

Elżbieta Beran, Stanisław Gryglewicz

# **P C B**

## odpad niebezpieczny środowisku

Wrocław, listopad 1997



## W PROWADZENIE

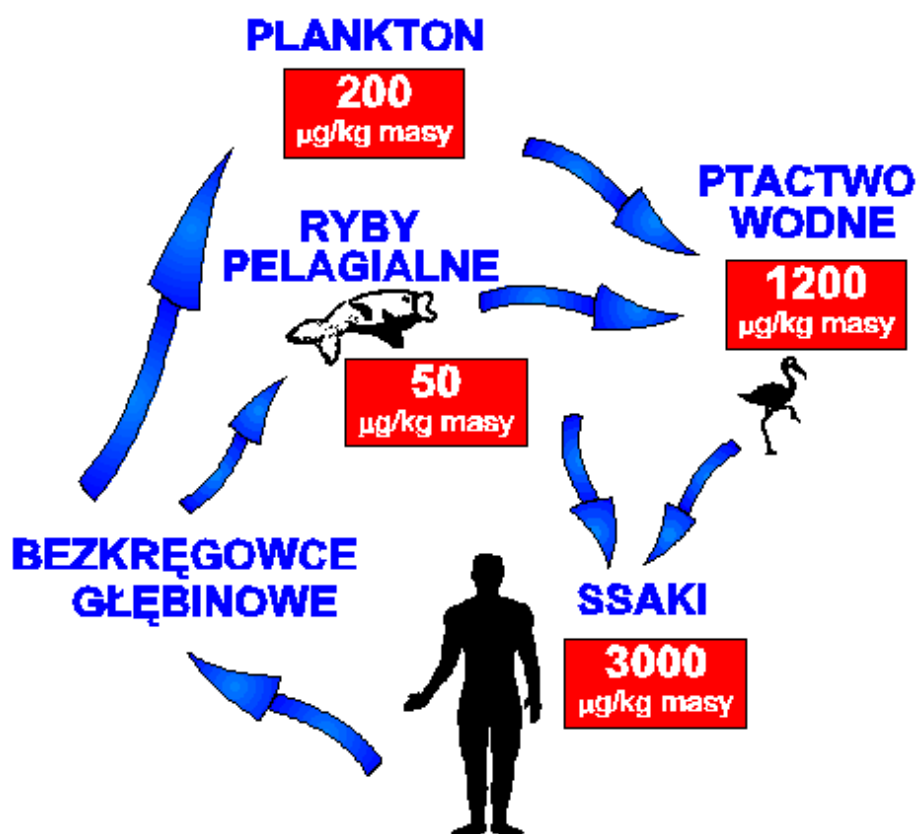
Skażenie środowiska naturalnego polichlorowanymi bifenyłami (PCB) jest postrzegane jako jeden z globalnych problemów ekologicznych na świecie. Istnieje realne zagrożenie środowiska naturalnego w Polsce, z uwagi na posiadane urządzenia elektroenergetyczne zawierające te trucizny, nieświadomy import i obrót produktami zanieczyszczonymi PCB oraz niekontrolowaną zbiórkę i utylizację odpadów, w których mogą występować PCB.

Zdecydowane działania uprzemysłowionych państw w zakresie uregulowań prawnych i intensyfikacja prac związanych z kontrolą i utylizacją PCB na świecie wymaga wdrożenia krajowego systemu przeciwdziałania skażeniu środowiska naturalnego w Polsce związkami polichlorobifenyłu.

Do rozwiązania wymienionych problemów Polska zobowiązana jest jako sygnatariusz porozumień międzynarodowych w dziedzinie ochrony środowiska (Konwencja Helsińska). Wymaga tego także akt stowarzyszeniowy z Unią Europejską, w której szczególną uwagę poświęca się zagadnieniu ochrony środowiska przed skutkami skażenia PCB, co znajduje wyraz m. in. w obowiązujących tam przepisach prawnych.

W broszurze pragniemy przybliżyć zagrożenie środowiska naturalnego przez PCB, wskazać podjęte kierunki przeciwdziałania jak i omówić problemy związane z kontrolą płynów eksploatacyjnych na zawartość PCB i możliwościami utylizacji lub bezpiecznej likwidacji urządzeń z PCB w Polsce.

*Autorzy*



PCBs, którymi człowiek zanieczyszcza środowisko, wracają do nas w pokarmie

## **P**OLICHLOROWANE BIFENYLE (PCB) - ZAGROŻENIE ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Polichlorowane bifenyle, określane powszechnie skrótem PCB lub też PCBs (w języku angielskim) w celu podkreślenia iż występują zazwyczaj jako mieszanina kongenerów, nie występują w przyrodzie jako naturalne związki chemiczne, a ich pojawienie się w środowisku naturalnym wynika z nieświadomej bądź nieodpowiedzialnej działalności człowieka.

Polichlorowane bifenyle podobnie jak freony, pestycydy czy inne związki chloroorganiczne po okresie powszechnego stosowania i wzmożonej produkcji przedostały się do środowiska naturalnego. W związku z tym produkcja ich została wstrzymana i podjęto działania zmierzające do ograniczenia związanych z nimi zagrożeń. Polichlorowane bifenyle (PCB)) otrzymywano na skalę techniczną w bezpośredniej reakcji bifenylu z chlorem, uzyskując mieszaniny kongenerów o składzie zależnym od proporcji chloru i bifenylu oraz warunków przeprowadzanej syntezy.

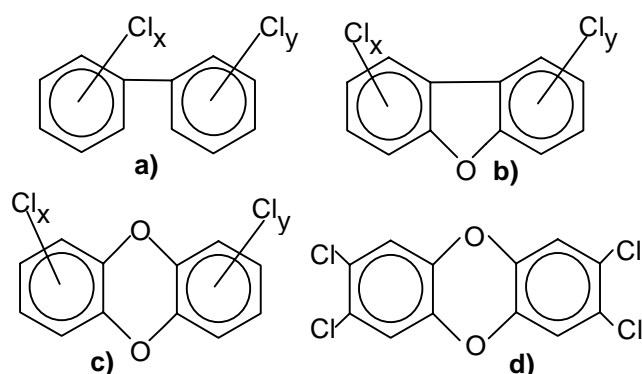
Empiryczny wzór  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  (gdzie  $n$  może wynosić od 1 do 10) wskazuje, że istnieć mogą pochodne mono, di, tri, aż do dekachlorobifenyli (tabela 1), w których zawartość masowa chloru wynosi od kilku do 50-60% masowych. Teoretycznie

więc polichlorowane bifenyle mogą występować w formie 209 kongenerów różniących się liczbą atomów chloru i ich pozycją w podstawieniu bifenylu, trudnych do rozdzielania ze względu na znikome różnice w ich właściwościach fizykochemicznych.

Ze względu na swoje właściwości polichlorowane bifenyle znalazły liczne zastosowania, szczególnie tam, gdzie tradycyjne oleje mineralne nie mogły sprostać stawianym przed nimi wymaganiom. PCB jako ciecze niepalne, o bardzo dobrych stabilnych własnościach dielektrycznych, odporne chemicznie, były w znacznych ilościach produkowane w latach 1950 - 1970 i szeroko stosowane jako podstawowe komponenty cieczy izolacyjnych do napełniania transformatorów i kondensatorów, jako płyny hydrauliczne, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory do tworzyw sztucznych oraz środki konserwujące i impregnujące.

**Tablica 1.** Szereg homologiczny chlorowcopochodnych bifenylu.

<b>Homolog</b>	<b>Wzór cząsteczkowy</b>	<b>Liczba izomerów</b>
Monochlorobifenyl	$C_{12}H_9Cl$	3
Dichlorobifenyl	$C_{12}H_8Cl_2$	12
Trichlorobifenyl	$C_{12}H_7Cl_3$	24
Tetrachlorobifenyl	$C_{12}H_6Cl_4$	42
Pentachlorobifenyl	$C_{12}H_5Cl_5$	46
Heksachlorobifenyl	$C_{12}H_4Cl_6$	42
Heptachlorobifenyl	$C_{12}H_3Cl_7$	24
Oktachlorobifenyl	$C_{12}H_2Cl_8$	12
Nonachlorobifenyl	$C_{12}HCl_9$	3
Dekachlorobifenyl	$C_{12}Cl_{10}$	1



Rys.1. Wzór ogólny cząsteczki: a) polichlorobifenylu,  
 b) polichlorodwubenzofuranu, c) polichlorodwubenzodioxyny  
 d) 2,3,7,8- tetrachlorodwubenzodioxyna (TCDD)

Wielkość światowej produkcji PCB nie jest dokładnie znana. Przyjmuje się szacunkowo, że w szczytowym rozwoju produkcji wynosiła 100 tys. ton/rok.

Główne ilości tych cieczy, bo aż 75% zużywano do produkcji olejów elektroizolacyjnych, którymi napełniano transformatory i kondensatory. W zależności od potrzeb stosowane były mieszaniny PCB o różnej zawartości chloru w cząsteczce, jak również ze względów lepkościowych rozcieńczano je trój- i czterochlorobenzenem. Biorąc pod uwagę iż okres eksploatacji transformatorów jest co najmniej kilkunastoletni a kondensatorów znacznie dłuższy, w latach 1950 -1970 w wielu krajach przybywało setki a nawet tysiące urządzeń z PCB.

Handlowe gatunki polichlorowanych bifenyli (zwane ogólnie askarelami) produkowane przez różnych wytwórców na świecie posiadały różne nazwy (tablica 2).

**Tablica 2.** Niektóre typowe nazwy handlowe askareli

<b>Nazwa handlowa</b>	<b>Wytwórca</b>	<b>Kraj wytwórcy</b>
ASBESTOL	American Corporation	USA
ACECLOR	ACEC	Belgia
APIROLIO	Caffaro	Włochy
AROCLOR	Monsanto	USA
BAKOLA 131	Monsanto	USA
CLORINOL	Sprague electric	USA
CLOPHEN	Bayer	Niemcy
DIACLOR	Sangamo electric	USA
DYCANOL	Cornell Dubille	USA
ELEMEX	McGraw Edison	USA
EUCAREL	Elektrical Utilities	USA
HYVOL	Aerovox	USA
INERTEEN	Westinghouse	USA
KANECHLOR	Kanegafuchi	Japonia
NO-FAMOL	Wagner Electric	USA
PYRALENE	Prodelec	Francja
PYRANOL	General Electric	USA
PYROCLOR	Monsanto	Wielka Brytania
SAF-T-KUHL	Kuhlmann Electric	USA
SOVTOL/SOVOL	Sovtol/Sovol	WNP*

\* - Wspólnota Niepodległych Państw, poprzednio ZSRR

Również w Polsce w Zakładach Azotowych w Tarnowie przez pewien czas produkowano w skali doświadczalnej PCB. Wiadomym jest, że od roku 1967 do połowy 1981 roku niektóre produkowane w Polsce kondensatory napełniane były płynami z PCB, pochodzącymi głównie z Czechosłowacji, Francji bądź USA. W latach 70/80 również znaczne ilości kondensatorów z polichlorowanymi bifenyłami sprowadzano zza granicy, w tym głównie z NRD i ZSRR. Ocenia się, że w samych tylko kondensatorach może znajdować się setki ton PCBs.

Według przeprowadzonego dotychczas rozeznania, najczęściej eksploatowane w Polsce kondensatory, w których jako syciwo zastosowano polichlorowane bifenylole, posiadają następujące oznaczenia literowe:

- produkowane w Polsce: C
- produkowane w NRD: BK, LKC, LKP, LKCI, LKPI, KCI, KPI, LKPF, LPXF
- produkowane w ZSRR: KC
- produkowane w Rumunii: FSME, FCME
- produkowane w Austrii: EMC
- produkowane w Szwecji: CR

Oprócz kondensatorów w przemyśle mogą jeszcze pracować transformatory z importu, wypełnione płynami na bazie PCB lub wypełnione olejami mineralnymi skażonymi PCB na skutek nieświadomego obchodzenia się z tymi związkami

Pod koniec lat sześćdziesiątych okazało się, że PCB przynoszą nie tylko korzyści techniczne lecz także stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego - zaczęto odkrywać ich ślady w odległych regionach Arktyki i Antarktydy - a więc w regionach gdzie zanieczyszczenia przemysłowe nie powinny występować. Konsekwentnie prowadzone w latach 70-tych badania wykazały, że PCB należą do związków bardzo trudno ulegających biodegradacji. Drogą łańcuchów troficznych PCB mogą kumulować się w organizmach zwierząt i ludzi, wywołując uszkodzenia wątroby, śledziony i nerek. Stwierdzono także poważny wpływ PCB na zapis genetyczny w komórkach człowieka i działanie kancerogenne.

Przedostawanie się PCB do organizmów żywych może następować na skutek awarii urządzeń w których są stosowane,

jak również, a może przede wszystkim, na skutek niewłaściwego składowania i utylizacji zużytych odpadowych produktów zawierających PCB, np. pozbywania się ich bez zabezpieczenia i kontroli, łącznie z odpadami komunalnymi oraz ściekami.

Problem szkodliwości polichlorowanych bifenyli został szczególnie nagłośniony, kiedy okazało się, że przy zwykłym spalaniu PCB tworzą się związki typu dioksyn i furanów, należące do jednych z najbardziej groźnych trucizn (rys. 1) w tym czterochlorodwubenzodioksyny (TCDD) uznawanej za „super truciznę”.

W związku z powyższym już w latach siedemdziesiątych podjęto akcję mającą na celu ograniczenie produkcji i stosowania PCB. W wielu krajach produkcja PCB została wstrzymana, a w innych ich stosowanie dopuszczono jedynie w systemach zamkniętych i przystąpiono do rozwiązywania ogromnego problemu likwidacji setek tysięcy ton tych związków. Brak pełnych możliwości efektywnego i bezpiecznego unicestwienia polichlorowanych bifenyli, jak również olbrzymie koszty z tym związane, spowodowały nielegalne pozbywanie się PCB przez dodawanie ich do różnych olejów przepracowanych. W wielu przypadkach, we wcześniejszym okresie, mogło być to działanie nieświadome.

Ponieważ stosowane na świecie technologie regeneracji olejów przepracowanych nie dawały możliwości usunięcia z nich związków o dużej zawartości chloru, pojawiły się na rynku zanieczyszczone PCB oleje mineralne, do produkcji których użyto wtórnych rafinatów.

Z wymienionych względów problematyka kontroli i utylizacji PCB nabrała rozgłosu w wielu krajach.

Już w 1976r w krajach należących do EWG na podstawie Dyrektywy Rady 76/403/EWG z dn. 6.04.1976 dokonano ujednolicenia przepisów państw członkowskich w dziedzinie usuwania PCB (i PCT- polichlorowanych trifenyli), a w Dyrektywie Rady 76/769/EWG z dn. 27.07.1976, dotyczących zrównania przepisów prawnych i administracyjnych państw członkowskich o ograniczeniu sprzedaży i stosowania określonych niebezpiecznych materiałów i preparatów (gdzie w pozycji 1. załącznika 1 wymienione są PCB), zwrócono uwagę na konieczność regularnego badania całego problemu odpadów z PCB (i PCT). Należy przy tym nadmienić iż PCB/PCT zaklasyfikowano do tzw. reszkowych niebezpiecznych odpadów, których nie wolno ponownie zużyć (zutylizować) czy stosować. W ciągu ostatnich 20 lat w krajach zachodnich, przy zaangażowaniu dużych zespołów ludzkich, podjęto szeroko zakrojone działania zmierzające do ograniczenia rozprzestrzeniania się polichlorowanych bifenyli w środowisku.

W zależności od możliwości poszczególnych krajów przystąpiono do realizacji poniższych zadań:

- podjęto działania zapobiegające niekontrolowanemu składowaniu i usuwaniu odpadów z PCB oraz stosowaniu procesów ich degradacji zagrażających środowisku
- wprowadzono przepisy wykonawcze dotyczące kontrolowanego usuwania PCB
- ustalono górną wartość graniczną zawartości PCB/PCT w zużytych olejach poddawanych obróbce lub wykorzystywanych jako paliwa na poziomie 50 ppm, nakazując, aby oleje o zawartości powyżej 50 ppm PCB/PCT, były traktowane i usuwane jak odpady niebezpieczne
- przystąpiono do oznakowania przyrządów zawierających PCB i ich inwentaryzacji, która jest systematycznie aktualizowana, co daje moż-

liwość określenia istniejących ilości PCB i prawnego kontrolowanego usuwania i/lub dekontaminacji urządzeń z PCB

- ze środków rządowych i ochrony środowiska wsparto finansowo programy i przedsięwzięcia mające na celu przygotowanie technologii i urządzeń do usuwania, dekontaminacji i składowania odpadów PCB, a przedsiębiorstwom, które zajęły się dekontaminacją i/lub usuwaniem PCB, odpadów z PCB i/lub przyrządów z zawartością PCB, wydano specjalne zezwolenia.

Szereg dyrektyw obowiązujących w krajach EWG oraz podjęte na ich podstawie działania stanowiły podstawę do stworzenia systemu monitoringu PCB i nadzoru nad przedsiębiorstwami posiadającymi lub usuwającymi odpady PCB, systemu rozwiązań organizacyjnych pozwalających na przewóz i magazynowanie takich odpadów oraz opracowanie programów umożliwiających różne operacje ich unieszkodliwiania.

Wymiana doświadczeń umożliwiła wydanie w 1996r nowej Dyrektywy Rady Wspólnoty Europejskiej 96/59/WE w sprawie usuwania polichlorowanych dwufenyli i polichlorowanych trójfenyli, zastępującej dyrektywę 76/403/EWG.

Traktat stowarzyszeniowy z Unią Europejską, która jak wiadać dużą uwagę poświęca zagadnieniom ochrony środowiska przed skutkami skażenia przez PCB, wymaga od Polski również podjęcia działań związanych z tym zagadnieniem. Do rozwiązania problemów dotyczących dekontaminacji i usuwania odpadów z PCB zobowiązana jest również Polska jako sygnatariusz porozumień międzynarodowych w dziedzinie ochrony środowiska, w tym Konwencji Helsińskiej o Ochronie Wód Morza Bałtyckiego.

Zgodnie z zaleceniami Konwencji Oslo-Paryż o Ochronie Wód Morza Północnego i Konwencji Helsińskiej kraje człon-

kowskie winny podjąć się realizacji programów krajowych w zakresie ochrony przed PCB/PCT obejmujących:

- zakaz produkcji, importu i obrotu substancjami i wyrobami zawierającymi PCB i PCT,
- zakaz stosowania PCB i PCT w produkcji wyrobów,
- inwentaryzację wyrobów pozostających w eksploatacji,
- oznakowanie wyrobów pozostających w eksploatacji,
- określenie terminu zaprzestania eksploatacji (zalecenia konwencji Oslo-Paryż, określają termin na 2000r, a zalecenia konwencji Helsińskiej nie określają terminu, choć w **Dyrektywie 96/59/EC termin określa się na 2010r.**
- opracowanie technologii niszczenia substancji zawierających PCB i PCT oraz bezpiecznego usuwania i składowania wyrobów zawierających PCB/PCT, które nie mogą być bezpiecznie zniszczone.
- budowę instalacji do niszczenia substancji i wyrobów zawierających PCB i PCT.

Śledząc doniesienia literaturowe na temat PCB oraz prowadząc w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej badania związane zarówno z regeneracją olejów mineralnych jak i oceną ich czystości autorzy niniejszego opracowania od szeregu lat starali się nagłośnić w Polsce problem zagrożenia środowiska naturalnego przez PCB [1].

Dostrzegając znaczenie zagadnień związanych z analityką PCB, i kontrolą na zawartość PCB urządzeń z olejami o nieznanym składzie chemicznym, specjalnie w różnych klasach olejów eksploatowanych oraz przetworzonych i produktach z nich uzyskiwanych, bądź też komponentach olejów oferowanych na rynku, w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, w wyniku nawiązania współ-

pracy z Centralnym Laboratorium Naftowym w Warszawie i UNIDO przy ONZ, już od 1992 r. rozpoczęto wykonywanie analiz olejów pod względem zawartości PCB, przy poziomie wykrywalności 1 ppm.

Oznaczenia zawartości PCB w próbkach olejów wykonywano są zgodnie z zasadami norm kontroli PCB, stosowanymi na świecie, tj. normą IEC 997/88, EPA-600/4-81-045, DIN 51527, ASTM D-4059/91, CEN/TC 19/WG22.

Szereg przeprowadzonych analiz kontrolnych olejów pobranych z urządzeń elektroenergetycznych, wykazało, iż obecnie nikt nie jest w stanie określić ilości transformatorów i kondensatorów pracujących jeszcze z syntetycznymi olejami typu PCB jak i urządzeń złomowanych i często sam użytkownik nieświadomy obecności PCB traktuje je jako oleje mineralne.

Również wyniki badań realizowanych przez inne ośrodki, informujące o pojawieniu się PCB w Morzu Bałtyckim [2], w tkance tłuszczowej dzikich zwierząt na wybrzeżu w Polsce [3] czy też wyniki badań wskazujące na obecność PCB w mleku matek karmiących [4] były ważnym sygnałem o występujących skażeniach przez PCB wód i gruntów.

Nieświadomość i nieodpowiedzialność w zakresie zbiórki i zabezpieczenia odpadów zawierających PCBs może już w niedługim czasie spowodować, o ile już się to nie stało, nieodwracalne straty ekologiczne, a o skali zagrożenia świadczą coraz częstsze informacje prasy, radia i TV, o pojawianiu się dzikich, niebezpiecznych wysypisk i składowisk różnego typu odpadów. Stwierdza się przy tym, że aktualnie złomowane są transformatory i kondensatory przez różnego rodzaju firmy, które nie analizują obecności PCB.

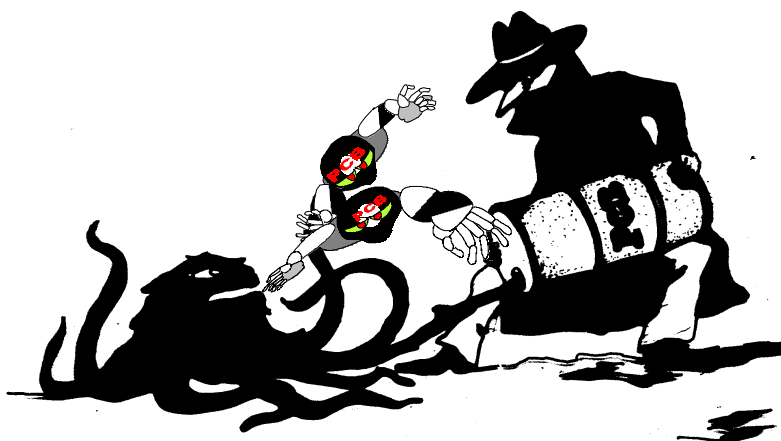
O niebezpieczeństwie niekontrolowanego zlewania płynów z PCB do olejów przetworzonych niech świadczy fakt, że 100g PCB zlane do jednej tony przetworzonych produktów naftowych sprawia, iż odpad taki nie może być już zawrócony do rafinerii do klasycznej regeneracji czy utylizacji. Gdy jedna tona oleju z transformatora, w którym jest ciecz izolacyjna o zawartości powyżej 50% PCB, zostanie skierowana wraz z przetworzonymi produktami naftowymi, zanieczyszczeniu (powyżej granicznej wartości 50ppm) ulegnie 10000 ton produktów naftowych, które poddane przeróbce w rafinerii mogą spowodować skażenie instalacji. Oleje takie winny być traktowane jak niebezpieczne i kierowane do kontrolowanej utylizacji.

Niebezpieczeństwo jakie grozi przy niekontrolowanym spalaniu w niskich temperaturach produktów zawierających PCB powinny zilustrować poniższe informacje:

- jednym z produktów utleniania PCB jest TCDD (czterochlorodwubenzodioksyna), która jest tysiące razy silniejszą dla człowieka trucizną niż cyjanek potasu,
- dopuszczalna dzienna dawka wchłaniania dla człowieka oszacowana jest na  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  g/kg,
- okres połowicznego rozkładu TCDD w organizmie człowieka szacuje się na 5 lat,
- znana katastrofa ekologiczna w miejscowości Seveso (Włochy) spowodowana została wydostaniem się do otoczenia „tylko” 2,5 kg TCDD.

Grozy skażeniu środowiska dioksyną TCDD dodaje fakt, że po trzech wielkich katastrofach przemysłowych związanych z uwolnieniem do atmosfery tego związku (Seveso, Ludwigshafen, Amsterdam), skażone na dużym obszarze domy trzeba

było rozebrać, wierzchnią warstwę gruntu zebrano i zdeponowano w zabezpieczonych miejscach, a ludzie, którzy się z tą trucizną zetknęli są pod stałą kontrolą lekarską. Przyniesione fakty podkreślają wagę problemu utylizacji olejów zawierających PCB.



## **J**AK PRZECIWDZIAŁAĆ SKAŻENIU ŚRODOWISKA NATURALNEGO W POLSCE PRZEZ PCB

Ochrona krajowego środowiska naturalnego i zdrowia ludzkiego wymaga podjęcia szybkich i skutecznych działań dla rozwiązania problemu PCB w Polsce.

Ustawa o odpadach z dn. 27.06.1997r., która od 1.01.1998 r. obowiązuje w kraju nakłada na „posiadacza” odpadów (w tym także urządzeń) z PCB obowiązek postępowania gwarantującego ich kontrolowane i bezpieczne usuwanie ze środowiska.

Ponieważ w Polsce aktualnie brak jest praktycznych rozwiązań technologicznych jak i doświadczeń w zakresie rozwiązywania problemu ostatecznego usuwania ze środowiska PCB, jako szczególnie niebezpiecznego odpadu, należy skorzystać z 20-letnich doświadczeń krajów zachodnich, tym bardziej, że ubiegając się o przyjęcie do Unii Europejskiej, na mocy układu stowarzyszeniowego, który wszedł w życie 01.02.1994 r. Polska zobowiązała się m.in. do dostosowania w ciągu 10 lat swego prawa ekologicznego do prawa UE.

Rozwiązania systemowe obowiązujące i przewidywane do wdrożenia w krajach UE, w świetle podpisanego przez Polskę

układu stowarzyszeniowego, nabierają szczególnego znaczenia w odniesieniu do gospodarki odpadami. Znamienne jest, że w wydanej przez Radę UE **”Białej Księdze”** (w której kładzie się nacisk na konieczność dostosowania krajowych unormowań prawno organizacyjnych do obowiązujących w UE), uwzględnia się większość aktów normatywnych dotyczących postępowania z odpadami niebezpiecznymi.

W Białej Księdze, w grupie przepisów przewidzianych do wdrożenia w pierwszej kolejności, są dyrektywy związane z PCB, a mianowicie:

**Dyrektywa 76/769/EWG** w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracji państw członkowskich dotyczących ograniczeń sprzedaży i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji i preparatów (w tym wymieniane są PCB/PCT).

**Dyrektywa 76/403/EWG** w sprawie usuwania polichlorowanych bifenyli i polichlorowanych trójfenyli.

Dwudziestoletnie doświadczenia krajów zachodnich, zaangażowanie dużych zespołów ludzkich w rozwiązywaniu problemu PCB i międzynarodowa wymiana doświadczeń umożliwiły wydanie w 1996 r. nowej Dyrektywy Rady Wspólnoty Europejskiej **96/59/WE** z dnia 16.09.1996 r. w sprawie usuwania polichlorowanych bifenyli i polichlorowanych trójfenyli, zastępującej dyrektywę 76/403/EWG.

Wytyczne tej dyrektywy służą zrównaniu przepisów prawnych państw członkowskich UE o kontrolowanym usuwaniu PCB, dekontaminacji lub usuwaniu przyrządów zawierających PCB i/lub usuwaniu odpadów z PCB i zmierzają do ich całkowitego wyeliminowania. Między innymi wytyczne tej najbar-

dziej aktualnej obecnie dyrektywy precyzują znaczenie poniższych terminów:

- „*PCB*”
  - polichlorowane bifenylole
  - polichlorowane trójfenylole
  - monometyloczterochlorodwufenylometan
  - monometylodwuchlorodwufenylometan
  - monometylodwubromodwufenylometan
  - mieszaniny o całkowitej zawartości wymienionych wyżej materiałów, większej niż 0,005% wagowych (50ppm).
- „*Przyrządy z PCB*” – każde urządzenie, które zawiera lub zawierało PCB (np. transformatory, kondensatory, pojemniki z pozostałościami) i nie zostało zdekontaminowane. Urządzenia które prawdopodobnie zawierają PCB traktuje się jak zawierające PCB.
- „*Odpady PCB*” – każde PCB, które są odpadami w myśl wytycznych dyrektywy 75/442/EWG.
- „*Dekontaminacja*” – wszystkie działania, które sprawiają, że można ponownie używać lub materiałowo wykorzystywać przyrządy, przedmioty, materiały lub płyny skażone PCB lub je usunąć (zniszczyć) w bezpiecznych warunkach, do nich należy również zastąpienie PCB odpowiednimi płynami nie zawierającymi PCB.
- „*Usuwanie*” wymienione w aneksie IIA dyrektywy 75/442/EWG metody D8, D9, D10, D12.

Z powyższych terminów stosowanych w programie usuwania PCB/PCT w krajach UE wynika, iż „posiadacz” – fizyczna lub prawna osoba, w posiadaniu której znajduje się PCB, odpady PCB i/lub urządzenia z PCB, jest w pełni poinformowana o możliwości występowania PCB w różnych formach i znaczeniu kontrolowanego, bezpiecznego usuwania PCB i dekontaminacji i/lub usuwania urządzeń i odpadów z PCB.

Wśród powodów wprowadzania tej dyrektywy w p. 7 podkreśla się: „Usuwanie PCB stanowi przejściowy, czasowo

ograniczony problem. Różne państwa członkowskie, nie posiadające odpowiednich możliwości usuwania PCB, znajdują się w impasie. Zasadę przestrzennej bliskości należy wobec tego zinterpretować w sposób elastyczny, aby w tej dziedzinie mogła uwidocznić się europejska solidarność. Dlatego też w obrębie Wspólnoty należy przygotować urządzenia do usuwania, dekontaminacji i składowania PCB”.

W chwili obecnej w Polsce problem usuwania PCB dotyczy przede wszystkim urządzeń z PCB, a więc transformatorów, kondensatorów i ewentualnie olejów z PCB, które mogą się pojawiać przy rozszczelnianiu tych urządzeń bądź nieświadomym opróżnianiu i zlewaniu PCB do innych olejów.

Program krajowy bezpiecznego usuwania PCB zgodnie z wymogami Ustawy o odpadach z dn. 27.06.1997r. i Dyrektywy 96/59/WE, która zapowiada pomoc przy jego realizacji winien rozpocząć się od:

- a) przeprowadzenia inwentaryzacji i zewidencjonowania urządzeń z PCB (pracujących lub złomowanych), co oznacza że „posiadacze” urządzeń co do których istnieje podejrzenie, że mogą zawierać PCB (szczególnie dotyczy to kondensatorów i transformatorów) powinni przeprowadzić ich inwentaryzację pod kątem zawartości PCB
  - urządzenia, które zawierają płyn z PCB powinny zostać specjalnie oznakowane
  - urządzenia (kondensatory, transformatory) zawierające płyny eksploatacyjne, co do których nie ma pewności czy są „czyste” należy traktować tak, jakby zawierały PCB i przeprowadzić kontrolę płynu pod kątem zawartości PCB (uwaga! - kontrola kondensatorów z nieznanym płynem izolacyjnym, po eksploatacji)
- b) opracowania programu wycofywania z eksploatacji urządzeń z PCB i podjęcia działań zmierzających do bezpiecznego, ostatecznego usunięcia PCB ze środowiska.

Należy przy tym, zgodnie z Dyrektywą 96/59/WE, przekazywać urządzenia do dekontaminacji i niszczenia tylko tym firmom, które posiadają specjalne zezwolenia na obchodzenie się z PCB (dotyczy to zarówno firm odbierających, transportujących jak i niszczących odpady z PCB).

### ***Program usuwania PCB z transformatora***

Po stwierdzeniu na podstawie analizy poziomu zawartości PCB w cieczy izolacyjnej należy podjąć decyzję czy transformator wycofać z eksploatacji, lub pozostawić, gdy istnieją uzasadnione powody zachowania transformatora w eksploatacji po uprzednim poddaniu urządzenia specjalnym procesom dekontaminacji - związanych z wymianą na ciecz izolacyjną bez PCB. Zazwyczaj takim specjalnym procesom „obróbki” poddawane są transformatory, w których oleje izolacyjne są skażone na poziomie nie przekraczającym kilku tysięcy ppm PCB w oleju.

*Pod pojęciem „obróbki” czy czyszczenia transformatora z PCB w celu jego dalszej eksploatacji należy rozumieć przeprowadzenie zabiegów redukujących zawartość PCB, jak i opróżnienie transformatora z płynu izolacyjnego zawierającego PCB i ponowne napełnienie płynem bez PCB.*

W zależności od poziomu zawartości PCB w cieczy izolacyjnej transformatora stosowane są dwie metody obróbki:

- a) „obróbka” przy zawartości powyżej 50 ppm do 2000 ppm PCB, polegająca na spuszczeniu starej cieczy izolacyjnej i ponownym napełnieniu transformatora cieczą izolującą nie zawierającą PCB. Po określo-

nych okresach eksploatacji przeprowadzane są pomiary kontrolne zawartości PCB w nowym płynie, gdyż po upływie pewnego czasu może nastąpić dyfuzja PCB z materiałów transformatora,

- b) obróbka przy większych zawartościach PCB w cieczy izolacyjnej, która może być realizowana przez: spuszczenie cieczy izolacyjnej, oczyszczanie urządzenia przy pomocy rozpuszczalników i ponowne wypełnienie transformatora cieczą izolacyjną nie zawierającą PCB.

Wymagana jest również specjalna kontrola w dalszej eksploatacji „oczyszczonych” transformatorów gdyż nie da się wykluczyć ponownego wzrostu stężenia PCB, powodowanego procesami dyfuzji (należy przy tym pamiętać, że do 2010 r, muszą być usunięte z eksploatacji urządzenia zawierające w cieczy więcej niż 50 ppm PCB).

Jest sprawą oczywistą, że przy nowym napełnieniu, ewentualnie oczyszczeniu transformatora uzyskuje się odpady z PCB, takie jak:

- spuszczone ciecze izolacyjne,
- ciecze izolacyjne, czyszczące lub użyte do płukania,
- pozostałość z odchlorowania,
- pozostałość z destylacji,
- skażone pomoce warsztatowe.

Powyższe odpady z PCB należy usunąć w sposób nieszkodliwy dla środowiska, przy czym pod pojęciem *nieszkodliwy nie jest rozumiane składowanie*. Tego typu odpady resztkowe z PCB winny zostać unieszkodliwione i ostatecznie wyeliminowane ze środowiska.

*Transformator z PCB wycofany z eksploatacji* wymaga podczas usuwania i demontażu przeprowadzenia specjalnych zabiegów dekontaminacji.

„Dekontaminacja” oznacza tutaj czyszczenie transformatora przeznaczonego do usunięcia, aby można było wykorzystać

części metalowe. Transformatory z PCB wycofywane z eksploatacji i ostatecznie usuwane, są dekontaminowane:

- a) na miejscu eksploatacji (po wyłączeniu) – dotyczy to przede wszystkim dużych urządzeń, trudnych w transporcie,
- b) w specjalnych firmach posiadających odpowiednie zezwolenia na dekontaminację i usuwanie odpadów z PCB.

Transformatory (wypełnione, opróżnione) łącznie ze spuszczoną cieczą izolacyjną z PCB podlegają podczas usuwania oficjalnej kontroli zgodnie z Ustawą o odpadach i Ustawą o ograniczeniu rozpowszechniania i stosowania określonych szkodliwych materiałów i preparatów.

A więc wszelkie operacje związane z usuwaniem transformatorów z PCB winny być prowadzone przez wyspecjalizowaną, licencjonowaną firmę. Firma ta prowadzi dekontaminację transformatorów z PCB usuwanych z eksploatacji, za pomocą technologii i urządzeń pozwalających na demontaż, mycie i odzysk materiałów i metali, jednocześnie ciecze z PCB przekazuje do destrukcji na drodze spalania lub hydrodegradacji w firmie która posiada zezwolenie Ministra Ochrony Środowiska na tego rodzaju działalność. Stosowana w firmie technologia dekontaminacji gwarantuje realizację bezpiecznego usuwania PCB i jedynie 5% mas. wyjściowej wartości transformatora, która ze względu na rodzaj materiału (np. drewno, papier) zawiera powyżej 50 ppm PCB, musi być przez firmę zabezpieczona w specjalnych kontenerach i zdeponowana w podziemnych magazynach dozwolonych do realizacji tego celu, lub przekazane do firmy, która posiada zezwolenie na ich kontrolowane spalanie.

### ***Usuwanie kondensatorów z PCB***

W przeciwieństwie do transformatorów, kondensatory nie podlegają dekontaminacji, a wszelkie zabiegi jakie są dokonywane, zgodnie z dyrektywą 96/59/WE, dotyczą ich usuwania z eksploatacji i eliminacji ze środowiska. Należy przy tym podkreślić, iż zgodnie z art. 4 dyrektywy, obowiązkowi inwentaryzacji podlegają przyrządy z zawartością większą niż 5 dm<sup>3</sup> cieczy z PCB, przy czym w przypadku kondensatorów elektrycznych obowiązuje wartość graniczna 5 dm<sup>3</sup> dla całości wszystkich części składowych układu z kilkoma kondensatorami. Może to być zatem jeden kondensator o pojemności 5 dm<sup>3</sup> i większej lub kilka mniejszych. Realizowany od lat w krajach Unii Europejskiej program inwentaryzacji i usuwania kondensatorów z PCB stanowił największy ilościowo i najtrudniejszy technicznie problem związany z ich usuwaniem i niszczeniem.

W początkowym okresie kondensatory z PCB, umieszczane w specjalnych zabezpieczonych kontenerach, deponowano w składowiskach podziemnych, szczególnie w wyrobiskach kopalni soli, przestrzegając zaleceń dyrektywy 75/442/EWG zał. IIA. W kolejnych latach w usuwaniu kondensatorów z PCB zanotowano postęp polegający na tym, że kondensatory przed zdeponowaniem rozszczelniano i częściowo opróżniano z cieczy z PCB. Postęp w dziedzinie międzynarodowych porozumień a także techniki dotyczącej usuwania niebezpiecznych odpadów stworzył szansę na usuwanie kondensatorów z PCB na drodze ich całkowitej dezintegracji i spalania, a więc całkowitego i ostatecznego usunięcia ich ze środowiska. Stąd tylko nieliczne firmy zagraniczne posiadające specjalne zezwolenia Ministerstwa Ochrony Środowiska i realizujące proces pod

specjalną kontrolą, podejmują się demontażu i niszczenia tych urządzeń.

## LITERATURA

1. Beran E., Gryglewicz S., Rutkowski M., „Polichlorowane bifenyle (PCBs) - zagrożenie środowiska naturalnego i możliwości przeciwdziałania”, *Chemik*, **3** (49), 63-67, 1996.
2. Falandysz J., Kannan K., Tanake S., Tatsukow R., „Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in col-liver oils: North Atlantic, Norwegian Sea, North Sea and Baltic Sea”. *Ambio*, Vol **23**, 4-5,7, 1994.
3. Falandysz J., Kannan K., „Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in slaughtered and game animal fats from northern part of Poland”, *Z. Lebensm. Unters Forsch.*, **195**, 17-21, 1992.
4. Ludwicki J.K., „Próba oceny ryzyka zdrowotnego w warunkach narażenia środowiskowego na chlorowane węglowodory aromatyczne” - referat wygłoszony na I Sympozjum - Związki chloroorganiczne w środowisku - zagrożenie zdrowia. Maj 1995, Dębe k/Warszawy.

## **N**AJCZĘŚCIEJ POJAWIAJĄCE SIĘ PYTANIA W ZWIĄZKU Z PCB

*Czy eksploatacja urządzeń z PCB wiąże się z dużym ryzykiem zdrowotnym dla otoczenia?*

W pełni technicznie sprawne urządzenia elektrotechniczne zawierające PCB posiadają hermetycznie zamkniętą obudowę, nie stwarzając tym samym bezpośredniego zagrożenia dla załogi. Jednak ich typowe eksploatacyjne awarie („puchnięcie” kondensatorów) powodują wydostanie się trujących cieczy na zewnątrz. Szczególnie duże niebezpieczeństwo występuje w przypadku pożarów i innych klęsk żywiołowych. Pracownicy mający styczność z urządzeniami z PCB powinni być odpowiednio przeszkoleni aby w takich wypadkach nie stać się nieświadomymi ofiarami.

*Jakie racjonalne kroki należałoby podjąć będąc posiadaczem urządzeń z PCB?*

Do 2010 r., zgodnie z zawartymi międzynarodowymi porozumieniami, Polska ma być wolna od PCB. Licząc się z tym obiektywnym faktem należy, w miarę posiadanych możliwości zainicjować przedsięwzięcia, których celem będzie jak najszybsza eliminacja PCB z zakładu. W pierwszym etapie należy dokonać przeglądu posiadanych urządzeń, korzystając ewentu-

alnie z pomocy specjalistów. Następnie zidentyfikowane urządzenia z PCB należy odpowiednio oznakować i sporządzić plan ich wymiany na bezpieczne, utylizując wycofywane z eksploatacji we współpracy z wyspecjalizowanymi firmami, posiadającymi stosowne zezwolenia na tego typu działalność.

#### *Co robić z urządzeniami wycofanymi z eksploatacji?*

Wycofane z eksploatacji urządzenia zawierające PCB, zgodnie z Uchwałą o Odpadach są odpadami niebezpiecznymi. Jeżeli zachodzi krótkoterminowa konieczność ich przechowywania na terenie przedsiębiorstwa, należy to robić w odpowiednio przystosowanym pomieszczeniu, zabezpieczonym przed dostępem osób niepowołanych. Przechowywane urządzenia muszą być oznakowane i przechowywane z dala od materiałów palnych.

#### *Czy można bezpiecznie złomować urządzenia opróżnione z cieczy zawierających polichlorowane bifenyly?*

Wylanie z transformatora lub kondensatora cieczy izolacyjnej skażonej PCB, nie zmienia zasadniczo wagi problemu. Dalej zostaje nam urządzenie w wysokim stopniu skażone polichlorowanymi bifenylami, praktycznie niemożliwe do oczyszczenia nawet metodą wielokrotnego płukania, jeżeli nie posiadamy specjalistycznej instalacji. Opróżniając transformator z ciekłej zawartości pozostawiamy w jego uzwojeniach i stałych materiałach do 10-20%, a w potraktowanych w ten sposób kondensatorach aż 80% wypełniających je pierwotnie cieczy. Należy przy tym pamiętać że zgodnie z regulacją prawną urzą-

dzenia zawierające powyżej 50 ppm PCB stanowią odpad niebezpieczny, wymagający specjalnej kontrolowanej utylizacji.

*Czy są w Polsce możliwości bezpiecznej utylizacji urządzeń zawierających polichlorowane bifenyle?*

Jest rzeczą oczywistą, że sama świadomość użytkowników urządzeń zawierających PCB, nie rozwiązuje problemu. Bezpieczna dla środowiska, zgodna z restrykcyjnymi przepisami, eliminacja PCB z obszaru naszego kraju jest sprawą złożoną zarówno z przyczyn technicznych, prawnych jak i też ekonomicznych. Tym nie mniej, takie możliwości istnieją i będą prawdopodobnie w najbliższym czasie systematycznie rozszerzane. Na naszej broszurze podajemy adresy i telefony osób i instytucji, od lat związanych z problemem PCB w Polsce, do których można się zwracać z dalszymi pytaniami.

