

POLIHLOROVANI BIFENILI – Osobine, primena i tehnologije razgradnje

U radu se analiziraju savremene tehnologije koje se danas primenjuju u svetu u cilju razgradnje i uništavanja polihlorovanih ugljovodonika, posebno polihlorovanih bifenila. Već duži niz godina problematika kontrolisanog uništavanja opasnog otpada u koje se ubrajaju i ova jedinjenja postaje sve značajnija za našu sredinu, a danas je veoma aktuelizovana usled potrebe da se na adekvatan način saniraju posledice NATO bombardovanja Jugoslavije. Naime, tokom bombardovanja nekih industrijskih postrojenja (petrohemijski i rafinerijski kapaciteti u Pančevu i Novom Sadu, elektroenergetska postrojenja) nekontrolisano su sagorele ili dospale u zemljište veće količine i polihlorovanih ugljovodonika (pri bombardovanju petrohemijskog kompleksa u Pančevu i postrojenja za sintezu vinilhlorid monomera) čime je ozbiljno bila i ostala ugrožena životna sredina kao i čitava populacija biljnog i životinjskog sveta ovog dela naše zemlje. Osnovni cilj rada je da se široj stručnoj i naučnoj javnosti ukaže na potrebu da se u narednom periodu ozbiljno pozabavi ovim problemom, pre svega revitalizacijom zemljišta u navedenim područjima, posebno u smislu uklanjanja i uništavanja polihlorovanih ugljovodonika.

Polihlorovani ugljovodonici su organska jedinjenja koja u svom molekulu sadrže supstituisane hlorove atome. Veliku industrijsku važnost su dobili sa početkom proizvodnje plastičnih materijala (VC u proizvodnji PVC), sintetičkih rastvarača (trihloretan, trihloretilen, dihlormetan), pesticida (hlordan, lindan, DDT), sintetičkih transformatorskih ulja (PCBs), insekticida (dieldrin) i dr. Vremenom je utvrđeno da je velik broj hlorovanih ugljovodonika otrovan i opasan za okolinu. Na ATSDR (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry) listi 20 najopasnijih supstanci nalazi se čak 11 hlorovanih ugljovodonika. Njihova opasnost potiče sa jedne strane od izuzetne hemijske stabilnosti, što sprečava njihovo razlaganje do bezopasnih supstanci, a sa druge strane od dobre rastvorljivosti u mastima, što olakšava njihovu absorpciju i akumuliranje u živim organizmima gde predstavljaju visoko toksične materije. Veliki broj ovih jedinjenja je kancerogen, mutagen i može predstavljati posebnu opasnost kod žena koje su u drugom stanju izazivajući neželjene efekte na plod. Treba uzeti u obzir i ponašanje samog hlordanog jona, koji nastaje pri razlaganju ovih jedinjenja pod nekontrolisanim uslovima (npr. kada se u stratosferi nađe ugljentetrahlorid ili neki drugi polihlorovani ugljovodonik u foto–reakciji pod uticajem UV zračenja): 1 hlordan jona će učestvovati u reakcijama koje bi bez njegovog prisustva stvorile 100 000 molekula ozona.

Posebnu pažnju treba posvetiti polihlorovanim bifenilima (PCBs), koji predstavljaju grupu od 209 hlorovanih izomera bifenila [1]. Od 1929. proizvedeno je više od milion tona polihlorovanih bifenila (PCB) koji su se najviše primenjivali kao procesna, elektroizolaciona ili maziva ulja [2]. Od ove proizvedene količine smatra se da je oko 750 hiljada tona ispušteno u biosferu i tu akumulirano. Koriste se isključivo u obliku smeše, tako da u zavi-

snosti od sastava smeše, tj. stepena supstitucije vodoničnog atoma organskog molekula hlorom zavise i njihove osobine. Prema podacima EPA (Environmental Protection Agency, SAD) polihlorovani bifenili spadaju u grupu 28 toksičnih jedinjenja stabilnih u okolini (7 polihlorovanih dibenzo–p–dioksina PCDDs, 10 polihlorovanih dibenzofurana PCDFs i 11 polihlorovanih bifenila PCBs) i u grupu 29 toksičnih jedinjenja koja su bioakumulativna. PCB se malo se razlaže prilikom metaboličkih reakcija u živim organizmima dajući još toksičnija jedinjenja (dioksine, dibenzofurane). Isto tako podložni su biomagnifikaciji, odnosno putem akumulacije u nižim organizmima i biljkama ulaze u lanac ishrane. Sve ove osobine izdvajaju polihlorovane bifenile od drugih polihlorovanih ugljovodonika i čine ih posebno velikim problemom na polju zaštite okoline.

Već početkom 1970. Utvrđena je i dokazana velika toksičnost ovih jedinjenja i u većini razvijenih zemalja (u SAD 1977.) zabranjena je dalja proizvodnja PCB i usvojeni strogi zakonski propisi koji definišu način skladištenja i uništavanja već proizvedenih količina PCB i ulja koje sadrže PCB, a koja su do tada bila u upotrebi [2].

Osnovne karakteristike PCB

Fizičke osobine polihlorovanih bifenila zavise od stepena hlorovanosti, odnosno od sastava smeše tako da se mogu nalaziti u stanju od bezbojne uljane tečnosti, preko viskoznije tamnije tečnosti do žute i crne smole [3]. Na temperaturama ispod 15°C i atmosferskom pritisku nalaze se u čvrstom stanju u obliku belog praha. Pare su im nevidljive i imaju karakteristično jak miris. Tačka paljenja im je u opsegu od 140°C do 200°C, mada se uzima da su termički stabilni do temperature od 170°C. Sagorevanjem na temperaturama do 300°C u prisustvu O₂ daju polihlorovane dibenzofurane koji se razlažu iznad 330°C. Za potpuno sagorevanje do jednostavnih, bezopasnih molekula potrebna je temperatura iznad 1100°C. Vrlo se malo rastvaraju u vodi (oko 1 ppb), ali se dobro rastvaraju u mastima i većini neorganskih rastvarača.

Osnovni pravci dosadašnje primene PCB

Smeša PCB ima dobre osobine u pogledu provođenja toplote, ali najveću primenu je našla osobina male električne provodnosti, što ovu smešu čini izuzetno dobrim dielektričnim fluidom. Pre nego što je zakonom regulisana proizvodnja i upotreba PCB, oni su bili korišćeni u širokom obimu posebno u industriji kao [4]:

- dielektrično sredstvo za transformatore, kondenzatore, reostate, u rasveti;
- sredstvo sa termoizolaciju;
- mazivo (hidraulička ulja, maziva za vakuum pumpe itd.);
- aditiv za plastične mase;
- dodatak za boje, lakove, štamparske boje, firnis, lepkove, kablove, konac, tekstil, kaučuk, papir i dr.
- aditiv za formiranje pesticida i insekticida (DDT);
- dodatak kod različitih sredstava za impregnaciju.

Uticaj strukturnih razlika kod pojedinih PCB

Podeljeni su u dve grupe izomera na osnovu razlike u strukturi [5]:

1. Koplanarni PCB – imaju hlorne supstituente u svim para pozicijama i u nekoj ili svim meta pozicijama. Meta ili para hlorovani supstituenti imaju po svojoj strukturi male sterne smetnje sa susednim vodonocima što omogućava slobodnu rotaciju oko fenil–fenil veze.

2. Mono–orto hlorovani PCB – svi molekuli imaju bar jedan hloro–supstituent u orto poziciji. Orto–supstituent ima tendenciju stvaranja čvrste veze zbog čega dolazi do velike sterne interakcije između Cl i H atoma.

Uticaj PCB na čovečiji organizam

Strukturne razlike PCB uslovljavaju njihovo ponašanje i određuju osnovne osobine. U organizmu PCB izomeri reaguju sa različitim receptorima. Na primer koplanarni molekuli su toksičniji od orto–izomera jer dovede do atrofije timusa zbog gubitka kornih limfocita [6]. Sa druge strane orto–molekuli imaju veću tendenciju vezivanja za estrogene receptore što rezultira abnormalnom estrogenom aktivnošću. Na kancerogeno dejstvo PCB nema uticaja struktura ovih molekula, nego se pretpostavlja da do nenormalnog ponašanja ćelija organizma dolazi zbog uticaja PCB na citohrom P–450 koji se uglavnom nalazi u jetri i čija je uloga da konvertuje opasna jedinjenja u oblik koji se lako eliminiše iz organizma. Na sličan način se objašnjava i mutageno dejstvo PCB. Vrlo retko dolazi do fatalnog akutnog trovanja PCB, ali izlaganje organizma njihovom dejstvu može dovesti do sledećih poremećaja: oštećenja kože; gubitka težine; smanjenja koštane srži; poremećaja funkcija reproduktivnog sistema; bolova u stomaku; kočenja udova; hronične gušobolje; menstrualnih poremećaja; nenormalnog razvoja zuba; male težine novorođenčadi; hiperpigmentacije; povećanog zamora; glavobolje.

Sadašnje stanje i raspoložive količine PCB u Evropi

Procenjuje se da je u Evropskoj Uniji u 1994. preostalo još oko 200 kt tečnog i više od 400 kt čvrstog PCB otpada. Raspodela tečnog PCB otpada po zemljama EU u 1994. godini prikazana je u tabeli 1 [7]:

Tabela 1. Raspodela tečnog PCBs otpada po zemljama EU (1994. godina)

Table 1. PCB distribution in EU countries (1994)

Zemlja	Iz transformatora	Iz kondenzatora
Belgija	10 000	< 2 000
Francuska	45 000	> 2 500
Nemačka	30 000	12 000
Velika Britanija (U.K.)	3 000	< 6 000
Irska	100	< 250
Španija	22 000	3 000
Portugalija	2 500	500
Italija	45 000	< 7 000
Grčka	2 500	500
Ukupno	> 60 000	> 33 000

Zbog ovako raznovrsne i široke primene PCB su, nakon zabrane proizvodnje i korišćenja, postali problem sa aspekta uništenja postojećih količina.

Materijali koji sadrže određene količine PCB

Materijali koji sadrže PCBs se klasifikuju prema prisutnoj koncentraciji PCB [8, 9] u sledeće kategorije:

1. PCB \geq 500 ppm
2. PCB–kontaminirani materijali (5–500 ppm)
3. Materijali koji ne sadrže PCB (< 5 ppm)

Sa aspekta regulisanja prometa predmeta koje sadrže ili su u kontaktu sa PCB izvršena je podela na dve grupe: PCB i PCB predmeti, pri čemu se PCB predmeti dele dodatno još na 4 kategorije: PCB artikli, PCB kontejneri, kontejneri PCB artikala i PCB oprema. Odavde sledi da svi materijali koji sadrže PCB ili su dolazili u posredan ili neposredan kontakt sa PCB–om predstavljaju potencijalnu opasnost za okolinu i moraju se tretirati u skladu sa zakonom propisanom procedurom. U slučaju požara na uređajima koji sadrže PCB materijal dolazi do stvaranja para polihlorovanih dibenzodihlorina i polihlorovanih dibenzofurana, koji su ekstremno toksične supstance. Ovakve ekološke katastrofe dogodile su se 1977 (Kanada), 1981 (Binghamton, USA), 1985 (Reims, Francuska) i 1986 (Villeurbanne, Francuska). Isto tako iscurivanje ulja koja sadrže PCBs ima katastrofalne posledice jer se ulje absorbuje u zemljištu i tako uključuje u promet materija, a najčešće svoj put nastavlja dalje kroz lanac ishrane. Tako je u Japanu 1968. godine došlo do iscurivanja transformatorskog ulja Aroclor (askarel) i njegovog uključivanja u lanac ishrane preko jestivog ulja pi-

rinča uzgajenog na kontaminiranom zemljištu. Posledice je osetilo u većoj ili manjoj meri od 1200 do 1600 ljudi, pri čemu su čak i nerođena deca bila ugrožena preko posteljice i kasnije putem majčinog mleka.

Zakonski regulativi

Prema međunarodnim zakonima samo uklanjanje PCB i predmeta koji su kontaminirani PCB-om regulisano je strogim propisima. Posle prekida upotrebe određenog PCB materijala može proći najviše jedna godina do njegovog uklanjanja po propisanim zakonskim normama. Privremeno skladištenje određenih PCB kontaminiranih otpada je ograničeno na 30 dana, dok je privremeno skladištenje tečnosti koje sadrže 500 ppm ili više PCB (npr. Askarel) zabranjeno. Preporučena frekvencija inspekcije uskladištene PCB opreme je prikazana u tabeli 2 [9]:

Tabela 2. Frekvencija inspekcije PCB kontaminirane opreme
Table 2. Frequency of inspection of PCB contaminated equipment

Opis opreme	Frekvencija inspekcije
PCB transformatori	zahtevano tromesečno
PCB-kontaminirani transformatori	preporučeno tromesečno
PCB kondenzatori	preporučeno godišnje
PCB elektromagneti, prekidači i regulatori voltaže	zahtevano nedeljno kada je u blizini hrane ili preporučeno tromesečno
PCB-kontaminirani elektromagneti, prekidači i regulatori voltaže	preporučeno tromesečno
Veliki uklonjeni PCB kondenzatori	zahtevano nedeljno
PCB kontejneri i uklonjeni predmeti	zahtevano mesečno

Pri inspekciji opreme treba obratiti pažnju na indikacije koje ukazuju na curenje opreme:

- uljane mrlje u blizini opreme
- tragovi curenja na opremi
- ukupno fizičko oštećenje

Dozvoljene količine PCB su određene sledećim vrednostima:

1. max vrednost u vodi – 0,001 ppb (EPA)
2. max vrednost u hrani – 0,2–3,0 ppm (FDA)
3. max vrednost u vazduhu – 0,001 mg/m³ (-NIOSH)
4. max vrednost u pijaćoj vodi – 0,004 mg/l za odrasle; 0,001 mg/l za decu

i kad dođe do unošenja u organizam (EPA):

5. neprimetan efekat (NOEL) – 0,001 mg/kg
6. minimalna efektivna doza (MED) – 0,1 µg/kg/dan
7. toksični ekvivalentni faktor – 0,1–0,00001 (u odnosu na dioksin)

Razgradnja PCB

PCB imaju velik stepen sorpcije u zemljištu pri čemu se sorpcija povećava sa porastom stepena hlorovanja i većim sadržajem koplarnih molekula. Tragovi PCB su pronađeni u zemlji na dubini od 1000 m ispod nadmorske visine. Sorpcija značajno raste sa postojanjem prethodne kontaminacije zemljišta: 3,5 puta je veća ako postoji kontaminacija uljima (na bazi oktanol) i 67 puta u slučaju prethodne kontaminacije PCB-om. Zbog toga je bitan problem pri uništavanju PCB-a njegovo uklanjanje i uništavanje iz zemljišta.

Biodegradacija

Postoji više načina biodegradacije PCB, ali svi ti procesi su spori i u nekom razumnom vremenu ne mogu dovesti koncentraciju PCB sa prihvatljiv nivo. Glavni načini biodegradacije su: fotohemijska degradacija, mikrobna degradacija, termalna degradacija i metabolizam kod ptica i sisara. Fotohemijska degradacija je uslovljena stepenom hlorovanja, pozicijom hlornog supstituenta u prstenu i rastvaračem u kome je PCB rastvoren. Utvrđeno je da u vodi u prirodi razlaganje PCB na ovaj način može da bude od 10 do 1000 g/km²/god. Istraživanja biodegradacije u zemljištu, sedimentima, jezerima i rekama su pokazala da i aerobni i anaerobni mikroorganizmi razlažu PCB. Iako male količine PCB stimulišu rast mikroorganizama predstavljajući izvor ugljenika, velike količine su toksične. Mikrobna degradacija zavisi od stepena hlorovanosti i od pozicije hlornog atoma u bifenilnom prstenu, a više faktora utiče na njenu brzinu i obim: rastvorljivost PCB u vodi, isparljivost PCB, pH, temperatura, prisutan kiseonik, hranljive komponente koje su prisutne u životnoj sredini, adsorpcija u zemljištu, sedimentima, mulju i biološkom materijalu. U opštem slučaju se može reći da anaerobna dehlorinacija smanjuje toksičnost, aerobna degradacija ukupnu masu, a sorpcija kroz organske čestice biodostupnost zagadivača.

Dosadašnja ispitivanja su pokazala da ptice i sisari mogu u određenoj meri da dehalogenizuju i izomerski transformišu molekul PCB. Nađeno je da se niži hlorovani izomeri značajno razlažu i izbacuju iz organizma, dok viši ostaju u masnim tkivima više od dve godine.

Termijska razgradnja

U skorije vreme se dosta pažnje poklanja razvoju tehnologije uništavanja PCB u kontrolisanim uslovima, pri čemu je bitna stavka uklanjanje i uništavanje PCB iz zemljišta. Standardna metoda uništavanja PCB je sagorevanje, ali samo kada sistem može da dostigne efikasnost destrukcije i uklanjanja (DRE) od 99,9999%.

Glavna odrednica spaljivača opasnog otpada je da otpad razloži u krajnje produkte koji ne zagaduju okolinu i/ili se mogu bezbedno skladištiti. Da bi se to postiglo, postrojenje za sagorevanje mora da ispuni sledeće preventivne uslove [7]:

1. ograničenje minimalne temperature prilikom termičkog procesa (oko 1100°C)
2. vreme zadržavanja u komori za sagorevanje duže od 2s
3. višak kiseonika (oko 6% viška na ulazu u peć za sagorevanje)
4. efikasan sistem za prečišćavanje gasova koji napuštaju komoru za sagorevanje

Isto tako mora se uzeti u obzir sigurnost pri radu uređaja za spaljivanje, njihova efikasnost i ekonomičnost, usled čega se moraju zadovoljiti sledeći zahtevi [10]:

- upotreba toplote koja se oslobodi pri sagorevanju
- visok stepen razgradnje u sekundarnoj komori za spaljivanje
- mali operacioni troškovi
- razumna investiciona ulaganja u opremu

Postrojenja za spaljivanje se, radi smanjenja ukupnih troškova, projektuju sa visokim stepenom fleksibilnosti u odnosu na sastav opasnog otpada koje se u njima spaljuje. Pri tome se mora voditi računa o hemijskim i fizičkim osobinama otpada, jer često nije moguće mešati različite vrste otpada zbog njihove nekompatibilnosti ili opasnosti od nekontrolisanih reakcija.

Uređaji za spaljivanje – peći

U opštem slučaju, postrojenje za spaljivanje se sastoji iz jedinica za napajanje i šaržiranje, spaljivača (peći), sekundarne komore za spaljivanje, razmenjivača toplote u cilju iskorišćenja oslobođene toplote pri sagorevanju, sistema za prečišćavanje izlaznih gasova i ostale opreme za snabdevanje peći za spaljivanje otpadom i/ili njegovog uklanjanja.

Jedinice za napajanje i šaržiranje uspostavljaju vezu između skladišta otpada, stanice za prethodnu obradu i postrojenja za spaljivanje. Ova oprema se projektuje tako da obezbeđuje kontinualno i uniformno napajanje peći tako da se ostvaruje približno uniforman intenzitet spaljivanja ili generisanja toplote.

Izbor spaljivača je u najvećoj meri uslovljen agregatnim stanjem otpada. Može se koristiti komora za spaljivanje, rotaciona peć, rešetkasta peć ili komora sa fluidizovanim slojem.

Rotaciona peć

Rotaciona peć namenjena je simultanom spaljivanju čvrstog, viskoznog, tečnog i gasovitog otpada. Dimenzionisana je tako da relativno male vrednosti specifičnog punjenja komore peći i brzine izlaznih gasova obezbeđuju potpuno sagorevanje. Peć je blago iskošena po svojoj dužini i obložena vatrostalnim materijalom što omogućava rad i sa suvim pepelom i sa fluidnom šljakom. Rotira pomoću dva prstena od livenog čelika postavljena na valjke. Uzdužni pogonski sistem omogućava uniformno opterećenje peći. Unutrašnji zid rotacione peći je izložen hemijskom, mehaničkom i ter-

mičkom opterećenju izazvanom simultanim dejstvom opasnog otpada, šljake, sagorevanja gasova i mehaničkih sila usled rotacionog momenta peći. Posebno važna karakteristika je promena sastava šljake duž peći, što dovodi do porasta temperature topljenja idući ka poslednjoj zoni, pa je ova zona peći obložena materijalom maksimalne vatrostalnosti. Ovakva konstrukcija omogućava određenu fleksibilnost i mogućnost rada i sagorevanja otpada na različitim temperaturama. U opštem slučaju rotacione peći u postrojenjima za sagorevanje opasnog otpada rade pri sledećim uslovima:

1. temperatura sagorevanja: oko 1200°C, u nekim slučajevima i preko 1400°C
2. brzina gasa u peći je oko 5 m/s
3. toplotni kapacitet komore za sagorevanje je 0.4 – 0.6 GJ/m³h
4. toplotni fluks izražen po poprečnom preseku peći je 6 – 8 GJ/m²h
5. vreme zadržavanja otpada u peći: 0.5 – 2 h
6. višak vazduha: 1.6 – 2.5%

Pošto se prilikom spaljivanja organskih jedinjenja dobijaju i neka jedinjenja koja imaju visoku termičku stabilnost, potpuno sagorevanje nije moguće u primarnom spaljivaču. Iz tog razloga efikasno postrojenje ima i sekundarnu komoru za spaljivanje, gde se postiže potpuno sagorevanje na visokim temperaturama (900–1400°C) pri dugom vremenu zadržavanja (2–6s) i odgovarajućem sadržaju O₂. Proizvodi potpunog sagorevanja hlorovanih ugljovodonika su hlorovodonik (HCl), hlor (Cl₂), vodena para (H₂O) i kiseonik što i predstavlja najveći deo gasova na izlazu iz sekundarne komore za spaljivanje [11]. Razmenjivač toplote se koristi za hlađenje izlaznih gasova i korišćenje raspoložive toplotne energije za generisanje pare srednjeg i visokog pritiska.

Sistem za prečišćavanje gasova nastalih sagorevanjem otpada

Bitan deo postrojenja za spaljivanje predstavlja sistem za prečišćavanje izlaznih gasova, jer se pri nepotpunom sagorevanju PCB dobijaju dioksini i dibenzofurani koji su termički stabilni i mogu se naći u proizvodima sagorevanja. U principu se prečišćavanje može obaviti mehanički i elektrostatički kao i absorpcijom i adsorpcijom. Prilikom sagorevanja dolazi do dispergovanja čvrstih ili tečnih čestica u gasovima koji predstavljaju proizvod sagorevanja, obično prečnika od 10⁻⁶ do 10⁻³ m. Moguće je, takođe, stvaranje aerosola koji nastaje zbog prisustva čestica prašine ili kapi prečnika manjeg od 10⁻⁶ m formiranih kondenzacijom, sublimacijom ili hemijskim reakcijama. Separacija ovih čestica iz gasova (proizvoda sagorevanja) može se ostvariti gravitacionom separacijom, filterima, elektrostatičkim otprašivačima i vlažnim taložnicima. Uklanjanje štetnih gasova obavlja se najčešće absorpcijom pri čemu je moguće primeniti vlažne ili suve metode. U slučaju vlažnog procesa, absorpcija kiselih štetnih gasova se odigrava u vodenoj fazi. Polutanti se hemijski vezuju dodavanjem alkalnih komponenti. Dobi-

svežom vodom. Ova komora je izložena ekstremno korozivnim uslovima u celom sistemu za prečišćavanje pri enormnom termijskom stresu (oko 1200°C na ulazu i do 65°C na izlazu), pri čemu se hlorovodonik momentalno absorbuje stvarajući jako korozivan rastvor sa malom vrednosti pH [12]. Deo za hlađenje mora biti izgrađen od legura čelika sa visokim sadržajem nikla i vatrostalnom zaštitom.

Oхлаđeni gasovi se vode u Venturi skruber, gde se pri velikom padu pritiska uklanjaju male čestice. Vrlo oštri uslovi rada ovog uređaja uslovljeni su kombinacijom sledećih radnih parametara: velika brzina strujanja gasa, kontakt gasa i tečnosti, visoka koncentracije kiseonika i intenzivna aeracija tečnosti uz efekat erozije izazvane suspendovanim česticama. Da bi se održala konstantna efikasnost uklanjanja čvrstih čestica, mora se koristiti Venturi skruber sa promenljivim grlom koji održava konstantnu razliku pritiska pri promenljivom protoku gasa. Ovo zahteva izolaciju i unutrašnje pokretne delove načinjene tako da mogu da izdrže ove korozivne i erozivne uslove, pa se i ovde moraju koristiti legure čelika sa visokim sadržajem nikla.

U ciklonskom separatoru, u koji gas ulazi iz Venturi skruber, dolazi do uklanjanja tečnosti za prečišćavanje iz gasa pomoću centrifugalnih sila. Ovako zasićen i jako kiseo gas prelazi u toranj sa punjenjem za absorpciju kiselih gasova.

Toranj ima više nosećih ploča za punjenje, koje su izrađene od staklenih vlakana ojačanih vinil-estrom sa pregradama U-oblika u vertikalnom i horizontalnom pravcu, čime se dobija velika efektivna površina unakrsnog toka (npr. 130% u odnosu na efektivnu površinu kontakta kod običnog tornja sa unakrsnim tokom). Prorezi su toliko mali da punjenje ne propadne kroz noseće ploče, a da u isto vreme otpor strujanju gasa kroz sloj bude zanemarljiv. Omotač tornja je obično izrađen od staklenih vlakana ojačanih vinil-estrom. Za formiranje nepokretnog sloja punjenja se obično koristi polipropilen različitog i nepravilnog oblika. Površina punjenja je nakvašena tečnošću za prečišćavanje. U ovom delu dolazi do absorpcije kiselih gasova tako da pH vrednost tečnosti za prečišćavanje jako opada od vrha ka dnu nepokretnog sloja. Tečnost se zatim odvodi u rezervoar za recirkulaciju sa mešanjem koji je postavljen u osnovi tornja. Ovde se dodaje alkalni neutralizirajući agens da bi se pH regulisao na vrednost 6.9–7.0. Gas napušta absorpcioni toranj prolazeći kroz odstranjivač (eliminator) izmaglice načinjen od legure čelika sa visokim sadržajem nikla (npr. legura C–276 ili 625). Odavde se gasovita faza transportuje pomoću ventilatora koji radi pri visokim brzinama i na velikim razlikama pritiska. Gas na ovim uslovima ostaje zasićen i sadrži u tragovima zaostali hlorovodonik.

U samom ventilatoru može da dođe do stvaranja određene količine kondenzata. Rotor ventilatora je, zbog oslobođene toplote usled trenja, periodično vlažan i suv, što stvara dodatne probleme usled pojačane korozije.

Zato su kućište ventilatora i rotor izrađeni od čelika obložnog gumom.

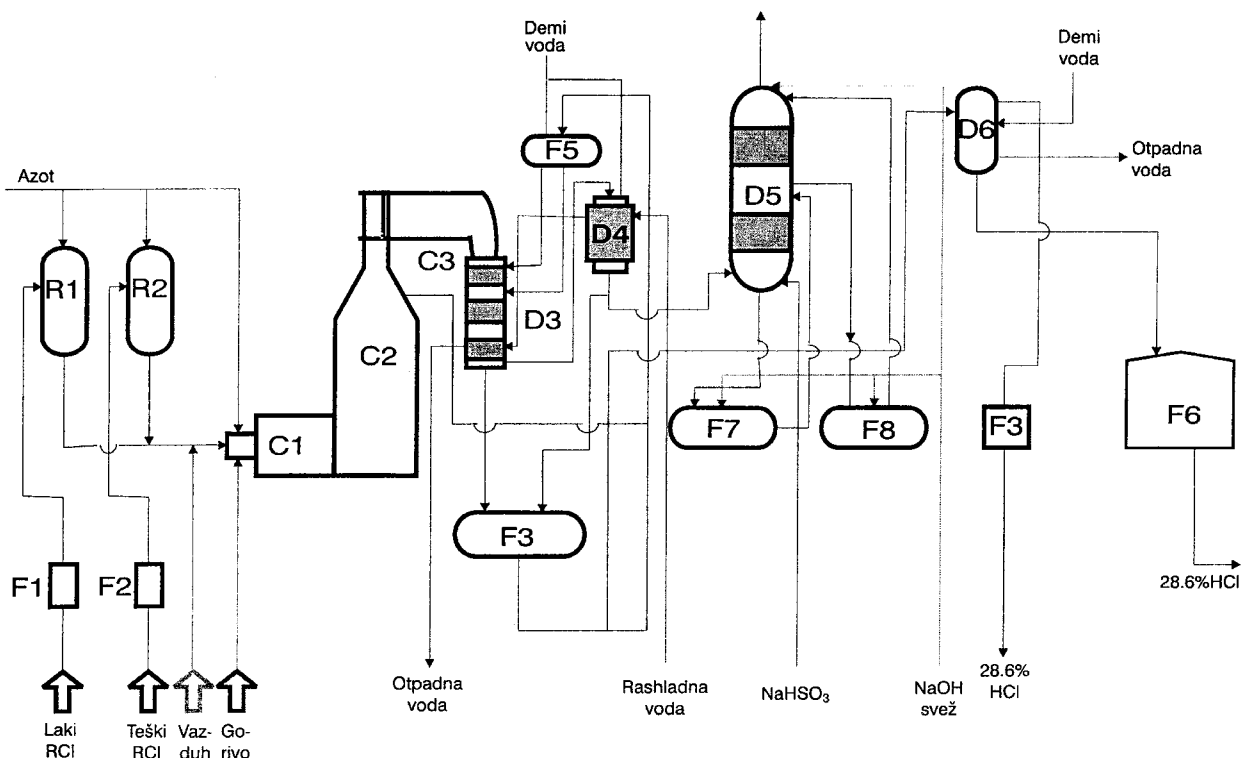
Konačno se gas odvodi u dimnjak ili u sistem za kolekciju aerosola koji se koristi kada se zahteva uklanjanje i poslednjih najsitnijih kapi tečnosti sa prečnikom manjim od 0.5 μm . Ovaj kolektor je načinjen od gusto pakovanog vlaknastog materijala od polipropilena, politetrafluoroetilena, poliestra ili staklenih vlakana. Povezan je direktno za dimnjak koji je obično konstruisan od staklenih vlakana ojačanih vinil-estrom.

Kod sistema za prečišćavanje u kojima nije dozvoljeno stvaranje otpadne tečnosti koristi se sušnica sa raspršivanjem da bi se otparila voda iz soli i suspendovanih čestica. U sušnici se kao izvor toplote koriste vreli izlazni gasovi iz sekundarne komore za spaljivanje. Mlaznica sa raspršivanjem tečnosti se upotrebljava da bi se atomizirala otpadna tečnost čime se povećava efikasnost sušenja. Temperatura gasova na izlazu iz sušnice se održava na oko 230°C, a čestice koje dolaze na dno sušnice obično nemaju više od 140°C. Mlaznica sušnice je izložena jako korozivnim i erozivnim uslovima pa se mora izrađivati od visoko abrazivne keramike ili cementnog materijala, pre nego od metala. Najčešće se koriste volframkarbid ili aluminijum-oksidi. Gornji deo sušnice, koji je izložen gasu na visokoj temperaturi, načinjen je od čelika sa odgovarajućom oblogom. Donji deo sušnice je izrađen od nerđajućeg čelika tipa 316. Neke soli, dobijene u procesu sušenja, su higroskopne i mogu dovesti do korozije ako se ohlade na površini nerđajućeg čelika. Da do ovog ne bi došlo koriste se vazdušni topovi i vibratori. Gas se iz sušnice prebacuje u ciklonski kolektor prašine, gde se uklanja čestični materijal nastao u procesu sušenja, a pomoću ventilatora se dalje vraća u komoru za hlađenje i uvodi u sistem za prečišćavanje.

Rekonstrukcija postojeće peći za spaljivanje hlorovanih ugljovodonika

Jedna od mogućnosti smanjenja investicionih troškova za izgradnju adekvatnog postrojenja za spaljivanje hlorovanih ugljovodonika je rekonstrukcija postojećeg postrojenja za spaljivanje koje je locirano u DP Petrohemija u Pančevu (shema – Slika 2) čime bi se obezbedili neophodni uslovi za sagorevanje i otpada za gađenog PCB-om.

Napajanje otpadom primarne komore za sagorevanje (C1) vrši se iz dva rezervoara (R1 i R2) za teške i lake hlorovane ugljovodonike pomoću struje azota. Vreli gasovi iz primarne komore prelaze u sekundarnu komoru (C2) gde se obavlja potpuno sagorevanje. Odavde se izlazni gasovi prevode u hladnjak (C3, D3) u kome se pored hlađenja obavlja i ispiranje 28.6% rastvorom HCl. Jedna struja se iz hladnjaka preko dodatnog hladnjaka (D4) uvodi u toranj za absorpciju kiselih gasova, a druga u rezervoar F3. Iz rezervoara F3 se deo toka preko rezervoara (F5), u kome se ujednačava koncentracija HCl, vraća u hladnjak D3, a deo prevodi u rezervoar D6 gde se ispira *demu* vodom i preko filtera F4 i F6 izvodi iz sistema. Absorpcioni toranj (D5) napaja se svežim NaOH,



Slika 2. Postrojenje za sagorevanje hlorovanih ugljovodnika locirano u Petrohemiji – Pančevo
Figure 2. Incinerator scheme installed in DP Petrohemija – Pančevo

20% rastvorom NaHSO_3 i recirkulacionim rastvorima iz rezervoara F7 i F8. Prečišćeni gasovi se iz tornja, preko dimnjaka ispuštaju u atmosferu.

Da bi se postojeće postrojenje moglo koristiti neophodno je analizirati glavne parametre procesa koji moraju da se zadovolje u slučaju spaljivanja PCB ili ulja kontaminiranih sa PCB-om. Reakcija sagorevanja PCB je egzotermna, tako da se sagorevanjem 1 kg dobija između 12 i 21 MJ toplotne energije u zavisnosti od sastava smeše koja se sagoreva. Poznavanje ove karakteristike je veoma važan element jer određuje količinu goriva koja se može potpuno i efikasno razložiti (spaliti) u optimalnim uslovima rada peći. Prisustvo vode utiče na sagorevanje tako što sa jedne strane utiče na hemijsku ravnotežu, a sa druge strane troši toplotu za svoje zagrevanje i isparavanje. Sastav goriva određuje stehiometrijsku količinu kiseonika potrebnu za sagorevanje. Potreban kiseonik se unosi vazduhom, ali pošto u praksi nikad nije postignuta savršena smeša, mora se uvek koristiti višak vazduha. Ovo stvara poteškoće u smislu smanjivanja teorijske temperature sagorevanja i povećanja obima vazduha za obradu. Višak vazduha je najvažniji parametar u procesu sagorevanja. Visoke temperature u peći ubrzavaju procese pretvaranja otpada u parnu fazu i dovođenja energije za aktivizaciju (temperatura samopaljenja), pomeraju Deacon-ovu ravnotežu u željenom pravcu i time smanjuju ukupno vreme trajanja reakcije (oksidacije odnosno spaljivanja). Ograničenje temperature sagorevanja zavisi od stabilnosti materijala od kojih je izrađena komora za sagorevanje. Sledeći bitan parametar je vreme trajanja spaljivanja ko-

je mora biti dovoljno dugo da bi se obezbedilo kompletno odvijanje procesa spaljivanja (pretvaranje u gas, aktivizacija, sagorevanje). Kod tečne organske faze koja se spaljuje, na vreme trajanja reakcije oksidacije (spaljivanja) utiče kvalitet raspršivanja, latentna toplota isparavanja i temperatura samopaljenja otpada. U praksi se srednje vreme boravka otpada u komori za spaljivanje određuje kao odnos: $t = V/Q$, gde je V zapremina komore za sagorevanje, a Q zapreminski protok gasa proizvedenog sagorevanjem odgovarajućeg otpada. Pošto je zapremina komore određena njenom konstrukcijom, vreme boravka je obrnuto proporcionalno sa ukupnom zapreminom gasa proizvedenog spaljivanjem odnosno sa protokom otpada koji se sagoreva. Kako je količina gasa koji nastaje sagorevanjem ograničena dozvoljenom termičkom stabilnošću komore, može se zaključiti da su dimenzije (zapremina) komore od presudne važnosti za efikasnost sagorevanja. Kod sistema za prečišćavanje gasova posebnu pažnju treba posvetiti uklanjanju tragova dioksina i dibenzofurana nastalih sagorevanjem PCBs.

Sekundarni proizvodi sagorevanja HCl i Cl_2 mogu biti upotrebljeni u komercijalne svrhe.

Ostale tehnologije razgradnje PCB

Piroliza

U procesu pirolize PCB se razgrađuje u manjku kiseonika na povišenoj temperaturi i pri tome jedan deo razgrađenih molekula prevodi u parnu fazu. Tako stvoreni gasovi prelaze u drugu komoru gde sagorevaju, sada

u višku kiseonika. Prednost ovog procesa je ograničena proizvodnja čvrstih čestica, ali su troškovi veći zbog dodatnog utroška energije u odnosu na opisanu tehnologiju spaljivanja u prethodnom delu.

Primena plazma tehnologije

U bliskoj budućnosti svoju komercijalnu primenu naći će i primena plazme [7] koja zbog dobrih performansi predstavlja veoma atraktivnu tehniku uklanjanja PCB kako iz zemljišta tako i iz tečnog i čvrstog otpada. Visoka energija i temperatura koja se postiže u plazma reaktoru (4000–10000°C) osigurava potpunu razgradnju PCB bez formiranja letećeg pepela, dok tehničke karakteristike postrojenja dovode do dobrog nivoa turbulencije i vremena zadržavanja (najmanje 2s), osiguravajući zadovoljavajuću efikasnost spaljivanja (DRE = 99.9999%). Zbog visokih vrednosti toplotnih flukseva koji se postižu u spaljivačima sa primenom gasa u plazma stanju pri razgradnji PCB mogu se stvoriti samo neutralni, jednostavni molekuli (CH₄, HCl, H₂, N₂) koji imaju i svoju tržišnu vrednost. Moguće je konstruisati mobilna postrojenja manjih dimenzija, što smanjuje investicione troškove, a pri tome uspostaviti potpuna kontrola nad fizičkim karakteristikama plazma plamena, a time i kontrola reakcije razgradnje otpada (PCB) i stvaranja odgovarajućih proizvoda.

Mikrobiološka razgradnja

Mikrobiološka razgradnja PCB je potpuno nova tehnologija. Posebna vrsta plesni *Phanerochaete Crysosporium* može posredstvom snažnih enzima da razgradi molekule PCB. Eksperimenti koji su sprovedeni u Finskoj pokazali su da je potrebno 2 godine da se smanji koncentracija PCB u zemljištu sa 170 na 12 ppm. Primena plesni je bolja od primene bakterija, jer bakterije moraju doći u direktan kontakt sa PCB-om da bi ga razgradile, što je otežano u slučaju kontaminacije zemljišta uljima. Brzina ove biološke degradacije može se povećati dodatkom određenih jedinjenja, npr. bifenila ili H₂O₂, što održava troškove uklanjanja na prihvatljivom nivou. Laboratorijski rezultati pokazuju da anaerobna razgradnja, koja je praćena aerobnom, omogućava potpuno uklanjanje (iskorišćenje) PCB [13]. Ali prevođenje ovog procesa sa laboratorijskih uslova na opitno i kontaminirano zemljište ide sporo i teško. Pored toga proces dehalogenacije se praktično zaustavlja pri koncentracijama PCB koje su manje od 30 ppm, posle 5–10 godina od početka uklanjanja.

Ekstraktivne tehnologije

Delimično rešenje problema revitalizacije zemljišta kontaminiranog PCB-om dobija se njegovim pranjem, čime se male, više kontaminirane čestice zemljišta odvajaju od drugih i podvrgavaju ekstrakciji sa pogodnim rastvaračem. Na taj način se ekstrahuju i koncentruju halogene komponente. Isti efekat se postiže primenom procesa termičke desorpcije [14], gde se upotrebom visoke temperature fizički separišu isparljivi i poluisparljivi zagađivači iz zemljišta, sedimenata i mulja. Međutim,

ovim tehnikama ne razgrađuje se PCB, čime se problem dalje odlaže.

Stabilizacija i očvršćivanje otpada

Zbog malih troškova (od \$50 do \$310 po toni) u praksi se primenjuje i tehnologija stabilizacije i očvršćivanja [15]. Ova tehnologija podrazumeva dodavanje vezivnih agenasa (Portland cement, cementna prašina, leteći pepeo) u otpad čime se zagađivači prevode u manje rastvorljive, mobilne ili manje toksične oblike.

Kombinovane metode

U razvoju su nove tehnologije uklanjanja i uništavanja PCB iz zemljišta koje koriste kombinovane metode (termičke i hemijske):

1. Proces termičke redukcije u gasovitoj fazi [16] – proces u kome se ostvaruje redukcija organskih jedinjenja vodonikom na povišenoj temperaturi pri čemu se zagađivači prisutni u vodenoj ili organskoj (ulju) fazi prevode u gas bogat ugljovodonicima koji ne sadrže hlor kao supstituent. Zemljište se tretira termalno–desorpcionom drobilicom (TDM) koja radi u sprezi sa reaktorom gde se odvija proces redukcije. Hlorovani ugljovodonici, kao PCB i dioksini, se hemijski redukuju do metana i hlorovodonične kiseline, a ne–hlorovani organski kontaminanti, kao poliaromatični ugljovodonici (PAH), do metana i manjih količina lakših ugljovodonika.

2. Bazno–katalizovana destrukcija [17] – proces koji uključuje različita sredstva kao donor vodonika uz primenu baznog katalizatora. Odigrava se u tri faze: a) iz parafinskog ulja dobija se donor vodonika, b) vrši se hidrogenovanje aromatičnog ugljovodonika u prisustvu odgovarajućeg katalizatora (fenantrena, antracena ili alkil–naftalena) do forme dihidroaromatičnih jedinjenja ili absorpcija vodonika na heksagonalni oblik ugljenika (grafit ili aktivna čađa) ili tranzicija metala (nula–valentno gvožđe ili nerđajući čelik) i c) prenos vodoničnog donora na aktivirani PCBs. Kao proizvod se dobija bifenil koji može biti dalje degradiran ili pripajati glavnom toku. Novije studije su pokazale da je proces u kome se koriste voda, natrijum–hidroksid i polietilen glikol vrlo efikasan.

3. Kombinacija termičkog i hemijskog tretiranja [18] – proces koji sadrži dve jedinice: anaerobni termički procesor (ATP) i jedinicu za dehalogenaciju. U anaerobnom termičkom procesoru dolazi do fizičke separacije tako što se iz zemlje i mulja termički (na povišenoj temperaturi) desorbuju organske komponente, kao što je PCB. Dobijeni gasovi prevode se u jedinicu za dehalogenovanje i kao krajnji proizvodi dobijaju se gasovi male molske mase i koks.

4. *In situ* termalni omotači i bunari [19] – proces koji omogućava tretiranje zemljišta *in situ*. Tanki slojevi zemljišta dovode se u direktan kontakt sa zagrejanom površinom omotača ili bunara (280°C) što smanjuje gubitke energije i dovodi do razgradnje kontaminanata pre nego što napuste zemljište. Glavni proizvodi ove destrukcije su CO₂, vodena para i hlorovodonik. Zbog mogućnosti stvaranja opasnih, neželjenih sporednih

proizvoda neophodan je sistem za prečišćavanje izlaznih gasova.

Tehnologije regeneracije ulja koje sadrži PCB

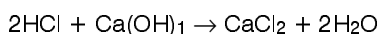
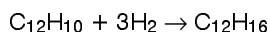
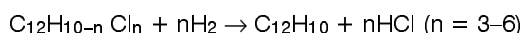
Za tretiranje tečnog PCB-om kontaminiranog otpada (PCB ulja ili ulja koja su kontaminirana PCB) koriste se, pored standardnih tehnologija spaljivanja, tehnologije regeneracije koje su bazirane na hemijskim, biološkim i radioaktivnim principima. Ove tehnologije omogućavaju da se matrix, u kome je rastvoren PCBs, sačuva i reciklira. Posebno se mogu istaći dve metode koje su našle komercijalnu primenu: katalitička dehalogenacija i CDP proces [7,15]. Oba procesa su izvedena na malim mobilnim jedinicama srednjeg kapaciteta uklanjanja (manjim u odnosu na spaljivače) i imaju nešto značajnije investicione troškove u odnosu na prethodne tehnologije. Glavni operacioni troškovi dolaze od utroška jedinjenja koja se koriste u odgovarajućim hemijskim reakcijama.

Katalitička dehalogenacija

Postoji više varijanti ovog hemijskog procesa (redukcionna ili oksidaciona). Kod redukcionnih se uglavnom koriste kao reagensi LiAlH_4 , NaBH_4 , H_2 [20, 21], pri čemu UOP tehnologija [22], iako još uvek nema dovoljno pouzdanih parametara koji opisuju ovaj postupak, izgleda najprihvatljivija.

Po jednoj varijanti se, uz pomoć kalijuma, hlorov atom supstituiše vodonikovim atomom pri čemu se dobija poli-bifenil. Druga varijanta koristi bazu (NaOH i NaHCO_3), katalizator i alifatični ugljovodonik kao doner vodonika. Smeša se zagreva do 300°C duže vreme da bi došlo do redukcije halogenih i njihovog prevođenja u odgovarajuće ugljovodonike.

Tako se u procesu redukcione dehalogenacije sa vodonikom ulja koja sadrže PCB u prisustvu Pd/C kao katalizatora, na relativno umerenim uslovima pritiska (6 bara) i temperature (143°C) može ostvariti veoma visoka konverzija PCB, koja se odvija prema sledećim reakcijama [2]:

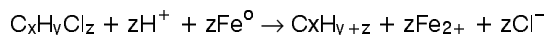


Osnovni problemi koji se javljaju kod katalitičkog procesa dehalogenacije je kratak vek trajanja katalizatora, a njihova prednost je što u procesu ne nastaju toksični proizvodi (dioksini), kao i da se deo proizvoda redukcije (ulja, bifenili) mogu ponovo koristiti.

Obrada vodenih rastvora koji sadrže PCB ili druge hlorovane ugljovodonike

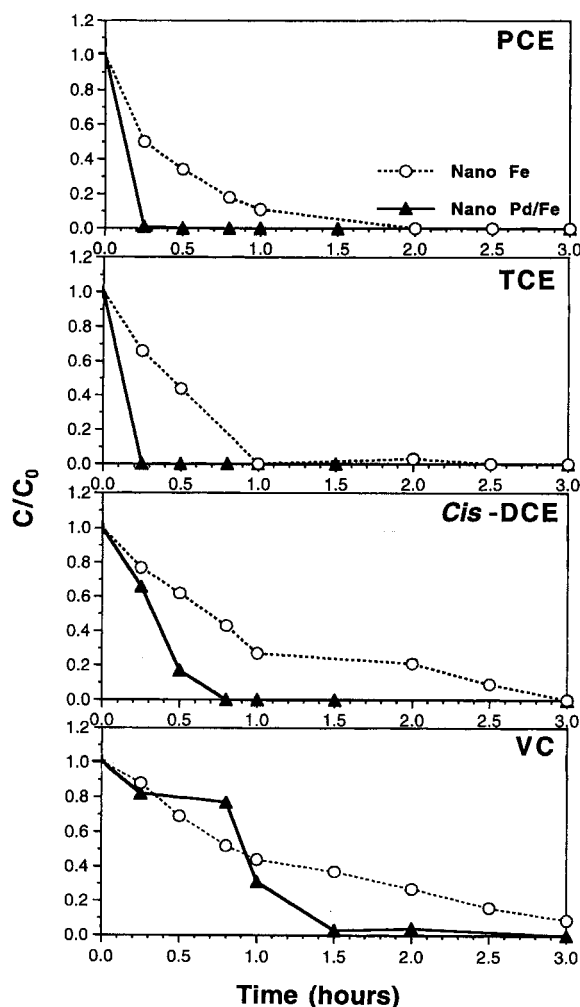
Pored navedenog koriste se u procesu obrade vodenih rastvora u koje je dospelo PCB i drugi halogenovani ugljovodonici (hlorovani alifati i aromati) i neki drugi tipovi katalizatora (bimetalne čestice nano veličine: Pd/Fe; Pd/Zn; Pt/Fe; Ni/Fe) [20]. Reakcija između hlorovanog organskog jedinjenja, vodonika i čestice gvožđa

nano-veličine može se opisati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



Ovde je gvožđe donor elektrona za uklanjanje hlo- ra iz organskog jedinjenja. Proces je sličan onom koji se dešava pri koroziji gvožđa, ovde sa korisnim dejstvom u procesu dehalogenacije.

Na ukupnu efikasnost reakcije dehalogenovanja bimetalnih kompleksa nano-veličine utiče velika specifična površina ovakvih čestica ($>30 \text{ m}^2/\text{g}$) i njihova aktivnost, kao i eliminisanje (smanjenje) stvaranja nekih nusproizvoda [20]. Ovi rezultati pokazuju da je tehnologija prečišćavanja vodenih rastvora sa bimetalnim česticama nano-veličine posebno interesantna pošto je moguće u podzemne vode direktno injektirati metalne čestice nano veličine pri čemu dolazi do transformacije organskih jedinjenja tokom nekoliko časova kako je prikazano na Slici 3.



Slika 3. Uklanjanje PCE, TCE, cis-DCE i VC iz vodenih rastvora (početna koncentracija organskih jedinjenja $20 \text{ g}/\text{m}^3$; koncentracija metala $20 \text{ kg}/\text{m}^3$) [20].

Figure 3. Removal of PCE, TCE, cis-DCE and VC from an aqueous solution (initial concentration of organic substances $20 \text{ g}/\text{m}^3$; initial concentration $20 \text{ kg}/\text{m}^3$) [20].

Iako je proces dehalogenacije ispitivan u novije vreme samo analizom uticaja nano-Fe i nano Pd/Fe u slučaju tretiranja tetrahloretilena (PCE), trihloretilena (TCE), dihloretilena (DCE) i vinilhlorida (VC), slični rezultati su ranije objavljeni i u slučaju dehalogenovanja smeše PCB (Pd/Fe čestice nano-veličine) [23].

CDP proces

Kod ovakvog tretiranja PCB otpada reakcija se izvodi na temperaturi 80–90°C u prisustvu polietilen glikola velike molske mase, uz prisustvo jakih baza, peroksida, inicijatora za stvaranje slobodnih radikala i specifičnog čestičnog matriksa. To je proces dehalogenacije sa stepenom uklanjanja hlora iznad 90%, pri čemu se kao ostatak dobijaju bezopasne soli. Proizvod koji nastaje se dalje tretira oksidacionim sredstvom, tako da se reagens obnavlja, a ostatak PCB dodatno razgrađuje i uništava.

Spaljivanje PCB u Evropi

I pored raznovrsnosti izloženih tehnologija uklanjanja PCB u praksi se u najvećoj meri koristi proces spaljivanja. Smatra se da je oksidativna termijska razgradnja PCB najprihvatljivije rešenje za uništavanje PCB, mada postoje i druga oprečna mišljenja kada se zna da se pri uslovima neadekvatnog spaljivanja (temperatura ispod 1100°C) stvaraju još opasniji otrovi (veoma toksični dioksini), a ako se u uređaju za spaljivanje ne obrade na adekvatan način i gasovi koji su proizvod spaljivanja tada se u atmosferu ispušta i stvoreni HCl.

U Evropskoj Uniji spaljivanje PCB se realizuje u Francuskoj, Nemačkoj, Velikoj Britaniji i Belgiji (tabela 3) sa ukupnim kapacitetom koje je veći od oko 128 kt godišnje, od čega je oko 68 kt tečnog i oko 60 kt čvrstog otpada.

Tabela 3. Kapaciteti spaljivanja u zemljama EU
Table 3. Incinerator capacities in EU countries

Zemlja	Tečni otpad (t)	Čvrsti otpad (t)
Belgija	9 000	2 000
Francuska	18 300	23 000
Nemačka	30 000	> 20 000
Velika Britanija (U.K.)	11 000	15 000
Irska	ništa	ništa
Španija	potencijalno	potencijalno
Portugalija	ništa	ništa
Italija	ništa	ništa
Grčka	potencijalno	potencijalno
Ukupno	> 68 000	> 60 000

Troškovi uklanjanja PCBs iz zemljišta spaljivanjem kreću se od \$130 do \$600 po toni u zavisnosti od karak-

teristika otpada (toplotna vrednost, koncentracija PCB), količine otpada i vlažnosti, a najčešće iznose oko \$190 po toni. Ovome treba dodati i troškove transporta zemljišta do mesta gde se ono tretira.

Ostale tehnologije razgradnje opasnog otpada (PCB i drugih hlorovanih ugljovodonika) koje se navode u ovom pregledu su uglavnom u fazi eksperimentalne razrade i testiranja pri čemu su sa manjim kapacitetom počele da se primenjuju tehnologije bazno-katalizovane razgradnje PCB, plazma tehnologija razgradnje PCB, katalitička dehalogenacija i CDP proces.

Umesto zaključka

Nakon NATO bombardovanja Jugoslavije u 1999. ostali su mnogi problemi koji opasno ugrožavaju životnu sredinu ovog dela jugoistočne Evrope. Najviše nastradale regione u kojima su razoreni petrohemijski i rafinerijski kompleksi (Pančevo, Novi Sad) odnosno energetska postrojenja u Srbiji, treba detaljno analizirati i utvrditi u kojoj meri su prisutni polihlorovani ugljovodonici u zemljištu i podzemnim vodama. Istovremeno sa prikupljanjem ovih podataka treba raditi i na razradi optimalne tehnologije za uništavanje i razgradnju polihlorovanih ugljovodonika ili ulja koja sadrže PCB. Cilj ovog članka je da inicira neophodne aktivnosti u ovom smeru, što je i glavni zadatak koji su autori postavili u njegovoj pripremi i pri prikupljanju relevantnih dostupnih informacija.

LITERATURA

- [1] I. Chan, J. Chan, R. Tsang, T. Chung, The Environmental Aspects of Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Web site <http://bordeaux.uwaterloo.ca/biol447/assignment1/pcbcs.html>
- [2] P. Formi, L. Prati, M. Rossi, Catalytic dehydrohalogenation of polychlorinated biphenyls Part II: Studies on a continuous process, *Applied Catal. B.: Environ.* 14 (1997) 49.
- [3] Irving Whale Investigation, Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Web site <http://bordeaux.uwaterloo.ca/biol447/assignment1/pcbgroup.html>
- [4] V. Lovrenčić, Održavanje piralenskih transformatora, Stručna konzultacija-CIGRE, Šibenik 25–27. septembar 1990., Referat broj 4.03
- [5] K. C. Veronica, Mechanisms of PCB Toxicity and Carcinogenesis, Web site <http://www.science.mcmaster.ca/Biology/4S03/cc2.html>
- [6] M. Ott, C. Symons, D. Parke, G. Sorli, The Chemistry of Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Web site <http://bordeaux.uwaterloo.ca/biol447/assignment1/ott.html>
- [7] D. Caspani, Waste Management, Hazardous Waste: PCBs, Web site <http://www.freeyellow.com/8080/members6/caspani7/>
- [8] New Hampshire Department of Environmental Services, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) – A Regulatory Guide, Web site <http://www.des.state.nh.us/ard-19.htm>
- [9] LLNL Environmental Guidelines Document, Guidelines for Polychlorinated Biphenyls, Web site http://www.llnl.gov/es_and_h/guidelines/pcb/pcb.html
- [10] Hazardous Waste Incineration Plants, MAN GmbH, prospekt
- [11] G. Milleret, Razlaganje PCB postupkom potpunog sagorevanja, TREDI
- [12] J. Brady, Combat Incinerator Offgas Corrosion – Part 1, *Chem. Eng. Prog. Jan.* (1994) 76.
- [13]

- R. Renner, "Natural" Remediation of DDT, PCBs Debated, *Environmental science & technology*, 32, 1998, pp. 360A–363A
- [14] ELI ECO/LOGIC INTERNATIONAL INC., Thermal Desorption Unit, Web site <http://www.nttc.edu/env/site95/demo/complete/ecologtd.html>
- [15] Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency, Management of Polychlorinated Biphenyls in the United States, Web site <http://irptc.unep.ch/pops/indx.htm/cspcb06.html>
- [16] D. Hallett, Demonstration of Thermal Gas-Phase Reduction Process, Web site <http://echs.ida.org/ccms/s13/report/intrm03.html>
- [17] K.F. Kawahara, M.P. Michalakos, Base-Catalyzed Destruction of PCBs – New Donors, New Transfer Agents/Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1580.
- [18] P. Percin, PCBs Destroyed by Combining Thermal & Chemical Treatments, Web site <http://www.clu-in.org/rproducts/newsletters/trend/ttherchm.htm>
- [19] P. France-Issetts, In Situ Thermal Blankets and Wells for Pcb Removal in Tight Clay Soils., Web site <http://www.clu-in.org/rproducts/newsletters/trend/tt0298.htm>
- [20] W.-X. Zhang, C.-B. Wang, H.-L. Lien, Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Applied Catal. B: Environ.* 40 (1998) 387.
- [21] P. Olavi, I. Virtanen, P. Jaakola, *Tetrahedron Lett.* 16 (1969) 1223.
- [22] T. N. Kalues, R. B. James, *Environ. Prog.* 7 (1988) 185.
- [23] D. M. Cox, R.O. Brickman, K. Greegan, A. Kaldor, u: R.S. Averback, J. Bernholc, D.L. Nelson (Eds.), *Clusters and Cluster-Assembled Materials*, *Mat. Res. Soc.*, 1991, str. 43.

SUMMARY

POLYCHLORINATED BIPHENYLS – Characteristics, application and technology of destruction

(Professional paper)

Slađana Gavrančić, Dejan Skala,
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

The industrial importance of polychlorinated hydrocarbons has grown with increasing plastic materials production (vinyl chloride monomers and poly(vinylchloride) etc), application of synthetic organic solvents in many processes (trichloroethylene, trichloroethane, dichloromethane etc), as well as the production of many pesticides (Chlordane, Lindan, DDT) and synthetic electroinsulating oils (polychlorinated biphenyls, PCB). However, many results of investigations performed in the recent past indicate that a large number of these compounds and final products made from them are very toxic (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry) and dangerous pollutants when uncontrolled combustion is applied for their destruction. PCBs are very chemically stable, so that natural degradation to benign substances is practically impossible. Unfortunately, they are very soluble in the fats of human and animal organisms followed by accumulation in living organisms in the form of highly toxic and mutagenic substances. So, the main focus and aim of this paper is oriented to analyze various currently applied technology for destruction of chlorinated compounds, especially for PCB destruction.

A detailed analysis of the system and construction of equipment for incineration is presented (construction of the incinerator in Petrohemija-Pancevo and units for the flue gas cleaning system) taking also into account the influence of different parameters on the optimal construction of incinerators.

Some other technologies for PCB destruction are also mentioned: biodegradation (photochemical, microbial and metabolic) and especially PCB destruction in accidentally contaminated soils (washing, pyrolysis, extraction, thermal desorption, stabilization and solidification).

Key Words: Polychlorinated biphenyls • Characteristics • Destruction • Incinerator • Combustion • Ključne reči: Polihlorovani bifenili • Karakteristike • Razgradnja • Spaljivanje •

