

PROYECTO DE ELIMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES AISLANTES

Lic. Raúl Ruíz (raul.ruiz@ensi.com.ar), Lic. Javier Marcelo Mayans (javier.mayans@ensi.com.ar)
Empresa Neuquina de Servicios de Ingeniería (ENSI)
Planta Industrial de Agua Pesada – Comisión Nacional de Energía Atómica
Ruta 237, Km 1278 – Arroyito, Provincia de Neuquén. (CP 8300).
Teléfono: 0299-4480701 / 4480703/ 4480705/ 4480707/ 4480709, FAX: 4480710

PROYECTO DE ELIMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES AISLANTES

INDICE

	Página
1. Identificación de la organización	3
2. Responsables del proyecto	3
3. Nombre del proyecto	3
4. Identificación del problema	3
5. Breve resumen del proyecto	4
6. Justificación	5
7. Objetivos	5
8. Etapas del proyecto	5
9. Productos del proceso	6
10. Beneficiarios del proyecto	6
11. Impactos del proyecto	6
12. Relación del proyecto con otras iniciativas	6
13. Aspectos administrativos	7
14. Evaluación	8
15. Decloración con potasio metálico	9
16. Planta piloto diagrama de bloques del proceso	13
17. Estado actual del Proyecto	15
18. Referencias	16

1. Identificación de la organización

Empresa Neuquina de Servicios de Ingeniería, Sociedad del Estado (ENSI S.E.): Constituida por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la Provincia del Neuquén.

2. Responsables del proyecto

El proyecto es responsabilidad del Departamento de Calidad ENSI S.E.

Jefe de Departamento: Ruiz Raúl, Licenciado en Química.

Responsable del seguimiento y desarrollo del mismo es Javier Mayans, Licenciado en Química. Laboratorio, Departamento de Calidad.

Responsable de Servicios de Tratamiento de Aceite: Departamento de Producción.

3. Nombre del proyecto

Eliminación de Bifenilos Policlorados (PCB) en aceites aislantes con potasio metálico (K⁰).

4. Identificación del Problema

En las actividades de mantenimiento de equipos eléctricos que se encuentran contaminados con PCB es necesario (además se encuentra fuertemente regulado en la Resolución 369/91 - Ministerio de Trabajo y Seguridad Social) que se tomen algunas medidas precautorias que dificultan el desarrollo normal de la actividad. Además implica un tratamiento adecuado de todo material que haya tenido contacto con el aceite y de los residuos generados.

Los Bifenilos Policlorados (PCB) son un grupo de sustancias que poseen grandes ventajas técnicas como aceite dieléctrico se ha descubierto tener otras desventajas respecto a la salud de las personas y el medio ambiente;

A través de los años, por falta de conocimiento sobre los perjuicios que posteriormente traería aparejado el uso de PCB, algunas prácticas de mantenimiento han agravado y diseminado el problema.

Ejemplos:

- En operaciones de mantenimiento de transformadores donde ha sido necesario vaciar la cuba, colocando el aceite aislante en un tanque y posteriormente proceder a la recarga del transformador ha contribuido a la contaminación de aceite de un equipo a otro.
- Otro ejemplo es el secado al vacío de aceite aislante con equipo para tal fin, mediante la recirculación de aceite. La operación de estas máquinas de un transformador a otro ha ido contaminando el dieléctrico de varios equipos.

La definición del problema establece una situación que se desea cambiar, indicando:

Si bien la reglamentación internacional (Tratado de Estocolmo) y nacional permite el uso de PCB en equipos que lo contengan hasta el año 2010.

Existe un compromiso nacional de eliminación de PCB de todos los equipos eléctricos antes del año 2010.

Cabe destacar que los equipos transformadores se encuentran distribuidos tanto en zonas aisladas como en centros muy poblados.

Lo que se pretende con este proyecto es encontrar una alternativa tecnológica que le permita a las empresas y la sociedad cumplir con ese objetivo.

Si no se realiza el proyecto, en el mejor de los casos, las empresas seguirán como lo han hecho varias, importando tecnología y exportando el material contaminado para su tratamiento al exterior con un esfuerzo económico significativo.

5. Breve resumen del proyecto

Introducción:

Los bifenilos policlorados (PCB) son un grupo prominente de compuesto químicos dentro de una clase de sustancias sintéticas conocidas en forma colectiva como Compuestos orgánicos clorados.

Se fabrica en respuesta a las necesidades de la industria eléctrica de un líquido aislante y refrigerante más seguro para transformadores industriales y capacitores. Este ha sido el mayor uso de los PCB. También se les dio otros usos entre 1977 y 1980, como fluidos hidráulicos; como cobertores de superficie libre de carbón para papel de copia; como plastificados en sellos, resinas sintéticas, gomas, pinturas, ceras, y asfaltos; retardantes de llamas y aceites lubricantes.

Irónicamente. Una de las propiedades de los PCB que le dio el amplio uso industrial mundial - su estabilidad química - es también una de las propiedades que provoca la mayor preocupación.

Es de mencionar que previo a este proyecto, se ha llevado a cabo un proceso evaluativo a escala de laboratorio.

El proyecto pretende optimizar un proceso a escala piloto para la destrucción / eliminación química con Potasio Metálico de bifenilos policlorados en aceites de transformador contaminados, a un costo competitivo en el mercado y su posterior diseño a escala industrial.

El proyecto cuenta con el respaldo de la dirección de la empresa, siendo responsabilidad del Departamento de Producción y del Laboratorio Químico.

El proyecto comienza en abril del 2002, a partir de los resultados positivos obtenidos a escala de laboratorio.

En Abril - Mayo de 2002 se termina el diseño y construcción del Equipo y adecuación de la instalación temporal.

En Junio se tramita la obtención de material contaminado para realizar pruebas a través de la Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Pcia. Del Neuquén.

El proyecto forma parte de la política de la empresa ENSI que respalda el desarrollo de nuevas tecnologías para el crecimiento de sus actividades de servicios.

Este proyecto no solo implica logro comercial sino que además tiene un impacto político y social importante debido al hecho de que hasta la fecha de comienzo de proyecto no existe una tecnología local para eliminación de PCB.

6. Justificación

Este proceso es aplicable a los siguientes aceites contaminados con bifenilos policlorados (PCB): aceites de transformadores eléctricos, capacitores. Ejemplos de aplicación: Eliminación del contaminante en aceites aislantes de transformadores.

Decontaminación de aceites almacenados por alguna empresa para su posterior tratamiento.

7. Objetivos

El objeto consiste en una tecnología práctica distinta para descontaminar aceites de transformador contaminados por bifenilos policlorados (PCB).

La materia prima a utilizar es potasio metálico (K⁰) producido por ENSI.

El servicio de decontaminación esta dirigido a las empresas de distribución de Energía eléctrica, de generación de energía y aquellas que posean transformadores y/o capacitores con aceite aislante contaminado con PCB.

8. Etapas del Proyecto

- Desarrollo del método a escala de laboratorio.
- Desarrollo de técnicas analíticas para evaluar el avance de la reacción química.
- Ingeniería de Planta de tratamiento.
- Patentamiento del método de destrucción de PCB.
- Construcción de Planta de tratamiento.
- Capacitación sobre la Operación de la Planta de tratamiento al Personal designado para operarla.
- Selección de personal adecuado para la operación de planta de tratamiento.
- Capacitación sobre manipuleo y almacenamiento de PCB.
- Ensayos previos de puesta en marcha de Planta de tratamiento.
- Obtención y tratamiento del material contaminado para la evaluación del método.
- Registro en la Provincia del Neuquén como tratador de Residuos Peligrosos de acuerdo a lo establecido en la Ley Provincial 1875, TO 2267.
- Registro Nacional como tratador de Residuos Peligrosos de acuerdo a la Ley Nacional de Residuos Peligrosos N° 24051.
- Comercialización.

9. Productos del Proceso

El producto del tratamiento químico de aceites contaminados con bifenilos policlorados (PCB) es aceite libre de bifenilos policlorados, recuperado para su reutilización y un polímero sólido inerte.

10. Beneficiarios del Proyecto

- Todas las empresas que poseen aceite contaminado con PCB, dado que el tratamiento propuesto resuelve el gran problema de mantenimiento de los equipos que lo contienen.
- La sociedad en general por la eliminación de un contaminante en su hábitat.
- Las empresas que deben deshacerse de un contaminante cumpliendo con todos los requisitos legales a un costo razonable.
- La provincia por el desarrollo tecnológico y el valor agregado, y evitando traslado de esta sustancia través de grandes distancias por el país.
- El país en general al evitar exportar el material contaminado para su posterior tratamiento con todos los riesgos asociados a esta actividad.

11. Impactos del Proyecto

Desde el punto de vista de actividades de mantenimiento de los equipos eléctricos, la eliminación de los PCB contaminantes simplifica y agiliza las tareas.

Los impactos generados a través de las actividades del proyecto son positivos si consideramos como impacto aquel aspecto ambiental que interacciona con el medio ambiente, ya que el propósito de este proyecto cumplir con una demanda tecnológica por parte de la sociedad no satisfecha aún; que tiene que ver con prevenir un riesgo ambiental y de seguridad estrictamente ligado a las actividades de mantenimiento de equipos eléctricos.

12. Relación del Proyecto con Otras iniciativas

En la actualidad, los desechos con bifenilos policlorados (PCB) se destruyen en su gran mayoría por incineración. Esto se debe a que la incineración a alta temperatura es una tecnología bien establecida y fácilmente disponible en muchos países industrializados.

La mayor parte de estas instalaciones se encuentran en Europa y América. No siempre se han construido con miras a la destrucción de PCB y compuestos halogenados, ya que muchas de ellas tenían como objeto el tratamiento de los propios desechos de las compañías de productos químicos. Debe advertirse que ciertos países industrializados ya no autorizan esos incineradores, siendo ejemplos destacados los de Japón (PCB) y Australia; estos países están obligados a hallar otras tecnologías de destrucción.

Otra tecnología que es similar a la incineración es la que utilizan los hornos de cemento, muy extendidos y que destruyen sobre todo desechos líquidos que contienen PCB. Los líquidos que contienen PCB se introducen en el horno de cemento junto con el combustible, de manera que el desecho líquido reemplaza en parte al combustible convencional. Estos desechos tienen con frecuencia un valor calórico elevado y, por consiguiente, los operadores de hornos de cemento los aceptan con satisfacción por representar una fuente de energía más barata. Normalmente las condiciones de funcionamiento de los hornos de cemento que queman desechos clorados son objeto de un **estricto control por parte de las autoridades competentes, que han de asegurarse de que las concentraciones de dioxinas y furanos que puedan hallarse en los gases de salida** se mantienen dentro de las normas reglamentarias. El que estos hornos puedan aceptar mezclas con PCB o cualquier otro tipo de mezcla clorada depende en medida considerable de la concentración de cloro en el material, ya que los materiales más clorados presentan complicaciones que van siendo cada vez más difíciles.

Otras tecnologías, patentes de Referencia de la US PATENT & TRADEMARK OFFICE:

PAT. N° 5.648.499 - Method of decomposing halogenated aromatic compounds (Método para decomponer compuesto aromáticos halogenados).

PAT. N° 5.108.647 - Method of dehalogenating halogenated hydrocarbons (Método para dehalogenar hidrocarburos halogenados).

PAT. N° 4.956.064 - Dehalogenation of halogenated organic compounds (Deshalogenación de compuestos orgánico halogenados).

13. Aspectos Administrativos

Existe el compromiso por parte de la empresa de aportar los recursos necesarios para cumplir los objetivos y metas establecidos.

Marco legal

Normas Nacionales

- Ley 24.051 y decreto reglamentario N° 831/92. Ley de residuos peligrosos.
- Ley 19.587 y decreto reglamentario N° 351/79. Ley de higiene y seguridad en el trabajo.
- Resolución MT y SS N° 369/91. Uso, manipuleo y disposición segura de los difenilos policlorados y sus desechos.
- Resolución ENRE N° 655/00. Análisis de los aceites en uso.
- Resolución conjunta MJ y DH y MTE y FR N° 437/209/01. BPC y sus productos y/o equipos. Prohibición.

Normas Provinciales

- Ley 1875 TO 2267 Residuos Especiales, y decreto reglamentario N° 2656/99. Preservación, conservación, defensa y conservación de medio ambiente. Pcia, del Neuquén.

14. Evaluación

La evaluación de los resultados del proyecto se lleva a cabo teniendo en cuenta los logros técnicos y la factibilidad económica.

El Potasio metálico es fabricado por ENSI en cilindros de 3 cm. de diámetro por 3 cm de largo. Se lo almacena en cuñetes metálicos de 30 litros de capacidad que contienen, 15 kilos de potasio metálico sumergidos en vaselina para evitar contacto con la atmósfera.

PROCESO DE DECONTAMINACIÓN DE ACEITES DE PCB PROPUESTO

15. DECLORACIÓN CON POTASIO METÁLICO

Se basa en la similitud de propiedades fisicoquímicas del potasio metálico (K^0) respecto del sodio. Una de las ventajas del K es su menor punto de fusión ($63,65^\circ\text{C}$) respecto al Na ($97,8^\circ\text{C}$)

La introducción de potasio metálico en un aceite de PCB provoca una reacción cuya velocidad depende de la interfaz metal–aceite. La velocidad de reacción entre el metal sólido y los aceites que contienen PCB depende de la amplitud de esta interfaz, de manera que cuanto más finas sean las partículas metálicas, más rápida será la reacción.

Las dispersiones de potasio que se logran son extraordinariamente finas y parecen emulsiones, de manera que poseen una elevada área de superficie metálica.

La dispersión se utiliza a una temperatura superior al punto de fusión del potasio, es decir, 63°C .

Por ser líquida, la superficie metálica se puede renovar continuamente. De esta forma se puede alcanzar una velocidad de reacción razonable lo que reduce el costo del proceso de decontaminación.

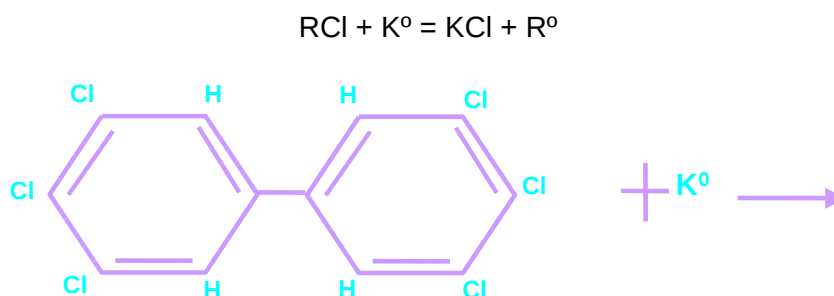
Cuando los PCB reaccionan con potasio metálico pueden producirse reacciones secundarias.

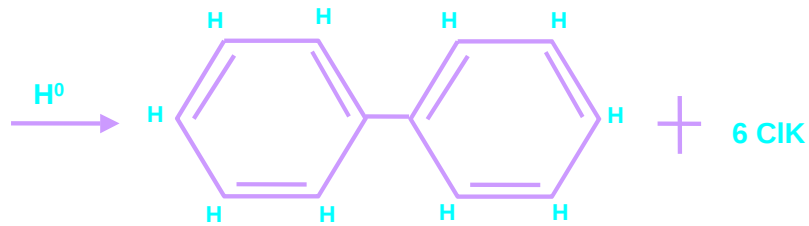
Durante la fase de decloración, las moléculas cloradas intermedias dan lugar a la formación de un sólido (posiblemente un polímero). El producto se precipita de la reacción en forma sólida. Por consiguiente, un proceso "limpio" deberá evitar o bien la formación del polímero o tener en cuenta la formación de este sólido e introducir una fase de separación que permita obtener un aceite que pueda eliminarse por otro proceso.

Reacción propuesta

El potasio metálico, reacciona con los átomos de cloro de las moléculas de PCB, dando cloruro potásico + bifenilos + polímeros (reacciones secundarias).

La reacción principal en el proceso, es la remoción directa de los átomos de Cloro, de las moléculas de PCB, por la acción de Potasio metálico (K^0)





Donde:

RCI: es una molécula de PCB, con 1 a 10 átomos de Cloro

K⁰ es el átomo de Potasio metálico (Reactivo).

R⁰ es la molécula de PCB, de la que ha sido removido un átomo de Cl.

R⁰ es reactiva y se combina con el H⁰ formado por la reacción del potasio con agua ó los compuestos oxigenados del aceite, para formar una molécula RH neutra.

Si la molécula RH contiene todavía cloro en exceso es nuevamente atacada por el potasio, repitiéndose el proceso hasta total reemplazo del Cl por el H.

Ventajas del método

- Destrucción total del PCB
- Regeneración del aceite para su reutilización
- Reactivo de producción nacional: Potasio Metálico (K⁰)
- Operación a baja temperatura y presión
- Plantas modulares transportables de tecnología nacional
- Elimina el transporte de aceite con PCB
- Disposición del aceite en el país

La Experiencia A Escala Laboratorio

La experiencia con potasio metálico (K) se lleva a cabo a 70 °C, partiendo de trozos de potasio metálico (K⁰) primero con una muestra (6) con un contenido de PCB > 5000 ppm y luego con otra de menor concentración (7) 156 ppm.

Al llevar a cabo la experiencia con potasio no se observa la formación de precipitado.

Muestra	Antes de tratar Conc. PCB en ppm.	Después de tratar Conc. De PCB en ppm.
6	> 5000	9600
7	156	No detectados

El tratamiento a la muestra (7) da como resultado una reacción satisfactoria, eliminando el contaminante.

No es así con la muestra (6) ya que el resultado como tal es elevado, sin poder evaluar bien el rendimiento del método por desconocer con certeza el valor de su concentración previo al tratamiento.

Observación empírica: Al tratar la muestra (6) se introducen en el reactor trozos pequeños de potasio previamente cortados. Se observa la formación de pequeñas partículas de potasio al sobrepasar el punto de fusión.

Al tratar la muestra (7) se introducen en el reactor 2 trozos relativamente grandes (aproximadamente 20 g.) de potasio. Se observa la formación de un polvo muy fino al sobrepasar el punto de fusión. Aumentado la eficiencia de reacción al obtenerse una mayor superficie de contacto entre las partículas de potasio y el aceite.

Se trata nuevamente la muestra (6) permitiendo un tiempo de contacto con partículas finas de potasio a temperatura mayor a la de fusión (alrededor de los 85 °C) y se la rotula como (8); el resultado de análisis de la muestra (8) fue no detectado.

Muestra	Antes de tratar Conc. PCB en ppm.	Después de tratar Conc. De PCB en ppm.
8	> 5000	No detectados

Nota: Estos ensayos fueron realizados por cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica (GC/CE).



Se realiza una medición de tamaño de partículas de potasio metálico fundido al microscopio observándose partículas de tamaño entre 5 μm y 10 μm .

El laboratorio de ENSI adquiere instrumental de última generación que le permite realizar ensayos para medir y optimizar el método.

Algunos ensayos realizados en el laboratorio de ENSI por CG/CE que permiten ver la repetibilidad en el tratamiento.

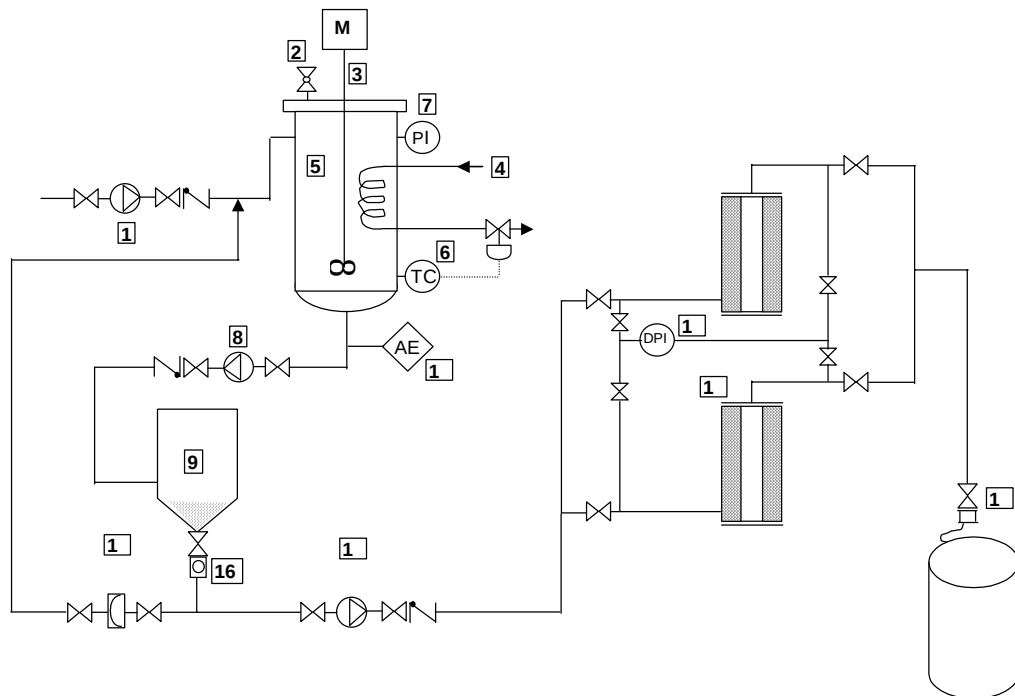
Ensayo N°	PCB (g)	ACEITE (g)	PCB Inicial (ppm)	Potasio (g)	PCB Final (ppm)	Observaciones
13	0,078	50	1560	5	< 5	Faltó calentamiento
14	0,078	50	1560	5	< 5	
15	0,078	50	1560	5	15	
16	0,078	50	1560	5	< 5	
17	0,078	50	1560	5	< 5	
24	0,078	50	1560	4	< 5	
25	0,078	50	1560	3	< 5	
26	0,078	50	1560	2	1560	

Nota: Teniendo un resultado satisfactorio se procede a promover la optimización de un método económico y el desarrollo de un proceso industrial a escala piloto para tratar aceites contaminados.

```
graph LR; A["Potasio"] --> B["Reacción"]; C["Aceite contaminado con PCB  
Conc. > 50 ppm"] --> B; D["CALOR"] --> B; B --> E["Separación"]; E --> F["Aceite descontaminado  
Conc. PCB < 50 ppm"]; E --> G["TRATAMIENTO"]; G --> H["Desechos inertes"]
```

Diagrama de flujo de la planta de procesamiento de aceites contaminados:

- Entradas:** Potasio, Aceite contaminado con PCB (Conc. > 50 ppm), y CALOR.
- Proceso:** Reacción.
- Salidas:** Aceite descontaminado (Conc. PCB < 50 ppm) y TRATAMIENTO.
- Residuos:** Desechos inertes.



Especificaciones solicitadas para la planta piloto de tratamiento

I - Recipiente para reactor capacidad 200 litros.

El recipiente para el reactor, es un tambor de acero inoxidable.

II - Acondicionamiento del reactor.

El reactor debe ser calefaccionado eléctricamente para alcanzar en el seno del aceite, un rango de temperaturas máximas entre 120 / 150 °C. La potencia del calefactor o baterías de calefactores, debe ser regulable para poder ir acompañando el incremento de la temperatura y evitar puntos muy calientes que puedan craquear el aceite.

Aislado térmicamente con un aislamiento exterior apto para una temperatura de 150 °C máx. La aislación debe ser protegida de derrames, golpes, etc. por una cubierta de aluminio o cualquier otra chapa que esté disponible en Planta.

III - Accesorios del reactor.

Brida para el acoplamiento de un agitador montado en la tapa. Prever los refuerzos de la tapa.

Brida para la instalación del calefactor eléctrico. Esta brida, sobre la pared del tanque, debe ser hermética y por debajo de la salida de la cañería de descarga, para evitar que las resistencias queden sin líquido.

Tapa con bisagra para facilitar la carga manual del reactor.

Conexiones para 2 termómetros.

Conexiones para nivel visor de vidrio.

Conexión para válvula de descarga. La válvula de descarga, debe tener un pescador a una altura de 300 mm del fondo y sirve de nivel para mantener inundado el calefactor y como zona de decantación del catalizador. De esta conexión toma la bomba de recirculación.

Conexión para válvula de purga. La válvula de purga toma del fondo del reactor.

Base de perfiles para el reactor.

IV - Batea para derrames

Se debe acondicionar batea.

Colocar rejillas de piso.

V - Agitador

Se debe armar un tablero eléctrico, para el arranque y parada del agitador, con botonera en el tablero, no se necesita botonera local.

VI - Bomba a engranajes

Cañería de recirculación, instalada en la bomba.

Probar eléctrica y mecánicamente la bomba y armar un tablero eléctrico ídem al de los agitadores.

VII - Cañerías

Construir las cañerías según croquis (se puede conectar con mangueras) de cualquier material que se disponga, pueden ser de plástico ó metálicas.

VIII - Calefacción

Calentar con un calefactor eléctrico.

Para esta experiencia piloto, preferimos calentamiento por una resistencia eléctrica. Armar un tablero eléctrico para las resistencias calefactoras.

17. Estado Actual del Proyecto

Se ha patentado el método a nombre de la empresa ENSI S.E. en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

La Planta Piloto ha validado el método y ha sido habilitada por la Secretaria de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación y en la provincia del Neuquén.



Planta Móvil a escala industrial para el procesamiento de 1500L por batch, se encuentra habilitada para trabajar en varias provincias de la República Argentina.



18. Referencias

Programa De Las Naciones Unidas Para El Medio Ambiente, Encuesta Sobre Tecnologías Actualmente Disponibles Para La Destrucción De PCB Sin Incineración
Primera Edición, Agosto De 2000. Preparado Por Productos Químicos, PNUMA

Otras tecnologías, patentes de Referencia de la US PATENT & TRADEMARK OFFICE:

PAT. N° 5.648.499 - Method of decomposing halogenated aromatic compounds
(Método para descomponer compuesto aromáticos halogenados).

PAT. N° 5.108.647 - Method of dehalogenating halogenated hydrocarbons (Método para dehalogenar hidrocarburos halogenados).

PAT. N° 4.956.064 - Dehalogenation of halogenated organic compounds
(Deshalogenación de compuestos orgánico halogenados).