

مدیریت ترکیبات PCBs و روشهای امحاء آن

مقدمه

پلی کلروبی فنیل ها (PCBs) دسته ای از هیدروکربن ها هستند که از دو حلقه بنزنی (حلقه بی فنیل) و استخلاف های جانبی کلر بر روی آن تشکیل شده اند. این مواد به علت خواص ویژه ای که از خود نشان داده اند، سال های متمادی به روغن های پایه نفتی افزوده می شد تا خواص آن را بهبود بخشد. این روغن ها که اغلب با نام روغن آسکارل شناخته می شوند، به عنوان مایع خنک کننده و عایق در تجهیزات الکتریکی از قبیل ترانسفورماتور، خازن و سایر تجهیزات کاربرد وسیعی دارند. به زودی مشخص شد پلی کلروبی فنیلها (PCBs) ترکیبهای شیمیایی مقاوم و زیست تخریب ناپذیری هستند که می توانند آثار زیانباری بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشند. آنها می توانند تا مسافتها ی زیادی جابجا شوند و در دورترین نقاط کره خاکی، از جمله مکانهایی که بسیار دور از مراکز تهیه و مصرف آنها بوده اند مشاهده شوند.

اگرچه ساخت PCBها براساس گزارشها ممنوع شده است، اما پتانسیل یا امکان ورود واقع بینانه آنها به محیط زیست وجود دارد، زیرا مقدار قابل توجهی از آنها در انبارها و یا در دستگاههای مختلف وجود دارند.

سازمان بین المللی حقوق بشر در نوزدهمین کنفرانس خود در فوریه 1997 آنها را در زمره 12 آلوده کننده آلی مقاوم (POPs) قرار داد. کنفرانس همچنین از برنامه محیط زیست سازمان ملل (UNEP) درخواست کرد که یک کمیته جهانی در کشورها تشکیل شود که وظیفه آن برخورد هماهنگ در ارتباط با این ماده شیمیایی آلی مخاطره آمیز باشد. علاوه بر این کنفرانس از سازمان ملل درخواست کرد که یک سری اقدامات فوری درباره اطلاعات موجود در ارتباط با فروش PCB ها و اصلاح اطلاعات در دسترس در مورد جایگزین های این ماده آلی پرخطر، انجام دهد. ضمناً روشهای جدیدی برای امحاء PCB ها و کمک به کشورها برای شناسایی منابع آن ها ارائه گردد.

موارد کاربرد ترکیبات PCBs

استفاده زیاد در سطح گسترده از PCB در سرتاسر جهان سبب شده که در مناطق صنعتی این مواد با تمرکز بیشتری یافت شوند. این ترکیبات در سیستمهای تبدیل حرارتی، هیدرولیکی، رنگ کاری، پلاستیک سازی، کاغذهای کپی بدون کربن و در صنایع الکتریکی مانند خازن سازی، روغنهای ترانسفورماتور و کلید های قطع کننده کاربرد دارند.

مدارک تجربی نشان داده که بیشترین آلودگی ها مربوط به انتقال جوی آن است. در پژوهشهای آزمایشگاهی بر روی افراد در معرض وهمچنین حیوانات آزمایشگاهی موارد ذیل مشاهده گردیده است:

- باعث تورم ریوی در حیوانات آزمایشگاهی می شود
- اثرات تخریبی آن بر روی کبد اثبات گردیده است
- مواردی در خصوص سرطان پوست، خون، کبد، دستگاه تنفسی و غدد لنفاوی گزارش گردیده است.
- محل انبارش آن در بدن کبد می باشد.
- تماس پوستی با آن باعث درماتیت پوستی و در تماس طولانی مدت منجر به سرطان پوست می گردد
- پایداری زیادی در مقابل عوامل تجزیه کننده طبیعی و بیولوژیکی داشته بنابراین ماندگاری آن در طبیعت زیاد بوده و تهدید کننده محیط زیست می باشد.

جمع آوری و دفع:

آسکارل باتوجه به خواص ذکر شده واعلام آن به عنوان یک ماده سمی نباید مورد استفاده قرار گیرد و درموردی که از آن استفاده میگردد باید طبق برنامه خاص جمع آوری و معدوم گردد. جهت جمع آوری و دفع آن باید برنامه ریزی جامع انجام واجرا گردد:

- ۱- برنامه ریزی وتدارکات(انتخاب روش خنثی سازی و فراهم آوردن تجهیزات)
- ۲- اخذ مجوز
- ۳- آماده سازی کارگاه با تمام لوازم واحتیاطهای ایمنی
- ۴- راه اندازی کارگاه
- ۵- معدوم سازی آزمایشی(آماده سازی)
- ۶- معدوم سازی نهایی
- ۷- برچیدن تجهیزات (دپو ردیک محل مخصوص ونصب پلاکهای هشدار دهنده)

روشهای خنثی سازی:

- ۱- استفاده از ترکیبات شیمیایی مثل سدیم ،پتاسیم و ازن جهت تجزیه
- ۲- اکسداسیون با هوای مرطوب
- ۳- روش سن اوهایو
- ۴- کلرافزایی
- ۵- جذب سطحی به وسیله ذغال فعال(جذب PCB از حلال مربوطه)
- ۶- معدوم سازی حرارتی
- ۷- فرایند بیولوژیکی
- ۸- استفاده از نانو ذرات

نکات ایمنی وبهداشتی درکار با PCB وتجهیزات حاوی آن

الف - نکات عمومی:

- ۱- نصب علائم خطر آلودگی PCB بر روی تجهیزات حاوی PCB نظیر ترانسفورماتورها و خازنها (چه در مدار باشند یا نه) و نیز بر روی بشکههای حاوی آسکارل.
- ۲- آببندی کامل سیستم (Seal) جهت پیشگیری از نشت آسکارل.
- ۳- جلوگیری از نفوذ آسکارل به آبهای سطحی و فاضلابرها از طریق نشت آن به محیط با استفاده از مواد جاذب نظیر خاک و خاک اره.
- ۴- پیشگیری از تماس آن با دست - چشم و سایر اعضاء بدن.
- ۵- استفاده از دستکش یکبار مصرف پلاستیکی.
- ۶- اگر چنانچه آسکارل با پوست تماس پیدا کند فوراً بایستی با آب و صابون شستشو داده و لباسهای آغشته به آسکارل تعویض گردد.
- ۷- در صورت تماس با چشم فوراً با آب روان شستشو داده و سپس به مراکز چشم پزشکی مراجعه گردد.

ب- دستورالعمل نگهداری و انبار تجهیزات و ظروف حاوی PCB:

جهت محافظت آسکارل از رطوبت و سایر عوامل محیطی و کاری نظیر ضربه و آتش‌سوزی، تجهیزات و ظروف حاوی آسکارل می‌بایست در محیط‌های سرپوشیده و امن (انبار ویژه) نگهداری گردند. انبارهای ویژه می‌بایست براساس تعداد بشکه‌ها و تجهیزات حاوی آسکارل و شرایط اقلیمی منطقه بررسی و طراحی و اجرا گردد. ولی چنانچه بطور موقت مجبور به نگهداری بشکه‌های آسکارل در محوطه روباز باشیم نکات ذیل در نگهداری آنها می‌بایست مورد توجه قرار گیرد.

- ۱- بشکه‌ها بصورت افقی و روی یک سکو قرار داده شود.
- ۲- جهت جلوگیری از غلطیدن بشکه‌ها از مهار استفاده گردد.
- ۳- پیچ درب بشکه‌ها در بالاترین نقطه قرار گیرد.
- ۴- پیچ درب بشکه‌ها از نظر نشستی کنترل گردد.
- ۵- روی بشکه‌ها با پوشش پلاستیکی یا محافظ دیگر پوشانده شود بطوریکه جریان هوا بتواند بین بشکه‌ها برقرار گردد.
- ۶- بشکه‌های خالی آلوده نیز بایستی آبندی شده و تحت شرایط فوق انبار گردد.

ج - دستورالعمل جابجائی ظروف و تجهیزات حاوی آسکارل:

- ۱- در هنگام جابجائی ظروف حاوی آسکارل و نیز مواد آلوده به PCB نظیر لباسها، کهنه‌های نظیف، مواد جاذب، خاک، خاک اره می‌بایست از دستکش‌های لاستیکی استفاده گردد.
- ۲- جهت جلوگیری از نشستی روی زمین از صفحه پلاستیکی زیر کار استفاده گردد.
- ۳- در هنگام جابجائی مایع آسکارل بایستی از عینک‌های محافظ و دستکش‌های ایمنی و پیش‌بند لاستیکی استفاده نمود.
- ۴- در هنگام کار یا ورود به محل‌هایی که بخار آسکارل وجود دارد اولاً از ماسک تنفسی ضد گاز محافظ شیمیائی و عینک استفاده گردد. ثانیاً بهتر است در صورت امکان هوای محوطه نیز توسط پنکه یا هواکش تهویه گردد.
- ۵- از هیچ نوع واشر و یا شیلنگ پلاستیکی در محیطی که آسکارل موجود است استفاده نشود ترجیحاً شیلنگ فلزی قابل انعطاف و واشر (Viton).
- ۶- هنگامیکه درصد رطوبت بیش از ۶۵ درصد باشد نبایستی آسکارل را در تجهیزات و ظروف جابجا کرد.
- ۷- ظروف فلزی بکار رفته جهت انتقال آسکارل می‌بایستی زمین (Ground) باشند و بخاطر قابلیت انتقال حرارتی کم و الکتریسیته ساکن زیاد آسکارل، بهنگام انتقال آن از وسائل تصفیه فیزیکی بمدت یکساعت و بهنگام انتقال از سایر وسائل حداقل بمدت ۱۰ دقیقه نبایستی بدنه ظروف حاوی آسکارل بدون زمین (Ground) باقی بمانند.
- ۸- هیچگاه آسکارل نباید درون ظروفی که حاوی مخلوط گازهای منفجر شونده هستند منتقل شود.
- ۹- مخلوط کردن روغن معدنی به آسکارل بیشتر از ۲٪ غیرمجاز و سبب پائین آمدن نقطه اشتعال می‌گردد.
- ۱۰- کلیه آسکارلهای ریخته شده و مواد آلوده به آن جمع‌آوری و در بشکه‌ها یا ظروف دربسته ترجیحاً آلومینیومی در محل مشخص (انبار ویژه) نگهداری شود.

د- دستورالعمل رفع نشستی و چکه کردن:

- ۱- نشستی یا چکه در بوشینگ‌ها، شیرهای تخلیه یا محل جوش بدنه تانک یا رادیاتور غالباً امکان‌پذیر بوده که بایستی در اسرع وقت با رعایت دستورالعمل‌های ایمنی ذکر شده رفع گردد.

ولی تا زمان مرمت باید ظرفی در زیر محل نشستی قرار داده شود و محل نشستی نیز توسط ماده حلال (تری کلروبنزن یا نفت سفید) شسته و با خاک اره تمیز گردد.

۲- در مورد بشکه‌های حاوی آسکارل نیز در صورت نشستی می‌بایست جلو نشستی گرفته شده و یا محتوای آن به بشکه سالم با رعایت موازین ایمنی منتقل گردد.

۳- جهت جلوگیری از نفوذ آسکارل به محیط زیست و آبهای سطحی محل آلودگی را با خاک یا خاک اره تمیز کرده و خاک اره‌ها و سایر مواد آلوده به PCB می‌بایست در ظروف در بسته در (انبار ویژه) جهت انهدام یا دفع نهائی در محل‌های مناسب نگهداری گردند.

دستورالعمل پیشگیری از آلودگی روغن‌های معدنی به آسکارل:

۱- در نمونه‌گیری و تست‌های روغن آسکارل ابزار و وسائل زیر می‌بایست مورد استفاده قرار گیرد:

۱-۱- دستکش‌های ساقه بلند لاستیکی

۱-۲- نمونه‌گیری مخصوص Drum Chiefs

۱-۳- شیشه‌های دهان گشاد ۱۶ اونسی درب‌دار

۱-۴- عینک دودی یا رنگی محافظ چشم مقاوم در مقابل نفوذ ترشحات مضر.

۱-۵- کلیه ابزار و وسائل مصرفی بغیر از نمونه‌برداری آسکارل در کارهای دیگر نبایستی مصرف گردند.

۲- دستگاه فیلتر روغن آسکارل نبایستی برای فیلتراسیون روغن‌های معدنی دیگر مورد استفاده قرار گیرد.

۳- نمونه آسکارل پس از آزمایش می‌بایست به ظرف دربسته برگردانده و پس از علامت‌گذاری در انبار ویژه آسکارل نگهداری شوند.

روش‌های اندازه‌گیری ترکیبات PCBs

۴ روش عمده و متفاوت اندازه‌گیری PCB در روغن ترانسفورماتور وجود دارد. اولین روش، یک روش شیمیایی است که تخمین نهایی بصورت رنگ سنجی صورت می‌گیرد. دومین روش، اندازه‌گیری الکترومتری است، سومین روش فلورسانس اشعه X و چهارمین روش GC است.

۱- روش شیمیایی برای تعیین PCB ها در روغن با تخمین رنگ سنجی:

در این روش نمونه در ابتدا با ترکیبی از سدیم واکنش داده میشود در نتیجه یون کلرید آزاد می شود کلرید آزاد شده سپس به داخل یک فاز مایبی کشانیده شده و در آنجا با یک واکنشگر رنگی اندازه گیری میشود. در معمولترین روش ، مقدار مشخصی از نیترات جیوه II اضافه و سپس مقدار کمی دی فنیل کاربازون اضافه می شود. این ترکیب با یون جیوه II یک رنگ ارغوانی تولید می کند. اگر بعد از واکنش کردن جیوه با کلر ، جیوه آزاد مانده باشد رنگ ارغوانی تولید می شود ولی در صورتی که تمام جیوه مصرف شده باشد هیچ رنگی تولید نمی شود.

۲- روش اندازه‌گیری PCB ها در روغن به روش الکترو شیمیایی:

نمونه با واکنشگر خاصی (با اساس سدیم) ترکیب داده میشود تا یون کلرید آزاد شود. سپس مقدار کلرید آزاد شده توسط یک الکتروود انتخابگر یون کلرید اندازه گیری میشود. آنگاه مقدار کلر اندازه گیری شده را به میزان PCB نسبت می دهند که این موضوع یکی از منابع خطای این روش است.

۳- فلورسانس اشعه X :

نمونه در ظرفی که اشعه ایکس می تواند از آن عبور کند ، قرار داده می شود. به نمونه یک طول موج خاص تابانده میشود، اگر مولکول PCB موجود باشد تابشی متفاوت اما مشخص (تابش فلورسانس) منتشر میشود. از روی شدت نور منتشر شده میتوان مقدار کل کلر را اندازه گرفت. این مقدار کلر را میتوان به مقدار PCB (بر حسب ppm) تبدیل کرد.

۴- روش اندازه گیری PCB ها در روغن توسط GC :

یک کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز ربایش الکترونی (ECD) پیچیده و دقیقترین سیستمی است که میتواند شناسایی PCB های موجود در روغن را امکانپذیر سازد. آشکار ساز ECD به ترکیبات حاوی کلر مثل PCB ها بسیار حساس است. بنابراین هنگامی که این حساسیت بالا با تفکیک قابل قبول GC ترکیب میشود، شیمییدان میتواند مقدار PCB موجود را مشخص کند و همچنین میتواند مشخص کند که کدام آرکولار خاص یا آرکولارهای در روغن موجود هستند. این روش دارای حد تشخیص پایین خاص PCB است وقتی نمونه ها با منابع کلرید غیر از PCB ها آلوده شده باشند فقط از این روش میتوان استفاده کرد اگرچه گران و وقت گیر است و به فرد متخصص و آزمایشگاه نیاز دارد.

روش های امحاء PCBs

روش های معدوم سازی ترکیبات اسکارل را میتوان به دو دسته تقسیم نمود:

- سوزاندن (در درجه حرارت های بالاتر از 1200°C)

- تجزیه مولکولی ترکیبات PCBs از طریق واکنش های شیمیایی

یکی از روش های متداول در کشورهای پیشرفته استفاده از کوره های ویژه و سوزاندن این ترکیبات در دمای بسیار بالا است. در این روش تمام ترکیبات آلی روغن می سوزد و ترکیبات گازی بی خطرتری تولید می کند ولی امکان تولید گازهای سمی مانند دی بنزو فوران و دی بنزو دی اکسین نیز وجود دارد. علاوه بر این هزینه ساخت، نگهداری و تامین سوخت این نوع کوره ها بسیار زیاد است. بنابر این در اکثر کشورها روش های دیگری مورد توجه واقع می شود. فرایند سوزاندن روغن های آسکارل در کلیه محدوده غلظت های PCBs قابل استفاده است. در حالی که فرایند های شیمیایی غالباً برای انهدام و یا پاکسازی روغن های کمتر آلوده بکار می روند.

فرایند های شیمیایی تجزیه مولکولهای PCBs خود چند روش را دربر می گیرند که میتوان از جمله به روشهای زیر اشاره نمود:

۱- تجزیه ترکیبات PCBs با یک اکسید کننده جامد در حضور اسید قوی

در این روش ترکیبات آلی هالوژنه در حضور یک اسید قوی (معمولاً اسید سولفوریک غلیظ) با عامل اکسید کننده جامد واکنش داده و در اثر این واکنش پیوند کربن-هالوژن شکسته شده و خاصیت سمی شدید این ترکیبات از بین می رود. در این روش راندمان هایی بالاتر از ۹۹ درصد حاصل شده است ولی در عین حال با توجه به مشکلات فرایندی از جمله ایجاد محیط شدیداً خورنده ، شرایط خطرناک کاری ، هزینه بالای مواد مصرفی و ایجاد حجم بالایی از ضایعات شیمیایی این فرایند در توسعه به مقیاس صنعتی موفقیت چندانی نداشته است.

۲- معدوم سازی ترکیبات PCBs از طریق واکنش با ترکیبات فلزات قلیایی

اساس این روش واکنش یک فلز قلیایی نظیر سدیم (به عنوان یک احیاکننده قوی) با ترکیبات PCBs است که در اثر این واکنش کلرور سدیم و پلیمر بی فنیل تشکیل می گردد. با توجه به خطرات کار با سدیم جامد(خالص) در حین کار، این روش اصلاح شده و در حال حاضر از ترکیبات سدیم یا (پتاسیم) پلی اتیلن گلیکول به عنوان عامل قلیایی استفاده می شود. می اشکال عمده این روش درجه حرارت بالای مورد نیاز است که ضمن مشکل کردن عملیات، موجب از بین رفتن مشخصات فنی روغن های عایقی شده و روغنهای تصفیه شده قابل استفاده مجدد در کاربرد قبلی نخواهند بود.

۳- معدوم سازی ترکیبات PCBs با استفاده از امواج UV

در این روش ترکیبات PCBs پس از انحلال در یک الکل حاوی سدیم هیدروکسید ، در معرض تابش اشعه UV منتشره از یک لامپ جیوه ای با طول موج ۲۵۴ nm قرار می گیرند و این امر موجب تحریک اتم های کلر و واکنش آنها با هیدروکسید سدیم می شود. بر اساس ادعای ابداع کننده این روش ۰ شرکت توشیبا) راندمان آن بیش از ۹۹/۹ درصد می باشد.

۴- معدوم سازی ترکیبات PCBs با استفاده از میکرو ارگانیسم ها

شرکت میتسو بیشی یک فرایند معدوم سازی مرکب شامل دو مرحله استفاده از اشعه UV و تجزیه بیولوژیکی توسط میکروارگانیسم ها ابداع کرده است. طی این فرایند که شامل ۲ روز تابش اشعه UV و ۴ روز واکنش میکروارگانیسم ها می باشد. غلظت PCBs در روغن آلوده به حدود ۳ ppb کاهش یافته است.

۵- معدوم سازی ترکیبات PCBs با استفاده از اشعه مایکروویو بر روی بستر فلزی

در این روش هیدروکربن های هالوژنه در یک محیط بسته با یک ماده پارامغناطیس مانند بستری از پودر آهن تماس داده شده و در همین حال بستر در معرض تشعشع امواج میکروویو با شدت بالا قرار می گیرد. این عمل باعث ایجاد یک میدان مغناطیسی در سطح فلز میشود که در نتیجه آن ، انرژی کینتیکی الکترون های آزاد روی سطح فلز افزایش یافته و در نهایت واکنش شیمیایی به وسیله انتقال الکترون از سطح فلز به ترکیب آلی انجام می پذیرد. به این ترتیب انتقال الکترون باعث انجام یک واکنش کلرزدایی از ترکیب آلی شده و طی یکسری واکنش زنجیریه ترکیب ارگانیک بطور کامل تجزیه شده و به اب و دی اکسید کربن تجزیه می گردد. آنیون کلر ایجاد شده نیز با پودر آهن واکنش داده و تولید کلرید آهن می کند. مزیت مهم این روش ، سهولت جداسازی محصولات واکنش و عدم ایجاد هیچگونه ترکیبات سمی خطرناک طی واکنش می باشد. اما راندمان پایین آن مانع مهمی در جهت توسعه این فرایند به مقیاس صنعتی می باشد.

فهرست منابع :

۱- پهلوانپور ، بهروز ؛ لشگری ، غلامحسن ، « مشکلات و راه حل های کارکردن با PCB »، ماهنامه صنعت برق ، جلد ۵۶، دی

۱۳۷۹ ، ۴۴-۵۰

- 2- Wong KH, Wong PK. Degradation of polychlorinated Biphenyls by UV Catalyzed Photolysis. Human and Ecological Risk Assessment 2006; 12(2): 259-269
- 3- Guideline For Identification Of PCBs and Materials Containing PCBs , UNEP ,1999
- 4- Standard Specification For chlorinated Aromatic Hydrocarbons (Askarels) For Transformers , ASTM D-2283 , 1986(Reapproved 1991)
- 5- Hatakeda K, Ikushima Y, Sato O, Aizawa T, Saito N. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide. Chemical Engineering science 1999; 54: 3079-3084