uzorak ulja sadrži PCB, sa određivanjem opsega koncentracije (0 - 50 ppm; 50 - 500 ppm; $> 500 \text{ ppm}$),

2. elektrohemskijska metoda koja obezbeđuje kvantitativni rezultat ukupne koncentracije hlora, pa se računski svodi na ekvivalentnu koncentraciju prepostavljene smeše PCB i

3. instrumentalna metoda zasnovana na gasnohromatografskoj (GC) analizi [2] sa tačnim određivanjem koncentracija kako pojedinačnih kongenera (jedinjenja iste osnovne strukture – polihlorovani bifenili ali različitog broja i rasporeda atoma hlora) tako i ukupne koncentracije PCB smeše u izolacionom fluidu.

1. Kolorimetrijska metoda određivanja ukupnog sadržaja hlora je najjednostavnija i najjeftinija tehnika (slika 1). U uzorku ulja koji se analizira, organska jedinjenja hlora se ekstrahuju i njihova ukupna koncentracija se utvrđuje kolorimetrijskom reakcijom (reakcijom promene boje). Prednosti kolorimetrijske metode su to što je brza, jeftina, jednostavna, primenljiva na terenu, daje pouzdan negativan rezultat (nema „lažno“ negativnih reakcija). Osnovna ograničenja ove metode su:

- može dati „lažno“ pozitivan rezultat prouzrokovani povišenim sadržajem vode ili produkata starenja u uzorku ulja,



- pruža samo rezultat da li ispitivani uzorak sadrži PCB u okolini izabrane krajnje tačke (50 ili 500 ppm) i
- nije selektivna metoda (određuje i druga jedinjenja hlora – kontaminante ulja).

SLIKA 1 - Kolorimetrijska metoda za određivanje sadržaja PCB test kitovima

2. Kod elektrohemskijske metode se, kao i kod kolorimetrijske metode, vrši ekstrakcija jedinjenja hlora iz uzorka fluida ili zemljišta. Umesto kolorimetrijskog reagensa koristi se jon-specifična elektroda za kvantitativno merenje koncentracije hlordinih jona u uzorku ulja, koji se prevodi u ekvivalentnu koncentraciju PCB, koristeći faktor konverzije [2] koji je integriran u programu instrumenta (*Dexil L2000 DX Chloride Analyzer* - slika 2).



Prednosti elektrohemskijske metode su brzina, niska cena analize, mogućnost kvantitativnog određivanja hlora i nema lažno negativnih rezultata (pouzdana kada nema PCB). Osnovna ograničenja ove metode su:

- veliki uticaj jedinjenja hlora koji nisu PCB na rezultat – npr. u predelima u blizini slane vode zbog prisustva NaCl,
- može dati povišene rezultate prisutnog sadržaja PCB i
- nedovoljno precizna zbog kalibracije u jednoj tački (50 ppm).

SLIKA 2 - Elektrohemskijska metoda za određivanje sadržaja PCB jon-specifičnom elektrodom

3. Kvantitativna analiza (GC-ECD ili GC-MS tehnika) - Analiza se zasniva na kvantitativnom određivanju ukupne količine PCB metodom gasne hromatografije sa kapilarnom kolonom, visoke rezolucije sa detektorom elektronskog zahvata (EC detektorom) ili detektorom mase (MS detektorom). Oba detektora su veoma osetljiva na halogene elemente (hlor, brom) zbog čega obezbeđuju niske granice

detectione PCB kongenera (slika 3). Visoka rezolucija gasnog hromatografa i velika osetljivost detektora pružaju mogućnost ne samo identifikacije Arohlora (najčešće komercijalne smeše PCB) ili smeše Arohlorova (A) prisutnih u uzorku, već i kvantifikacije pojedinačnih kongenera PCB [2].

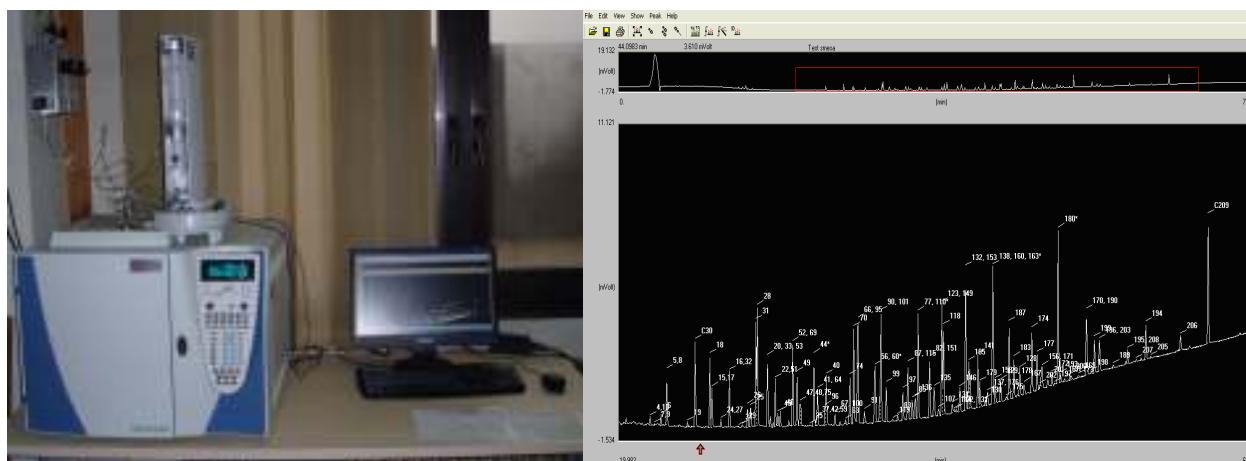
Odlukom Evropske komisije (Commission Decision 2001/68/EC), Evropski standard IEC 61619 se primenjuje kao referentna metoda za utvrđivanje sadržaja PCB u izolacionim tečnostima [1]. Metoda je primenljiva za nekorišćena, regenerisana ulja i za korišćene kontaminirane izolacione tečnosti.

Prednosti kvantitativne analize su mnogobrojne, navećemo samo neke od njih:

- najpodesnija metoda za određivanje sadržaja PCB u mineralnim uljima,
- visoka rezolucija GC za razdvajanje PCB od ostalih komponenti u smeši,
- sofisticiran sistem koji omogućava relativno lako prepoznavanje Arohlora prisutnog u ulju i
- kvantitativna analiza.

Ograničenja ove metode su:

- relativno dugo vreme trajanja analize i
- relativno visoka cena analize u odnosu na kvalitativne tehnike.



SLIKA 3 - Gasni hromatograf sa EC detektorom i hromatogram smeša A1242, A1254 i A1260

Da bi potvrdila preciznost i pouzdanost kvantitativne metode pomoću GC-ECD, Hemijska laboratorija Instituta „Nikola Tesla“ izvršila je komparativna merenja sa međunarodno akreditovanom laboratorijom iz inostranstva (Italija, laboratorijska Sea Marconi – SM). Rezultati su prikazani u tabeli 3 pa se može zaključiti da je dobijena zadovoljavajuća reproduktivnost tj. veoma dobro slaganje rezultata istih uzoraka ispitanih u dve laboratorije.

TABELA 3 - Uporedni rezultati merenja PCB u laboratorijama INT i SM

uzorak	INT lab, ppm	SM lab, ppm	Zahtevana reproduktivnost prema IEC 61619/1997	Dobijena reproduktivnost, ppm
1	63	63	18	0
2	42	45	13	3
3	40	46	13	6
4	38	42	12	4
5	45	49	14	4
6	38	42	12	4
7	44	42	13	4
8	22	22	8	0

Prve dve metode su metode određivanja prisustva hlora u izolacionom ulju i predstavljaju kvalitativne tehnike (elektrohemijska daje i koncentraciju hlora), dok se trećom metodom određuje prisustvo i koncentracija PCB jedinjenja (kvantitativna tehnika). Radi ilustracije data su uporedna merenja uzoraka transformatorskog ulja pomoću sve tri tehnike (tabela 4). Poređenje je vršeno samo na uzorcima gde je dokaznim (kvalitativnim) metodama utvrđena sumnja u prisustvo PCB u ulju.

TABELA 4 - Rezultati merenja prisustva PCB u transformatorskom ulju različitim metodama

uzorak	Kolorimetrijska metoda (Dexil CLOR-N-OIL test kitovi)	Elektrohemijска metoda (Dexil L2000 DX Chloride Analyzer)	Kvantitativna analiza (GC-ECD)
1	> 50 ppm	36 ppm	3 ppm
2	> 50 ppm	38 ppm	3 ppm
3	> 50 ppm	59 ppm	45 ppm
4	> 50 ppm	56 ppm	< 2 ppm

Iz priloženih rezultata, a i iz dosadašnje laboratorijske prakse INT, vidi se da kolorimetrijska metoda (test kitovima) može dati više lažno pozitivnih rezultata u odnosu na elektrohemijušku metodu. Elektrohemijска metoda se pokazala kao pouzdanija ali ipak nedovoljno precizna kada je u pitanju tačna koncentracija PCB u ulju jer je ova metoda posredna u smislu određivanja sadržaja PCB. Poređenje izmerenih koncentracija elektrohemijске metode i gasnohromatografske metode je prikazano u tabeli 5, gde se vidi da se kvantitativnom analizom dobijaju niže koncentracije PCB.

TABELA 5 - Uporedna merenja koncentracije PCB u transformatorskom ulju

uzorak	Elektrohemijска metoda (Dexil L2000 DX Chloride Analyzer)	Kvantitativna analiza (GC-ECD)
1	31 ppm	22 ppm
2	Ispod limita detekcije	< 2 ppm
3	86 ppm	72 ppm
4	152 ppm	87 ppm
5	564 ppm	258 ppm
6	425 ppm	254 ppm
7	55 ppm	45 ppm
8	104 ppm	38 ppm
9	100 ppm	42 ppm
10	106 ppm	45 ppm

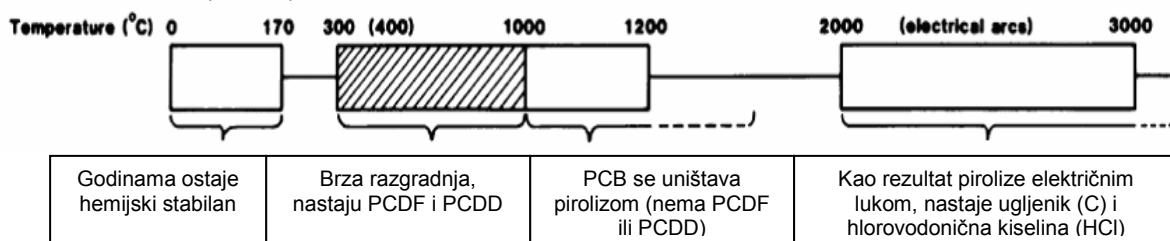
Iz dosadašnjeg iskustva Laboratorije INT može se zaključiti da se elektrohemijска metoda može koristiti kao pouzdana dokazna metoda (ima/nema PCB), dok se za merenje tačne koncentracije mora koristiti metoda gasne hromatografije. Zbog velikog broja potencijalno kontaminirane opreme primena samo gasnohromatografske metode, kao najpouzdanije tehnike, bila bi nepraktična zbog visoke cene i dugog vremena trajanja analize. U cilju najbržeg i najekonomičnijeg načina karakterisanja fluida u električnoj opremi u smislu određivanja prisustva PCB predlaže se sledeća strategija:

- uzorci izolacionih fluida najpre se ispituju jednom od kvalitativnih metoda (test kitovima ili elektrohemijskim analizatorom - pri čemu treba uzeti u obzir da elektrohemijска metoda ima manje „lažno“ pozitivnih reakcija),
 - uzorci kod kojih je dobijen negativan rezultat dobijaju oznaku da nisu PCB kontaminirani,
 - uzorci kod kojih je dobijen pozitivan rezultat dobijaju oznaku da su sumnjivi na PCB kontaminaciju i analiziraju se metodom gasne hromatografije, u cilju ispitivanja prisustva kontaminacije i merenja tačne koncentracije PCB,
 - nakon kvantitativne analize, sumnjivi uzorci, u zavisnosti od dobijene koncentracije dobijaju oznaku ili da nisu PCB kontaminirani (< 50 ppm PCB) ili da su PCB kontaminirani (> 50 ppm PCB).

Važno je istaći da je ključni korak u karakterisanju opreme u pogledu prisustva PCB, samo uzorkovanje izolacionog fluida (ulja). Uzorkovanje mora biti izvedeno u skladu sa standardom (najčešće IEC 60475 – Metoda uzorkovanja tečnih dielektrika) i od strane ovlašćenog lica. Poželjno je da se tom prilikom na opremi postavi oznaka sa podacima o vremenu uzorkovanja i mestu vršenja analize. Ukoliko se koristi pomoćna oprema za istakanje ulja iz transformatora (creva, slavine i sl.) onda ih treba koristiti jednokratno. Nakon završene karakterizacije, za opremu koja sadrži PCB potrebno je napraviti plan uklanjanja (za PCB opremu, koncentracija iznad 500 ppm) ili dalje eksploatacije (ako je koncentracija PCB između 50 i 500 ppm). Oprema koja sadrži PCB postaje otpad kada izade iz upotrebe. Nakon završetka radnog veka takva oprema se može privremeno skladištiti do 24 meseca, u specijalno prilagođenim skladištima, obezbeđena od curenja i izlivanja kontaminiranog fluida u okolinu.

Da bi se transformator ili druga oprema sa kontaminiranim fluidom adekvatno održavala, potrebno je definisati rizike, tj. moguće opasnosti tokom eksploatacije. Kao što je već rečeno PCB je u vrhu nepoželjnih supstanci, manje zbog svoje akutne toksičnosti (toksičan je samo ako se direktno unosi u organizam duže vreme u koncentracijama iznad 0,1%) i kancerogenosti (prema IARC (International Agency for Research on Cancer) spada u grupu 2B verovatno kancerogenih supstanci čiji je uticaj manje pouzdano određen) već zbog bioakumulativnosti (akumulira se u živim organizmima, lako ulazi u lanac ishrane, skladišti se u masnim tkivima) i nepoželjnih produkata degradacije.

Razlaganjem PCB u prisustvu topote nastaje hlor, gasoviti hlorovodonik i ugljen-monoksid, dok pod određenim uslovima u prisustvu kiseonika i visoke temperature mogu nastati toksična jedinjenja iz grupe dioksina i furana (slika 4).



SLIKA 4 -Termička stabilnost PCB

Prema tome, PCB ipak predstavlja veliku opasnost po okolinu pri čemu je može zagaditi na dva načina tzv. hladnim i toplim zagađenjem. Pod hladnim zagađenjem se podrazumeva dejstvo PCB u svom izvornom obliku tj. nekontrolisano ili slučajno ispuštanje PCB ulja ili kontaminiranih PCB ulja. Curenje ulja iz PCB kontaminiranih transformatora može dovesti do brzog prodiranja velikih količina PCB u okolno zemljište i kontaminaciju podzemnih voda, dok deo PCB ispari u vazduh. Do ovakvih incidenata može doći na mestu gde se nalazi transformator, ali i prilikom transporta transformatora.

Toplo zagađenje nastaje kao posledica termičkog razlaganja PCB, pri čemu nastaju izuzetno toksični produkti dioksini (polihlorovani dibenzo-p-dioksini (PCDD)) i furani (polihlorovani dibenzofurani (PCDF)).

Pri uobičajenim operativnim uslovima, tokom eksploatacije transformatora, temperature nisu dovoljno visoke za nastajanje PCDD/PCDF. Optimalna temperatura nastajanja ovih jedinjenja je oko 500 °C, pri čemu su katalizatori ove reakcije metali (gvožđe i bakar) i njihove soli, tako da u uslovima kada postoji termički kvar u PCB kontaminiranom transformatoru, može doći do formiranja toksičnih jedinjenja. Dalje, termički ili električni kvar na transformatoru može dovesti do eksplozije i paljenja kontaminiranog ulja. U slučaju eksplozije ili požara na PCB transformatoru ili PCB kontaminiranom transformatoru, dolazi do oslobođanja velike količine PCDF, koji zaostaje i u nastaloj čađi. Isto tako, pri eksploziji nekontaminiranih transformatora ili njihovih delova, može doći do širenja požara pri čemu mogu biti zahvaćeni PCB transformatori i kondenzatori (najpoznatiji primeri su slučaj Binghampton zgrade iz 1981. godine, zatim Toronto 1977. godine, Univerzitet Monitoba 1982. godine). Zato ovi transformatori treba da budu fizički odvojeni od ostalih nekontaminiranih transformatora.

Prilikom pojave električnog luka u transformatoru, sa temperaturama preko 1000 °C, dolazi do nastajanja gase hlorovodonika i povećanja pritiska u sudu transformatora pa dolazi do curenja ulja pod pritiskom (PCB disperzija) tj. dolazi do formiranja spreja. Dalje, porast napona može izazvati varničenje unutar transformatora koje se može sprečiti primarnom zaštitom uređaja. Sekundarni napon od preopterećenja ili kratki spoj u glavnom kolu mogu da dovedu do značajnog pregrevanja i nastanka požara.

U tabeli 6 su predstavljeni neispravni transformatori kod kojih postoji sumnja u PCB kontaminaciju (nije ispitana kvantitativna sadržaj PCB) i kod kojih postoji potencijalna opasnost dalje eksploatacije u postojećem stanju. Gasnochromatografska analiza ukazuje na prisustvo gasova koji nastaju na temperaturama 700 – 1000 °C, što je temperatura na kojoj mogu nastati toksični dioksini i furani.

TABELA 6 - Rezultati gasnochromatografske analize ulja transformatora 35/10 kV, 8 MVA

Uzorak ulja	PCB (Dexil CLOR-N-OIL test kitovi)	Pojedinačne koncentracije gasova, ppm									Ocena
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	
Transformator 1	> 50 ppm	15	60	2	314	50	112	1814	26309	59599	T
Transformator 2	> 50 ppm	0	50	1	1204	755	84	1343	28113	63902	T

T – termički kvar

Predložene mere koje treba preduzeti prilikom eksploatacije PCB kontaminiranih transformatora:

- transformator vidno obeležiti da sadrži ili je sumnjiv na prisustvo PCB,
- obezbediti transformator od curenja – redovni, tromesečni pregledi kako opreme tako i okolnog zemljišta,
- redovno proveravati pogonsku ispravnost transformatora, na godinu do dve dana, gasnohromatografskom analizom ulja u zavisnosti od starosti, pozdanosti, režima rada,
- redovno ispitivati pogonsku ispravnost ulja merenjem fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika sa merenjem sadržaja vode rastvorene u ulju, na dve do četiri godine,
- po potrebi vršiti električna ispitivanja na transformatoru,
- voditi računa o stepenu opterećenja,
- voditi evidenciju o svim pregledima i zahvatima na transformatoru i
- napraviti plan zamene kontaminirane opreme.

Bitno je proceniti kada je kraj radnog veka PCB kontaminirane opreme (koncentracija PCB 50 – 500 ppm), tj. kada izvršiti rashodovanje i zamenu kontaminirane jedinice. Ako oprema dostigne izraženu starost povećava se rizik od havarija što bi moglo dovesti do zagađivanja životne sredine a samim tim i povećalo troškove zamene (dekontaminacija zemljišta i voda). S druge strane, ispravne i malo terećene jedinice je neekonomično menjati. Povezano sa ovim pitanjima je i odluka primene adekvatne tehnologije uklanjanja PCB iz opreme.

U zavisnosti od tipa i nivoa kontaminacije, kao i od stanja opreme i izolacionog fluida postoji više mogućnosti za uništavanje ili uklanjanje PCB. Veliki broj tehnologija je razvijen, a grubo se mogu podeliti u dve grupe: destruktivne i nedestruktivne tehnike uklanjanja. Izbor najbolje moguće tehnologije uklanjanja (BAT, eng. Best Available Technology) na prvom mestu zavisi od količine i stanja otpada i koncentracionog nivoa PCB. Najrasprostranjenije tehnologije za uništavanje/dekontaminaciju PCB su:

- Spaljivanje na visokim temperaturama - jedna od najzastupljenijih tehnologija uništavanja PCB, sa efikasnošću uklanjanja većom od 99,99 %. Postizanje ovako visokog nivoa efikasnosti zahteva strogo kontrolisane uslove, pri čemu se PCB otpad razlaže u krajnje produkte koji ne zagađuju okolinu.
- Dekontaminacija ekstrakcijom u autoklavima - najčešće se koristi u kombinaciji sa tehnologijom spaljivanja, pri čemu se dekontaminacija vrši korišćenjem rastvarača koji ekstrahuju PCB iz kontaminiranog materijala. Na ovaj način moguća je dekontaminacija metalnih delova transformatora i njihova raciklaža, dok se ulje, keramički delovi i celulozna izolacija spaljuju, što je i glavna prednost ove tehnologije.
- Plazma tehnologija - omogućuje postizanje izuzetno visokih temperatura do 10 000 °C, koja osigurava potpunu razgradnju PCB, bez formiranja letećeg pepela. Proizvodi ovakve razgradnje su neutralni i jednostavni molekuli metan, hlorovodonik, vodonik i azot.
- Dehlorinacija - bazirana je na reakcijama hlora sa organski vezanim alkalnim metalom ili oksidom odnosno hidroksidom alkalnog metala, pri čemu se sva količina hlora konvertuje u neorganske soli koje se od organske faze mogu ukloniti filtracijom, a emisija toksičnih materija nema. Proces se odigrava u inertnoj atmosferi i moguće je sprovesti ga i na operativnim transformatorima na terenu. Bazno katalizovan proces dehlorinacije je vrlo efikasan za dekontaminaciju transformatorskog ulja, dok je za kondenzatore i ostale komponente transformatora potrebno pranje rastvaračima. Sam proces je dosta jednostavan i ne zahteva velika postojanja, pa je i cena prihvatljivija u odnosu na ostale tehnologije.
- Hemijska redukcija gasom (GPCR, eng. Gas – Phase Chemical reduction) - proces se zasniva na termohemijskoj reakciji vodonika sa PCB, pri čemu nastaju metan (gorivo) i hlorovodonik. Benefiti ove tehnologije su u kompletnoj destrukciji svih hlorovanih molekula, nizak stepen emisija toksičnih materija, ali zahteva velika stacionarna postojanja (off-site) i korišćenje vodonika.

Većina nabrojanih tehnologija podrazumeva rashodovanje transformatora i druge opreme. Međutim, postoje slučajevi kada je oprema u dobrom pogonskom stanju, a prisutna koncentracija PCB u ulju niska (ispod 250 ppm) pa nije došlo do značajnije kontaminacije čvrstih elemenata opreme. Tada se kao optimalan preporučuje proces hemijske dekontaminacije (dehlorinacije) na terenu, čime se zadržava postojeća oprema, izolacioni fluid se dekontaminira (u nekim slučajevima i regeneriše, čime mu se poboljšavaju pogonske karakteristike) i svi elementi se ispiraju. Odluka o izboru tehnologije je složena i mora se doneti uz analizu svakog pojedinačnog slučaja.

ZAKLJUČAK

Prisustvo kontaminacije izolacionih fluida, u prvom redu mineralnih transformatorskih ulja, problem je sa kojim se vlasnici na našim prostorima od nedavno suočavaju. Do navedene kontaminacije je moglo doći nehotično, tokom godina eksploracije ili u procesu proizvodnje. Zakonske odredbe propisuju obaveze rešavanja ovog problema, a samo rešenje se odvija kroz nekoliko suksesivnih koraka:

1. Identifikacija sumnjive opreme koja sadrži preko 5 dm³ fluida,
2. Analiza sadržaja PCB,
3. Obeležavanje opreme,
4. Prijavljanje identifikovane opreme nadležnim organima,
5. Plan uklanjanja PCB i
6. Uklanjanje PCB.

Do uklanjanja piralena, bilo rashodovanjem, bilo dekontaminacijom, kontaminirana oprema koja je u eksploraciji se mora tretirati tako da ne dođe do širenja kontaminacije. Potencijalni rizici pri eksploraciji kontaminiranih ulja:

- curenje ulja iz opreme,
- pojava električnog kvara,
- pojava termičkog kvara,
- rizik od požara.

Pravilnim održavanjem jedinica sumnjivih na PCB i PCB kontaminiranih, osigurava se bezbedan rad opreme i ljudi koji su u kontaktu sa opremom. Posebnu pažnju treba obratiti na održavanje onih jedinica čije je pogonsko stanje ugroženo (sumnjivi na kvar ili u kvaru).

Pri izradi plana uklanjanja PCB, neophodno je precizno merenje sadržaja PCB, poznavanje pogonskog stanja opreme i poznavanje najboljih dostupnih tehnologija (BAT). Pravilnim i jasno definisanim pristupom, problem PCB kontaminirane opreme se može prevazići uz minimalne troškove i u zakonski prihvatljivom vremenskom periodu.

Ključne reči: piraleni, PCB, kontaminirano transformatorsko ulje, metode detekcije, održavanje, dekontaminacija

- [1] 2009, „Priručnik za identifikaciju, vođenje evidencije i sugurno rukovanje PCB opremom/uređajima i otpadom”, „Ministarstvo životne sredine i prostornog planiranja Republike Srbije”
- [2] Stephen Finch, „A comparison of current PCB analytical techniques”, „3rd International Conference for the Remediation of PCB Contamination – A Pennwell Conference”, DTR-11-01
- [3] „IEC 61619/1997: Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography”
- [4] Mitchell D. Erickson, 1997, „Analytical chemistry of PCBs – Second edition”, „Lewis publishers”
- [5] 2002, „PCB transformers and capacitors: From management to reclassification, First issue”, „UNEP Chemicals”
- [6] Grupa autora, 2003, „Tehnički priručnik za postupanje sa materijalima zagađenim polihlorbifenilima (PCB)”
- [7] O. Hutzinger, 1985, „Formation of polychlorinated dibenzofurans and dioxin during combustion, electrical equipment fires and PCB incineration”, „Environmental health perspectives”, vol 60, str. 3-9
- [8] J. Pajari, 1985, „Safety measures for prevention of PCB accidents”, „Environmental health perspectives”, vol 60, str. 347-350
- [9] 2003, „Preparation of a national environmentally sound management plan for PCBs and PCB - contaminated equipment in the framework of the implementation of the Basel Convention”
- [10] „Destruction and Decontamination Technologies for PCBs and other POPs wastes under the Basel Convention – Volume A”, „Secretariat of the Basel Convention”, „International Environment House”, 15 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Switzerland
- [11] A. Cafissi, S. Beduschi, V. Balacco, B. Sacchi, S. P. Trasatti, „Chemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) from dielectric oils”, „Environ Chem Lett /2007”, 5:101-106