

ELŻBIETA SOBIECKA

**Instytut Podstaw Chemii Żywności
Politechnika Łódzka**

UTYLIZACJA ODPADÓW PRZEMYSŁU ENERGETYCZNEGO ZAWIERAJĄCYCH POLICHLOROWANE BIFENYLE

Opiniodawca: **dr hab. Krzysztof Śmigalski, prof. PŁ**

W pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej biologicznych, chemicznych i termicznych metod utylizacji polichlorowanych bifenyli, które zostały zakwalifikowane przez Komisję Europejską jako odpady niebezpieczne a tym samym wymagają zastosowania specyficznych metod składowania i destrukcji.

Wstęp

Współczesne problemy ochrony środowiska są związane między innymi z powszechnym zastosowaniem oraz wadliwą eksploatacją urządzeń przemysłowych, jak również różnego rodzaju wypadkami prowadzącymi do skażenia gleby, wód czy powietrza. Jednym z przykładów jest przemysł energetyczny, w którym zastosowanie znalazły transformatory wypełnione olejami zawierającymi handlowe mieszaniny polichlorowanych bifenyli (PCB).

W nawiązaniu do Konwencji Sztokholmskiej wprowadzającej ograniczenia dotyczące używania związków trudno degradowanych i toksycznych, wśród których znalazły się PCB, należy zwrócić szczególną uwagę na oddziaływanie tych związków na środowisko jak również na organizmy żywe.

Znalezienie skutecznych i ekonomicznych metod utylizacji polichlorowanych bifenyli stanowi wciąż aktualny problem nurtujący naukowców różnych dziedzin w zakresie ochrony środowiska, chemii, biotechnologii i fizyki.

Korzyści i niekorzyści zastosowania PCB

Polichlorowane bifenyly (PCB) to organiczne związki syntetyczne powstające w wyniku chlorowania cząsteczek bifenyly. Pomiędzy rokiem 1930 a 1976 ponad 600 milionów ton tych związków było użytych, jako podstawowe komponenty

cieczy izolacyjnych (olejów) do napełniania transformatorów i kondensatorów, dodatki do płynów hydraulicznych, dodatki do farb i lakierów, składniki plastyfikatorów tworzyw sztucznych.

W latach 60. XX w. stwierdzono, że PCB są związkami trującymi. Wnikając do organizmów żywych kumulują się w nich, blokując naturalną przemianę materii i trwale uszkadzają organy wewnętrzne. Mogą także zakłócać właściwą pracę systemu odpornościowego, jak również zniekształcać kod genetyczny.

Dlatego w latach 70 zaczęto wycofywać PCB z użycia i ograniczać ich produkcję. Już w roku 1972 uchwalono w Japonii zakaz produkcji PCB. W Stanach Zjednoczonych w 1976 roku Kongres zatwierdził uchwałę, w której Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) ustaliła listę toksycznych substancji oraz przepisy ograniczające ich użycie i produkcję, w tym również PCB [1]. W styczniu 1978 roku Kongres USA wydał zakaz wytwarzania i sprzedaży handlowych preparatów zawierających PCB.

W Europie po raz pierwszy przepisy dotyczące zagospodarowania olejów przepracowanych zawierających PCB zostały określone w dyrektywie Unii Europejskiej 75/439/EEC [2]. W 1992 roku Unia Europejska zatwierdziła oddzielną dyrektywę dotyczącą zagospodarowania polichlorowanych bifenyli i polichlorowanych terpenów 96/59/EC [3], a w 2008 roku określiła termin zaprzestania eksploatacji urządzeń elektrotechnicznych zawierających oleje z PCB na koniec roku 2010 poprzez zatwierdzenie dyrektywy 2008/98/WE [4].

W 1993 roku na seminarium w Nowym Orleanie Wagner [5] przedstawił europejskie dane dotyczące skażeń PCB, podając do wiadomości, iż w Europie nadal znajdują się w użyciu urządzenia zawierające oleje z PCB np. w Grecji 400 transformatorów i 15000 kondensatorów, na Węgrzech 4000 kondensatorów, w Norwegii 1234 kondensatorów. Podczas seminarium oszacowano również ilości składowanych przepracowanych olejów transformatorowych zawierających PCB w niektórych krajach, np. w Austrii na 1200-2000 ton, w Niemczech na 130000 ton, w Hiszpanii na 12000 ton.

W Polsce polichlorowane bifenyly znalazły się przede wszystkim w importowanych urządzeniach głównie z Czech, Rumunii, Rosji a także w wyniku niewielkiej produkcji dwóch preparatów technicznych: Chlorofenu, wytwarzanego w Ząbkowicach Śląskich [6] i Tarnolu, produkowanego w Zakładach Azotowych w Tarnowie [7]. W 2001 roku Instytut Energetyki oszacował ilość transformatorów i kondensatorów (odpowiednio 216 tysięcy i 4449 sztuk) wypełnionych olejami zawierającymi PCB [8]. Istnieje też grupa urządzeń, które są wypełnione cieczami o niezidentyfikowanym składzie zawierających szereg substancji toksycznych między innymi PCB. Dodatkowo po 1989 roku na skutek nielegalnego importu z krajów Europy Zachodniej do Polski trafiły oleje zawierające PCB, a ich ilość trudna jest do oszacowania.

Większość krajów eksploatujących urządzenia zawierające oleje z PCB podjęła kroki mające na celu ich utylizację. W Niemczech dodatkowo zdecydowano się na składowanie PCB pod ziemią w nieczynnych kopalniach w specjalnie zaprojekto-

wanych pojemnikach. Jednakże składowanie PCB nie rozwiązuje problemu utylizacji a jedynie odsuwa rozwiązanie tego problemu w czasie [9-11].

W większości krajów europejskich dopuszczalnym stężeniem limitującym zawartość PCB w składowanych przepracowanych olejach jest 50 ppm. Bardziej zaostrzone przepisy ustalono w Niemczech i Austrii gdzie dopuszczalne stężenie wynosi odpowiednio 20 i 30 ppm. Również w Islandii obniżono dopuszczalne dawki PCB w przechowywanych olejach z 50 na 20 ppm.

W 2006 roku Unia Europejska wdrożyła decyzję Rady z dnia 14 października 2004 roku dotyczącą zawarcia, w imieniu Wspólnoty Europejskiej, Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych [12]. W dokumencie tym zabroniono produkcji i użycia dwunastu organicznych trudno degradowanych związków (POP), wśród których znalazły się również PCB.

Handlowe mieszaniny PCB oraz ich przemysłowe zastosowanie

Preparaty handlowe PCB znane są pod różnymi nazwami. W Ameryce Północnej mieszaniny chlorowanych bifenyli znane są pod nazwą Aroclor, we Francji jako Phenochlor, w Niemczech jako Clophen, w Japonii występują pod nazwą Kanechlor [13].

Najbardziej popularnymi, ze względu na ilość produkcji, preparatami technicznymi PCB stały się produkty amerykańskiej korporacji Monsanto. Firma ta produkowała kilka rodzajów preparatów handlowych PCB, w których głównymi składnikami były mieszaniny kongenerów PCB znane pod nazwą Aroclor. Obok komercyjnej nazwy preparatu PCB dołączone były oznaczenia liczbowe. W mieszaninach handlowych Aroclor, obok nazwy handlowej umieszczane były cztery cyfry, z których dwie pierwsze informowały o szkielecie węglowym cząsteczki, zaś dwie ostatnie mówiły o procentowej zawartości chloru w mieszaninie np. Aroclor 1242 zawierał 42% wagowe chloru.

Mieszaniny Aroclorów używane były, jako komponenty preparatów technicznych: Pyranol, Inerteen, Askarel, Pydraul. Trzy pierwsze z wymienionych znalazły zastosowanie jako składniki olejów wypełniających transformatory i kondensatory. Pyranol i Inerteen obok mieszanin Aroclorów zawierały w swoim składzie również inne związki, np. chlorowane benzeny. Preparaty Askarel składały się w 30-70% z mieszanin PCB, zaś pozostały skład stanowiły oleje mineralne. Istniały także preparaty Askarel zawierające 99% i więcej PCB. Pydraul był składnikiem płynów hydraulicznych, które obok kongenerów PCB zawierały inne komponenty, np. estry fosforanowe.

W tabeli 1 zebrane zostały niektóre fizyczne właściwości wybranych Aroclorów [14]. Mieszaniny handlowe Aroclor zawierające poniżej 60% chloru są substancjami niekryształicznymi. Mieszaniny zawierające 60-65% chloru są żywicami, zaś preparaty zawierające ponad 65% chloru są produktami częściowo kryształicznymi lub kryształicznymi [15].

Komersyjne mieszaniny PCB mają postać od bezbarwnych (Aroclor 1221) do jasnożółtych olejów (Aroclor 1254) o różnej gęstości wynikającej z zawartości chloru w mieszaninie, lub brunatno żółtych żywic, jak preparaty Aroclor 1260. Mieszaniny zawierające ponad 60% chloru np. Aroclor 1268 lub Fenchlor DK występują w postaci twardych płatków lub proszku.

Tabela 1
Fizyczne właściwości wybranych Aroclorów [14]

Aroclor	Uśredniona masa cząsteczkowa [g/mol]	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C [g/dm ³]	Lepkość w 25°C [mPa·s]
1242	261	0,75	69
1248	297	0,32	280
1254	327	0,14	2,0x10 ³
1260	375	0,035	1,9x10 ³

Utylizacja PCB jako aktualny problem ochrony środowiska

W latach 70. XX wieku, wraz ze świadomością istniejącego zagrożenia dla zdrowia i środowiska stwarzanego poprzez użycie PCB powstał nowy problem – zanieczyszczenie środowiska, głównie gleby i wód, olejami zawierającymi PCB. Ze względu na duże rozpowszechnienie urządzeń wypełnionych olejami zawierającymi PCB problem ten dotyczył wielu państw świata. Właściwości chemiczne i fizyczne decydujące o stabilności cząsteczek PCB przyczyniły się do opracowania specjalnych metod degradacji tej grupy związków.

Spalanie klasyczne nie zapewnia całkowitej destrukcji PCB. Zbyt niska temperatura (600-700°C) oraz obecność tlenu powoduje niecałkowity rozkład chlorowanych cząsteczek, sprzyjając powstawaniu dioksyn i pochodnych furanu. Zastosowanie procesu pirolizy do destrukcji PCB zawartego w odpadach olejowych powoduje całkowity rozkład cząsteczek chlorowanych bifenyli i węglowodorów będących składnikami przetworzonego oleju transformatorowego. Zastosowanie tej metody rozkładu substancji toksycznych jest najszybszą i najbardziej efektywną metodą degradacji PCB, jednakże wymaga dużych nakładów finansowych.

Obok nowoczesnej metody termicznej destrukcji PCB, istnieje możliwość biologicznej degradacji PCB. Metoda ta jest tania i łatwo dostępna jednakże wymaga określonego czasu działania, którego długość uzależniona jest od warunków prowadzenia procesu. Mikroorganizmy prowadzące proces degradacji PCB w odpadach olejowych mogą również prowadzić ten proces w glebie, co stanowi ważny element remediacji skażonego środowiska.

Biologiczna degradacja PCB

Degradacja PCB przez bakterie

Powodzenie biologicznych metod degradacji PCB w dużym stopniu zależy od dysponowania odpowiednimi kulturami drobnoustrojów, które wykorzystują PCB jako źródło węgla i energii, mimo toksycznego charakteru tych związków.

Biodegradacja PCB może być prowadzona w warunkach tlenowych i beztlenowych. Mikroorganizmy mogą rozkładać toksyczne cząsteczki PCB bezpośrednio poprzez systemy specyficznych enzymów. Możliwy jest również rozkład kongenerów PCB w procesie kometabolizmu. Mikroorganizmy, wzrastając w obecności substancji takich jak np. bifenyle lub węglowodory aromatyczne, wytwarzają enzymy degradujące te związki, które jednocześnie mogą uczestniczyć w degradacji PCB [16].

W laboratoriach wielu firm i placówek naukowych prowadzone są poszukiwania szczepów drobnoustrojów, które skutecznie degradowałyby chlorowcopochodne związki organiczne, w tym również PCB. Mikroorganizmy selekcjonowane są pod kątem zdolności do ich wzrostu w zależności od różnej ilości PCB znajdującej się w podłożu, szybkości przyswajania tej grupy związków, tolerancji na wysokie stężenia PCB.

W procesie biodegradacji związków chloroorganicznych w warunkach naturalnych bierze udział zwykle duża liczba drobnoustrojów. Naturalny proces biodegradacji zachodzi stosunkowo powoli, dlatego aby zwiększyć szybkość i skuteczność rozkładu korzystne jest stosowanie biopreparatów będących mieszaniną specjalnie dobranych drobnoustrojów, wzbogaconą w substancje odżywcze.

Do mikroorganizmów, które włączają w swoje szlaki metaboliczne polichlorowane bifenyle i związki pośrednie, powstające z ich rozkładu, należą przede wszystkim bakterie rodzaju *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Acinetobacter* i *Achromobacter* [17-20].

Kolejną grupą mikroorganizmów zdolnych wykorzystywać PCB w swoim metabolizmie są bakterie redukujące siarczany (BRS). Bakterie te dzielą się na dwie grupy. Do pierwszej zaliczane są bakterie redukujące siarczany do H₂S (należą tu między innymi: *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*) [21]. Do drugiej grupy należą bakterie redukujące siarczany do siarczynów, (*Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema*) [22]. BRS degradują węglowodory aromatyczne oraz ich pochodne głównie w warunkach beztlenowych, zaś cząsteczki PCB wykorzystywane są jako akceptory elektronów [23, 24].

Bakterie denitryfikacyjne należące do rodzajów: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Alcaligenes* wykorzystują azotany jako akceptory elektronów [25, 26]. Bakterie te zdolne są do degradacji węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych. Wszystkie wymienione wyżej grupy bakterii wytwarzają enzymy biorące udział w degradacji PCB oraz produktów pośrednich ich rozkładu.

Podczas badań prowadzonych nad degradacją PCB ustalono, że proces ten może odbywać się również w warunkach beztlenowych. Ustalono, że w miejscach skażonych PCB proces degradacji prowadzony jest głównie w warunkach beztlenowych

przez bakterie denitryfikacyjne, redukujące siarczany, metanogenne, spośród których najczęściej wymieniane są: *Pseudomonas*, *Nitrobacter*, *Nitrosobacter*, *Desulfovibrio* [27]. Bakterie te przekształcają *meta*- i *para*- chlorowane bifenyle zawierające więcej niż cztery atomy chloru w cząsteczce w ortochlorowane bifenyle, zmniejszając równocześnie ilość atomów chloru w cząsteczce do trzech [28-30].

Prace naukowe prowadzone w zespołach Mohna, Holligera, Haggloma [31-33] dowiodły, iż beztlenowa degradacja PCB zależy od obecności w podłożu hodowlanym specyficznych akceptorów elektronowych. Mogą nimi być azotany, siarczany, tlenek manganu, jony żelazowe, jony wodorowęglanowe [34, 35]. W reakcjach tych donorami elektronów są chloroorganiczne związki aromatyczne, w tym również PCB. Różnica potencjałów elektrochemicznych powyższych reakcji pozwala wytworzyć energię niezbędną do procesów życiowych mikroorganizmów. Podczas tych reakcji cząsteczki PCB zawierające dużą ilość chloru ulegają przekształceniu w kongenery o zredukowanej jego zawartości, np. z tetrachlorobifenylu do dichlorobifenylu.

Rozkład PCB przez grzyby pleśniowe

W niektórych ośrodkach naukowych od lat prowadzone są badania, w których sprawdzane są zdolności grzybów do degradacji toksycznych substancji, w tym PCB. *Phanerochaete chrysosporium* [36-38], grzyby pleśniowe degradujące ligninę, czy *Aspergillus niger* [39] znane są z mineralizacji wielu chloroaromatycznych substancji zanieczyszczających środowisko. Końcowym produktem prowadzonego przez nie rozkładu jest CO₂ [40, 41]. Degradację tę umożliwiają specyficzne enzymy rozkładające związki ligninowe, których głównymi komponentami są: peroksydaza ligninowa (LIPs), peroksydaza zależna od Mn(II) (MNP) oraz inne specyficzne peroksydazy uaktywniające się w komórkach grzybów hodowanych przy ograniczonym dostępie azotu [42, 43].

Biodegradacja przy udziale roślin wyższych

Grupa czeskich naukowców podjęła próby utylizacji PCB przy użyciu tkanek roślin wyższych: *Solanum aviculare*, *Solanum nigrum*, *Atropa bella-donna*, *Armoracia rusticana* [44-46]. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że PCB ulegało degradacji w stopniu od 18 do 53%. Najwyższy ubytek PCB zaobserwowano w hodowlach z użyciem *Solanum nigrum*, gdzie poziomy zawartości toksycznych cząsteczek zmniejszył się o 50% w komórkach korzenia, zaś o 53 % w pędach roślinnych. Stwierdzono, że rozkład PCB u roślin wyższych związany jest z obecną w nich aktywną peroksydazą, która działa utleniająco na cząsteczki PCB w obecności nadtlenu wodoru.

Chemiczna degradacja PCB

Podczas chemicznej degradacji PCB wykorzystywane są reakcje: dechlorynacji, podstawienia nukleofilowego oraz metody radiochemiczne.

Jednym z przykładów reakcji dechlorynacji PCB, podczas której atomy chloru zastępowane są atomami innych pierwiastków, jest reakcja hydrogenacji (uwodornienia). W temperaturze 700-900°C strumień wodoru rozszczepia wiązania C-Cl występujące w PCB, z jednoczesnym rozpadem podwójnej cząsteczki bifenylu na dwa pierścienie benzenowe. Reakcja prowadzona w tych warunkach nie wymaga użycia katalizatora [47]. Prowadzenie powyższego procesu możliwe jest również w temperaturze 100°C, jednakże w tym przypadku wymagana jest obecność mieszaniny tlenków miedzi i chromu stanowiących katalizator tej reakcji [48].

Kolejnym typem reakcji wykorzystanej przy rozkładzie PCB jest reakcja z aktywnymi metalami. Jest ona specyficznym rodzajem reakcji Wurtz'a, która wykorzystuje reaktywność halogenków alkilowych z metalami (sodem, potasem) [49]. Jeżeli zamiast alkilowego halogenku zostanie użyta cząsteczka PCB to nastąpi połączenie aromatycznych pierścieni. W efekcie powstanie chlorek sodu oraz wielocząsteczkowy polimer skondensowanych pierścieni bifenylu o zupełnie innych właściwościach niż toksyczne cząsteczki PCB.

Skuteczną metodą dechlorynacji PCB jest także reakcja z udziałem magnezooorganicznych związków Grinarda [49] przebiegająca w obecności odpowiednich katalizatorów homogenicznych.

W metodach chemicznej degradacji PCB należy również uwzględnić metody radiochemiczne. Promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali mniejszej niż 300 nm powoduje rozpad wiązań Cl-C w cząsteczkach PCB [50]. Prędkość reakcji rozpadu zależy od stężenia PCB a zależność ta jest wprost proporcjonalna. Obecność katalizatorów (np. R-NH₂, NaBH₄, FeCl₃, Na, Al) korzystnie wpływa na przebieg procesu, w którym etapowo następuje odłączenie atomów chloru, prowadząc do powstania nisko chlorowanych kongenerów PCB. Pozytywne efekty dechlorynacji cząsteczek PCB uzyskano podczas naświetlania wody oraz zanieczyszczeń przemysłowych, skażonych tymi związkami, promieniami UV w obecności TiO₂, jako katalizatora [51, 52].

Zespół Bunce'a [53, 54] prowadził badania nad degradacją PCB, wykorzystując promieniowanie UV w połączeniu z ozonowaniem. Proces ten występuje naturalnie w przyrodzie i może przebiegać dwoma drogami. Jedną z nich jest bezpośrednie działanie promieni słonecznych na toksyczne cząsteczki, jednakże reakcja ta przebiega bardzo wolno. Rozpad kongenerów PCB następuje głównie w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi tworzącymi się w wyniku fotolizy ozonu.

Termiczne metody degradacji PCB

Spalanie PCB

Pierwsze próby zastosowania kontrolowanej termicznej utylizacji odpadów na skalę przemysłową w Europie, w Anglii, podjęto pod koniec XIX wieku. Spowodowane to było przede wszystkim zwiększającą się ilością odpadów gromadzonych wokół rozwijających się miast, w których ryzyko wybuchu epidemii wywołanych niewłaściwą higieną wzrastało [55]. W Polsce pierwsza spalarnia odpadów rozpo-

częła pracę w Warszawie w 1912 roku, niestety została ona całkowicie zniszczona podczas Powstania Warszawskiego w 1944 roku. W 1927 roku w Poznaniu oddano do użytku spalarnię odpadów komunalnych, która pracowała do 1954 roku [56].

Z początkiem lat sześćdziesiątych w państwach Europy Zachodniej zaczęto budować spalarnie nowej generacji. Niestety emitowały one do atmosfery duże ilości powstających gazów. Dopiero z początkiem lat osiemdziesiątych głosy ekologów spowodowały, iż zaczęto modernizować działające spalarnie, a nowo powstające musiały spełniać wymogi bezpiecznych dla środowiska.

Rozbieżność w efektywności i bezpieczeństwie oferowanych typów instalacji termicznego unieszkodliwiania odpadów tkwi w rozwiązaniach konstrukcyjnych ich węzła spalania [57, 58]. Obecnie preferuje się stosowanie następujących rozwiązań konstrukcyjnych:

- instalacje z paleniskiem rusztowym,
- piece obrotowe,
- instalacje ze spalaniem w różnych odmianach warstwy fluidalnej,
- układy o spalaniu opartym na wykorzystaniu procesu pirolizy.

W termicznej utylizacji odpadów niebezpiecznych, do których należą dioksyny oraz związki koplarnarne, np. PCB, zalecane jest stosowanie czwartej z wymienionych powyżej technologii spalania – pirolizy. Podczas klasycznego spalania związki zawierające chlor mogą ulegać w tlenie przemianie, aż do powstania toksycznych bifenylenów (PCBP), dioksyn (PCDD) i pochodnych furanu (PCDF) [59].

Erickson [60] opublikował badania pokazujące warunki powstawania polidibenzofuranów tworzących się w wyniku spalania oleju mineralnego lub silikonowego zawierającego PCB. Z początkowej ilości 500ppm Arochloru zawartego w oleju powstały PCDF w ilości 5 ppm lub większym. Proces prowadzony był przy 8% dostępie tlenu, w temperaturze 675°C w czasie 0.8 sekundy. Swanson [61] opublikował rezultaty badań, w których wykazał, iż z poddawanych spalaniu oktachlorodibenzofuranów powstają homologi o mniejszej zawartości chloru.

Z badań prowadzonych pod kierunkiem Morita'y [62] wynika, że PCDF powstają w największej ilości w niezbyt wysokiej temperaturze (300°C) podczas długiego ogrzewania (2 tygodnie). Badania prowadzone przez Rappe wykazały, że początkowo powstające podczas spalania PCDF ulegają rozkładowi w temperaturze wyższej niż 700°C [63].

Destrukcja PCB w plazmie termicznej

Plazmą, w ujęciu fizykochemicznym, nazywamy gazowy stan materii, w którym stopień jonizacji sięga od ułamka do 100% [64]. Opis stanu plazmy można przedstawić równaniem kinetycznym Boltzmanna [65], czego konsekwencją jest podział plazmy na:

- niskotemperaturową, w której funkcja rozkładu elektronów nie odpowiada rozkładowi Maxwella-Boltzmanna, a temperatura termodynamiczna elektronów jonów, atomów i pozostałych cząsteczek jest różna,

- termiczną, gdzie funkcja rozkładu elektronów jest spełniona, a temperatura elektronów, jonów, molekuł i atomów jest do siebie zbliżona.

Plazmę termiczną tworzą neutralne i wzbudzone molekuły i atomy oraz elektrony i jony, będące w lokalnej równowadze termodynamicznej (temperatura elektronów, jonów, molekuł i atomów jest w przybliżeniu jednakowa). Temperatura plazmy termicznej jest praktycznie nieograniczona, możliwe jest uzyskanie temperatury rzędu 100 milionów stopni Celsjusza przy pełnym stopniu jonizacji atomów tworzących gaz roboczy [66]. Całkowity rozkład wysokotoksycznych substancji chloroorganicznych, w tym PCB, jest efektywny najczęściej w zakresie temperatur 2000 – 4000°C. Otrzymanie tak wysokich temperatur w piecach opalanych olejem lub gazem jest praktycznie niemożliwe, natomiast łatwe jest do osiągnięcia w strumieniu plazmy termicznej.

Przy wytwarzaniu plazmy termicznej mamy do czynienia z procesami kolizji pomiędzy elektronami, jonami, molekułami oraz silnym promieniowaniem ultrafioletowym, co praktycznie powoduje zerwanie wszystkich wiązań chemicznych w cząsteczkach. Dlatego plazma termiczna znalazła zastosowanie w destrukcji trudno rozkładających się związków chemicznych, między innymi PCB. W zależności od środowiska, w jakim prowadzony jest proces destrukcji w strumieniu plazmy, powstają proste cząsteczki, np. chlorowódz, tlenek węgla oraz atomy chloru i wódz. Rozkład PCB i innych związków chloroorganicznych metodą plazmy termicznej następuje prawie w 100% [67].

Plazmowa destrukcja odpadów organicznych może być prowadzona w środowisku różnych gazów. Środowisko prowadzenia procesu pozwoliło wyróżnić następujące rodzaje plazmy [68, 69]:

- Pirolizę, w której rozkład wprowadzonych związków następuje w obecności gazu obojętnego, np. argonu, helu. Głównymi produktami pirolizy plazmowej są: CO, H₂, CO₂, HCl oraz niższe węglowodory gazowe, a odpady nieorganiczne mają postać stopionego żużlu.
- Plazmę powietrzną lub tlenową. Podczas tego procesu następuje rozkład substancji w obecności tlenu lub powietrza.
- Plazmę wodną. Zastosowanie tego rodzaju destrukcji plazmowej wymaga obecności pary wodnej. Produktem jest gaz palny o wartości opałowej zbliżonej do połowy wartości opałowej metanu.
- Plazmę wodorową. Proces destrukcji prowadzony jest w obecności wodoru. Powstają tu niższe węglowodory nasycone – gazy palne.

Lachmann i współpracownicy [70] prowadzili destrukcję plazmową chlorowanych i fluorowanych węglowodorów (1,2-dichloroetanu, trichloroetanu i dichlorofluorometanu). Wyjściowe substraty uległy destrukcji w ponad 95% do etenu i etynu. Ponad 99.99% chloru pochodzącego z chlorowanych węglowodorów i ponad 99% chloru wchodzącego w skład dichlorodifluorometanu zostało rozłożonych do HCl.

Jasiński i współpracownicy [71] prowadzili destrukcję plazmową mieszaniny węglowodorów aromatycznych (CCl₄, CH₄, CHCl₃, C₆H₅CH₃) w obecności tlenu.

W przeprowadzonych doświadczeniach uzyskano całkowity rozkład węglowodorów prowadzący do powstania CO₂ i H₂O.

Podsumowanie

W początkowej fazie badań nad degradacją polichlorowanych bifenyli wykonywano przede wszystkim własności chemiczne kongenerów. Następstwem stosowania chemicznych metod unieszkodliwiania PCB jest powstawanie innych, często równie trudno degradowanych związków, które wymagają zastosowania dalszych metod degradacji prowadzących do uzyskania produktu nieszkodliwego dla środowiska. Działania te są czasochłonne i wiążą się z dodatkowymi nakładami finansowymi, co eliminuje je z praktycznego zastosowania, jako szybkiej i efektywnej metody degradacji PCB.

Wybór odpowiedniej metody degradacji polichlorowanych bifenyli zależy w dużym stopniu od rodzaju skażenia. W przypadku rozległych skażeń powierzchniowych gleby stosuje się metody biologicznej degradacji, tak jak miało to miejsce w przypadku likwidacji skażeń PCB w okolicy Hudson River w USA [72]. Biodegradacja PCB zawartego w odpadach olejowych wymaga długiego czasu, co nie jest korzystne ze względów ekologicznych. Może spowodować to większe skażenie środowiska, które nastąpi poprzez wymywanie toksycznych związków z miejsca skażenia do gleby i wód gruntowych.

W przypadku głębokich, jednostkowych skażeń gleby, powstałych na skutek wycieku z uszkodzonych urządzeń przemysłowych, np. transformatorów, można zastosować metodę plazmy termicznej *ex situ*, po wcześniejszym wyekstrahowaniu toksycznych substancji [73]. Umożliwia to szybkie i efektywne unieszkodliwienie odpadów toksycznych. Jedynym ograniczeniem stosowania tej metody są koszty budowy aparatury, w której może być prowadzony proces destrukcji lub wityfikacji wykorzystujący plazmę termiczną.

Literatura

- [1] **Erickson M.D.**, Appendix E: PCB Information Package from EPA TSCA, in Analytical Chemistry of PCBs 2nd Ed., Lewis Publishers, 1997, 597-619.
- [2] **Council Directive 75/439/EEC** of 16 June 1975 on the disposal of waste oils.
- [3] **Council Directive 96/59/EC** of 16 September 1996 on the disposal of polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls (PCB/PCT).
- [4] **Directive 2008/98/EC** European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives.
- [5] **Wagner U.K.**: PCB-Situation in Europe, in Proceedings: PCB Seminar New Orleans, LA: Electric Power Research Institute, 1993, 1-17.
- [6] **Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R.**: Composition of PCB isomers and congeners in technical Chlorofen produced in Poland, Int. J. Environ. Anal. Chem., 1992,47:129-136.

- [7] **Rutkowski M., Beran E., Grylewicz S., Stolarski M.:** Opracowanie systemu przeciwdziałania skażeniu środowiska naturalnego w Polsce polichlorowanymi bifenydami (PCB), I Sympozjum Związki chloroorganiczne w środowisku, Zagrożenie zdrowia, Dębe koło Warszawy, 4-6 maj, 1995.
- [8] **Pinkiewicz I.:** Eksploatacja i bezpieczne wycofywanie z eksploatacji urządzeń zawierających PCB, 2001: http://www.pcb.pl/tec_wycofanie.shtml
- [9] **Darmiento F.T.:** Understanding PCB Cleanup and Guidelines, in PCB Forum Houston, TX: 5th International Conference for the Remediation of PCB Contamination, March 15-16, 1993, 11-17.
- [10] **Woodyard J.P., King J.J.:** PCB Management Handbook, 2nd Ed., New York: Executive Enterprises Publications Co., Inc. 1992.
- [11] **Arbuckle J.G.:** Environmental Law Handbook- Eleventh Edition, Rockvill, MD: Government Institute, Inc., 1991.
- [12] **Decyzja Rady 2006/507/WE** z 14 października 2004 roku dotycząca zawarcia, w imieniu Wspólnoty Europejskiej, Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych.
- [13] **Brinkman U.A.Th., De Kok A.:** Production, properties and usage, Chapter 1 in Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalens, Dibenzodioxins and related products, R.D. Kimbrough, Ed. (New York:Elsevier/North- Holland Biomedical Press), 1980, 1-40.
- [14] **Monsanto Company:** Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Material Safty Data, in M.D. Erickson – Analytical Chemistry of PCBs, 2nd Ed., Lewis Publisher, Boca Raton, NY, Masseurachusetts, Appendix F, 1995, 621-62.
- [15] **Mitten M.E., Dress K.S., Krochta W.G., Ewald F.P., De Witi B.J.:** Chlorocarbons, Encyklopedia of industrial chemical analysis, 1990, 9:369-510, John Wiley & Sons.
- [16] **Brenner V., Arensdorf J.J., Focht D.D.:** Genetic construction of PCB degraders, Biodegrad., 1194, 5:359-377.
- [17] **Master, E.R., McKinlay, J.J., Stewart, G.R., Mohn, W.W.:** Biphenyl uptake by psychrotolerant *Pseudomonas sp* strain Cam-1 and mesophilic *Burkholderia sp* strain LB400. Can. J. Microbiol., 2005, 51: 399-404.
- [18] **Master, E.R., Mohn, W.W.:** Induction of bphA, encoding biphenyl dioxygenase, in two polychlorinated biphenyl-degrading bacteria, psychrotolerant *Pseudomonas* strain Cam-1 and mesophilic *Burkholderia* strain LB400. Appl.Environ. Microbiol., 2001, 67: 2669-2676.
- [19] **Ohtsubo, Y., Goto, H., Nagata, Y., Kudo, T., Tsuda, M.:** Identification of a response regulator gene for catabolite control from a PCB-degrading beta- proteobacteria, *Acidovorax sp* KKS102. Mol. Microbiol., 2006, 60: 1563-1575.
- [20] **Yang, X., Liu, X., Song, L., Xie, F., Zhang, G., Qian, S.:** Characterization and functional analysis of a novel gene cluster involved in biphenyl degradation in *Rhodococcus sp* strain R04. J.Appl. Microbiol., 2007, 103: 2214-2224.
- [21] **Odom J.M., Singleton R.:** The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives, 1993, Springer-Verlag, New York.
- [22] **Colleran E., Finnegan F., Lens P.:** Anaerobic Treatment of Sulphate-Reducing – Containing Wastes Stream, Antonie van Leeuwenhoek, 1995, 67:29-46.
- [23] **Beller H.R., Spormann A.M.:** Benzylsuccinate Formation as a Means of Anaerobic Toluene Activation by Sulfate-Reducing Strain PROTOL1, Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63:3729-3731.

- [24] **Edwards E.A., Wills L.E., Reinhard M., Grabic-Galic D.:** Anaerobic Degradation of Toluene and Xylene by Aquifer Microorganisms under Sulfate-Reducing Conditions, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1992, 58: 794-800.
- [25] **Zumft W.G.:** The denitrifying procaryotes in *The procaryotes*, Springer- Verlag, 1992, Inc., New York, 554-582.
- [26] [**Zumft W.G.:** Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 1997, 61:533.
- [27] **Heider J., Spormann A.M., Beller H.R., Widdel F.:** Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons, *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 459-473.
- [28] **Dingyi Y., Quensen III J.F., Tiedje J.M., Boyd S. A.:** Evidence for para dechlorination of polychlorobiphenyls by Methanogenic Bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 61: 2166-2171.
- [29] **Nies L., Vogel M.:** Effects of organic substrates on dechlorination of Aroclor 1242 in anaerobic sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990, 56: 2612-2617
- [30] **Quensen III J.F., Boyd S. A., Tiedje J. M.:** Dechlorination of four commercial polychlorinated biphenyls mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990, 56: 2360-2369.
- [31] **Mohn W.W., Tiedje J.M.:** Microbial Reductive Dehalogenation, *Microbiol. Rev.*, 1992, 56:482-507.
- [32] **Holliger C., Schraa G.:** Physiological meaning and potential for application of reductive dehalogenation by anaerobic bacteria, *FEMS Microbiol. Rev.*, 1994, 15:297-305.
- [33] **Hagblom M.M., Rivera M.D., Young L.Y.:** Influence of alternative electron acceptors on the anaerobic biodegradability of chlorinated phenols and benzoic acids, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, 59:1162-1167.
- [34] **Lovely D.R.:** Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, *Microbiol. Rev.*, 1991, 55: 259-287.
- [35] **Kazumi J., Hagblom M.M., Young L.Y.:** Diversity of anaerobic microbial processes in chlorobenzoate degradation: nitrate, iron, sulfate, carbonate as electron acceptors, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1995, 43: 929-936.
- [36] **Yadav J.S., Reddy C.:** Mineralization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and mixtures of 2,4-D and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by *P. chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, 59: 2904-2908.
- [37] **Yadav J.S., Wallace R.E., Reddy C.A.:** Mineralization of mono- and dichlorobenzenes simultaneous degradation of chloro- and methyl-substituted benzenes by the white rot fungus *P. chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 61: 677-680.
- [38] **Yadav J.S., Quensen III J., Tiedje J., Reddy C.A.:** Degradation of PCB Mixtures (Aroclors 1242,1254,1260) by the white rot fungus *P. chrysosporium* as evidenced by congener-specific analysis, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 7: 2560-2565.
- [39] **Dmochewitz S., Ballschmiter K.:** Microbial transformation of technical mixtures of PCB by fungus *Aspergillus niger*, *Chemosphere*, 1998, 17:111-121.
- [40] **Bumpus A.W., Aust S.D.:** Biodegradation of environmental pollutants by white rot fungus *Phen Phanerochaete chrysosporium*: involvement of the lignin degrading system, *Bioassays*, 1987 6: pp 116-120.
- [41] **Hammel K.E.:** Oxidation of aromatic pollutants by lignin- degrading fungi and their extracellular peroxidases, pp 41-60. In Sigel H. and Sigel A.(ed), *Metal ion in biological systems*, vol 28. Degradation of environmental pollutants by microorganisms and their metalloenzymes., 1992, Marcel Dekker, Inc., New York.

- [42] **Reddy C.A.:** An overview of the recent advances of the physiology and molecular biology of lignin peroxidases of *Phenerochaete chrysosporium.*, J. Biotechnol., 1993, 30: 91-107.
- [43] [43] **Kohler A., Jager A., Willershausen H., Graf. H.:** Extracellular ligninase of *P. chrysosporium.* Burdsall has no role in the degradation of DDT, Appl. Microbiol. Biotechnol., 1988, 29: 618-620.
- [44] **Macek T., Mackova M., Holubkova A., Burkhard J., Demnerova K.:** Biodegradation of PCBs by plant cells and the effect on peroxidase activity, Int. Biodeterior. Biodegrad., 1996, 37, 245.
- [45] **Mackova M., Macek T., Ocenaskova J., Burkhard J., Demnerova K., Pazlarova J.:** Biodegradation of polychlorinated biphenyls by plant cells, Int. Biodeterior. Biodegrad. 1997, 39:317-325.
- [46] **Mackova M., Macek T., Kucerova P., Burkhard J., Pazlarova J., Demnerova K.:** Degradation of polychlorinated biphenyls by hairy root culture of *Solanum nigrum*, Biotechnol. Lett., 1997, 19:787-790.
- [47] **Manion J.A., Mulder P., Louw R.:** Gas-phase hydrogenolysis of PCB", Environ. Sci. Technol., 1985, 19:280-282.
- [48] **Hedden D.R., R.W. Johnson, K.J. Youtsey, L.Hiffman, T.N. Kaines:** Catalytic hydrogenation of waste oils, presentation at 80th Air Pollution Control Association annual meeting, New York, June 1987.
- [49] **Morrison R., Boyd R.:** Chemia organiczna, PWN Warszawa, 1992, tom 2: 20-32; tom 1: 123-126.
- [50] **Lin Y., Gupta G., Baker J.:** Photodegradation of PCB congeners using simulated sunlight and diethylamine, Chemosphere, 1995, 31: 3323.
- [51] **Felip E., Ferri F., Lupi C., Trieff N., Volpi F., Domenico A.:** Structure-dependent photocatalytic degradation of polychlorobiphenyls in a TiO₂ aqueous system, Chemosphere, 1996, 33: 2263-2271.
- [52] **Chiarenzelli I., Scrudato R., Wunderlich M., Rafferty D., Jensen K., Oenga G., Roberts R., Pagano J.:** Photodecomposition of PCBs absorbed on sediment and industrial waste: implication for photocatalytic treatment of contaminated solids, Chemosphere, 1995, 31:3259-3272.
- [53] **Bunce N.J., Landers J.P., Langshaw J., Nakai J.S.:** An assessment of the importance of direct solar degradation of some simple chlorinated benzenes and biphenyls in the vapor phase", Environ. Sci Technol., 1989, 21:305-307.
- [54] **Bunce N.J.:** Photodechlorination of PCBs: Current Status, Chemosphere, 1982, 11:701-714.
- [55] **Listwan A., Pająk T.:** Bezpieczne ekologicznie i efektywne unieszkodliwianie odpadów komunalnych metodami termicznymi. Analiza i katalog instalacji. Praca wykonana na zlecenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, 1997, Kraków.
- [56] **Pająk T.:** Termiczna utylizacja odpadów komunalnych – jako element współczesnej kompleksowej gospodarki odpadami, Przegląd Komunalny, 1998, 3:17-40.
- [57] **Rappe C., Marklund S., Kiejller L-O, Bergqvist P-A, Hansson M.:** Polychlorinated dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and other polynuclear aromatics (PCPNAs) formed during PCB fires, Chem. Scripta, 1982, 20:56-61.
- [58] **Buser H-R, Rappe C.:** Formation of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) from the Pyrolysis of Individual PCB Isomers, Chemosphere, 1979, 8:157-174.

- [59] **Erickson M.D., Swanson S.E., Flora J.D. Jr., Hinshaw G.D.:** Polychlorinated Dibenzofurans and Other Thermal Combustion Products and Dielectric Fluids Containing Polychlorinated Biphenyls, *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23: 462-469.
- [60] **Swanson S.E., Erickson M.D., Moody L., Hagem D.T.:** Thermal Combustion of Octachlorodibenzofurans to Form Lower PCDFs, Chapter 8 in *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective*, Rappe C., Choudhary G., Keith L.H., Eds., Ann Arbor, MI: Lewis Publishing Company, 1986, 109-119.
- [61] **Morita M., Nakagawa J., Rappe C.:** Polychlorinated Dibenzofuran (PCDF) Formation From PCB Mixture by Heat and Oxygen, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1978, 19:665-670.
- [62] **Rappe C.:** Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction. Reaction, Levels, Patterns, Profiles and Trends, *Chemosphere*, 1992, 25:41-44.
- [63] **Huczko A.:** Chemia plazmy a ochrona środowiska, Pierwsze zastosowanie plazmy termicznej, *Wiadomości Chemiczne*, 1994, 48: 457-480.
- [64] **Gustafson J.B., Beris A.N., Foley:** *AIChE J.*, 1990, 36:1439.
- [65] **Cedzyńska K., Kołaciński Z.:** Plazma w procesie utylizacji odpadów, 1996, IV Konferencja Naukowo-Techniczna Termiczna utylizacja odpadów, Poznań.
- [66] **Cedzyńska K., Kołaciński Z.:** Plazma termiczna, *Technologie*, 1998, 14-18.
- [67] **Kołaciński Z., Cedzyńska K.:** "An Overview of Plasma Technologies for PCB Destruction", 1996, – Analysis and Utylization of Oily Wastes, Gdańsk.
- [68] **Kołaciński Z., Cedzyńska K.:** Piroliza plazmowa alternatywą spalania odpadów, III Międzynarodowa Konferencja: Spalanie odpadów- technologie i problemy, 1997, Szczyrk, 551-562.
- [69] **Lachmann J., Borger I., Kleffe R.:** Decomposition of Chlorinated and Fluorinated Hydrocarbons in Plasma Jets, *Berichte*, 1995, 1166: 591-597.
- [70] **Jasiński M., Dors M., Mizeraczyk J., Lubański M., Zakrzewski Z.,** Removal of Hydrocarbons in a Microwave Torch Plasma, 1995, 2465-2476.
- [71] **Hrkness M.R., McDermontt J.B., Abramowicz D.A., Salvo J.J., Flanagan W.P., Sthepens M., Mondello F.J., May R.J , Lobos J.H., Carroll K.M., Brennan M.J., Bracco A.A., Fish K.M., Warner G.L., Wilson P.R., Dietrich D.K., Lin D.T., Morgan C.B., Gately W.L.:** In situ stimulation of Aerobic PCB Biodegradation in Hudson River Sediments, *Sci.*, 1993, 259:503-507.
- [72] **Geimer R.M., Batdorf J.A., Wolfe W.P.:** Test Results from the Plasma Hearth Process Demonstration on /Rocky Flats Supercompacted TRU Waste, 1992, SAIC-92/1226.

THE UTYLIZATION OF ENERGY INDUSTRY WASTE POLLUTED BY POLYCHLORINATED BIPHENYLS

Summary

The aim of the work was to review the biological, chemical and thermal degradation methods of polychlorinated biphenyls (PCB) listed as the hazardous wastes by the European Commission. After qualification to the dangerous waste their utilization requires following the restricted rules of the disposal and destruction.