



Zbigniew CIOK

Politechnika Warszawska

Utylizacja sześćofluorku siarki (SF₆)

Streszczenie. Wobec konieczności ograniczenia stosowania sześćofluorku siarki (SF₆) z uwagi na jego szkodliwe oddziaływanie na środowisko, w referacie omówiono postępowanie z tym gazem w kolejnych etapach jego produkcji, użytkowania i wycofania z eksploatacji.

Abstract. (Sulphur hexafluoride (SF₆) utilisation) Due of harmful sulfur hexafluoride SF₆ affecting on environment and limitation of its usages in electrical equipment as insulating and arc quenching medium, in the paper the procedures in production, exploitation and recycling are described.

Słowa kluczowe: sześćofluorek siarki (SF₆), produkcja, użytkowanie, recykling, składowanie

Keywords: sulphur hexafluoride (SF₆), production, using, recycling, storage

Wstęp

Sześćofluorek siarki (SF₆) jest, obok powietrza atmosferycznego, preferowanym gazem w urządzeniach elektroenergetycznych jako czynnik o bardzo dobrych własnościach izolacyjnych i chłodzących, oraz w szczególności jako gaz o bardzo dobrych własnościach do gaszenia łuku elektrycznego, zwłaszcza przy wysokim napięciu. Własności fizyczne, w tym elektryczne, oraz chemiczne, czystego SF₆ omawiane są w literaturze specjalistycznej, w tym np. [1, 2].

Zastosowanie tego gazu dla potrzeb elektroenergetyki zaczęło się w końcu lat 60-tych głównie dla potrzeb łączników zwłaszcza wysokich i bardzo wysokich napięć, oraz rozdzielnic osłoniętych. W ostatnim dziesięcioleciu zastosowanie to rozszerzono na przesyłowe linie z izolacją gazową (GIL - Gas Insulated Lines), oraz przekładniki, a nawet transformatory wielkich mocy.

Dodatkowe zastosowania w innych branżach techniki spowodowały ciągły wzrost jego produkcji. Szacuje się, że produkcja SF₆ w roku 1990 wynosiła od 5 do 8 · 10³ Mg rocznie i szacowano, że w roku 2010 wzrośnie do ok. 10 · 10³ Mg [3].

W ostatnich latach stwierdzono jednakże niekorzystny wpływ tego gazu na środowisko, w tym na wzrost tzw. efektu cieplarnianego, oraz na niszczenie ozonu atmosferycznego [4]. Było to powodem włączenia SF₆ na konferencji w Kioto w roku 1997 na listę gazów limitowanych, a co zatem, wprowadzono ograniczenia w jego produkcji i stosowaniu [5]. W tej sytuacji podjęto prace dotyczące ograniczenia stosowaniu gazu SF₆ również w urządzeniach elektroenergetycznych przez zastosowanie gazów zastępczych lub mieszanin gazowych [6].

Oddziaływanie SF₆ na życie biologiczne

Sześćofluorek siarki jest gazem wdrożonym do urządzeń elektrycznych w ostatnim 30-leciu z uwagi na jego doskonałe własności izolacyjne i chłodzące; jest to jednocześnie gaz niepalny, obojętny chemicznie i jako czysty gaz nie wykazuje negatywnych oddziaływań biologicznych. Należy jednak stwierdzić, że pewne związki siarki z fluorem powstające w niewielkich ilościach podczas wyładowań elektrycznych mogą być toksyczne, jak również mogą być aktywne chemicznie. Do trwałych gazowych produktów rozkładu, które mogą się pojawić w urządzeniach z SF₆, należy zaliczyć CF₄, SOF₂ (fluorek tionylu), SOF₄, SO₂F₂ (fluorek sulfurylu), a ponadto wykrywany ostatnio S₂F₁₀, który wykazuje szczególnie toksyczne działanie, w tym i na organizm ludzki [2, 4, 7].

W warunkach pracy z urządzeniami z SF₆, a zwłaszcza ich przeglądów i remontów personel obsługi i w mniejszym stopniu mieszkańcy z otoczenia, mogą być narażeni na działania gazowych i stałych produktów rozkładu SF₆. Zagrożenia te są omawiane w literaturze np. [2, 6, 7]. Podstawowe zagrożenie stwarzają tu związki trwałe. Przyjęte za obowiązujące wartości dopuszczalne koncentracji poszczególnych związków gazowych z punktu widzenia ich oddziaływania toksycznego, opracowane dla potrzeb produkcji ciągłej należy traktować jako wskazówki, które powinny być stosowane przez służby ochrony zawodowej. W normalnych warunkach pracy urządzeń przy występujących śladowych przeciekach gazu koncentracje produktów jego rozkładu są znacznie niższe od przyjętych jako granicznie dopuszczalne

Większość składników stałych produktów rozkładu występujących w formie proszków to fluorki aluminium i miedzi jak AlF₃ i CuF₂, oraz ich związki uwodnione, a również związki z tlenkami wolframu (WO₃). Z uwagi na bardzo małe wymiary tych cząstek (< 2µm) mogą się one unosić w powietrzu atmosferycznym przez dłuższy czas. Jednocześnie proszki te w wyniku reakcji chemicznych z parą wodną tworzą związki chemiczne o charakterze kwasowym, z którymi należy postępować w sposób szczególnie ostrożny [7].

Przyjmuje się, że w okresie napełniania urządzenia elektrycznego gazem maksymalne dopuszczalne stężenie gazu nie powinno przekraczać 1000 ppmv. Wartość tę przyjmuje się dla 8-godzinnej ekspozycji dziennej na stanowisku pracy.

W przypadku przenikania SF₆ do pomieszczeń zamkniętych z uwagi na ciężar właściwy może on gromadzić się w niżej położonych obszarach stąd konieczne jest zapewnienie dla nich odpowiedniej wentylacji. Nie powinno się w tych obszarach instalować urządzeń pracujących w temperaturze powyżej 500 °C (np. silniki spalinowe, lub pracujące urządzenia spawalnicze).

W warunkach emisji ciągłej gazu z urządzenia przyjęto dla otoczenia stężenie SF₆ nie większe od 200 ppmv. Należy mieć na uwadze, że przy tym stężeniu szkodliwe stężenie SOF₂ może wynosić 1,6 ppmv. Oprócz tego mogą wystąpić szkodliwe dla zdrowia HF oraz SO₂, które pochodzą z dalszej hydrolizy SOF₂.

Dokument IEC [8] podaje dopuszczalne wartości TLV (Threshold Limit Value) zestawione w tablicy 1, które liczbowo odpowiadają polskiemu NDS (Najwyższe Dopuszczalne Stężenia).

Tablica 1. TLV (NDS) najwyższe dopuszczalne stężenia na stanowisku pracy.

Szkodliwy związek chemiczny	SOF ₂	SO ₂	HF
TLV (NDS) [ppmv]	1,6	2	3

Długotrwały kontakt z otaczającą urządzenia elektryczne atmosferą powoduje, że część z wyżej wymienionych związków o dużej aktywności chemicznej w połączeniu z wilgocią zawartą w atmosferze oraz w powiązaniu z SO₂ oraz HF tworzy związki o własnościach kwasów.

Oddziaływanie SF₆ na środowisko

Sześciofluorek siarki należy do związków chemicznych, które nie występują w warunkach naturalnych a jedynie powstaje dzięki działalności przemysłowej. Aktualnie, zgodnie z oceną Międzyrządowego Zespołu ds Zmian Klimatycznych (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change), oraz Agencji Ochrony Środowiska w USA (EPA - Environmental Protection Agency), SF₆ został uznany jako gaz szczególnie czynny w tworzeniu efektu cieplarnianego. Jego globalny „potencjał cieplny”, to jest intensywność pochłaniania promieniowania podczerwonego, jest ok. 25000 razy większa od pochłaniania tego zakresu widma przez CO₂ przyjętego umownie jako 1. Odpowiednie dane porównawcze różnych związków chemicznych w stosunku do CO₂ podano w tablicy 2 [9].

Mając na uwadze wnioski wynikające z danych zawartych w Tablicy 1 o wpływie SF₆ na efekt cieplarniany istotne znaczenie posiada obserwowany ostatnio w ramach badań środowiskowych wzrost koncentracji SF₆ w atmosferze [10]. Stwierdza się, że w ostatnich dziesięcioleciach poziom ten zmienił się średnio o 8,7 % rocznie. Z ilości śladowych w 1970 roku, kiedy koncentracja tego gazu była na granicy wykrywalności, w latach 80-tych kształtowała się na poziomie 3,2 pptv (tj. 10¹² części objętościowo), a w latach dziewięćdziesiątych uległa już dwukrotnemu zwiększeniu [10].

Tablica 2. Globalny potencjał chemiczny ważniejszych związków chemicznych w odniesieniu do CO₂.

Rodzaj gazu	Czas życia [lata]	Globalny potencjał cieplny	Główne źródła i zastosowanie
CO ₂	50 -200	1	spalanie węgla kamiennego
CF ₄	50 000	6300	wytop aluminium, produkcja półprzewodników
C ₂ F ₆	10 000	12 500	wytop aluminium, produkcja półprzewodników
SF ₆	3 200	23 200	izolacja elektryczna (80%), odlewanie aluminium, oraz produkcja półprzewodników

Głównymi przyczynami emisji SF₆ z zamkniętych urządzeń elektrycznych są ich nieszczelności oraz ubytki gazu w czasie zabiegów konserwacyjnych, napraw i awarii. Zgodnie z aktualnymi wymaganiami normalizacyjnymi dopuszczalne ubytki gazu z urządzeń elektroenergetycznych wynoszą do 1 % rocznie. Stwierdzono jednak, że w eksploatacji ubytki te mogą być znacznie większe. Przykładowo, można przytoczyć wyniki badań brazylijskich

gdzie ubytki roczne gazu SF₆ przekraczały ponad dwukrotnie wartości podane wyżej, uznane w tamtym okresie za dopuszczalne i że ubytki te różnią się znacznie w zależności od producenta i przyjętych rozwiązań konstrukcyjnych i materiałów [11]. Dlatego też podejmowane są w ostatnim dziesięcioleciu działania zmierzające do ograniczenia emisji SF₆ do atmosfery przez:

- przede wszystkim poprawę szczelności urządzeń elektroenergetycznych ,
- ograniczenie częstości ich remontów i przeglądów,
- ponowne zagospodarowanie zużytego SF₆ po jego wymianie (recycling),
- zmniejszenie ilości gazu użytego w konstrukcji z SF₆ przez mieszanie go z innym, obojętnym gazem np azotem, oraz
- dobór nowych mieszanin gazowych obojętnych dla środowiska

W wyniku podjętych działań konstrukcyjnych głównie rozdzielnic i łączników z SF₆ uzyskano widoczne zmniejszenie się koncentracji SF₆ w atmosferze, co przedstawiono w Tablicy 3.

Tablica 3. Emisja SF₆ do atmosfery.

Etap	Emisja w % gazu SF ₆ do atmosfery w roku		Krotność zmniejszenia emisji
	1995	1999	
Emisja związana z produkcją gazu	8,3	3,5	2,4
Emisja związana z produkcją urządzeń oraz ich instalowaniem u użytkownika w % odniesionych do ilości wyprodukowanego gazu	16,7	10	1,7
Emisja od urządzeń znajdujących się w eksploatacji od nieszczelności, napraw, itp.	0,9	0,25	3,6

Drugim czynnikiem zmierzającym do ograniczenia ubytków SF₆ z urządzeń elektroenergetycznych jest ograniczenie częstości przeglądów tych urządzeń, z czym wiąże się konieczność usuwania z nich gazu. W czasie tej operacji mogą występować dodatkowe znaczne wycieki SF₆ do atmosfery, zwłaszcza przy wykorzystaniu niefachowej obsługi. Ograniczenie liczby przeglądów jest możliwe w przypadku wdrożenia, zwłaszcza dla rozdzielnic, diagnostyki aktualnego ich stanu. Dotyczy to w szczególności kontroli pracy napędów i przebiegów łączeniowych, stanu styków i dyszy oraz stanu składu gazu. Przyjmuje się, że ewentualne nieszczelności wiążą się z obecnością w gazie wody lub pomiarem zawartości powietrza w gazie. Bardzo obiecujący jest tu pomiar wyładowań niezupełnych. Dzięki pomiarom ciągłym (on-line) wyładowań niezupełnych była możliwa ocena stanu izolacji urządzenia (rozdzielnic) i istotnego ograniczenia liczby przeglądów. Ograniczenie liczby przeglądów pozwoliło na istotne ograniczenie emisji SF₆ do atmosfery.

Kolejnym działaniem zmierzającym do ograniczenia emisji gazu jest obowiązek odbioru gazu przez producenta w obecności kwalifikowanej obsługi i poddania go oczyszczeniu i przystosowaniu do ponownego użycia. Operacja taka zwana recyklingiem jest wprawdzie dosyć kosztowna i uciążliwa, ale umożliwiła istotne ograniczenie przenikania „zużytego” SF₆ do atmosfery. Zagadnienie to jest przedmiotem dwu publikacji CIGRE [12, 13] oraz omawiane jest w materiałach firm produkujących SF₆, np. firmy Solvay [1].

Badania prowadzone w ostatnim 15-leciu celem znalezienia odpowiednich gazów zastępczych do SF₆, omówione szerzej np. w [6], pozwoliły na stwierdzenie, że:

- możliwe jest zastosowanie mieszanin gazowych, w tym z ograniczoną procentowo zawartością SF₆, które zapewniają odpowiednią wytrzymałość elektryczną mieszaniny porównywalną z wytrzymałością czystego SF₆. Przykładowo mieszanina N₂/ SF₆ przy zawartości tego ostatniego w granicach 10 – 20 %, i podniesieniu ciśnienia o 45 – 70 % pozwala na uzyskanie zbliżonej do czystego SF₆ wytrzymałości dielektrycznej, oraz zbliżonych własności chłodzących.
- niestety nie znaleziono mieszanin gazowych lub gazów zastępczych do SF₆, które miałyby podobną do czystego SF₆ zdolność łączenia prądów, w tym i prądów zwarciovych, stąd zdecydowano aby przedziały z komorą gaszeniową były wypełnione czystym SF₆. W przypadku pracy łącznika w niskich temperaturach (< -25 °C) dopuszcza się stosowanie mieszanin gazowych.

Stosowanie mieszanin gazowych przyjmuje się obecnie do przedziałów bez komór gaszeniowych, GIL, przekładników, ewentualnie transformatorów (należy odnotować, że produkcja tych ostatnich nie rozwinęła się). Z uwagi na utrudnienia konstrukcyjne i eksploatacyjne nie produkuje się rozdzielnic gazowych (GIS) z wykorzystaniem mieszanin gazowych; główną uwagę dla tych rozdzielnic poświęcono problemom ich szczelności, ograniczenia przeglądów i recyklingowi gazu.

Kolejnym działaniem zmierzającym do ograniczenia przenikania SF₆ do atmosfery jest tzw. recykling tzn. ponowne wykorzystanie „zużytego” gazu w przypadku przeglądu urządzenia z tym gazem lub jego złomowania. Istota zagadnienia polega na obowiązku wytwórcy do odbioru gazu u użytkownika celem jego ponownego przystosowania do dalszej eksploatacji. Zagadnienie to jest bliżej omawiane w materiałach firm produkujących SF₆, oraz w materiałach CIGRE [12, 13] i IEC [14, 15].

Omówione wyżej postępowania doprowadziły do radykalnego ograniczenia emisji SF₆ do atmosfery. Przykładowo przemysł japoński i energetyka przewidują, że do roku 2020 zmniejszą trzykrotnie emisję SF₆ do atmosfery w porównaniu do roku 2000, przy uwzględnieniu dalszego wzrostu nowych instalacji.

Problemy krajowe z gazem SF₆

W Polsce stosowanie gazu SF₆ w urządzeniach elektroenergetycznych pojawiło się w latach 80-tych i dotyczyło prawie wyłącznie łączników średnich i wysokich napięć. Ilości tego gazu składowane w tych urządzeniach do roku 2000 zestawiono w tabelicy 4 [16].

Z danych tej tabelicy wynika, że łączna masa gazu SF₆ w Polsce w roku 2000 wynosiła ok. 30 Mg (ton), co nie jest dużą wartością w porównaniu do krajów rozwiniętych. Ocena ta wynika również z danych tabelicy 5, gdzie podano masę SF₆ przypadającą na 1 milion mieszkańców w Japonii, starej UE, oraz Polsce [16].

Tablica 5. Ilość SF₆ zawartego w urządzeniach elektroenergetycznych przypadająca na 1 mln mieszkańców.

Kraj	Mg SF ₆ na 1 mln. mieszkańców w latach	
	2000	2010
Japonia	100	150
Wysoko rozwinięte kraje UE (do roku 2005)	20	30
Polska	0,7	1,7

Odnotować należy też, że urządzenia z SF₆ instalowano w Polsce głównie w ostatnim 15-leciu i dotyczyły one przeważnie łączników wolnostojących, a nie rozdzielnic (GIS), czy szynoprzewodów (GIL). Urządzenia instalowane w Polsce są bardziej nowoczesne i mniej podatne na uszkodzenia i awarie, a tym samym bezpieczniejsze z punktu widzenia emisji gazu SF₆ do atmosfery..

W Polsce nie przewiduje się szybkiego wzrostu urządzeń energetycznych z SF₆. Sytuacja mogłaby ulec istotnej zmianie gdyby wykorzystano w planowaniu całego cyklu życia urządzenia (tzw *Life Cycle Assessment*), gdzie można oczekiwać wyższej opłacalności instalowania rozdzielnic gazowych z SF₆ niż modernizowania starych rozdzielnic z izolacją powietrzną

Nie jest również do końca jasna polityka UE w stosunku do urządzeń z SF₆ i do tego gazu, jako gazu cieplarnianego.

Uwagi końcowe

W podsumowaniu należy stwierdzić, że:

- w rozwoju urządzeń elektroenergetycznych i to zarówno urządzeń rozdzielczych (w tym GIS) i szynoprzewodów (GIL), jak również przekładników i transformatorów zwłaszcza wielkich mocy istotną rolę odgrywał sześćfluorek siarki jako gaz umożliwiający uproszczenie konstrukcji łączników, umożliwiający ograniczenie masy i objętości urządzeń w elektroenergetyce, poprawiający niezawodność ich pracy i umożliwiający ograniczenie obsługi;
- czysty gaz SF₆ jest gazem bardzo trwałym i bezpiecznym biologicznie, a również pod wieloma względami bezpiecznym dla środowiska, stąd był początkowo gazem izolacyjnym i chłodzącym, a co zatem o doskonałych własnościach dotyczących gaszenia łuku, gazem preferowanym w elektroenergetyce,
- bardzo istotną wadą SF₆ było wzmocnienie przez ten gaz tzw. efektu cieplarnianego powodującego pochłanianie promieniowania ciepłego w atmosferze, stąd powodującego niekorzystne zmiany klimatyczne;
- efekt cieplarniany powodowany przez dodatkową obecność w atmosferze SF₆, spowodował ograniczenia w zastosowaniach przemysłowych tego gazu, w tym również w zastosowaniach w elektroenergetyce;

Tablica 4. Charakterystyki urządzeń z SF₆ eksploatowanych w Polsce w latach 1980 – 2000.

Wyprodukowane w Polsce w 2000r	Urządzenia montowane na miejscu pracy	Urządzenia znajdujące się w 2000 roku w eksploatacji		Urządzenia odstawione z ruchu w 2000 roku		SF ₆ składowane w 2000 roku
		Zainstalowane przed 1996 r. z recyklingiem	Zainstalowane w latach 1996-1999 bez recyklingu	Na składzie lub w rezerwie	Remontowane lub złomowane	
Masa gazu SF ₆ w Mg						
1,88	3,95	11,14	11,03	0,023	-	2,57

- równolegle podjęte były prace nad wyprodukowaniem gazu zastępczego lub mieszanin gazowych które nie doprowadziły jednak do rozwiązania problemu, dlatego podjęto prace nad ograniczaniem przenikania tego gazu do atmosfery przez poprawę szczelności urządzeń, ograniczenie liczby przeglądów i napraw urządzeń z SF₆, oraz recykling polegający na ponownym wykorzystaniu oczyszczonego przez producenta „zużytego” gazu, co w efekcie pozwala na istotne ograniczenie ilości SF₆ w atmosferze;
- konieczne jest zajęcie stanowiska przez organizacje międzynarodowe, w tym i UE, co do postępowania z dalszym stosowaniem tego gazu w przemyśle w tym i elektroenergetyce.

LITERATURA

- [1] Materiały informacyjne firmy Solvay, Fluor and Derivative
- [2] Wiszniewski J. I. (red.) : Elektrieskije aparaty vysokogo napriazhenia s eliegazowej izolaczej, Elektroatomizdat 2001, St. Petersburg (po rosyjsku)
- [3] Mauthe G., Petterson K., Probst R., Poblitzki J., Koenig D., Niemeyer L., Pryor B. M.: Grupa Robocza 10 w Komitecie Studiów 23 CIGRE. Dokument opracowany przez M. Frechetta z marca 1995 r.
- [4] Ciok Z. : Ochrona środowiska w elektroenergetyce - rozdz. 8, PWN, Warszawa, 2001.
- [5] Kyoto Protocol to the United Nations Framework on Climate Change, Kyoto, 1 – 10 December 1997.
- [6] Ciok Z.: Gazy zastępcze do SF₆ – mieszaniny gazowe; Symposium „Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia 2003”, *Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje*, vol. 1, nr 1/2003, str. 31-35, wrzesień 2003.
- [7] Latour-Słowikowska H.: Wpływ szesciofluorku siarki stosowanego w urządzeniach rozdzielczych na środowisko i organizm ludzki. *Przegląd Elektrotechniczny* Nr 2, 1989.
- [8] Technical Report IEC 1634 „High voltage switchgear and controlgear – Use and handling of sulphur hexafluoride SF₆ in high voltage switchgear and controlgear” first edition 1995 – 04 (Technical Committee No. 17).
- [9] Ramanathan E, Niemeyer L., Chu F., Y.: SF₆ and the Atmosphere, *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, vol.27, No. 1, February 1992.
- [10] Climate Chemical Interaction and Effects of Changing Atmospheric Trace Gases. *Review of Geophysics*, vol. 25, pp 1441 – 1482, 1987.
- [11] Pereira M. J., Oliveira A. C., Noronha R., Asano M., Gianoni A.: SF₆ leakages survey in brazilian gas insulated substations. Referat S.C. 23-103 Plenary Session CIGRE 1996.
- [12] SF₆ Recycling Guide. CIGRE, Publication 117, August 1997
- [13] SF₆ Recycling Guide (Revision 2003). CIGRE Publication 234, August 2003.
- [14] High voltage switchgear and controlgear – Use and handling of sulphur hexafluoride (SF₆) in high-voltage switchgear and controlgear, Technical Report IEC 1634, First edition 1995-04. IEC Technical Committee No.17.
- [15] IEC 60480 Ed. 2. Guidelines for checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use, 2004.
- [16] Słowikowska H., Słowikowski J., Barc W, Hyrczak A. Stosowanie urządzeń elektroenergetycznych z izolacją gazową SF₆ w Polsce na tle tendencji występujących w innych krajach produkujących technicznie; *Elektroenergetyka* nr 3, 2004.

Autor: prof. Zbigniew Ciok, Politechnika Warszawska, Warszawa Plac Politechniki 1, e-mail: zbigniew.ciok@ien.pw.edu.pl