

Възможности за ограничаване на негативното въздействие на устойчивите органични замърсители върху околната среда и здравето на хората.

III. Обезвреждане на трансформатори, кондензатори и масла от тях съдържащи полихлорирани бифенили

Л. Петров ^{1*}, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов

Институт по катализ, Българска академия на науките, 1113 София

¹ Настоящ адрес: Департамент по инженерна химия и материалознание, Технически колеж,
Университет „Крал Абдулазис“, п.к. 80204, Джеда 21589, Кралство Саудитска арабия
Факс: (02) 9712967; ел. поща: petrov@ic.bas.bg

Постъпила на 20.05.2008 г.

Увод

Устойчивите органични замърсители (УОЗ) са високо стабилни органични съединения, използвани като пестициди в индустрията или несъзнателно получени като странични продукти на промишлени процеси (главно изгаряне) и/или друга дейност. Критериите за класификацията на един замърсител като устойчив са в процес на непрекъснато изменение, в зависимост от прогреса в разбирането на „съдбата“ им в околната среда и необходимостта да се предотвратят и обезвредят ефектите им върху човешкото здраве и околната среда: липофилност, устойчивост (устойчиви на фотолитично, химично и биологично разграждане) и токсичност. Тъй като УОЗ са слабо летливи, те могат да бъдат транспортирани навсякъде в земната атмосфера. Поради високата им мастионаразтворимост по определение – акумулират се в маствата тъкан на живите организми – взимат участие общо в процесите на биоакумулация. За разлика от другите класове УОЗ, полихлориряните бифенили (ПХБ) са индустриални продукти съдържащи хлор, главно синтетични масла.

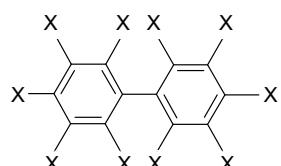
Използваните преди технологии за изгаряне с цел разлагането на натрупаните УОЗ и замърсените с тях материали в някои случаи не отговарят на строгите изисквания за състоянието на околната среда, които бяха постепенно наложени през изминалото десетилетие. Технологиите за изгаряне сами по себе си се определят като главни източници, от които УОЗ и други вредни вещества се освобождават в околната среда [1,2].

Заплахата от УОЗ за околната среда и здравето на населението в глобален мащаб е толкова сериозна, че изиска

спешни и ефективни мерки. Оценено е, че 31% от общото световно производство на ПХБ (370 000 тона) вече са отделени в околната среда. Повече от 60% остават в употреба или на склад. Само 4% са разградени.

Сведения за ПХБ

Не са познати естествени източници на ПХБ [3]. Съществуват 209 структури (съдържащи най-малко един хлорен атом), които могат да се отнесат към групата на ПХБ (фиг. 1). Те са безцветни до светложълти на цвят маслообразни течности или твърди вещества. Нямат известен мирис или вкус. ПХБ не горят лесно и са добър електроизолационен материал. Те са били широко използвани като охладители и смазки в трансформатори, кондензатори и друго електрическо оборудване. Продукти, съдържащи ПХБ, са стари инсталации с флуоресцентно осветление, електрически уреди, съдържащи ПХБ кондензатори, старо микроскопско масло и хидравлични флуиди. ПХБ могат да бъдат освободени в околната среда от места с вредни отпадъци съдържащи ПХБ, незаконно или неправилно разтоварване на отпадъци от ПХБ и течове от електрически трансформатори съдържащи ПХБ. ПХБ могат да бъдат разнесени на големи разстояния по възду-



Фиг. 1. Структурна формула на полихлорирани бифенили.

ха и да останат в атмосферата до 10 дни. Във водата много малки количества могат да останат нерастворени, по-голямата част се полепва по органични частици и се утаява. ПХБ се натрупват в рибите и морските бозайници и могат да достигнат до нива хиляди пъти по-високи от това във водата.

Човек може да се изложи на въздействието на ПХБ чрез използването на стари инсталации за флуоресцентно осветление и стари уреди като телевизионни приемници и хладилници; от течовете във въздуха се отделят малки количества ПХБ; консумация на храна, включително риба, месо и млечни продукти съдържащи ПХБ.

Повечето трансформатори и кондензатори използват диелектрична течност на основата на полихлорирани бифенили (ПХБ). Въпреки високата огнеустойчивост и други ценни качества на ПХБ, необходими за електросъръжения, тези продукти притежават някои сериозни недостатъци. Отрицателните им качества са свързани с тяхната висока токсичност и възможността за замърсявания както с тях, така и превръщането им в дibenзофурани. Отрицателното им биологично въздействие е добре установено и познато от много години. За беда, ПХБ намериха широко приложение в производството на кондензатори през последните 40 години и днес се търсят решения за обезвреждане им, където и да се намират.

Заедно с някои пестициди като ДДТ и отпадъчни продукти от промишлеността и горенето като диоксини

и фурани, ПХБ са включени в Стокхолмската спогодба за устойчиви органични замърсители [4]. Спогодбата се отнася до производството, употребата, вноса, износа, отделянето, натрупването и изхвърлянето на 12 УОЗ.

Според условията на Стокхолмската спогодба, страните трябва да забранят и/или чрез законови и административни мерки да прекратят производството и употребата на ПХБ. Поради все още широката употреба на изделия съдържащи ПХБ, особено на някои електрически кондензатори, се прави изключение за продължение на тяхната употреба до 2025 година в рамките на правилата на спогодбата. Очаква се страните по спогодбата да употребят определени усилия за установяване и класифициране на съоръженията и изваждането им от употреба.

Първият проблем, пред който трябва да се изправят страните, в които все още се употребяват трансформатори и кондензатори с ПХБ, е как да се открият и идентифицират тези продукти. След това трябва да се вземе решение кога и как ще се борави с тях, рекласифицират и евентуално обезвредят. Целта на този материал е да подпомогне лицата и страните, които са отговорни да вземат мерки и решения за тези изделия, за да изпълнят условията на Стокхолмската спогодба.

Таблици 1, 2 и 3 съдържат данни за търговските наименования и синоними на ПХБ смеси, приложението на ПХБ в различни обекти и изделия, списък на фирми и наименованията на търговските продукти.

Таблица 1. Търговски наименования и синоними на ПХБ смеси

Aceclor (т) ^a	Cloresil	Montar
Adkarel	Clorphen (т)	Nepolin
ALC	Delor (Чехия)	Niren
Apirolio (т,к)	Diaclor (т,к)	No-Famol
Aroclor (т,к) (САЩ)	Dialor (т)	No-Flamol (т,к) (САЩ)
Aroclor 1016 (т,к)	Disconon (к)	NoFlamol
Aroclor 1221 (т,к)	Dk (т,к)	незапалима течност
Aroclor 1232 (т,к)	Ducanol	Pheneclor
Aroclor 1242 (т,к)	Duconol (к)	Phenoclor (т,к) (Франция)
Aroclor 1254 (т,к)	Dykanol (т,к) (САЩ)	Phenochlor
Aroclor 1260 (т,к)	Dykrol	Phenochlor DP6
Aroclor 1262 (т,к)	EEC-18	Plastivar
Aroclor 1268 (т,к)	Electrophenyl T-60	Pydraul (САЩ)
Areclor (т)	Elemex (т,к)	Pyralene (т,к) (Франция)
Abestol (т,к)	Eucarel	Pyranol (т,к) (САЩ)
Arubren	Fenchlor (т,к) (Италия)	Pyrochlor
Asbestol (т,к)	Hexol (Русия)	Pyroclor (т) (САЩ)
ASK	Hivar (к)	Saf-T-Kuhl (т,к)
Askarel (т,к) (САЩ)	Hydol (т,к)	Saft-Kuhl
Bakola	Hydrol	Santotherm (Япония)
Bakola 131 (т,к)	Hyvol	Santotherm FR
Biclor (к)	Inclor	Santoterm
Chlorextol (т)	Inerteen (т,к)	Santovac
Chlorinated Diphenyl	Kanechlor (KC) (т,к) (Япония)	Santovac 1
Chlorinol (САЩ)	Kanechlor	Santovac2
Chlorobiphenyl	Kanechlor 400	Siclonyl (к)
Clophen (т,к) (Германия)	Kanechlor 500	Solvil (т,к) (Русия)
Clophen-A30	Kenechlor	Sovol
Clophen-A50	Kennechlor	Sovtol (Русия)
Clophen-A60	Leromoll	Therminol (САЩ)
Clophen Apirorio	Magvar MCS 1489	Therminol FR

^a т = трансформатор; к = кондензатор

Таблица 2. Приложение на ПХБ

Обект ^a	Изделия съдържащи ПХБ
електрически съоръжения (включително разпределителни мрежи)	трансформатори, големи кондензатори, малки кондензатори, електрически превключватели, регулатори на напрежение, електрически кабели с изолаторна течност, електрически прекъсвачи, товарни резистори за осветление
промишлени съоръжения (включително добив на алуминий, мед, желязо и стомана, цимент, химикали, пластмаси, синтетични материали и нефтопреработване)	трансформатори, големи кондензатори, малки кондензатори, масопреносни течности, хидравлични течности (съоръжения), регулатори на напрежение, електрически прекъсвачи, товарни резистори за осветление
железопътни системи	трансформатори, големи кондензатори, регулатори на напрежение, електрически прекъсвачи
минно дело	хидравлични течности (съоръжения), електрически бобини за заземяване
военни съоръжения	трансформатори, големи кондензатори, малки кондензатори, електрически прекъсвачи, регулатори на напрежение, хидравлични течности (съоръжения)
жилищни/обществени сгради (включително болници, училища, домакинства, офиси и магазини)	малки кондензатори (в перални машини, уреди за боядисване на коса, неонови тръби, съдомиални машини, ел. захранващи уреди), електрически прекъсвачи, товарни резистори за осветление
изследователски лаборатории	вакуумпомпи, резистори за флуоресцентно осветление, малки кондензатори, електрически прекъсвачи
заводи за електроника	вакуумпомпи, товарни резистори за осветление, малки кондензатори, електрически прекъсвачи
инсталации за изпускане на отпадъчни води	вакуумпомпи за шахти и резервоари
автомобилни сервиси	масла за повторна употреба
сметища (включително заводски и общински сметища)	бракувани изделия, събаряне на сгради, леки прахообразни материали, разливи и разсипвания

^a тестове за наличие на ПХБ в разтворени изделия трябва да се извършват на всеки обект.

Оценка на технологиите за разграждане

Това може да стане по различни критерии. Една възможна група критерии е следната [3,5,6]:

1. Многофункционалност – способност за обработка на различни отпадъци с вариращи компоненти с минимална предварителна обработка или охарактеризиране.

2. Висока ефективност – обемът на отпадъците във вторичния поток да бъде значително по-малък от първоначалния.

3. Пълна минерализация на повечето органичните замърсители.

4. Минимален обем на отделения вторичен газ и състав на вторичните отпадъци.

5. Минимална цена на експлоатационните разходи.

6. Минимален производствен рисков и рисков от съхранението на отпадъците.

Технологии за обработка на УОЗ, ПХБ и други материали

В миналото УОЗ, ПХБ и други материали, които се разрушават трудно, са били общо контролирани чрез:

– инжектиране в дълбоки кладенци;

– съхранение в подходящи контейнери или заравяне в ями;

– високотемпературно изгаряне в горивни системи като например горивни камери, циментови пещи и други съоръжения.

За съжаление тези относително прости методи имат много недостатъци и затова намират все по ограничена употреба. Следва кратко описание на някои модерни технологии за разграждане на УОЗ и в частност на ПХБ.

Технологии за деструкция на ПХБ без използване на изгаряне

В следващите редове са представени технологии за деструкция на ПХБ без използване на изгаряне [5,6]. В таблица 4 са посочени особености на процесите за деструкция на ПХБ. В таблици 5 и 6 са представени обобщени данни за промишлени технологии за обезвреждане на ПХБ.

Газофазна химическа редукция – Екологичен процес

Процес: Водород реагира с хлорогранични съединения, такива като ПХБ, при висока температура и ниско налягане като се получава метан и хлороводород.

Таблица 3. Кондензатори съдържащи ПХБ

Наименование на търговския продукт или фирмата (маркировка)	Период на производство ^a
ASEA and SIEVERTS шунтиращи кондензатори, кондензатори за пещи: CHA, CHF, CTDA, CKTA, CR, CRS, CPNI, CHX високочестотни кондензатори: CHF-31, CVF-31, CVFA, CTVA, CVGA нисковолнови кондензатори: CLD, CLFA, CRA, CRK, CRKS, CLEO1, CLDO1 специални кондензатори: CLFL, CRU, CUD, CVH, HMRV SIEMENS (филиали в Германия) всички кондензатори за 50 Hz класифицирани над 1 kV (годината е посочена в първите две цифри след буквата D фабричния номер нисковолнови кондензатори: CO, CD, 4RA, and 4RL NOKIA нисковолнови кондензатори (годината е посочена в първите две цифри във фабричния номер) и маркировка с две букви, или A, D, E, I, O или U като трета буква високочестотни кондензатори: маркировка с две букви, или I, K, O, P, S, U или V като трета буква SPRAGUE (САЩ) кондензаторите маркирани Chlorinol AEG или Hydrowerk (филиали в Германия) изделията с импрегнирана опаковка маркирани като: Clophen 5 CD, 4 CD, 3 CD ACEC високочестотни кондензатори: CAN 50 NATIONAL INDUSTRY високочестотни кондензатори: PFP-U 2C-20100A03 GENERAL ELECTRIC (САЩ) високочестотни кондензатори: UNIFILM 100 WESTINGHOUSE (САЩ) високочестотни кондензатори: DV LILJEHOLMEN нисковолнови кондензатори: DRA AEROVOX (САЩ) UNIVERSAL MANUFACTURING CORP. (САЩ) SPA 'CONDENSATOR' (Русия) кондензатори: KSK CORNELL DUBILIER (САЩ) P.R. MALLORY & CO., INC. (САЩ) SANGAMO ELECTRIC CO. (САЩ) ELECTRIC UTILITY CO. (САЩ) CAPACITOR SPECIALISTS (САЩ) JARD CORP. (САЩ) YORK ELECTRONICS (САЩ) MCGRAW-EDISON (САЩ) RF INTERONICS (САЩ) AXEL ELECTRONIC, INC. (САЩ) TOBE DEUTSCHMANN LABS (САЩ) CINE-CHROME LAB, INC. (САЩ)	1950–1975 1960–1976 1960–1978 през 1988

^a означава само периода на производство на изделията. Възможно е продажбата на продуктите след посочения период от време и повторната употреба на масла и други вещества съдържащи ПХБ в тези изделия да замърсят нови продукти.

Таблица 4. Особености на процесите за деструкция на ПХБ

Процес	Одобрени видове отпадъци	Предимства	Недостатъци
изгаряне примери: въртящи се пещи, циментови пещи	масла, остатъци от процеси на разделяне, съоръжения за отпадъци съдържащи ПХБ	висока деструктивна ефективност, съобразена с нормативната база, обезврежда напълно всякакви нива на ПХБ и всякакви отпадъци с ПХБ инсталациите обработват хлорирани и нехлорирани отпадъци	ПХБ се използва само за гориво; скъп, особено ако отпадъците трябва да се извозват; изгарянето може да предизвика обществено недоволство
химично дехлориране, хидроочистване	течни ПХБ	дехлорираните масла могат да се използват за други цели, напр. смазочни масла	трябва да се установят условията за обработка на всеки компонент
системи плазмена дъга	течни ПХБ и изпомпвани твърди вещества	ниски материално-производствени запаси	ограничен опит в обработката на отпадъци

Ефикасност: Демонстрира висока деструктивна ефективност по отношение на ПХБ, диоксини, фурани, хексахлорензол и ДДТ.

Приложимост: Всички УОЗ, включително ПХБ в трансформатори, кондензатори и масла. Способност за обработване на високо издръжливи УОЗ.

Емисии: При нужда всички емисии и твърди отпадъци могат да бъдат уловени за анализ и преработка. Диоксини и фурани не са открити в получавания от процеса газ.

Конфигурация: Модулна, подходяща за транспортиране и фиксиране.

Таблица 5. Списък на промишлени технологии за отстраняване на ПХБ без изгаряне

Технология	Търговска скала	Страни с лиценз и/или търговско приложение
газофазна химическа редукция	пълна	Австралия, Канада, САЩ, Япония
редукция с натрий	пълна	Франция, Германия, Великобритания, Холандия, Южна Африка, Австралия, САЩ, Саудитска Арабия, Япония, Нова Зеландия
дехалогениране чрез основен катализ	пълна	Австралия, САЩ, Мексико, Испания, Нова Зеландия, Япония
процес със соловатирани електрони	пълна	САЩ
електрохимическо окисление	ограничена	САЩ
каталитично хидрогениране	ограничена	Австралия
окисление в суперкритична вода	ограничена	САЩ, Япония
смилане в топкова мелница	демонстрационна	Германия

Таблица 6. Списък на промишлени деструктивни технологии за отстраняване на ПХБ

Технология	Технология без изгаряне	Образуване на диоксини/furани	Контролиране на всички потоци на процеса	Възможност за дообработване на всички потоци на процеса	Реализира се висока деструктивна ефективност
газофазна химическа редукция	да	не	да	да	да
дехалогениране чрез основен катализ	да	не	да	да	да
процес със соловатирани електрони	да	не	да	да	да
редукция с натрий	да	не	—	—	не
електрохимическо окисление	да	не	да	да	да
окисление в суперкритична вода	да	—	да	да	да
смилане в топкова мелница	да	не	да	да	не
окисление с разтопени соли ^a	—	—	—	—	—
каталитично хидрогениране	да	не	—	—	да
изгаряне ^a	не	да	не	не	не
глазиране	не	да	не	не	не
инжектиране в шахти	да	не	не	—	не
разлагане с дъгова плазма	—	не	да	да	да
миене с разтворител	да	не	—	—	не
заравяне	да	не	не	—	не
втвърдяване/стабилизиране	да	не	не	—	не
разстилане на земя	да	не	не	—	не
пиролиза с разтопени метали	—	—	—	—	—

^a изгаряне в специални пещи, съвместно изгаряне, циментови пещи, котли, открито изгаряне и др.

Съпътстващи: Използване на водород. Проблеми със съдбата на арсена и живака в системата. Допълнителен доизгорител на реакционния метан.

Лицензиране: Търговски лицензиран в Австралия за отпадъци замърсени с УОЗ от 1996 г. Понастоящем лицензиран в Япония за отпадъци замърсени с ПХБ и диоксин. Лицензиран е в Канада за пълно обемно обеззаражаване и пилотно в САЩ. Понастоящем се оценява от американската армия по програма за унищожаване на химически оръжия.

Дехалогениране с помощта на основен катализ

Процес: Неконвенционален хетерогенно-каталитичен процес на хидрогениране, при който хлорорганични съединения реагират с хидроксили на алкални метали, източник на водород и подходящ катализатор за да се получат соли, вода и въглеводороден остатък.

Ефикасност: Показана е висока деструктурираща ефективност за ДДТ, ПХБ, диоксини и фурана в обработваните среди.

Приложимост: ДДТ, ПХБ, диоксини и фурана. Ограничено до ПХБ с около 15–30% устойчивост.

Емисии: Ако е необходимо, твърдите отпадъци могат да се уловят за анализ и дообработване.

Съпътстващи: Твърдите отпадъци не са точно установени. Има възможност за отделяне на емисии чрез предпазни вентили. През 1995 г. избухва пожар в инсталация при работа в Мелбърн, Австралия. Има трудности при провеждане на процеса в реактора – Сидни, Австралия.

Конфигурация: Модулна, подходяща за транспортиране и фиксиране.

Лицензиране: Търговски лицензирана в САЩ, Австралия, Мексико, Япония и Испания.

Технология със соловатирани електрони

Процес: Разтворители със соловатирани електрони се получават като се разтваря натрий в сух амоняк при стайна температура. Соловатиралите електрони редуцират УОЗ в замърсени отпадъци до метални соли и прости въглеводородни съединения, например ПХБ се редуцира до нефтен въглеводороди, натриев хлорид и натриев амид. Материалите с голямо съдържание на вода трябва да бъдат предварително обезводнени преди обработката по технологията.

Ефикасност: Висока деструктивна ефективност е съобщена за ДДТ, диоксини, фурани и ПХБ.

Приложимост: Всички УОЗ, включително ПХБ в трансформатори, кондензатори и масла.

Емисии: Ако е необходимо всички емисии и отпадъци могат да бъдат уловени за анализ и допълнителна обработка, но няма данни за нивото на диоксини и фурани в отпадъчните газове.

Съпътстващи: Използване на сух амоняк и течен натрий, възможност за надхвърляне на нормите за налягане. Ограничена възможност за анализ на отпадъчните газове и ограничен опит в търговската скала.

Конфигурация: Модулна, подходяща за транспортиране и фиксиране.

Лицензиране: Търговски е лицензирана за ПХБ в САЩ.

Редукция с натрий

Процес: Редукция на ПХБ с дисперсен метален натрий в минерално масло. Използва се за отстраняване на ПХБ от действащи трансформатори. Продукти в този процес са нехалогенирани полифенили, натриев хлорид, нефтен масла и вода ($\text{pH} > 12$).

Ефективност: Деструктиращата ефективност на процеса не е показвана. Процесът, обаче, удовлетворява изискванията на ЕС, САЩ, Канада, Южна Африка, Австралия, Япония за обработване на ПХБ (напр. в Канада ПХБ $< 2 \text{ ppm}$ за обработка на масло и ПХБ $< 0.5 \text{ ppm}$ и диоксини $< 1 \text{ ppb}$ за твърди отпадъци).

Приложимост: ПХБ до $10\,000 \text{ ppm}$ (може да се за използва и за други УОЗ, но няма данни).

Емисии: неизвестни.

Съпътстващи: Липса на информация за характеристиките на отпадъците. Ако се използва за обработване на място на трансформаторни масла не би могла да разложи всички ПХБ в порите и труднодостъпните места в трансформатора.

Конфигурация: Подходяща за транспортиране и фиксиране.

Лицензиране: Широко достъпно в целия свят.

Косвено електрохимическо окисление

Процес: Два основни процеса са търговско достъпни: AEA Silver II процес, в който се окисляват УОЗ с Ag^{2+} иони в разтвор и CerOx окислителен процес, в който се използват Ce^{3+} иони. Оксилителните агенти (Ag^{2+} и Ce^{3+}) реагират с УОЗ и се получават въглероден диоксид, неутрални соли и разреден кисел разтвор. И двата процеса работят при ниски температури и налягания.

Ефективност: Двете технологии показват висока ефективност на деструкция в изпитанията.

Приложимост: всички УОЗ.

Емисии: Двете системи са способни да удържат всички потоци на процеса.

Съпътстващи: Недостатъчна информация за отпадъците. Има само лабораторен опит по процеса.

Конфигурация: Модулни системи за транспорт.

Лицензиране: CerOx работи в САЩ, а процесът AEA Silver II се прилага в американската армия.

Окисление в суперкритична вода

Процес: При температура и налягане над критичните за водата (374°C и 22.1 MPa) УОЗ се разтварят свободно и се обработват с окислител (напр. кислород или водороден пероксид) до образуване на въглероден диоксид, вода и солна киселина.

Ефективност: Демонстриран е потенциал за висока ефективност на деструкция на УОЗ по тестовата скала.

Приложимост: Всички УОЗ.

Емисии: При нужда всички емисии и отпадъци могат да се уловят, изследват или подложат на допълнителна обработка.

Съпътстващи: Липса на подробни аналитични данни за процеса, отпадъците и емисиите. Няма намерен търговски опит. Работи само един демонстрационен завод.

Конфигурация: Фиксирана.

Лицензиране: Провеждат се опити от американската армия за обеззаразяване на химически оръжия.

Смилане в топкова мелница

Процес: УОЗ се поставят в топкова мелница заедно с водороден донор, алкален или алкалоземен метал (натрий, магнезий и др.). Протича редукционно дехалогениране благодарение на механо-химическия процес. В случая на ПХБ се получава бифенил и магнезиев хлорид.

Ефикасност: Ограничена информация, но вероятно е с висока ефективност на деструкция. Претендира се, че е селективен и може да образува добре дефинирани продукти.

Приложимост: Вероятно за всички УОЗ.

Емисии: Топковите мелници работят като затворени реакторни системи, така че отпадъците остават вътре. Няма данни за газови отпадъци.

Съпътстващи: Ограничена информация за характера на отпадъците. Много ограничена информация за промишленото използване на процеса.

Конфигурация: Конвенционални топкови мелници.

Лицензиране: Само опитно в Германия.

Окисление в разтопени соли

Процес: УОЗ се инжектират в баня от стопена карбонатна сол (напр. натриев карбонат) при $900\text{--}950^\circ\text{C}$, давайки въглероден диоксид, натриев хлорид, вода и азот.

Ефикасност: Няма информация за ефективността на деструкция. В опитите се съобщава за висока ефективност на деструкция по отношение на хлордан.

Приложимост: неизвестна.

Емисии: неизвестни, остават в стопилката.

Съпътстващи: Отсъстват подробни аналитични данни. Голям обем от соли, които изискват разлагане.

Конфигурация: Само научноизследователска скала.

Лицензиране: няма данни.

Каталитично хидрогениране

Процес: ПХБ в трансформаторни масла се хидрогенират с помощта на сулфиден катализатор до солна киселина и леки въглеводороди.

Ефикасност: Претендира се за висока ефективност на деструкция на УОЗ.

Приложимост: Всички УОЗ.

Емисии: Няма данни.

Съпътстващи: Няма данни.

Конфигурация: Пилотна скала за търговско обработване на 3 000 литра ПХБ в масла с концентрация < 1 000 ppm.

Лицензиране: Австралия.

Фирма: Commonwealth Scientific and Research Organization (CSIRO), Австралия [15].

Общи бележки

Споразуменията от Стокхолмската спогодба насърчават такива технологии за отстраняване на ПХБ, при които не се образуват или отделят УОЗ.

Технологиите за деструкция на ПХБ трябва да осигуряват 100% ефективност на обработка и възможност за контрол и дообработване на всички потоци на процеса.

Технологиите без изгаряне показват висока ефективност на обработката и деструкцията на ПХБ и други УОЗ.

На пазара се предлагат алтернативни на изгарянето технологии. Те не предизвикват същата съпротива от обществеността, както тези с изгаряне на УОЗ.

Анализ на пазарните технологии за деструкция на ПХБ

Тези технологии използват предимно физикохимични и химични методи за очистване и деструкция и не включват изгаряне.

Таблица 7. Технологии за деструкция на ПХБ в трансформатори

Фирма	Технология	Втора употреба	Възстановен метал
ABB	очистване с разтворител (също регенериране)	да	да
AMEC Geomelt	глазиране	не	не
Aprochim	очистване с разтворител последвано от изгаряне до хлороводород	не	да
Bilger	натриев реагент след смилане	не	не
Cintec	очистване с разтворител	не	да
Cleanaway	очистване с разтворител и изгаряне	не	да
Eco Logic	високотемпературно хидрогениране	не	да
ELF Atochem	не е подходяща	-	-
Fluidex	регенериране на изделието	да	не
Grosvenor Power	регенериране на изделието	да	не
Manitoba Hydro	регенериране на изделието	да	не
S D Myers	очистване с разтворител (също регенериране)	не	да
Ontario Power	очистване с разтворител	не	да
Orion	очистване с разтворител и изгаряне	не	да
Papusha Rocket	не е подходяща	-	-
Petrochimtehnologii	деструкция с плазма	не	да
Powertech	не е подходяща	-	-
Sanxen	промиване с разтворител	не	да
Safety-Kleen	очистване с разтворител	не	да
Shanks	частично изгаряне с възстановяване на метала	не	да
Shinko Pantec	очистване с разтворител регенериране на изделието	неда	дане
TASSCO	регенериране на изделието	да	не
Tredi	очистване с разтворител и изгаряне, също регенериране	да	не

ват изгаряне. Въпреки това, трябва да се признае, че някои от тях изискват и етап на изгаряне, най-вече за окончателна деструкция на ПХБ, отделени от електрически изделия. Съществуват две причини за това:

1. Някои компании използват като първи етап очистване на електрически изделия (трансформатори и/или кондензатори) с разтворител за извличане на метала за възстановяване. След това някои трудни за очистване компоненти се изгарят.

2. Когато масла се обработват с разтворител за екстракция на ПХБ, последните се концентрират чрез дестилация до получаване на продукт, който е обогатен с ПХБ. Въпреки че съществуват методи за химично елиминиране на тези продукти, добре оборудвани компании могат да използват и изгаряне.

В следващите редове са представени компании, които използват тези процеси.

Фирми, предлагачи промишлени технологии за обезвреждане на ПХБ в трансформатори и кондензатори

В таблици 7 и 8 са представени данни за промишлени технологии за деструкция на ПХБ в трансформатори и кондензатори, предлагани от различни фирми [5].

Наименование: ABB Service GmbH (Германия).

Технология: Очистване на електрически изделия чрез промиване и възстановяване на твърдите вещества

Приложение: Трансформатори, кондензатори и регенериране на трансформатори

Описание: а) Трансформаторите се изправят и обработват с горещ разтворител. След изсушаване изделието се

Таблица 8. Технологии за деструкция на ПХБ в кондензатори

Фирма	Технология
ABB	разглобяване, очистване
AMEC Geomelt	глазиране след смилане
Aprochim	разглобяване и обработка на обивките и сърцевините за възстановяване на алюминия
Bilger	смилане до малки парчета, дехлориране с натрий
Cintec	разглобяване и обработка на обивките и сърцевините за възстановяване на алюминия
Cleanaway	смилане, изгаряне
Eco Logic	високотемпературна обработка с водород
ELF Atochem	не е подходяща
Fluidex	не е подходяща
Grosvenor Power	не е подходяща
Manitoba Hydro	не е подходяща
S D Myers	разглобяване и обработка на обивките и сърцевините за възстановяване на алюминия
Ontario Power	разглобяване и обработка на обивките и сърцевините за възстановяване на алюминия
Orion	разглобяване: очистване на обивките, изгаряне на сърцевините
Papusha Rocket	не е подходяща
Petrochimtehnologii	не е подходяща
Powertech	не е подходяща
Sanexen	не е подходяща
Safety-Kleen	разглобяване, промиване с разтворител
Shanks	разглобяване следвано от изпичане с възстановяване на метала
Shinko Pantec	разглобяване с очистване чрез промиване с разтворител
TASSCO	не е подходяща
Tredi	изгаряне

разглобява. Външната опаковка се изпраща за топене. По-нататък компонентите се очистват за възстановяване. Медните намотки частично се очистват. Керамичните отпадъци се използват в пътното строителство; б) Извлечените ПХБ се концентрират, а разтворителят се възстановява. Концентратът се изпраща на химически фирми за конверсия до солна киселина. Силно замърсени дървени и хартиени части се обработват термично; в) Пълното възстановяване от трансформатори е около 98% с остатъчно замърсяване от ПХБ около 2 ppm; г) Кондензаторите се обработват по същия начин.

Наименование: AMEC GeoMelt (Австралия, Великобритания, САЩ).

Технология: Остькляване на замърсени материали.

Приложение: Замърсени с ПХБ почви, отпадъци, масла и изделия.

Описание: В периодичния процес замърсените отпадъци се въстъпяват чрез прилагане на електрическо напрежение между електродите. Тъй като основната реакция е въстъпяване, необходима е замърсена почва, която действа като среда за въстъпяването. Отпадъци, обработени масла и изделия като кондензатори могат да се добавят за обработка към почвата. Процесът може да се извърши както в земята, така и в огнеупорни съдове. Органични материали като масла от ПХБ се разграждат чрез термично индуциран пиролиз и реакции на дехлориране в гореща земя непосредствено до стопилките. Инсталацията притежава съоръжения за обработка на отделящите се газове, вкл. скрубери, термични окислители и активен въглен. Американският стандарт The US EPA позволява широка употреба за ПХБ в САЩ.

Наименование: Aprochim (Бразилия, Франция, Испания). Технология: Очистване на изделия и масла чрез разтвори. Приложение: Трансформатори, кондензатори, масла за електрически изделия, обработени масла и регенериране на трансформатори.

Описание: а) Трансформаторите и кондензаторите се промиват и разглобяват, отделят се обивките от вътрешните части. Подобни части (обивки, намотки, сърцевини на кондензатори) се обработват отделно с пари на разтворител. Времето за обработка се съобразява с естеството на материала; б) Очистените метални компоненти се възстановяват като скрап; в) Маслата се обработват с разтворител за извличане на ПХБ. Продуктите са масла за повторна употреба и концентрати от ПХБ; г) Разтворителят, получен от очистването на изделията и маслата, се дестилира продължително за повторна употреба, а концентратите от ПХБ се превръщат до солна киселина в химически завод на АТОСНЕМ във Франция; д) Технологията се използва също и за очистване на почви, бетон, чакъл, баластра и пр. Достъпна е и в подвижни уредби.

Наименование: Bilger Umweltconsulting GmbH (Франция, Германия, Холандия, Великобритания).

Технология: Натрий за деструкция на ПХБ в трансформаторни масла.

Приложение: Масла в електрически изделия, обработени масла, трансформатори, кондензатори.

Описание: Замърсените масла се обработват с фино дисперсни натриеви частици (с диаметър между 1 and 10 μ). Хлорираните органични молекули реагират до свободни от хлор органични продукти и натриев хлорид. Технологията може да се прилага и при трансформатори и кон-

дензатори, ако предварително са смлени до малки частици. Това се постига чрез смилане в течен азот. Дисперсният натрий се предлага на пазара като търговски продукт.

Наименование: Cintec (Канада).

Технология: Промиване с разтворител и възстановяване на металните части.

Приложение: Трансформатори и кондензатори.

Описание: а) След източване на маслото трансформаторът се измива с разтворител преди разглобяване. Отделят се вътрешните части от обвивката и се поставят в инсталацията за очистване, която работи при намалено налягане. Частите са подложени на циклична обработка, при която се редуват течност и пари от разтворителя. Почистените части се сортират по метали и претърпяват топене (напр. медни намотки) или възстановяване за повторна употреба (арматура, винтове, феромагнитна сърцевина, обвивка и др.); б) Кондензаторите първо се изправят от маслото и разглобяват. Отделят се намотките от алуминий и хартия от обвивките. Последните се очистват заедно с обвивките на трансформатори. Сърцевините се почистват посредством същата циклична процедура с разтворител. Разтворителят се възстановява, а концентратите от ПХБ се изгарят; в) Поръзнатите материали (дърво, картон) не се очистват задоволително и затова се изгарят. Фирмата предлага също и малък мобилен инсинератор; г) Трансформатори и кондензатори съдържащи над 10 000 ppm ПХБ/kg могат да се обработват за намаление на тези нива до 50 mg/kg в поръзни материали и 0.010 mg/100 cm² на метални повърхности.

Наименование: Eco Logic (Австралия, Канада, Япония).

Технология: Високотемпературна редукция на органични съединения до метан и хлороводород в присъствие на водород при 850–875°C.

Приложение: Масла в електрически изделия, отработени масла, трансформатори, кондензатори и регенериране на трансформатори.

Описание: а) Технологията за очистване е високотемпературна, но процесът протича без изгаряне и включва газофазна химическа редукция на органични съединения с водород при 850°C или по-високи температури. Органичните съединения се редуцират до метан, хлороводород и малки количества бензен и етилен. Хлороводородът се неутралализира при охлаждане. В процеса се използва водна пара за топлопренасяне, което благоприятства образуването на въглероден оксид и въглероден диоксид; б) Процесът се състои от няколко стадии. В първия реактор продуктите се обработват до подходяща форма за изпълнение на технологията. Газофазните реакции протичат в главния реактор. Третият стадий е в скрубера, а четвъртият се отнася до състягане на газовите продукти и съоръжението за съхраняване; в) Твърди замърсени отпадъци като електрически изделия трябва първо да се отворят или пробият за осигуряване на достъп. В първия реактор те се обработват за десорбция

на замърсителите. Последните преминават в главния реактор. Замърсени течности могат директно да се инжектират в главния реактор за конверсия; г) Технологията се използва главно за обработка на електрически изделия и пестициди. Процесът е многоцелеви и въздейства на всички органичните съединения присъстващи в отпадъците. Ето защо той може да се прилага към комплексни рискови органични материали. Търсят се пътища за приспособяване на процеса към други твърди вещества, например почви.

Наименование: ELF Atochem (Франция).

Технология: Термична конверсия на ПХБ до солна киселина.

Приложение: Масла в електрически изделия, отработени масла и други хлорирани остатъци.

Описание: Високотемпературна пещ е свързана с гасителна колона и 4 абсорбера за хлороводорода. Страницните газове минават през скрубер. Процесът е характерен с високата си ефективност и липса на отпадъчни газове. Заводът работи в тясно сътрудничество с процеса на очистване с разтворител на фирмата Aprochim, Франция и превръща концентратата от ПХБ, получен от тази фирма, до солна киселина.

Наименование: Fluidex Engineering (Pty) Ltd. (Австралия, Южна Африка).

Технология: Химично дехлориране с натрий.

Приложение: Масла в електрически изделия и регенериране на трансформатори.

Описание: а) Маслото първо се отделя от трансформаторите и кондензаторите и после се обработва с дисперсен натрий за разлагане на ПХБ с образуване на основна сол. Страницните продукти се отделят, а маслото се възстановява. Процесът обработва ПХБ до концентрации 1 000 ppm; б) Технологията може да се свърже със система за пречистване на масла, позволяваща очистване на трансформаторното масло от частици, които неизбежно се натрупват в трансформаторите поради наличието на целулозни материали. След това маслото може да се използва отново като трансформаторно масло.

Наименование: Grosvenor Power Services Ltd. (Великобритания).

Технология: Каталитичен процес на дехлориране на масла замърсени с ПХБ.

Приложение: Масла в електрически изделия и регенериране на трансформатори.

Описание: Маслото преминава през слой от патентован катализатор, който премахва хлора обезврежда маслото, което отново е готово за употреба. Не се отделят течни и газови отпадъци. Процесът е много удобен за обработка на малки количества масла в страни, които не разполагат с инсинератори. Няма допълнителни съоръжения, освен достъп до електрическо захранване за помпите и нагревателната система.

Наименование: Manitoba Hydro (Канада, САЩ).

Технология: Реакция с метален натрий.

Приложение: Масла и регенериране на трансформатори.

Описание: Процесът използва метален натрий за деструкция на ПХБ до натриев хлорид и безвредни странични продукти. Маслото се подгрява преди постъпване в реактора. След реакцията продуктът се центруфугира за отделяне на отпадъчните материали. При процеса се отделят 45 mg разтвор на натриев хлорид/натриев хидроксид на литьър обработено масло. Продуктът се използва промишлено отново като разтвор на натриев хидроксид. Необходимо е филтриране за отделяне на образувания втвърден полимер, който се изхвърля в сметище.

Процесът е много удобен за течности с нисък парен натиск със съдържание на вода под 5%. Не се отделят газови продукти. Обработеното масло се използва в електрически уреди.

Наименование: S D Myers International (Бразилия, САЩ).

Технология: Очистване на електрически изделия.

Приложение: Трансформатори, кондензатори.

Описание: Трансформаторите и кондензаторите се изправят от техните течности и разглобяват. Компонентите се очистват с разтворител, който се дестилира за повторна употреба. Части се очистват до нива под 10 mg ПХБ/100 cm² и предлагат като търговски продукти. Концентратите от ПХБ се изгарят. Около 95% от един трансформатор могат да се рециклират. За кондензаторите тази цифра е доста по-ниска, около 25%.

Наименование: Ontario Power (Канада).

Технология: а) Нискотемпературен мобилен процес на химическа деструкция; б) Нискотемпературен екстракционен процес на очистване от ПХБ.

Приложение: а) Масла в електрически изделия и обработени масла; б) Трансформатори, кондензатори.

Описание: а) Процесът използва метален натрий за химична деструкция на ПХБ в масла до натриев хлорид и безвредни странични продукти. Реагентът е финодисперсен натрий в минерално масло. Замърсеното масло се нагрява преди влизане в реактора. След реакцията продуктът се центруфугира за отделяне на отпадъчните продукти. При процеса се отделят 45 mg разтвор на натриев хлорид/натриев хидроксид на литьър обработено масло. Продуктът се използва промишлено отново като разтвор на натриев хидроксид. Необходимо е филтриране за отделяне на образувания втвърден полимер, който се изхвърля в сметище; б) Процесът е много удобен за течности с нисък парен натиск със съдържание на вода под 5%. Не се отделят газови продукти. Обработеното масло се използва в електрически уреди; в) Процесът е изследван по отношение на остатъчните нива от ПХБ след обработка. В Канада, където е създадена технологията, лесно се постигат следните остатъчни концентрации: в твърди вещества 50 ppm/kg, върху повърхности: 10 µg/100 cm². Японският стандарт от 0.5 ppm/kg в твърди вещества

също може да се постигне, но за по-дълъг период от време. Разрешените нива на замърсяване с ПХБ в Япония са 0.1 µg ПХБ/100 cm².

Наименование: Orion BV (Холандия).

Технология: Обработка с разтворител с рециклиране на металите и възстановяване на маслата.

Приложение: Трансформатори, кондензатори и масла. Описание: а) Процесът се базира на очистване с разтворител и връзка с инсинератор. След източване трансформаторите се очистват с разтворител и разглобяват. Металните части (стомана, мед и алуминий) се очистват отново с разтворител и използват отново. Около 5% от трансформатора (поръзни компоненти като дърво и картон) се изгарят; б) Кондензаторите се отварят и източват. Металните и изолаторните материали се очистват, но металното фолио/полимерен продукт се изгаря. Около 50% от кондензатора (като метал) се възстановяват за повторна употреба; в) Маслото се обработва с разтворител за извлечение на ПХБ. Разтворителят се дестилира до чист разтворител за повторна употреба и концентрат от ПХБ, който се трансформира до солна киселина; г) Процесът позволява около 95%-на рециклизация на замърсенияте продукти. Останалите продукти вкл. ПХБ се разлагат според изискванията на холандските правителствени разпореждания.

Наименование: Руска космическа агенция: Papusha Rocket Technology (Русия).

Технология: Високотемпературна химична деструкция. Приложение: ПХБ и обработени масла; всички органични замърсители.

Описание: Процесът се базира както на термична, така и химична обработка. Продуктът се нагрява много бързо до около 3 000°C, което „атомизира“ органичните молекули. След това, отново много бързо, газовият поток се охлажда в присъствие на кислород за да даде прости двуатомни молекули (хлороводород, въглероден диоксид), които лесно могат да се неутрализират. Процесът, основан на технология за ракетни двигатели, може да се разположи между конвенционално изгаряне и плазмохимична детоксикация. Могат да се обработват течни и прахобразни вещества. Деструкцията е 99.9995%. За единица от 1 t/h размерът е около 4.5×1.8×1.5 m.

Наименование: Петрохимтехнологии (Русия).

Технология: Обработка с разтворител на електрически изделия последвано от плазмохимична деструкция на ПХБ.

Приложение: Електрически изделия и масла, обработени масла.

Описание: Двустадиен процес, при който електрическите изделия първо се очистват с разтворител за премахване на ПХБ. Разтворителят се използва в течно и парообразно състояние. Металните компоненти се възстановяват за повторна употреба. Оригиналността на процеса се

състои във втория стадий, през който в плазмохимична инсталация се разграждат възстановените ПХБ и подобни замърсители. Този стадий има два етапа: а) загряване на замърсителите до газова фаза (до възможно най-високата температура без разлагането им) и б) постъпване на газообразните продукти в главния плазмен реактор (много кратко време на престой, много високи температури). Използва се много малка плазмена камера избягвайки проблеми с корозията и поддържането. Получават се само водна пара, въглероден диоксид и хлороводород.

Наименование: Powertech (Канада, Япония).

Технология: Отстраняване на хлора от ПХБ чрез дисперсен метален натрий.

Приложение: Масла от електрически изделия, отработени масла, кондензатори.

Описание: Маслото се обработва с дисперсен натрий за разлагане на ПХБ до натриев хлорид. Маслото се рециклира. Технологията може да се прилага и за твърди субстрати.

Наименование: Sanexen (Канада).

Технология: Очистване на електрически компоненти чрез извлечане с разтворител наречено DECONTAKSOLV процес; процес на дехлориране на масла.

Приложение: Трансформатори, кондензатори и метален скрап; масла в електрически изделия и регенериране на трансформатори.

Описание: а) В процеса могат да се обработват електрически изделия като трансформатори, електрически преъкъсвачи и електромагнити с възстановяване на металите; б) Технологията използва разтворител в затворена система за извлечане на ПХБ от компонентите. Ефективността на очистването зависи от фазовите промени, които се прилагат на разтворителя по време на процеса. Това позволява дълбоко проникване на разтворителя в компонентите. След това разтворителят съдържащ ПХБ се обработва по процеса на дехлориране на масла; в) Процесът за очистване на трансформатори се използва от 1985 г. и осигурява висока степен на възстановяване на металните компоненти; г) Маслата се обработват с натриев реагент и след това могат отново да се използват за трансформатори. В процеса, който се предлага на мобилни установки, се обработват масла със съдържание на ПХБ под 5 000 ppm.

Наименование: Safety-Kleen (САЩ).

Технология: Промиване на изделия с разтворител и отстраняване на хлора от ПХБ чрез метален натрий (PPM процес).

Приложение: Трансформатори, други електрически изделия и масла.

Описание: След източване трансформаторите и други електрически изделия се очистват с разтворител и след това се разглобяват. Сърцевините и намотките се обработват по един и същ начин. Разтворителят се рециклира

за повторна употреба. Над 90% от общото тегло на изделията се възстановява като метали, а остатъкът се заравя или изгаря. Концентратите от ПХБ се дехлорират с метален натрий до натриева сол и полифенол. Процесът води до получаване на нестандартен горивен продукт, който може да се използва като мазут. Процесът е много удобен за масла със съдържание на ПХБ под 1 500 ppm. Максималното разрешено ниво за обработка е 12 200 ppm.

Наименование: Shanks Chemical Services (Великобритания).

Технология: Термична обработка на някои части на изделия преди възстановяване на металите; изгаряне на всички останали материали.

Приложение: Трансформатори; масла и кондензатори се изгарят във високотемпературен инсинератор.

Описание: Технологията включва първо обработка на електрически изделия преди изгаряне. Тази първична обработка (изпечане) позволява очистване на някои части на трансформатора (намотки) и кондензатора (сърцевини) и възстановяване на металите за повторна употреба. Останалите части се изгарят, както и маслата на електрическите изделия. Технологията се класифицира като рециклиране за случая на трансформатори.

Наименование: Shinko Pantec Co. Ltd. (Япония).

Технология: Очистване на трансформатори и кондензатори с разтворител.

Приложение: Електрически изделия и отработени масла.

Описание: а) Трансформаторите и кондензаторите се обработват с разтворител, разглобяват и отново очистват с разтворител. Процесът трябва да е по-ефективен от подобни процеси извън Япония поради по-стриткното японско законодателство; б) Маслата се обработват в реактор със специално пригответ дисперсен натрий и промотор за постигане на по-висока скорост. За високи концентрации от ПХБ се добавя „ забавител“ за избягване на образуването на полимерни продукти, съдържащи хлор образуван от хлорирани съединения; в) Тези две технологии са използвани за да се постигнат високите японски норми за замърсявания с ПХБ. По-високите норми означават, че технологии, разработени извън Япония, трябва да се пригодят към японските норми. Стандартите засягат не само остатъчните нива от ПХБ в твърди тела, но също и остатъчните нива на повърхността на замърсените метални части на трансформатори (в Япония се предлага ниво от 0.1 µg ПХБ/100 cm² на метална повърхност); г) Японските закони са също стритки и по отношение на отпадъчни флуиди, породени от натриевите процеси и технологията Shinko Pantec включва инсталация за биообработка на отпадъчни течности за тяхното обезвреждане; д) Процесът Shinko Pantec е интересен за страни като Япония, които не използват инсинератори за изхвърляне на хлорирани рискови отпадъци. В тези случаи концентрати от ПХБ, получени от очистване на трансформатори и кондензатори, трябва да се разла-

гат с химически средства, както това се извършва от технологията Shinko Pantec.

Наименование: TASSCO (Канада).

Технология: Отстраняване на хлор от ПХБ чрез метален натрий в мобилни инсталации.

Приложение: Масла в електрически изделия и регенериране на трансформатори.

Описание: ПХБ се дехлорират с образуване на натриева сол, получавайки чисто масло с остатъчно ниво 2 ррт ПХБ. Натриевият реагент се получава в TASSCO и се предоставя на клиентите като дисперсия. Мобилните инсталации се използват както за трансформаторни масла в барабани, така и за регенериране на трансформатори. Във втория случай трансформаторното масло се изследва отново след 90 дни, за да се проследи новото ниво на ПХБ. Обикновено при регенерирането ПХБ дифундират от поръзнатите материали в трансформатора (особено дървените части), което малко повишава съдържанието на ПХБ в маслото. Ако концентрациите са над 50 ррт ПХБ, процедурата по регенериране се повтаря. Границата за първоначално съдържание на ПХБ за обработка на трансформатори е 15 000 ррт.

Наименование: Tredi (Канада, Франция).

Технология: Очистване на изделия с негорим разтворител с възстановяване на металите; очестване на изделия за повторна употреба. Технологията се използва заедно с високотемпературен инсинератор.

Приложение: Трансформатори и възможно кондензатори.

Описание: а) Трансформаторите се изправят от ПХБ чрез изсмукване и сърцевините се отделят от обшивките. После трансформаторите се обръщат с дъната нагоре и обработват в автоклави с разтворител перхлоретилен. Времето за обработка зависи от природата на частите като намотките изискват по-дълга обработка от твърдите метали. Процесът включва периодично вариране на температурата и налягането. Разтворителят се регенерира чрез дестилация и отново се използва; б) Чистите метали се рециклират. Концентратите от ПХБ в разтворителя се изгарят във високотемпературен инсинератор. Хлорово-дородът се възстановява от газоочистващата система.

Обобщение [7]

Обезвреждане на трансформатори, кондензатори и масла от тях съдържащи ПХБ

Споразуменията от Стокхолмската спогодба настъпват такива технологии за отстраняване на ПХБ, при които не се образуват или отделят УОЗ.

Технологийте за деструкция на ПХБ трябва да осигуряват 100% ефективност на обработка и възможност за контрол и дообработване на всички потоци на процеса. Технологийте биват с и без изгаряне. Последните показват висока ефективност на обработката и деструкция-

та на ПХБ. На пазара се предлагат такива технологии. Тези технологии използват предимно физикохимични и химични методи за очистване и деструкция. Въпреки това, някои от тях изискват и етап на изгаряне, най-вече за окончателна деструкция на ПХБ, отделени от електрически изделия. Съществуват две причини за това:

Някои компании използват като първи етап очистване с разтворител на електрически изделия (трансформатори и/или кондензатори) за извлечане на метала за възстановяване. След това някои трудни за очистване компоненти се изгарят.

Когато масла се обработват с разтворител за екстракция на ПХБ, последните се концентрират чрез дестилация до получаване на продукт, който е обогатен с ПХБ. Въпреки че съществуват технологии за химично елиминиране на тези продукти, добре оборудвани компании могат да използват и изгаряне.

Каква е световната практика? Изгарянето е най-достъпната и използвана технология за деструкция на ПХБ. Поради високата цена на изгарянето и недостъпност в много страни, се използват алтернативни технологии. Алтернативните технологии имат предимството на по-ниските цени и възможността за обработка на много по-малки обеми от отпадъци. Това е голямо предимство за страни с проблеми по елиминирането на отпадъци с ПХБ. Въпреки че очистването на масла може да се постигне чрез технологии осигуряващи пълна деструкция на ПХБ, случаят с трансформаторите и кондензаторите представлява известен проблем, поради присъствието на малки количества от поръзни органични материали, чиято обработка е твърде скъпа за постигане на пълно очистване.

Технологии за обезвреждане на трансформатори и трансформаторни масла

Преди обработка на изделието всички технологии предвиждат пълно отделяне на течните ПХБ. След това са възможни следните операции:

1. Външните обшивки се обработват с разтворител за извлечане на ПХБ и след това със или без смилане металите отиват за скрап или се възстановяват чрез топене.

2. Медните намотки се очистват с разтворител като се възстановяват частично, или отиват за скрап или за топене.

3. Керамичните продукти се очистват с разтворител и могат да се използват в пътното строителство.

4. Дървесните и картонени отпадъци се изгарят.

5. Маслата обработват с разтворител за извлечане на ПХБ.

6. Концентратите от ПХБ се обработват с химически средства до нетоксични продукти или се изгарят.

7. Напълно обезвредени трансформатори могат да се заредят с нетоксични масла за повторна употреба.

За българските условия икономически най-изгодни са технологийте предвиждащи обезвреждане на годните изделия и запълването им с нетоксични масла. Фирми,

които предлагат такива технологии са: Fluidex, Grosvenor Power, Manitoba Hydro, Shinko Pantec и TASSCO.

Технологии за обезвреждане на кондензатори и кондензаторни масла

Преди обработка на изделието всички технологии предвиждат пълно отделяне на течните ПХБ. Ето една възможна класификация:

1. Компонентите не се възстановяват, кондензаторите се изгарят с или без раздробяване и смилане.
2. Обивката на кондензаторите се отстранява и очиства чрез промивка с разтвор. Сърцевината се изгаря.
3. Сърцевината се обработва с разтвор след отделянето от обивката. Нивото на ПХБ вече е достатъчно ниско и позволява заравяне на останалата маса.
4. Разделяне на алюминия, пластмасата и хартията и обработката им с разтвор. След това алюминият може да се използва отново. Смесените стружки от хартия и пластмаса могат да се заровят в сметище.

Степента на очистване или частта от кондензатора, която действително е напълно очистена е различна за различните фирми. Днес, обаче, очистването на кондензатори се използва твърде малко. Голяма част от тях се разлагат във високотемпературни инсинаратори.

Следните компании предлагат технологии за очистване на кондензатори, но само първите четири извършват обработка на сърцевината и възстановяване на алюминия: Aprochim, Cintec, Ontario Power, S D Myers, ABB, Cleanaway, Orion, Shanks, Shinko Pantec.

Международните норми предвиждат облекчен режим за обезвреждане на кондензатори до 2025. За българските условия най-подходящи са технологии с пълно изгаряне, предлагани от фирмите Cleanaway и частично Tredi, или технологии за очистване на кондензатори с обработка на сърцевината и възстановяване на алюминия: Aprochim, Cintec, Ontario Power и S D Myers.

За правилния подбор на технология на национално ниво е необходима преценка на разходите за инвестиции и обработка на отпадъците. Допълнителни средства за обработка на страничните продукти включват отстраняване на неочистени отпадъци и отпадъчни води. Информация за това трябва да се получи от компаниите, които предлагат технологиите.

Изводи

1. Изгарянето е най-достъпната и използвана технология за деструкция на ПХБ.
2. Поради високата цена на изгарянето и недостъпност в много страни, се използват алтернативни технологии.
3. Алтернативните технологии имат предимството на по-ниските цени и възможността за обработка на много по-малки обеми от отпадъци. Това е голямо предимство за страни с проблеми по елиминирането на отпадъци с ПХБ.

4. Въпреки че очистването на масла може да се постигне чрез технологии осигуряващи пълна деструкция на ПХБ, случаят с трансформаторите и кондензаторите представлява известен проблем, поради присъствието на малки количества от порозни органични материали, чиято обработка е твърде скъпа за постигане на пълно очистване.

Литература

1. Л. Петров, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов, *Химия и индустрия*, 78 (2007) 1.
2. Л. Петров, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов, *Химия и индустрия*, 78 (2007) 41.
3. UNEP Chemicals, Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs, United Nations Environment Program, August 1999.
4. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, <http://www.pops.int>.
5. D. Luscombe, Non-incineration PCB destruction technologies, Greenpeace International, November 2001; <http://www.greenpeace.org/~toxics>.
6. UNEP Chemicals, Survey of currently available non-incineration PCB destruction technologies, United Nations Environment Program, August 2000.
7. UNEP Chemicals, PCB transformers and capacitors from management to reclassification and disposal, United Nations Environment Program, May 2002.

Possibilities of reducing the negative effect of persistent organic pollutants on environment and human health. III. Polychlorinated biphenyls removal from transformers, capacitors and liquids

L. Petrov ^{1*}, Ch. Bonev, S. Rakovsky, G. Kadinov,
Ch. Vladov

Institute of Catalysis, 1113 Sofia, Bulgaria

Fax: +359-2-9712967; e-mail: petrov@ic.bas.bg

¹ Present address: SABIC Chair of Catalysis, King Abdulaziz University, P.O. Box 80204, Jeddah 21589, Saudi Arabia

Abstract

An account is given of the chemical and physical properties of polychlorinated biphenyls (PCB) and assessment of existing PCB destruction technologies. Information is provided on PCB treatment technologies and PCB non-incineration destruction technologies. Analysis of market technologies for PCB destruction in accordance with the Stockholm Convention (2001) is presented. A review of companies offering PCB removal from transformers, transformer liquids, capacitors, and capacitor liquids is also given. Principal methods of PCB destruction and elimination involve incineration, gas-phase chemical reduction, catalytic dehalogenation, reduction by sodium, indirect electrochemical oxidation, catalytic hydrogenation, etc. Most convenient technologies for PCB destruction and removal from transformers, capacitors and liquids for interested Bulgarian bodies and organizations are indicated.

Keywords: Polychlorinated biphenyls; Chloro organic compounds; Destruction methods; Elimination methods.