محیط‌شناسی، دورهٔ ٤١، شمارهٔ ٣، پاییز ١٣٩٤، صفحهٔ ٦٩٣-٦٨١

پالایش و بازیابی روغن‌های آلوده به PCBs به روش شیمیایی (مطالعهٔ موردی: نیروگاه بعثت تهران)

فاطمه اکبرپور سراسکان‌رود[1]، علیرضا نورپور[2]*، امیرناصر ملک قاسمی[3]

۱. کارشناسی ارشد شیمی خاک و کارشناس مسئول آلودگی آب و خاک، ادارهٔ کل حفاظت محیط‌زیست استان تهران
akbarpourfatemeh@gmail.com

۲. دانشیار دانشکدهٔ محیط‌زیست دانشگاه تهران، دکتری مهندسی مکانیک سیالات، گروه مهندسی محیط‌زیست

۳. مهندس شیمی، مدیر پروژهٔ شرکت پردیس کیش
amir.n.malekghaeeemi@gmail.com

تاریخ وصول مقاله: ۹۳/۱۰/۲۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۹٤/۵/۱۹

چکیده

ترکیبات PCB، ترکیباتی با سمیت بالا در محیط‌زیست‌اند، که به واسطهٔ نگرانی‌های ناشی از آثار ناخوشایند این ترکیبات در محیط و پایداری آن‌ها، تولید، استفاده و واردات آن در برخی کشورها ممنوع شده است. استفادهٔ گسترده از این ترکیبات در تجهیزات صنعتی سبب ایجاد مخاطرات زیست‌محیطی و به‌رغم ممنوعیت کنوانسیون استکهلم مبنی بر استفاده از این ترکیبات تا سال ۲۰۲۵، مقادیر زیادی از این ترکیبات در صنعت برق کشور انبار شده است. در این پژوهش ۷۴۰۰۰ لیتر از روغن‌های PCBs نیروگاه بعثت تهران با آلودگی زیر ۱۰۰۰۰ppm با روش شیمیایی پایهٔ فلز سدیم امحا شد. در ترانسفورمرهای مورد تحقیق، عمدتاً از سه نوع PCB آرکولار ۱۲۴۲، ۱۲۵۴، ۱۲۶۰ استفاده شده بود که پس از فرایند امحا، میزان PCBs به روش کروماتوگرافی گازی سنجش شد. کاهش میزان PCBs تا ۲ppm و کمتر از آن نشان‌دهندهٔ توفیق روش شیمیایی با پایهٔ سدیم در امحای روغن‌های PCBs است. پس از کاهش میزان آلودگی، روغن‌ها وارد فرایند احیای مجدد شده و نمونه‌ها برای انجام آزمایش‌های شیمیایی، فیزیکی، HSE و الکتریکی به آزمایشگاه فرستاده شدند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که روغن‌های احیاشده از کیفیت استاندارد IEC60296 برخوردارند.

کلیدواژه

بازیابی، PCBs، روش شیمیایی، کنوانسیون استکهلم، نیروگاه بعثت.

۱. سرآغاز

روغن‌های PCB[1] یکی از بیست‌ویک ترکیب گروه ترکیبات آلی پایدار یا POPs[2] محسوب می‌شوند. ترکیبات آلی پایدار به واسطهٔ مشخصه‌های خاص نظیر سمیت، پایداری، تجمع زیستی و پراکندگی آن‌ها دور از منبع تولیدشان از دیگر ترکیبات شیمیایی متمایزند (Woodyard, King, 1992; Liu, et al., 2001). کنوانسیون بین‌المللی استکهلم برای جلوگیری از پخش و افزایش این مواد، فهرست‌برداری از منابع آلوده‌کننده و منهدم‌سازی آن‌ها را در دستور کار خود قرار داده است. این معاهدهٔ شیمیایی، آلاینده‌های آلی پایدار و PCBها را به‌منزلهٔ مادهٔ شیمیایی اولویت‌دار برای حذف تدریجی تا سال ۲۰۲۵ لیست کرده است. طبق این کنوانسیون مقرر شد تا سال ۲۰۱۰ کشورهای اروپایی و پیشرفته، تا سال ۲۰۱۵ به صورت

* نویسنده مسئول: Email: noorpoor@ut.ac.ir

منطقه‌ای (مانند خاورمیانه) و تا سال ۲۰۲۵ در کل دنیا روغن آسکارل جمع‌آوری و امحا شود (UNEP, 2004; Manzano, et al., 2004).

خواصی همچون پایداری حرارتی بالا، بی‌اثربودن شیمیایی، اشتعال‌ناپذیری، مقاومت الکتریکی بالا، ثابت دی الکتریک بالا و سمیت حاد پایین، روغن‌های PCB را جزو ترکیبات اساسی مورد نیاز صنعت مطرح کرده است. PCBها به‌منزلهٔ روغن ترانسفورمر، دی الکتریک در خازن‌ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی و مایعات تجهیزات و مبدل‌های حرارتی‌ها و در روان‌کننده یا لوبریکنت‌ها، توربین‌ها و پمپ‌ها، در تشکیل روغن‌های برش برای تصفیهٔ فلزات و با مقادیر مصرف کمتری در پلاستیزرها، مواد پوشش‌دهندهٔ سطح، چسب‌ها، آفتکش‌ها، کاغذهای کپی بدون کربن، جوهرها، موم‌ها و رنگ‌ها استفاده می‌شوند. همچنین، به دلایل اجتماعی و اقتصادی مختلف، مقادیر عمده‌ای از روغن ترانسفورمرهای آلوده به PCB یا هنوز استفاده می‌شوند یا در انبارها ذخیره شده‌اند (Borja, et al., 2005).

PCBها، ترکیبات آروماتیکی‌اند که نوع آن‌ها با مقدار کلر موجود مشخص می‌شود. PCB مادهٔ بسیار مقاومی در مقابل تجزیه و شکنندگی مولکولی از نظر شیمیایی و بیولوژیکی است که در صورت وجود اتم‌های کلر بیشتر، میزان مقاومت آن نیز افزایش می‌یابد. آسکارل نام ژنریک مایع عایق الکتریکی با نقطهٔ اشتعال بالا و خاصیت انتقال دماست که به نام‌های تجاری مختلف تولید شده است. اگرچه ثبات و پایداری این روغن‌ها از نظر اقتصادی و تجاری اهمیت زیادی دارد، مشکلات زیست‌محیطی فراوانی را نیز سبب شده و این روغن‌ها را به یکی از آلاینده‌های اصلی محیط‌زیست تبدیل کرده است. این روغن‌ها با نام تجاری آرکولار در بازار فروخته می‌شوند که نوع آرکولار با یک عدد ۴ رقمی مشخص می‌شود که دو رقم اول آن تعداد اتم‌های کربن موجود در هر مولکول و دو رقم آخر درصد وزنی کلر موجود را نشان می‌دهد. با جابه‌جایی اتم‌های کلر با هیدروژن در هر گوشه‌ای از حلقه‌های فنیل، مولکول‌های PCB (1222، 1232، 1016، 1242، 1248، 1254، 1260) به ۲۰۹ شکل می‌توانند تغییر حالت و آرایش دهند که هر یک از این آرایش‌ها خواص انحصاری خود را نیز دارند. در ترانسفورمرهای برق عموماً از سه نوع PCB: 1260 – 1254 – 1242 استفاده شده است (Cafissi, et al., 2007; Woodyard and King, 1992).

اصولاً در آسکارل اثری از حضور روغن معدنی نمی‌توان یافت، اما امروزه در اثر اختلاط که به طرق مختلف روی داده است، در بسیاری از روغن‌های عایق الکتریکی میزان اختلاط با PCB در حدی است که روغن‌های معدنی آلوده نیز در ردهٔ آسکارل طبقه‌بندی می‌شوند.

ppm 50 > میزان اختلاط روغن معدنی با آسکارل=غیرآلوده؛

ppm 500 > 50 ppm میزان اختلاط روغن معدنی با آسکارل=آلوده؛

ppm 500 > میزان اختلاط روغن معدنی با آسکارل=آسکارل (UNEP, 2004).

از آنجا که ترکیبات PCB مقاومت بالایی نسبت به تجزیه دارند، لذا در آب و خاک برای سال‌های زیادی باقی می‌مانند و چون چربی‌دوست هستند در سلول‌های بدن تجمع می‌یابند و وارد زنجیرهٔ غذایی می‌شوند (Wu, et al., 2005). به‌واسطهٔ نگرانی‌های ناشی از تأثیر ناخوشایند PCBها روی محیط‌زیست و پایدای آن‌ها، تولید، استفاده و واردات آن در برخی کشورها ممنوع شده است. همچنین، الزامات سختی برای به کارگیری، ذخیره و دفع آن مشخص شده است. به‌تازگی معاهدهٔ شیمیایی آلاینده‌های آلی پایدار (کنوانسیون استکهلم)، PCBها را به‌منزلهٔ مادهٔ شیمیایی اولویت‌دار برای حذف تدریجی تا سال ۲۰۲۵ لیست کرده است (Borja, et al., 2005; Wong, KH and Wong, PK, 2006; Wu, et al., 2005; Wiegel, J and Wu, Q; 2000). مطالعات تجزیهٔ زیستی PCB نشان می‌دهد که در صورت

تجزیه، این ترکیب می‌تواند به مواد سمی کم‌خطرناک‌تر یا معدنی تبدیل شود. خواص هر یک از ترکیبات PCB وابسته به میزان کلر است. PCBها به طور ضعیف در آب و به طور قوی در روغن و چربی حل می‌شوند. قابلیت حلالیت‌شان در آب با افزایش درجهٔ کلراسیون کاهش می‌یابد (Jones, et al., 2003). در این مواد تجزیهٔ زیستی به راحتی رخ نمی‌دهد، همچنین این ترکیبات، خاصیت تجمع زیستی بالایی در بافت چربی دارند، از طرفی پایداری بالایی در محیط به لحاظ تجزیه‌پذیری پایین و حلالیت کم در آب دارند و در نهایت اینکه مشکوک به سرطان‌زایی‌اند. روش‌های اصلی بی‌خطرکردن یا کم‌خطرکردن ترکیبات PCB مبتنی بر حذف یا کاهش اتم کلر در حلقهٔ فنیلی است (Borja, et al., 2005; Wu, et al., 2005).

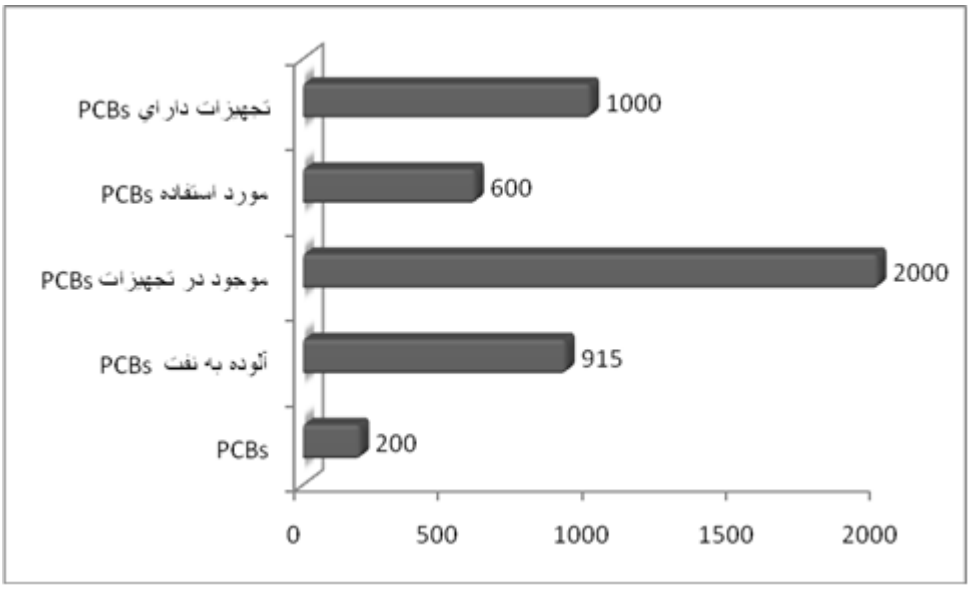
هم‌اکنون امحای PCBها یکی از چالش‌های محیط‌زیستی کشور است. لذا با توجه به خطرهای ترکیبات PCB برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده، توسعهٔ روش‌های مطمئن برای حذف یا تجزیهٔ روغن آسکارل در زمرهٔ مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی روز دنیا قرار دارد. با توجه به پتانسیل ایجاد مخاطرات زیست‌محیطی و بهداشتی این مادهٔ شیمیایی و پراکنش محل‌های کاربرد این ماده در سراسر کشور، اجرای صحیح مدیریت زیست‌محیطی روغن‌های دی الکتریک آلوده به PCBs یا تجهیزات مستعمل یا در حال بهره‌برداری حاوی این ماده، همچنین شناسایی دقیق کمّی و کیفی سایت‌های آلوده، باید به‌منزلهٔ یکی از ارکان مهم در تدوین استراتژی‌های و سیاست‌گذاری‌های خرد و کلان کشور محسوب شود. با توجه به مخاطرات روغن‌های مذکور، بهترین روش امحای مواد مذکور، استفاده از روش سوزاندن در زباله‌سوزهای با دمای بالاست که امکان انتشار آلاینده‌های دی اکسین و فوران را تا حد استانداردهای زیست‌محیطی داشته باشد که متأسفانه به دلیل فقدان این تکنولوژی در کشور می‌توان روغن‌های PCBs را به‌منزلهٔ پسماند ویژه و تحت کنوانسیون بازل برای دفع و امحای نهایی صادر کرد. هر کشور عضو کنوانسیون بازل در صورت نداشتن امکان امحای پسماندهای مشمول کنوانسیون بازل می‌تواند با اطمینان از وجود مدیریت صحیح زیست‌محیطی این‌گونه پسماندها در کشور محل ورود، به صادرات آن‌ها اقدام کند. سازمان حفاظت محیط‌زیست کشور به‌منزلهٔ مرجع ذی‌صلاح کنوانسیون بازل در کشور، می‌تواند مجوز صادرات پسماندهای حاوی یا آلوده به PCBs با غلظت بیش از ۱۰۰۰۰ppm را که امکان امحای آن‌ها هنوز در کشور وجود ندارد به خارج از کشور و برای مراکز متقاضی با رعایت مفاد کنوانسیون بازل صادر کند. در حال حاضر امکان بازیابی پسماندهای حاوی یا آلوده به PCBs با غلظت کمتر از ۱۰۰۰۰ppm در کشور به روش شیمیایی (سولفات پایه) وجود دارد. بر اساس دستورالعمل بین‌المللی «دستورالعمل فنی کاربرد برترین فناوری‌های موجود و بهترین تجربیات زیست‌محیطی کنوانسیون استکهلم» روش شیمیایی از نظر حجم و غلظت پسماندهای حاوی یا آلوده محدود است. در روش‌های شیمیایی از حرارت‌های پایین و شکستن مولکول PCB استفاده می‌شود. استفاده از این روش‌ها برای رفع آلودگی بالای ۱۰۰۰۰ppm جنبهٔ اقتصادی ندارد. در این روش‌ها به طور معمول ۹۹ درصد مواد قابل بازیافت و استفادهٔ مجدد خواهند بود (Sang Ryoo, et al., 2007; Zorrilla Velazco, et al., 2013; Kastanek, et al., 2011).

۲. مواد و روش بررسی

۱.۲. فهرست‌برداری از PCBs در صنعت برق کشور

PCBs، بیشتر در قالب روغن‌های دی الکتریک که در ترانسفورماتورها و خازن‌های بزرگ و کوچک کاربرد داشته‌اند، وارد کشور شده است. با توجه به اینکه وزارت نیرو و به صورت تخصصی شرکت توانیر، متولی تولید و مدیریت برق کشور است، بنابراین می‌توان انتظار داشت که بیشترین مقدار PCBs موجود در کشور در اختیار

وزارتخانهٔ نیرو باشد (نمودار ۱) که بر اساس اعلام رسمی وزارت نیرو مقادیر PCBs موجود در مناطق برق و نیروگاه‌های کشور به تفکیک (جداول ۱ و ۲) مشخص و فهرست‌برداری شده است.



نمودار ۱. برآورد میزان PCBs موجود در صنعت برق و انرژی کشور (تن)

مأخذ: برنامهٔ اقدام ملی ایران NIP، ۲۰۰۵.

جدول ۱. میزان PCBs موجود در نیروگاه‌های کشور

نام نیروگاه	کمتر از ۵۰ppm (لیتر)	بالاتر از ۵۰ppm (لیتر)	کل مقادیر (لیتر)
ارومیه	–		
خوی	۱۵۹۸۴	–	۱۵۹۸۴
اراک– شازند	۹۱۲۶۴	۱۳۵۶۲	۱۰۴۸۲۶
گیلان	۴۶۷۴۵۵	–	۴۶۷۴۵۵
منتظر قائم	۴۹۸۱۱۵	–	۴۹۸۱۱۵
شهید فیروزی			
شهید رجایی	۱۰۵۲۸	۸۶۶۱	۱۹۱۸۹
بیستون	۴۰۶۱۸۴۹۸۶	–	۴۰۶۱۸۴۹۸۶
طوس	۱۴۵۸۴۲	۶۹۲۸۴	۲۱۵۱۲۶
تبریز	۲۳۳۷۹۲	–	۲۳۳۷۹۲
بعثت	۲۴۱۱۵۰	۴۴۵۵۶۰	۲۸۵۷۱۰
ری	۴۶۰۰۰	۲۸۲	۴۶۲۸۲
لوشان	۴۶۱۹۵	۷۷۷۵	۵۶۹۹۰
ایرانشهر	۲۲۴۴۵۷	۲۴۹۴	۲۲۶۹۵۱
هرمزگان	۹۳۴۹۸	–	۹۳۴۹۸
مشهد	۱۱۵۹۴	۱۲۴۷	۱۳۲۰۱
زرقان	۱۴۲۵۰۰	۱۸۳۹۰	۱۶۰۸۹۰

مأخذ: برنامهٔ اقدام ملی ایران NIP، ۲۰۰۵.

جدول ۲. میزان PCBs موجود در مناطق برق کشور

نام نیروگاه	کمتر از ۵۰ppm (لیتر)	بالاتر از ۵۰ppm (لیتر)	کل مقادیر (لیتر)
قم	۱۹۵۹۰۰	–	۱۹۵۹۰۰
دز	–	۱۰۶۷۱۳	–
غرب	۳۳۱۱۰۰	۴۷۳۰۰	۳۷۸۴۰۰
دفتر فنی تهران	۴۷۶۳۰۰	۹۰۰۰	۴۰۸۵۳۰۰
گیلان	۹۱۱۶۵۵	–	۹۱۱۶۵۵
کرمان	۵۳۹۶۱۰	۱۱۹۸۶۱	۶۵۹۴۷۱
شرق	۲۶۳۲۰۴	۳۴۲۹	۲۶۶۶۷۳
شرق	۲۳۵۳۴۰	۳۷۷۶۱	۲۷۳۱۰۱
شرق	۴۹۳۳۰۰	–	۴۹۳۳۰۰
یزد	۲۰۰۳۸۶۰۰	–	۲۰۰۳۸۶۰۰
هرمزگان	۲۴۹۰۶۲۱	–	۲۴۹۰۶۲۱
کرمان	۷۸۸۶۴۶	۵۳۱۳۴	۸۴۳۴۷۳
گیلان	۷۵۵۸۲۸	۱۱۳۱۶	۷۷۸۶۹۱
آذربایجان	۱۳۸۵۲۴	۱۲۰۲۹۹	۱۵۰۵۸۲۳
تهران	۹۳۱۷۸۴	۳۳۸۰۰	۹۶۵۵۸۴
آذربایجان	۱۳۸۸۳۳۰۳۰۵	۶۴۷۴۹	۱۳۸۸۳۹۶۲۵۹
کنگان	۱۸۵	۵۴	۲۳۹
بوشهر	۴۷۱۸۸۶	۴۷۰۸۵	۵۱۸۹۷۱
جمع کل	۱۸۲۵۹۲۶۹۴۸	۱۲۲۲۷۹۶	۱۸۲۷۹۰۵۴۹۶

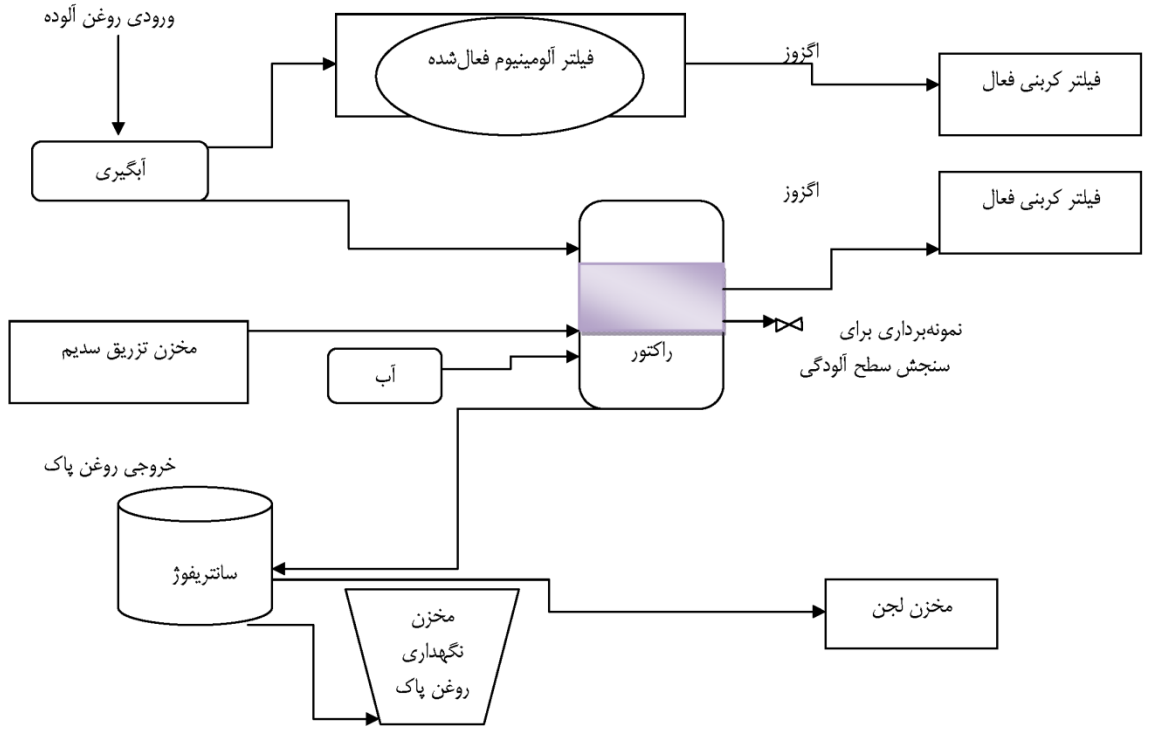
مأخذ: برنامهٔ اقدام ملی ایران NIP، ۲۰۰۵.

۲.۲. روش شیمیایی پالایش PCBs

با توجه به خواص عمدهٔ سدیم فلزی در فرایند شکستن پیوند C-Cl و میل ترکیبی بسیار قوی هالوژن‌ها با سدیم، فرایند به سمت تشکیل ترکیبات سدیمی پایدار حرکت می‌کند و با جداشدن کلر از کربن و پیوستن آن به Na، مولکول NaCl به وجود می‌آید. این کلرزدایی با حضور ماده‌ای نظیر پلی اتیلن گلیکول است که در ترکیب با هیدروکسید سدیم یا پتاسیم با نام اختصاری APEG[۳] شناخته می‌شود بخش A مربوط به هیدروکسید فلزی (سدیم) و بخش دیگر همان پلی اتیلن گلیکول را دربر می‌گیرد. APEG با روغن آلوده واکنش نشان می‌دهد و با شکستن پیوند C–Cl در مجاورت Na، NaCl و مولکول آلی بی فتیل بدون کلر تشکیل می‌شود.

این فرایند در ۵ مرحله (آماده‌سازی، واکنش، جداسازی، شستشو و آبگیری) انجام می‌شود. مرحلهٔ آماده‌سازی شامل ورودی روغن و مرحلهٔ واکنش APEG با روغن آلوده در راکتور در مدت ۴ ساعت و دمای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد صورت می‌پذیرد (غلظت NaOH، ۳ درصد وزنی متناسب با وزن روغن ورودی است). بخارات و گازهای ناشی از مرحلهٔ واکنش، جداسازی و از طریق فیلترها کنترل می‌شوند. آب در مرحلهٔ بعدی وارد و پس از عملیات شستشو، از طریق فیلتر کربنی فعال، آبگیری

می‌شود (Sang Ryoo, etal., 2007). روغن‌های PCB انتقالی از نیروگاه بعثت تهران به محل کارگاه منتقل می‌شوند و طبق فلوچارت زیر تحت فرایند پالایش و احیای مجدد قرار می‌گیرند. از روغن‌های PCB خروجی از راکتور که تحت فرایند پالایش و کلززدایی –از طریق سدیم فلزی– قرار گرفتند نمونه‌برداری شد و نمونه‌ها برای سنجش میزان PCB موجود در آن به آزمایش منتقل شدند (شکل ۱).



شکل ۱. فلوچارت مراحل پالایش و احیای مجدد روغن‌های PCBs

۳.۲. اندازه‌گیری PCBs از طریق روش کروماتوگرافی گازی (GC)[۴]

زمان لازم برای آماده‌سازی نمونه حدود ۵ دقیقه و برای آنالیز GC حدود ۳۵– ۷۰ دقیقه و دستگاه GC، Shinadzu 1700 A با آشکارساز ECD[۵] بود. نمونهٔ روغن با حلال مناسب رقیق و داخل ستون کروماتوگرافی تزریق شد. اجزا پس از عبور از درون ستون و خروج از آن از طریق ECD، آشکارسازی و به صورت یک کروماتوگرام ثبت شدند (Sang Ryoo, et al., 2007). هر کدام از کروماتوگرام‌ها دارای مجموعه‌ای از پیک‌هاست و هر پیک هم به گروهی از ترکیبات هم‌جنس تعلق دارد. PCBها قبل از ورود به فرایند پالایش و احیای مجدد و پس از فرایند پالایش با همین روش سنجش شدند.

۴.۲. اندازه‌گیری کیفیت روغن‌ها پس از فرایند احیای مجدد

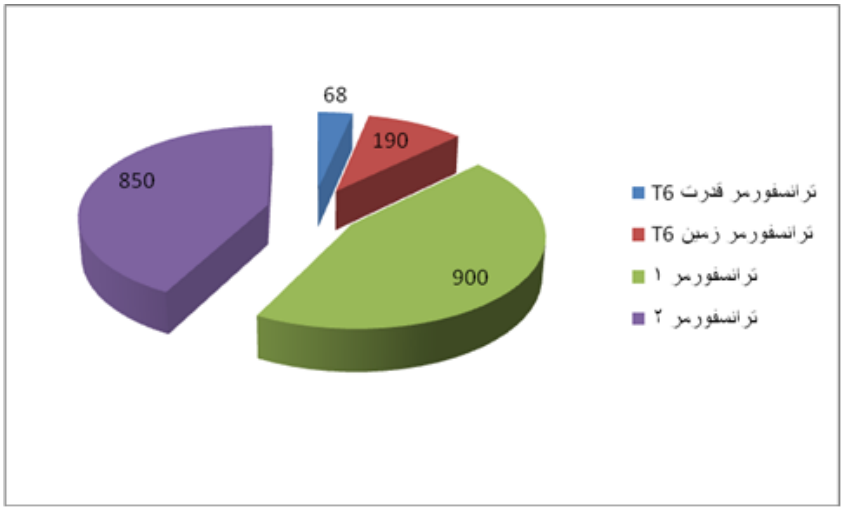
مطابق استاندارد IEC 60296 آزمایش‌های مربوط به تعیین ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و HSE[۶] روغن، مطابق استانداردهای مطروحه در جدول ۳ سنجش و میزان آن‌ها برآورد شد. میزان رطوبت روغن بر اساس استاندارد IEC 60814 به روش کارل فیشر، ویسکوزیته با استاندارد ISO 3104، از طریق دستگاه ویسکومتر مدل SCHOT TGERATE CT و ضریب تلفات عایقی مطابق استاندارد IEC 60247 به کمک دستگاه TETTEX انجام شد.

جدول ۳. استانداردهای مربوط به تعیین ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی، الکتریکی و HSE روغن

روش	ویژگی‌ها	
IEC 60422	ظاهر	فیزیکی
ISO 3675	چگالی – دانسیته (gr/ml)	
ISO 3104	ویسکوزیته در ۴۰ درجهٔ سانتی‌گراد (mm^2/s)	
ISO 3104	ویسکوزیته در ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد (mm^2/s)	
ISO 3016	نقطهٔ انجماد (درجهٔ سانتی‌گراد)	
ISO 2719	نقطهٔ اشتعال (درجهٔ سانتی‌گراد)	HSE
EPA/600/R98/109	میزان PCB برحسب ppm	
IEC 60156	ولتاژ شکست عایقی (kv)	الکتریکی
IEC 60247	ضریب تلفات عایقی در ۹۰ درجهٔ سانتی‌گراد	
IEC 62021- 1 or 2	اسیدیته (mg KOH/g)	شیمیایی
ASTM D 971	کشش سطحی (mN/m)	
IEC 60814	میزان رطوبت روغن (mg/kg)	
DIN 51353 IEC 62535	خورندگی سولفور	
Colorimetric 110-11	میزان فورفورال (mg/kg)	

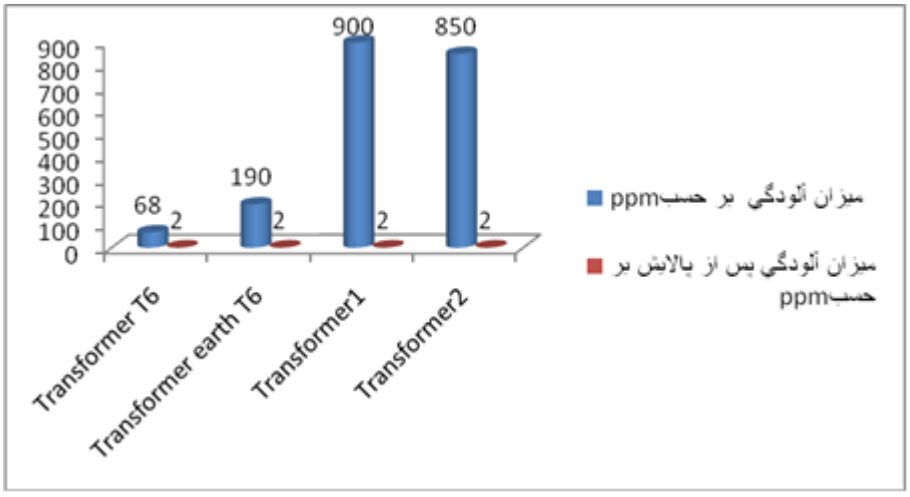
۳. نتایج

میزان ۷۴۰۰۰ لیتر معادل ۶۶۶۰۰۰ کیلوگرم از روغن‌های PCBs با آلودگی زیر ۷۰۰۰ppm نیروگاه بعثت تهران به کارگاه منتقل و از ۴ ترانسفورمر مختلف نمونه‌برداری شد و به آزمایشگاه انتقال یافت. مقادیر PCBs آن‌ها با روش GC سنجش شدند و میزان آن‌ها در نمودار ۲ ارائه شد. مقادیر اندازه‌گیری‌شده بالای ۵۰ppm است و آلوده محسوب می‌شود.



نمودار ۲. روغن‌های PCBs زیر ۷۰۰۰ppm نیروگاه بعثت تهران

روغن‌های آلوده بر اساس فلوچارت پالایش و احیای مجدد روغن‌های PCBs آلوده وارد فرایند پالایش شدند و از خروجی راکتور کلرزدایی و خروجی روغن‌های هر ۴ ترانسفورمر، نمونه‌برداری شد. نتایج نشان داد که پس از سنجش میزان PCBs در آزمایشگاه به روش GC فرایند پالایش، مؤثر واقع شده و میزان PCBs به کمتر از ۲ppm کاهش یافته است. نمودار مقایسه‌ای ۳، کاهش میزان PCBs را نشان می‌دهد.

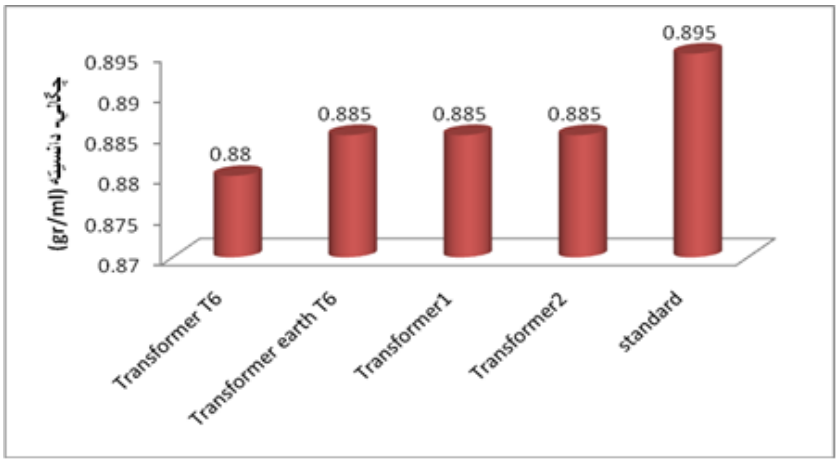


نمودار ۳. مقایسهٔ کاهش میزان PCBs پس از فرایند پالایش

روغن‌ها پس از پالایش، به منظور استفادهٔ مجدد وارد فرایند احیا شدند و برای تعیین کیفیت روغن، از هر ۴ نمونهٔ احیاشده، نمونه‌برداری و برای تعیین کیفیت روغن، آزمون‌های مربوط به ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی، الکتریکی و HSE انجام شد.

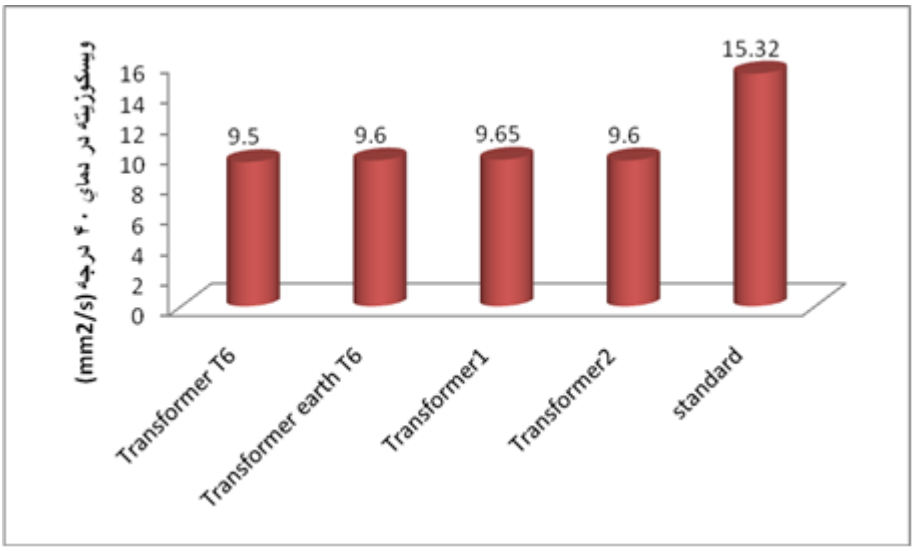
۱.۳. ویژگی‌های فیزیکی

رنگ یکی از پارامترهایی است که با مشاهدهٔ آن می‌توان به زوال روغن پی برد. نمونهٔ روغن‌های احیاشده از هر ۴ ترانسفورمر به لحاظ ظاهری، رنگ واضحی داشتند. نتایج اندازه‌گیری دانسیتهٔ (چگالی) هر ۴ نمونه و مقایسهٔ آن با ماکزیمم دانسیتهٔ درنظر گرفته‌شده در استاندارد IEC 60296 کیفیت روغن نشان می‌دهد که این ویژگی فیزیکی پس از احیای مجدد روغن، از کیفیت لازم برخوردار است (نمودار ۴).

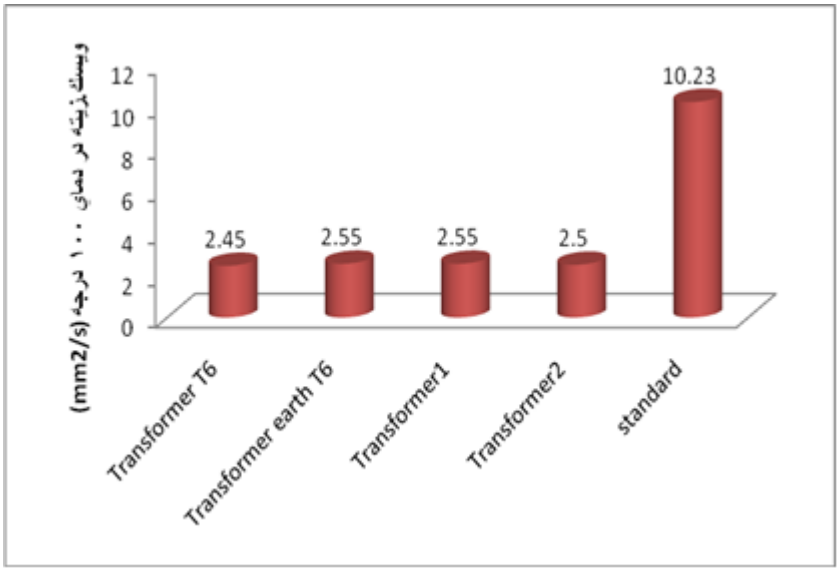


نمودار ۴. مقایسهٔ میزان دانسیتهٔ روغن پس از فرایند احیای مجدد با دانسیتهٔ استاندارد IEC 60296

اندازه‌گیری ویسکوزیته یا لزجت که مقاومت مکانیکی یک سیال نسبت به جاری‌شدن در اثر سنگینی خودش است در دو دمای ۴۰ و ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و مقایسهٔ آن با استاندارد IEC 60296 نشان داد که هر ۴ نمونه از کیفیت لازم در خصوص ویسکوزیته نیز برخوردار است (نمودارهای ۵ و ۶).



نمودار ۵. مقایسهٔ میزان ویسکوزیتهٔ روغن در دمای ۴۰ درجهٔ سانتی‌گراد پس از فرایند احیای مجدد با استاندارد IEC 60296



نمودار ۶. مقایسهٔ میزان ویسکوزیتهٔ روغن در دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد پس از فرایند احیای مجدد با استاندارد IEC 60296

اندازه‌گیری نقطهٔ انجماد هر ۴ نمونه نشان داد که نقطهٔ انجماد همهٔ نمونه‌ها کمتر از ۳۵- درجهٔ سانتی‌گراد و کمتر از استاندارد IEC 60296 (۴۵- درجهٔ سانتی‌گراد) بوده است. از منظر این ویژگی فیزیکی نیز، روغن‌های احیاشده باکیفیت‌اند.

۲.۳. ویژگی‌های HSE

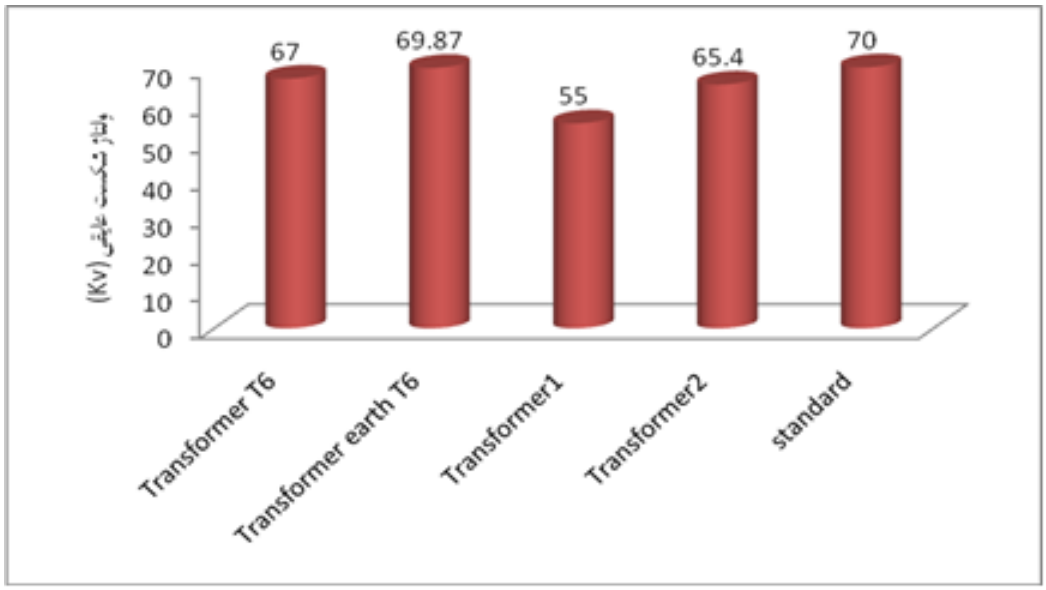
نقطهٔ اشتعال روغن‌های احیاشده نیز در مقایسه با استاندارد IEC 60296 از کیفیت برخوردارند، به گونه‌ای که نقطهٔ اشتعال هر ۴ نمونه کمتر از میزان استاندارد (۱۳۵ درجهٔ سانتی‌گراد) برآورد شد.

میزان PCBs هر ۴ نمونه Not- Detectable است که با نتایج سنجش به روش کروماتوگرافی مطابقت و نشان از کیفیت مناسب روغن‌های احیاشده دارد.

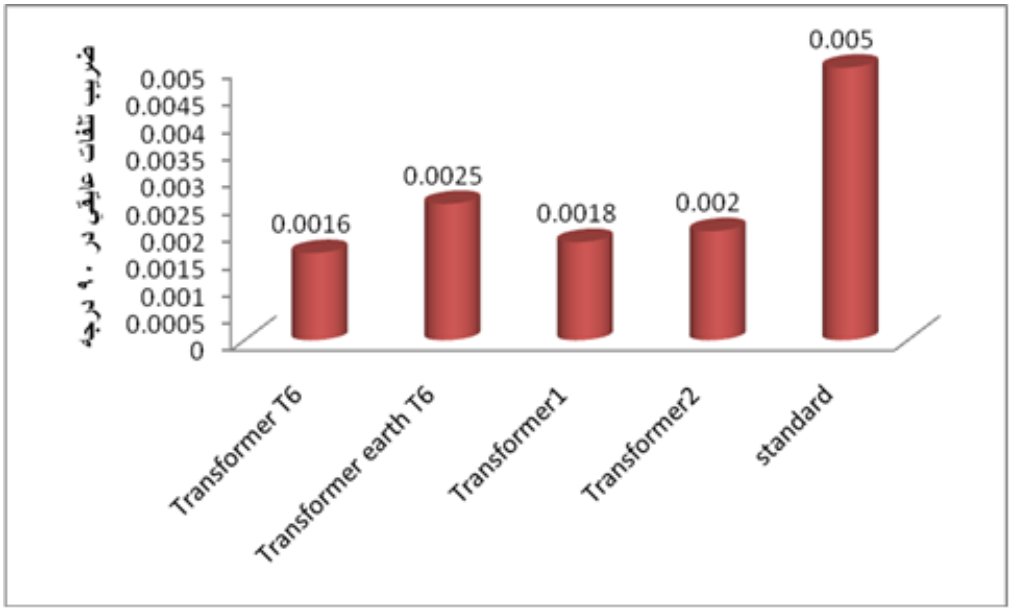
۳.۳. ویژگی‌های الکتریکی

اندازه‌گیری ویژگی ولتاژ شکست عایقی هر ۴ نمونه نیز نشان داد که در مقایسه با استاندارد IEC 60296 از کیفیت لازم برخوردار است (نمودار ۷).

اندازه‌گیری ویژگی ضریب تلفات عایقی در ۹۰ درجهٔ سانتی‌گراد و مقایسهٔ آن با استاندارد IEC 60296، کیفیت مناسب روغن‌های احیاشده را نشان می‌دهد (نمودار ۸).



نمودار ۷. مقایسهٔ میزان ولتاژ شکست عایقی روغن پس از فرایند احیای مجدد با استاندارد IEC 60296

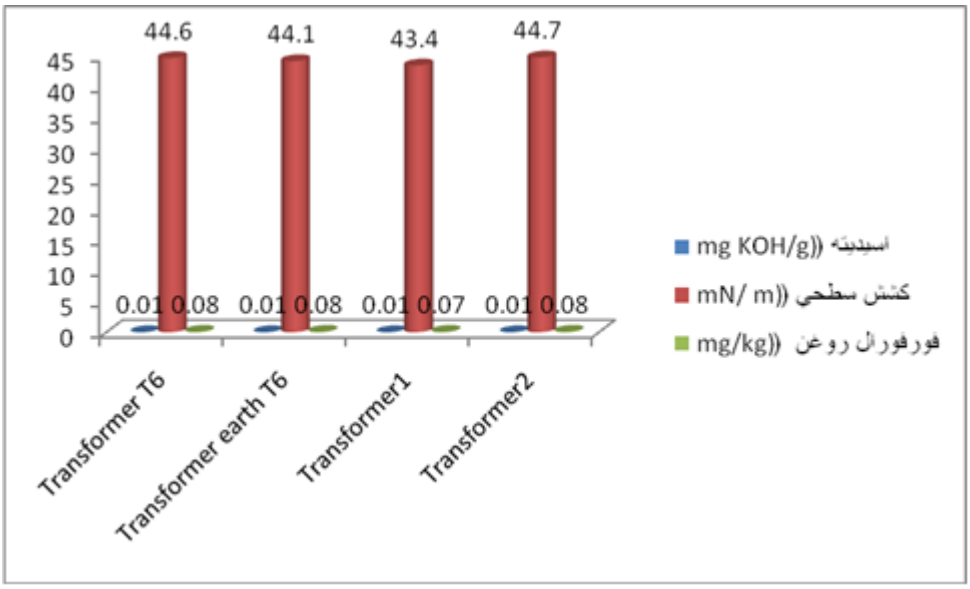


نمودار ۸. مقایسهٔ میزان ضریب تلفات عایقی روغن در ۹۰ درجهٔ سانتی‌گراد پس از فرایند احیای مجدد با استاندارد IEC 60296

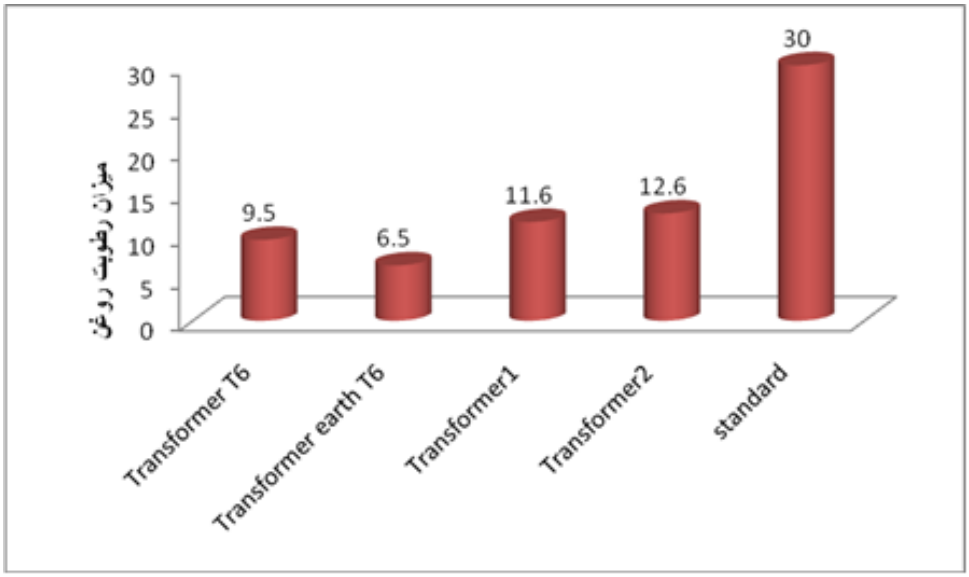
۴.۳. ویژگی‌های شیمیایی

اندازه‌گیری ویژگی‌های اسیدیته، کشش سطحی و میزان فورفورال نیز نشان از تطابق کیفیت روغن احیاشده با استاندارد IEC 60296 دارد (نمودار ۹).

اندازه‌گیری میزان خورندگی سولفور، کیفیت بالای روغن را پس از احیای مجدد نشان می‌دهد و میزان خورندگی سولفور در هر ۴ نمونه به صورت غیرخورنده[۷] گزارش شد. میزان رطوبت باقی‌مانده در روغن، پس از فرایند احیا و مقایسهٔ آن با استاندارد IEC 60296 نیز کیفیت روغن‌ها را گزارش می‌دهد (نمودار ۱۰).



نمودار ۹. مقادیر اسیدیته، کشش سطحی و فورفورال روغن پس از فرایند احیای مجدد



نمودار ۱۰. مقایسهٔ میزان رطوبت روغن پس از فرایند احیای مجدد با استاندارد IEC 60296

۴. بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس نمودار ۲، کلیهٔ نمونه‌های PCBs نیروگاه بعثت تهران از ۵۰ppm بیشتر است و بر اساس ضوابط ملی، به مدیریت ویژه نیاز دارد. سپس، نمونه‌ها به روش شیمیایی (پایهٔ سدیم) به کارگاه بازیابی روغن‌های PCBs منتقل و بر اساس فلوچارت شکل ۱ وارد راکتور کلرزدایی می‌شوند که با تزریق سدیم فلزی و استخلاف آن با کلر، کلر از روغن حذف و روغن معدنی سنجش شد. نمودار مقایسه‌ای ۳ نشان می‌دهد که میزان PCBs به کمتر از ۲ppm کاهش یافت. نتایج آزمایش با نتایج مطالعات سانگ ریو و همکاران (۲۰۰۷)، کاستانک و همکاران (۲۰۱۱) و زوریلا ولاسکو و همکاران (۲۰۱۳) (Sang Ryoo, et al., 2007; Zorrilla Velazco, et al., 2013; Kastanek, et al., 2011) مطابقت دارد. یافته‌ها نشان داد که روش شیمیایی پایهٔ سدیم در کاهش میزان آلایندگی PCBs مؤثر است و می‌تواند برای مدیریت PCBs زیر ۱۰۰۰۰ppm استفاده شود. بهره‌گیری از این روش برای PCBs بالای ۱۰۰۰۰ppm توجیه اقتصادی ندارد. پس از تأیید نتایج آزمایشگاه مبنی بر کاهش میزان آلایندگی روغن‌ها به کمتر از ۲ppm، به منظور استفادهٔ مجدد، روغن‌ها بر اساس فلوچارت شکل ۱ وارد مرحلهٔ احیا شدند. نتایج آزمایش‌ها، ویژگی‌های فیزیکی، الکتریکی و شیمیایی روغن‌های احیاشده (نمودارهای ۴-۹) با کیفیت روغن بین‌المللی با استاندارد IEC60296 مطابقت دارد. ویژگی‌های HSE روغن احیاشده (نقطهٔ اشتعال و میزان PCBs) نیز نشان از کیفیت مناسب روغن احیاشده دارد که می‌تواند مجدداً به مدار وارد و استفاده شود. نتایج آزمایش‌ها مؤید کیفیت روغن احیاشده به لحاظ فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و HSE در حد و اندازهٔ روغن تازه با کیفیت استاندارد است و این در حالی است که تاریخ ساخت روغن‌های آلوده مربوط به سال‌های قبل است و پرواضح است که استاندارد مذکور در ساخت آن‌ها رعایت نشده است. دلایلی که ما را مجبور می‌کند نسبت به دفع ایمن و جلوگیری از به کارگیری این مواد اقدام کنیم، عبارت‌اند از اینکه، اولاً در این مواد به راحتی تجزیهٔ زیستی رخ نمی‌دهد و این یکی از دلایل عمدهٔ آلایندگی PCB در محیط است که آن را در گروه ترکیبات آلی پایدار قرار داده است. ثانیاً این ترکیبات خاصیت تجمع زیستی بالایی در بافت چربی دارند لذا در سلول‌ها، تجمع زیستی می‌یابند و وارد زنجیرهٔ غذایی می‌شوند. ثالثاً در محیط به لحاظ تجزیه‌ناپذیری پایین و حلالیت کم در آب پایداری و آبگریزی بالایی دارند و بالاخره اینکه این ترکیبات مشکوک به سرطان‌اند. مطالعات تجزیهٔ زیستی PCB نشان می‌دهد که در صورت تجزیه، این ترکیب می‌تواند به مواد سمی کم‌خطرناک‌تر یا معدنی تبدیل شود. خواص هر یک از ترکیبات PCB وابسته به میزان کلر است. PCBها در روغن و چربی حل می‌شوند و قابلیت حلالیت‌شان در آب با افزایش درجهٔ کلراسیون کاهش می‌یابد. از این رو، روش‌های اصلی بی‌خطرکردن یا کم‌خطرکردن ترکیبات PCB مبتنی بر حذف یا کاهش اتم کلر در حلقهٔ فنیلی است. خوشبختانه در روش پالایش شیمیایی، اتم کلر از ترکیب روغن حذف می‌شود و با سدیم نمک بی‌خطر را تشکیل می‌دهد و روغن کلرزدایی‌شده با توجه به آنالیز صورت‌گرفته قابلیت استفادهٔ مجدد می‌یابد. در اثر این پالایش، به میزان اندکی لجن باقی می‌ماند که در واحدهای تولیدکنندهٔ فرآورده‌های نفتی نظیر قیر و ... استفاده می‌شود. از طریق پالایش و کلرزدایی، پایداری روغن از بین می‌رود و قابلیت انحلال در آب را پیدا می‌کند و خاصیت سرطان‌زایی را نیز به دلیل حذف کلر از دست می‌دهد. بنابراین، روغن پالاش‌شده می‌تواند به‌منزلهٔ یک روغن ایمن و دوستدار محیط‌زیست که قابلیت تجزیه در محیط را دارد، استفادهٔ مجدد شود. روش شیمیایی (پایهٔ سدیم) روش ایمن، ارزان و مؤثر در بازیابی و دفع نهایی روغن‌های PCBs آلوده با غلظت کمتر از ۱۰۰۰۰ ppm است که عوامل سمیت و خطرناکی روغن‌های مذکور را تا ۹۹/۹۹ درصد کاهش می‌دهد، به گونه‌ای که روغن احیاشده به‌منزلهٔ یک روغن معدنی می‌تواند مجدداً در مدار استفاده شود. لذا با توجه به اینکه

بخش عمدهٔ روغن‌های PCBs آلودهٔ شرکت توانیر (وزارت نیرو در کشور) غلظت کمتر از ۱۰۰۰۰ppm دارند (نمودار ۱ و جداول ۱ و ۲) و خوشبختانه توان فنی روش شیمیایی و تجهیزات و امکانات آن در کشور وجود دارد، شایسته است که در یک برنامهٔ زمان‌بندی مناسب نسبت به بازیابی روغن‌های PCBs آلوده اقدام شود.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت‌های مالی شرکت برق منطقه‌ای تهران صورت گرفته است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از مدیرعامل محترم شرکت برق منطقه‌ای تهران و مدیرعامل و کارکنان نیروگاه بعثت تهران که برای انجام این تحقیق سعی و تلاش فراوان کردند، تشکر و قدردانی به عمل آورند.

یادداشت‌ها

1. Polychlorinated Biphenyl (PCBs)
2. Pollutant persistent Organics (POPs)
3. Polyethylene glycol (APEG)
4. Gas Chromatography (GC)
5. Electron Capture Detector (ECD)
6. Health, Safety and Environment (HSE)
7. Non-corrosive

منابع

برنامهٔ اقدام ملی ایران NIP، ۲۰۰۵.

Borja., J., Taleon., D.M., Auresenia, J., Gallardo, S. 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. Process Biochemistry, 40(6):1999-2013.

Cafissi, A., Beduschi, S., Balacco, V., Trasatti, S.2007. Chemical dechlorinating of polychlorinated biphenyls (PCBs) from dielectric oils. Environmental chemistry letters, 5(2):101-106.

Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Marvofidis, S.D., Kingman, S.W., Miles, N.J.2003. Microwave Heating Applications in Environmental Engineering- a review. Resources conservation and Recycling, 34: 75-90.

Kastank, P., Kastank, F., Hajek, M., Sobek, J., Solcova, O.2011. Dehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCB) by nucleophile reactants at the presence of ionic liquids and under application of microwaves. Global NEST Journal.

Liu, X., Zhao, K., Sun, K., Zhang, G., Zaho, Y. 2011. Dechlorination of PCBs in the simulative transformer oil by microwave- hydrothermal reaction with zero-valent iron involved. Chemosphere, 82(5):773-777.

Manzano, M.A., Perales, J.A., Sales, D., Quiroga, J.M. 2004. Using solar and ultraviolet light to degrade PCB in sand and transformer oils. Chemosphere, 57: 645- 654.

Sang Ryoo, K., Hyuk Byun, S., Choi, J., Pyo Hong,Y., Tae Ryu, Y., Seol Song, J., Suk Lee, D., Sung Lee, H. 2007. Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by a chemical dechlorination process. Bull. Korean Chem. SOC, 28(4):520-528.

UNEP. 2004. The technical guidelines on the environmentally sound management of waste consisting of containing or contamination with polychlorinated tetraphenyl (PCT), and polybrominated biphenyls.

Wiegel, J., Wu, Q. 2000. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. FEMS microbiol, 32:1-15.

Wong, KH., Wong, PK. 2006. Degradation of polychlorinated Biphenyls by UV Catalyzed Photolysis. Human and Ecological Risk Assessment, 12(2): 259-269.

Woodyard, J.P., King, J.J. 1992. PCB Management handbook: Executive Enterprises Publications Company.

Wu, W., Xu, J., Zhao, H., Zhang, Q., Liao, S. 2005. A practical approach to the degradiation of polychlorinated biphenyls in transformer oil. Chemosphere, 60(7):944-950

Zorrilla Velazco, M., Velazco Pedroso, P., Villanueva Ramos, G., Van Langenhove, H. 2013. Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): Parameter Study.