

УДК 621.3.048

# Методы и технологии обезвреживания полихлоридбифенилов в трансформаторных маслах

**В. М. БЕЛЬКОВ**

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта» (АО «ВНИИЖТ»), Москва, 129626, Россия

**Аннотация.** Представлен обзор основных методов обезвреживания отходов, содержащих полихлоридбифенилы (ПХБ). Показано, что надежного, экологически безопасного и экономичного процесса не существует и, по-видимому, невозможно создать полностью экологически безопасный процесс. Анализ преимуществ и достоинств технологий свидетельствует, что наиболее оптимальным из эколого-экономических соображений является метод обработки ПХБ натрием — простой в технологическом отношении процесс, не требует больших капитальных вложений, но необходимо внимательное отношение к условиям хранения металлического натрия — обязательно под слоем масла.

Даны предложения по усовершенствованию данного метода с целью получения в перспективе степени конверсии ПХБ до 99,9%.

**Ключевые слова:** технологии; обезвреживание; полихлоридбифенилы

**Введение.** Последние 30 лет уделяется повышенное внимание анализу группы стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые воздействуют на среду обитания даже на чрезвычайно низком уровне (нижний предел обнаружения —  $10^{-8}$ – $10^{-13}$ %). К началу 70-х годов произведено более 1 млн т разного рода материалов, содержащих полихлоридбифенилы (ПХБ). Эти соединения относятся к классу хлорорганических соединений, оказывают токсическое воздействие в крайне малых дозах на организмы животных и человека.

Среди стойких органических загрязнителей ПХБ являются одними из самых распространенных. Они массово производились и использовались начиная с 1929 г. С тех пор и до прекращения их промышленного выпуска в 1986 г. в мире было произведено около 2 млн т ПХБ. Эти вещества обладают рядом уникальных физических и химических свойств: исключительными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, отличной адгезионной способностью [2]. Это обуславливало их широчайшее применение в качестве

диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, гидравлических жидкостей, теплоносителей и хладагентов, смазочных масел, компонентов красок, лаков и клеевых составов, пластификаторов и наполнителей в пластмассах и эластомерах, антипиренов, растворителей [1, 2, 3].

В настоящее время эти токсичные продукты, распространившиеся по всему земному шару, присутствуют в организме каждого из нас [1, 3, 4], и накапливаются наиболее опасные, высокохлорированные ПХБ [3 – 5].

В России расчет величины предельно допустимой концентрации (ПДК) проводился только для промышленных смесей ПХБ. В качестве стандартной смеси, по которой производился расчет ПДК, был принят Арохлор 1254 [6]. ПДК для ПХБ имеют следующие значения [3]:

- атмосферный воздух —  $1 \text{ мкг/м}^3$ ; воздух рабочей зоны —  $1 \text{ мг/м}^3$ ;
- вода (водные объекты хозяйственного и культурно-бытового водопользования) —  $1 \text{ мкг/л}$ ;
- почва —  $0,1 \text{ мг/кг}$ ;
- пищевые продукты (в пересчете на жир):  
молоко —  $1,5 \text{ мг/кг}$ ;  
рыба —  $5 \text{ мг/кг}$ .

Проблема обезвреживания отходов, содержащих ПХБ, актуальна и для Российских железных дорог: диэлектрические жидкости в высоковольтном конденсаторном и трансформаторном оборудовании в значительном количестве насыщены присадками на основе ПХБ. Трансформаторные масла при выводе из эксплуатации для регенерации необходимо очистить от ядовитых присадок для предотвращения загрязнения окружающей среды и нанесения вреда здоровью персонала или полностью экологически чисто уничтожить без потери ценных минеральных компонентов. ОАО «РЖД» и Организация объединенных наций по промышленному развитию (ЮНИДО) в 2013 г. заключили соглашение о сотрудничестве в области обезвреживания ПХБ.

Единственным приемлемым методом обработки ПХБ-отходов было до последнего времени

■ E-mail: Belkov.Vladimir@vniizht.ru

высокотемпературное сжигание. Однако этот метод связан с образованием диоксинов, которые еще токсичнее, чем ПХБ. Поэтому во многих странах мира от сжигания ПХБ-отходов постепенно отказываются.

**1. Метод обработки ПХБ метоксидом натрия [7, 8].** В результате экспериментальных исследований установлено, что наиболее эффективно реакция с ПХБ протекает в жидких средах. Химические реакции проводились в широком диапазоне температур и концентраций реагирующих соединений. Ни в одном из опытов не наблюдалось полной конверсии исходных ПХБ, величина конверсии не превышала 60–70% [1].

**2. Метод обработки ПХБ натрием.** В настоящее время достаточно известна технология с использованием металлического натрия, который энергично реагирует с хлором с образованием хлорида натрия [9].

Впервые металлический натрий был использован в США более 20 лет назад для обезвреживания грунтов территорий химических заводов, производивших полихлоридбифенилы и химические яды для борьбы с вредителями сельского хозяйства (ДДТ). Суть метода сводилась к рассеиванию диспергированного натрия в сухую жаркую погоду над загрязненной территорией. Натрий активно взаимодействовал с ПХБ и ДДТ, отщепляя от этих молекул атомы хлора и превращаясь в поваренную соль. Из-за низкой эффективности реакции или малой вероятности встречи атомов натрия (степень диспергации не превышала  $10^6$ , что соответствовало радиусу микрокапель натрия  $5 \cdot 10^{-7}$  м) приходилось не только многократно распылять препарат (дисперсную смесь натрия с керосином), но и перепаживать грунт по 15–20 раз в день.

Имеется несколько разновидностей технологии с применением натрия, однако полные технико-экономические данные по многим из них не всегда доступны. Как правило, процесс осуществляется в инертной атмосфере во избежание загрязнения и в отсутствие воды, поэтому отходы ПХБ предварительно высушивают нагреванием при температуре 130–140 °С для удаления ассоциированных на полярных углеводородах молекул воды.

С появлением современных технологий приготовления тонкодисперсного металлического натрия его применение стало предпочтительным как с экономической, так и с технологической точки зрения. Новые технологии значительно снизили риск возгорания натрия, кроме того, процесс очистки происходит в один этап без образования отходов, а полученное дехлорированное масло может вновь использоваться в трансформаторах, — все это способствовало разработке разновидностей технологии на основе использования натрия. Технология очистки от ПХБ протекает при обычных температуре и давлении в атмосфере инертного газа. Предварительно масло, содержащее ПХБ, осушают цеолитами, и далее оно поступает в реактор,

где происходит взаимодействие молекул ПХБ с атомами натрия, находящимися на поверхности микрокапель. Поскольку в трансформаторном масле присутствуют окисленные смолоподобные молекулы ПХБ, натрий «отщепляет» также от молекул ПХБ и кислород с образованием натриевого мыла и воды. Таким образом, данный метод требует дополнительной очистки от полярных молекул мыла и воды.

Ниже перечислены некоторые зарубежные компании, которые проводят очистку слабоконцентрированных ПХБ с применением натрия: Bilger — Франция, Германия, Нидерланды, Великобритания; Fluidex — Австралия, Южная Африка; Manitoba Hidro — Канада, США; Ontario Power — Канада; Powertech — Канада, Япония; Safety-Kleen — США; Sanexen — Канада; Shinko Pantec — Япония; Tassco — Канада.

В конце 2014 г. группа компаний «Таурус Групп» (Россия) объявила о создании установок очистки масел по канадской технологии от полихлорированных бифенилов серии Мелиоформ-ПХБ. Установка позволяет обезвреживать и восстанавливать характеристики трансформаторных масел, как они заявляют, путем нагрева, дегазации, осушки и реагентной очистки дисперсией натрия в масле от ПХБ производительностью от 1 до 10 м<sup>3</sup> в смену исключительно в мобильном исполнении — одном или двух стандартных морских контейнерах. В баках-реакторах, оснащенных механическими мешалками, происходит основной процесс смешивания ПХБ-содержащего масла, реагента (дисперсия натрия) и «воды в качестве катализатора».

«Использование воды в качестве катализатора» в объявленном процессе — это «новое» в каталитической химии, не имеющее, правда, отношения ни к науке, ни к практике. В соответствии с рекламой заказчики получают на выходе очищенное, обезвоженное и осушенное масло, не представляющее более опасности для окружающей среды, а также небольшое количество соды в качестве продукта нейтрализации ПХБ дисперсией натрия, что говорит об использовании углекислого газа в качестве инертной газовой среды в реакции ПХБ с дисперсным натрием. Вода с растворенным углекислым газом позволяет выводить непрореагировавший натрий из масла и NaCl из трансформаторного масла. Компания в рекламе не предоставляет информацию о величине конверсии ПХБ, а она, по экспертной оценке, не выше 70%. Технология сложная, далеко не оптимальная.

**3. Метод фильтрационного разделения на наномембранах.** В ЕС и России разработан типоразмерный ряд наномембран, фильтрация через которые позволяет отделять до 80% молекул ПХБ, но совместно с предельными углеводородами с числом атомов углерода выше 20. Выход очищенного продукта не превышает 50–60% при однократной фильтрации при давлении 30 кг/см<sup>2</sup> и выше. При этом из

отработанного трансформаторного масла выводятся высокомолекулярные углеводороды, обеспечивающие термостойкость.

В 2011 г. в ОАО «ВНИИЖТ» испытана нанопористая установка очистки отработанного масла на основе керамических наномембран российского производства, работающая в самоочищающемся режиме, т. е. без регенерации. Опытная установка имела производительность не выше 100 л/ч при величине поверхности фильтрации 5 м<sup>2</sup> и рабочей температуре 100 °С, количество отходов (неочищенное масло) достигало 40% исходного загрязненного масла. Таким образом, технология нанопористой фильтрации перспективна в фармацевтике и для получения сверхчистых атмосфер при производстве полупроводников [8, 9].

**4. Метод микробиологической деструкции.** ПХБ могут разлагаться под действием микробов. Путем ряда экспериментов были получены микроорганизмы с высокой способностью к разложению ПХБ. Конечными результатами разложения ПХБ являются вода, углекислый газ и хлор. Реакция катализируется энзимами с высокой степенью избирательности, так что опасности образования вредных веществ, таких как диоксины, нет [10]. Однако при этом появляется проблема извлечения молекул хлора из смеси газов, процесс биоразложения имеет низкую скорость.

**5. Термические методы деструкции ПХБ.** В последние годы в зарубежной и отечественной технической литературе появилось огромное количество публикаций в основном рекламного характера по использованию плазменных источников энергии в установках высокотемпературной переработки различных органических отходов. Это вызвано тем, что при температуре от 800 до 1200 °С опасные термостабильные хлорсодержащие отходы распадаются в горячей зоне не на отдельные атомы, как в высокотемпературной плазме (3000–4000 °С), а на фрагменты молекул или радикалы, имеющие высокую химическую активность. При выходе из камеры дожигания с температурой 1200 °С в блок очистки, в котором более низкая температура, часть этих радикалов вновь соединяются и образуют крайне опасные диоксины и вновь ПХБ.

Использование жидкостных абсорберов для разрушения диоксинов и ПХБ (дождевание раствором щелочи NaOH) малоэффективно, так как щелочь не «оттягивает» ион хлора из молекул ПХБ и диоксинов, а частично образует мыла. Это обстоятельство явилось причиной перенесения развитыми странами Европы своих мусоросжигательных заводов в Румынию.

В практике высокотемпературной переработки органических отходов нашли широкое применение три метода [11–18]:

1) сжигание, заключающееся в огневой окислительной обработке отходов продуктами сгорания дополнительного топлива. При этом токсичные органические

компоненты подвергаются полному окислению с образованием CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, а минеральные составляющие извлекаются в виде твердых продуктов или расплава;

2) пиролиз — процесс термического разложения органических отходов без доступа окислителя, в результате которого образуются твердый углеподобный остаток и пиролизный газ, содержащий высококипящие смолообразные вещества. Теплота сгорания газа ~ 13–21 МДж/м<sup>3</sup>. При низких температурах пиролиза (около 400–600 °С) образуется больше жидких смолообразных продуктов, а при высоких (около 700–900 °С) — больше газообразных продуктов;

3) газификация — процесс термической обработки органических отходов окислителем (воздухом, кислородом, водяным паром, углекислым газом или их смесью) с расходом ниже стехиометрического с получением генераторного газа (синтез-газа) и твердого или расплавленного минерального продукта;

4) плазма выступает в роли источника энергии, т. е. генератора высокотемпературных газов — заменителя продуктов сгорания органического топлива.

Рассмотрим основные варианты использования плазменных источников энергии в технологиях высокотемпературной переработки и обезвреживания твердых бытовых, промышленных и медицинских отходов.

*Плазмохимическая ликвидация супертоксикантов.* Жидкие и диспергированные (пылевидные) твердые отходы, содержащие стойкие органические загрязнители, могут подвергаться обезвреживанию непосредственно в плазменной дуге [11]. При температурах выше 4000 °С за счет энергии электрической дуги в плазматроне молекулы кислорода и отходов расщепляются на атомы, радикалы, электроны и положительные ионы. При остывании в плазме протекают реакции с образованием простых соединений CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> и др. Степень разложения полихлорированных дибензодиоксинов и фуранов (ПХДД и ПХДФ), полихлорбифенилов (ПХБ), хлор-, фтор-, серо-, фосфорсодержащих пестицидов достигала 99,999996. Испытания, включающие деструкцию смесей CCl<sub>4</sub> с метилэтилкетонем и водой и деструкцию трансформаторного масла, содержащего 13–18% ПХБ и столько же трихлорбензола, показали, что эффективность уничтожения хлорсодержащих компонентов превышала 99,9995% [11].

При обезвреживании хлорсодержащих отходов в результате разрушения химических связей между атомами исходных соединений в плазме образуется большое количество ионов хлора, которые при медленном остывании отходящих газов (отсутствии их эффективной закалки) взаимодействуют с ионами углерода, кислорода и водорода, вновь образуя вторичные супертоксиканты, в том числе ПХДД и ПХДФ.

Сотрудниками Института металлургии Уральского отделения РАН (ГУ ИМЕТ УрО РАН) в 2007 г. разработан способ утилизации жидких отходов, содержащих ПХБ, заключающийся в предварительном их испарении и подаче непосредственно в струю плазмообразующего газа [12].

Ввод отходов осуществляется совместно с нейтрализующим агентом — негашеной известью, измельченной до крупности менее 74 мкм. Связывание хлора в  $\text{CaCl}_2$  предотвращает синтез вторичных органических супертоксикантов.

ФГУП «Инженерный центр имени М. В. Келдыша» разработало технологию и реактор для плазменной переработки пестицидов. Отличительная особенность этой технологии — нейтрализация кислотных газов в системе мокрой очистки за ступенью закалки отходящих газов.

Высокие затраты энергии и сложность аппаратурного оформления реакторов ограничивают возможности широкого применения способа окислительного обезвреживания отходов непосредственно в плазменной струе. Более перспективным является применение способа с впрыском жидких отходов в плазменную струю для переработки отходов в восстановительной среде в целях получения ценных товарных продуктов.

Еще в СССР, например, был разработан и доведен до стадии опытно-промышленных испытаний пиролиз жидких хлорорганических отходов в низкотемпературной восстановительной плазме, позволяющий получать ацетилен, этилен, хлористый водород и продукты на их основе [13].

Пиролиз отходов осуществляется в плазмоагрегате, состоящем из плазмотрона, плазмохимического реактора и закалочного устройства. Плазмоагрегат работает следующим образом: плазмообразующий газ нагревается в плазмотроне до среднетемпературной температуры  $\sim 3200\text{--}4700\text{ }^\circ\text{C}$ , затем в виде низкотемпературной плазмы поступает в плазмохимический реактор, куда форсунками впрыскиваются хлорорганические отходы. При смешении отходов с плазмой происходит их испарение, пиролиз с получением олефиновых углеводородов,  $\text{HCl}$  и сажи (технического углерода). Полученный газ подвергают скоростной закалке в закалочном устройстве, а затем охлаждают, очищают от сажи, осуществляют селективную очистку от гомологов ацетилена и углеводородов  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ . Очищенный газ направляют на синтез хлорорганических продуктов. Производительность установки по отходам — 750 кг/ч, энергозатраты на переработку отходов — не более 2 кВт·ч/кг. Процесс является замкнутым, безотходным, рентабельным и применяется в химической и нефтехимической промышленности.

*Воздействие на слой токсичных отходов ударной плазменной струи.* В 1990-х гг. фирма MGC Moser-Glaser (Швейцария) разработала и внедрила в г. Мюттенц

установку высокотемпературного обезвреживания опасных отходов мощностью 1 т/ч. Технология получила название «Плазмокс» [14]. Центральным элементом установки является центрифуга с установленной в ней плазменной горелкой. Отходы в бочках подаются питателем в медленно вращающуюся охлаждаемую водой центрифугу, где распределяются на поду печи. Плазменная горелка постоянного тока мощностью 1,2 МВт нагревает материал и разрушает токсичные органические вещества. На поду печи накапливается жидкий расплав минеральных компонентов. Термическая деструкция органических компонентов осуществляется главной плазменной горелкой. Образующиеся газы через пережим, в котором устроена еще одна горячая зона, с помощью второй плазменной горелки мощностью 0,3 МВт поступают в окислительную камеру, где находятся в течение 2 с при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Технология и установка плазмохимического уничтожения ПХБ-содержащих конденсаторов предложены американской фирмой Retech Systems LLC. Плазменно-дуговая центробежная установка (Plasma Arc Centrifugal Treatment System, РАСТ-8; цифра 8 соответствует диаметру центрифуги в футах; 1 фут = 0,3048 м) разрабатывалась фирмой с 1985 г. [15].

ПХБ-содержащие конденсаторы измельчаются в специальном устройстве и шнековым питателем подаются в первичную камеру переработки. В реакционную зону первичной камеры подаются кислород (воздух) и отходы, на которые воздействует поток плазмы из электродугового плазмотрона. При высокой температуре в первичной камере переработки (температура в реакционной зоне до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит деструкция ПХБ (пиролиз и сжигание) и плавление неорганических компонентов отходов. В результате образуются газообразные отходы, направляемые на дальнейшую переработку, и шлак.

При вращении центрифуги происходит равномерный прогрев и перемешивание отходов и шлакового расплава, благодаря чему достигается высокая степень деструкции ПХБ и других токсичных компонентов отходов. В установке РАСТ-8 используется оригинальная система формирования факела плазмы с применением водоохлаждаемых электродов.

Газообразные отходы поступают во вторичную камеру переработки. Все газы, выходящие из первичной камеры, должны выдерживаться в этой камере при температуре не ниже  $980\text{ }^\circ\text{C}$  и не менее 2 с при концентрации кислорода не менее 6%.

Технические характеристики установки РАСТ-8 следующие: мощность — 1 МВт, температура в зоне плазменной дуги —  $10\,000\text{--}20\,000\text{ }^\circ\text{C}$ , температура в реакционной зоне  $1000\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ , производительность по конденсаторам —  $300\text{--}500\text{ кг/ч}$ , степень деструкции — 99,9999%, количество твердых отходов на тонну перерабатываемых конденсаторов — 0,4 т.

Упрощенным вариантом «Плазмокс» и РАСТ-8 без установки центрифуги является плавильная печь фирмы Europlasma (г. Бордо, Франция) для переработки токсичной золы. Мощность установок, внедренных этой фирмой (во Франции, Японии и других странах), составляет от 6 до 41 т/сут. Нелетучие минеральные компоненты, в том числе соли тяжелых металлов, извлекаются из печи в виде расплава (вторичного продукта), а возгоны летучих веществ (кадмий, ртуть, свинец) после системы сорбции и улавливания собираются для последующего концентрирования, утилизации или захоронения.

Специалистами Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова и ООО «Плазмактор» (г. Минск, Беларусь) разработана, изготовлена и испытана плазменная камерная печь периодического действия мощностью до 50 кВт и производительностью 20–30 кг/ч [16]. Печь предназначена для обезвреживания сравнительно небольших объемов медицинских и биологических отходов. После загрузки отходов в количестве примерно 10–15 кг и включения плазматрона цикл их переработки (сжигания) составляет примерно 10 мин и зависит от состава отходов. После завершения цикла работы плазматрон выключается, и печь переходит в режим остывания и разгрузки шлака. Суммарное время реализации всех стадий составляет около 30 мин, после чего печь готова к следующей загрузке и включению.

В целом рассмотренная технология обработки неподвижного слоя токсичных отходов ударной плазменной струей характеризуется низкой эффективностью тепло- и массообмена. Существенное усложнение установки за счет встроенной центрифуги для перемешивания расплава на поду печи кардинально не повышает эколого-технологические параметры процесса. Термические процессы обезвреживания являются энергоемкими, сложными технологически, материалоемкими, требуют частой замены. Плазменно-химическое оборудование фирмы ООО «НПО «Прогресс» по обезвреживанию пестицидов и агрохимикатов прошло экспертизу Ростехнадзора в 2007 г., но до сих пор не имеет широкого внедрения.

**6. Метод ультрафиолетового облучения отходов, содержащих ПХБ, и их микробиологической очистки.** В Научно-исследовательском институте железнодорожной техники Японии (RTRI) разработан метод утилизации промышленных отходов, содержащих полихлорбифенилы, с помощью ультрафиолетового облучения и микроорганизмов. Дехлорирование с помощью ультрафиолетового облучения предназначено в основном для очистки отработанного трансформаторного масла и конденсата. Завершены лабораторные испытания, для уточнения эффективности метода построена пилотная установка, ведутся исследования его применимости в более широком масштабе.

ПХБ легко могут быть дехлорированы химическими реагентами совместно с микрофлорой, но при этом используемые химикаты угнетающе действуют на микроорганизмы и иногда способствуют образованию вредных побочных продуктов. Кроме того, применение химикатов приводит к использованию соответствующего оборудования, что связано с дополнительными расходами. Поэтому японские ученые в качестве оптимального метода дехлорирования выбрали ультрафиолетовое облучение.

**Заключение.** Даже краткое рассмотрение проблемы обезвреживания отходов, содержащих ПХБ, показало, что надежного, экологически безопасного и экономичного процесса не существует и, по-видимому, невозможно создать полностью экологически безопасный процесс. Метод обработки ПХБ метоксидом натрия имеет низкую величину конверсии, опасен для персонала, требует тщательной очистки воздуха производственных помещений и сложного, дорогостоящего оборудования для разгонки получаемых компонентов и их хранения. При этом происходит утрата ценного сырья, ориентировочный срок окупаемости — 2–3 года.

Метод обработки ПХБ натрием — простой в технологическом отношении процесс, протекает при обычных температурах, не требует больших капитальных вложений, но необходимо внимательное отношение к хранению металлического натрия — обязательно под слоем масла. Внедренная технология в одну стадию дехлорирует ПХБ, относится к безотходным процессам, величина конверсии не превышает 80% (определяется эффективностью диспергирования натрия). Технология имеет возможность изготовления мобильного оборудования и восстановления потребительских свойств трансформаторного масла. Ориентировочный срок окупаемости — 1 год.

Метод фильтрационного разделения на наномембранах реализуется на дорогостоящих керамических мембранах, время службы которых не превышает 2–3 лет из-за абразивного износа, имеет значительные капитальные затраты, низкую производительность и высокое рабочее давление, поэтому требуется огромная площадь фильтрации и громоздкое металлоемкое оборудование. Растворенный лак проводов трансформаторов влияет на проницаемость пор наномембраны, снижая срок ее эксплуатации. Величина конверсии не выше 60%. Срок окупаемости — не менее 8 лет.

Термические (плазменные) методы деструкции ПХБ отличают огромные капитальные затраты (на производительность печи 1 т/ч — 500 млн руб.), дорогостоящий и частый ремонт футеровки, ежегодный капитальный ремонт. Трансформаторное масло должно доставляться только спецвагонами, перекачка — спецоборудованием, для хранения отходов ПХБ

потребуется герметичные емкости. Величина конверсии плазменных печей — 100% при полной утрате трансформаторного масла. Плазменный метод позволяет производить до 1 МВт/т электроэнергии и тепла. Срок окупаемости — не менее 6–8 лет. Учитывая ограниченное количество нефтяных месторождений тяжелой нефти, технологии сжигания загрязненных ПХБ масел в долгосрочной перспективе неэффективны.

Метод ультрафиолетового облучения отходов, содержащих ПХБ, и их микробиологической очистки реализуется при жидкофазной реакции и облучении УФ, простой в технологическом отношении процесс протекает при обычных температурах и давлении, не требует больших капитальных вложений. Одностадийный метод дехлорирует ПХБ с величиной конверсии не выше 70–80%, имеет низкую скорость обезвреживания микроорганизмами и, следовательно, продолжительность процесса 5–7 дней для обезвреживания 1 т трансформаторного масла, требует подогрева раствора до 30 °С, необходима регенерация раствора на колонне. При этом происходит полная утрата вторичного сырья. Ориентировочный срок окупаемости — 3 года. В процессе образуется хлор, который необходимо собирать и утилизировать. Промышленной реализации процесса пока не существует.

Анализ преимуществ и достоинств технологий свидетельствует, что наиболее оптимальным из эколого-экономических соображений является второй вариант: обработка ПХБ натрием. Однако этот способ требует усовершенствования операции диспергирования металлического натрия до размера микрочастиц 30–100 нм и менее, что позволит повысить степень конверсии ПХБ до 95% в одну стадию. Для достижения конверсии 99,99% и выше необходимо в технологию ввести операцию разгонки на колонне для обогащения смеси углеводородов молекулами ПХБ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юфит С. С. Яды вокруг нас. Цикл лекций. М.: Джеймс, 2001. 178 с.
2. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67. Вып. 8. С. 788–800.
3. Ключев Н. А., Бродский Е. С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Полихлорированные бифенилы // Инф. вып. № 5 ВИНТИ. М., 2000. С. 31–63.
4. Boyle R. H., Hignland J. H. Hygienic requirements without danger and nutrition value of foodstuff. Sanitary epidemiological rules and standards // Environment, 1979, 21(5), pp. 6–8.
5. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол № 2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения. Женева, 1980. С. 38–41.

6. Прокофьев А. К. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол № 2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1799–1818.

7. Астахова Л. В. Уничтожение высокотоксичных веществ // Экология производства. 2011. № 8. С. 66–70.

8. Егорова Д. О., Плотникова Е. Г., Демаков В. А. Микробная утилизация смесей полихлорированных бифенилов, подвергнутых химической деструкции / Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (Пермь, Россия) // Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии: материалы VII Международной конференции (Минск, 31 мая–4 июня 2010 г.). Минск, 2010. С. 399–401. (Секция 5, Биотехнологии для контроля окружающей среды).

9. Переработка полихлорбифенилов и технических жидкостей на их основе. Ч. 2: Каталитическое гидродехлорирование полихлорбифенилов / К. Л. Занавескин [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 7. С. 9–15.

10. Загрязнение почв полихлорированными бифенилами в зонах локального воздействия и методы их очистки / Т. И. Кухарчик [и др.] / Институт природопользования НАН Беларуси, Институт фармакологии и биохимии НАН Беларуси // Природопользование: сборник научных трудов / Национальная академия наук Беларуси, Государственное научное учреждение «Институт природопользования». Минск, 2010. Вып. 18. С. 36–43.

11. Бернадинер И. М., Бернадинер М. Н. Высокотемпературная переработка отходов. Плазменные источники энергии // Твердые бытовые отходы. 2010. № 9. С. 56–59.

12. Анализ процессов утилизации хлорорганических пестицидов в доменной печи / Н. В. Вдовыденко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 3–7.

13. Майорова А. В. Исследование образования и поведения вредных органических соединений и формирования газовых выбросов при утилизации ПХБ и технических смесей на их основе: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Учреждение Российской академии наук «Институт металлургии Уральского отделения РАН». Екатеринбург, 2010. 24 с.

14. Юдин А. Г., Шульц Л. А. Условия, необходимые для подавления образования диоксинов и фуранов при термическом обезвреживании хлорсодержащих отходов // Экология и промышленность России. 2010. № 9. С. 56–59.

15. Анализ процессов деструкции диоксинов и тяжелых углеводородов при многократном циркуляционном пиролизе твердых бытовых отходов / С. С. Рыжков [и др.] // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2011. № 6. С. 43–48.

16. Россоха А. В. Обезвреживание стойких органических загрязнителей в расплаве солей щелочных металлов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2011. № 1. С. 57–59.

17. Утилизация непригодных пестицидов в плазменном реакторе / А. В. Ложечник [и др.] // Инженерно-физический журнал. 2011. № 5. С. 1034–1039.

18. Юдин А. Г., Шульц Л. А. Условия, необходимые для подавления образования диоксинов и фуранов при термическом обезвреживании хлорсодержащих отходов // Экология и промышленность России. 2010. № 8. С. 63–67.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

**БЕЛЬКОВ Владимир Максимович**, д-р физико-математических наук, научный консультант, АО «ВНИИЖТ»

Статья поступила в редакцию 19.01.2015 г., актуализирована 14.09.2015 г., допущена к публикации 5.10.2015 г.

## Methods and technologies of disposal of poly-chloride biphenyls in transformer oils

V. M. BEL'KOV

Joint Stock Company Railway Research Institute (JSC "VNIIZhT"), Moscow, 129626, Russian Federation

**Abstract.** A review of the main methods of disposal of waste containing polychlorinated biphenyls (PCBs) is presented. It is shown that a reliable, environmentally friendly and efficient process does not exist, and, apparently, it is impossible to create a completely environmentally friendly process. Analysis of the benefits and advantages of technology suggests that the best method in view of ecological and economic reasons is a method of processing PCBs with sodium — simple technologically process takes place at normal temperatures, does not require large capital investments, but the conditions of storage of metallic sodium — necessarily under oil layer- must be respected.

In the last 30 years of focus group analysis of persistent organic pollutants (POPs) that affect the environment at an extremely low level (lower detection limit is 1081013%) to the beginning of the 70ies of the last century there have been produced more than 2 million tons of various kinds of materials containing polychloride biphenyl (PCB).

In a study of professional and household statistics of diseases and its reasons, it was found that PCBs or arochlor (chlorinated diphenyl) is dangerous to human health, causing the destructive effects on the hormonal system.

Many of them have been known for a long time and have been widely used in industry and agriculture in most countries. Even a brief review of methods for decontamination of wastes containing PCB shows that reliable, environmentally friendly and cost-effective process does not exist and, apparently, it is not possible to create a completely ecologically safe process with 100% conversion. Method of processing PCB waste with sodium is technologically simple and carrying under normal temperatures, it does not require large capital investments, but it is necessary to taking into account the storage metal sodium — only under a layer of oil. Advanced technology in one stage of dechlorination of PCB refers to non-waste processes, but the value of conversion should not exceed 80% (determined by the level of sodium). Technology has the ability to manufacture mobile equipment and recovery of consumer properties of transformer oil. The estimated payback period is 1 year.

An analysis of the benefits and advantages of the technology showed that the best of the ecologically efficient considerations is processing PCB waste. However, this technique requires improvement in the operation of metal sodium to disperse to 30–100 nm or less that would enhance the conversion of PCBs to 95–99% at one stage. To achieve 99.99% or higher conversions, the operation process should be performed with petroleum casing for enrichment of the mixture of hydrocarbon molecules of PCBs.

**Keywords:** technologies; neutralization; poly chloride biphenyls

### REFERENCES

1. Yufit S. S. *Yady vokrug nas.* [Poisons around us]. Moscow, James Publ., 2001. 178 p.
2. Zhanaveskin L. N., Aver'yanov V. A. *Polikhlorbifenily: problemy zagryazneniya okruzhayushchey sredy i tekhnologicheskoye metody obezvrezhivaniya* [PCBs: environmental pollution problems and technological methods of neutralization]. *Uspekhi khimiyi*, 1998, vol. 67, no. 8, pp. 788–800.
3. Klyuev N. A., Brodskiy E. S. *Opredelenie polikhlorirovannykh bifenilov v okruzhayushchey sredy i biote.* *Polikhlorirovannyye bifenily* [Determination of polychlorinated biphenyls in the environment and biota. Polychlorinated biphenyls]. Moscow, VINITI, 2000, no. 5, pp. 31–63.
4. Boyle R. H., Hignland J. H. *Hygienic requirements without danger and nutrition value of foodstuff. Sanitary epidemiological rules and standards.* Environment, 1979, vol. 21, no. 5, pp. 6–8.
5. *Gigienicheskie kriterii sostoyaniya okruzhayushchey sredy. Protokol № 2. Polikhlorirovannyye bifenily i trifenily. Sovmestnoe izdanie Programmy OON po okruzhayushchey sredy i Vsemirnoy organizatsii zdravookhraneniya* [Hygienic criteria of the environment. The protocol № 2. Polychlorinated biphenyls and triphenylene. The Joint United Nations Programme publication on Environment and the World Health Organization]. Geneva, 1980, vol. 59, no. 11, pp. 38–41.
6. Prokof'ev A. K. *Gigienicheskie kriterii sostoyaniya okruzhayushchey sredy. Protokol № 2. Polikhlorirovannyye bifenily i trifenily* [Hygienic criteria of the environment. The protocol № 2. Polychlorinated biphenyls and triphenylene]. *Uspekhi khimiyi*, 1990, vol. 59, no. 11, pp. 1799–1818.
7. Astakhova L. V. *Unichtozhenie vysokotoksichnykh veshchestv* [Disposal of highly toxic substances]. *Ekologiya proizvodstva*, 2011, no. 8, pp. 66–70.
8. Egorova D. O., Plotnikova E. G., Demakov V. A. *Mikrobnaya utilizatsiya smesey polikhlorirovannykh bifenilov, podvergnutykh khimicheskoy*

E-mail: Belkov.Vladimir@vniizht.ru

*destruktsii. Institut ekologii i genetiki mikroorganizmov UrO RAN (Perm', Rossiya)* [Microbial utilization of mixtures of polychlorinated biphenyls, subjected to chemical degradation. Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms of UrB RAS (Perm, Russia)]. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya mikrobiologii i biotekhnologii: materialy VII Mezhdunarodnoy konferentsii* [Current state and development prospects of microbiology and biotechnology: Proceedings of the VII International conference]. *Biotehnologii dlya kontrolya okruzhayushchey sredy* [Biotechnology for environmental monitoring]. Minsk, 2010, pp. 399–401.

9. Zhanaveskin K. L., Zhanaveskin L. N., Shvets V. F., Smirnov V. V., Lokteva E. S., Surovkin YU. V. *Pererabotka polikhlorbifenilov i tekhnicheskikh zhidkostey na ikh osnove. Kataliticheskoye gidrodekhlorirovaniye polikhlorbifenilov* [Processing of polychlorinated biphenyls and technical liquids on their basis. Part 2: Catalytic hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2011, no. 7, pp. 9–15.

10. Lapko T. L., Kukharchik T. I., Bokaya G. M. *Zagryaznenie pochvy polikhlorirovannymi bifenilami v zonakh lokal'nogo vozdeystviya i metody ikh ochildki* [Soil contamination by polychlorinated biphenyls in the areas of local impact and methods of their cleaning, Institut prirodopol'zovaniya NAN Belarusi, Institut farmakologii i biokhimii NAN Belarusi [Institute for Nature Management of NAS of Belarus, Institute of Pharmacology and Biochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus]. *Prirodopol'zovanie, sb. nauch. tr.* [Environmental management coll. of sci. works of the National Academy of Sciences of Belarus]. Minsk, 2010, no. 18, pp. 36–43.

11. Bernadiner I. M., Bernadiner M. N. *Vysokotemperaturnaya pererabotka otkhodov. Plazmennyye istochniki energii* [High temperature waste recycling. Plasma energy sources]. *Tverdye bytovyye otkhody*, 2010, no. 9, pp. 56–59.

12. Vdovydenko N. V., Durova L. E., Petelin A. L., Yusfin YU. S., Traevyanov A. YA., Podgorodetskiy G. S. *Analiz protsessov utilizatsii khlororganicheskikh pestitsidov v domennoy pechi* [Process analysis of organochlorine pesticides utilization in the blast furnace]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*, 2012, no. 5, pp. 3–7.

13. Mayorova A. V. *Issledovanie obrazovaniya i povedeniya vrednykh organicheskikh soedineniy i formirovaniya gazovykh vybrosov pri utilizatsii PKhB i tekhnicheskikh smesey na ikh osnove.* *Kand. khim. nauk. diss. Avtoref.* [Study formation and elimination of harmful organic compounds and formation of gas emissions during disposal of PCBs and technical mixtures based on them. Cand. chem. sci. Synopsis]. 2010, 24 p.

14. Yudin A. G., Shul'ts L. A. *Usloviya, neobkhodimyye dlya povdavlenniya obrazovaniya dioksinov i furanov pri termicheskoy obezvrezhivaniy khlorosoderzhashchikh otkhodov* [Conditions necessary to suppress the formation of dioxins and furans during thermal neutralization of chlorine-containing waste]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2010, no. 9, pp. 56–59.

15. Ryzhkov S. S., Markina L. N., Rudyuk N. V., Oshchip O. P. *Analiz protsessov destruktsii dioksinov i tyazhelykh uglevodorodov pri mnogokratnom tsirkulyatsionnom pirolize tverdykh bytovykh otkhodov* [Analysis of the processes of destruction of dioxins and heavy hydrocarbons in multiple circulating pyrolysis of solid household waste]. *Energetekhnologii i resursosberezhenie*, 2011, no. 6, pp. 43–48.

16. Rossokha A. V. *Obezvrezhivaniye stoykikh organicheskikh zagryazniteley v rasplave soley shchelochnykh metallov* [Disposal of persistent organic pollutants in the melt of alkali metal salts]. *Energetekhnologii i resursosberezhenie*, 2011, no. 1, pp. 57–59.

17. Lozhechnik A. V., Mosse A. L., Savchin V. V., Skomorokhov D. S., Khvedchin I. V. *Utilizatsiya neprigodnykh pestitsidov v plazmennom reaktore* [Disposal of unusable pesticides in a plasma reactor]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*, 2011, no. 5, pp. 1034–1039.

18. Yudin A. G., Shul'ts L. A. *Usloviya, neobkhodimyye dlya povdavlenniya obrazovaniya dioksinov i furanov pri termicheskoy obezvrezhivaniy khlorosoderzhashchikh otkhodov* [Conditions necessary to suppress formation of dioxins and furans during thermal neutralization of chlorine-containing waste]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2010, no. 8, pp. 63–67.

### ABOUT THE AUTHOR

**BEL'KOV Vladimir Maximovich,**

Dr. Sci. (Phys. and Math.), Science Advisor, JSC VNIIZhT

Received 19.01.2015

Revised 14.09.2015

Accepted 5.10.2015