



Robert SEKUŁA¹, Sławomir LESZCZYŃSKI²

ABB Centrum Badawcze (1), Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska (2)

Wybrane aspekty utylizacji zużytych produktów elektroenergetycznych

Streszczenie. Silikony, żywice epoksydowe oraz porcelana znajdują szerokie zastosowanie jako materiał elektroizolacyjny w szeregu produktów elektroenergetycznych średniego i wysokiego napięcia. W artykule zaprezentowano potencjalne metody utylizacji dotyczące zużytych izolatorów ceramicznych, wybranych produktów żywicznych oraz ograniczników przepięć w obudowie silikonowej. Przedstawiono wybrane wyniki badań laboratoryjnych, omówiono zalety proponowanych rozwiązań oraz zaprezentowano kierunki przyszłego rozwoju proponowanych metod.

Abstract. (Selected aspects of scrap electric power products utilization). Silicones, epoxy resins, and porcelain are broadly used as an insulation material in various electrical products of medium and high voltage applications. In the paper the potential methods related with utilization of scrap ceramic insulators, selected epoxy products, as well as silicone housed surge arresters are presented. Selected results of laboratory investigations have been presented and the advantages of the proposed solutions have been discussed.

Słowa kluczowe: żywica, silikon, utylizacja termiczna, recykling

Keywords: epoxy, silicone, thermal utilization, recycling

Wstęp

Żywice termoutwardzalne oraz porcelana elektro-techniczna odgrywają bardzo ważną rolę w przemyśle elektroenergetycznym ze względu na ich znakomite własności dielektryczne oraz wytrzymałość mechaniczną. Dlatego też stosuje się je w szeregu produktów takich jak: izolatory, przepusty, przekładniki prądowe i napięciowe, bieguny żywiczne. Mając na uwadze tak szerokie zastosowanie materiałów elektroizolacyjnych należy się liczyć z problemem utylizacji produktów, w których są stosowane. Dlatego też powinny być opracowane odpowiednie procedury i technologie, aby ograniczyć składowanie na wysypiskach, jako metodę dominującą obecnie.

Analizując regulacje prawne, dotyczące gospodarki odpadami stałymi [1] należy zwrócić uwagę, że w celach przemysłowych winny być wykorzystywane wszystkie te odpady, których przetworzenie umożliwia aktualny stan techniki, technologii i organizacji. Szczególnie zwraca się uwagę na te odpady, które mogą [1]:

- stanowić surowiec przemysłowy,
- stanowić częściowy lub całkowity zamiennik surowca lub paliwa dotychczas stosowanego w danym procesie produkcyjnym,
- być stosowane do podniesienia jakości lub efektywności procesu produkcji lub stanu bezpieczeństwa,
- być stosowane do zmniejszenia negatywnego oddziaływania procesu produkcyjnego na środowisko,
- stanowić źródło dających się odzyskać surowców,
- po przetworzeniu stanowić wyroby użytkowe.

W artykule skoncentrowano się na trzech rodzajach odpadów z przemysłu elektroenergetycznego:

- zużyte izolatory porcelanowe,
- zużyte produkty żywiczne,
- zużyte ograniczniki przepięć.

Tego typu produkty odpadowe generowane są w znacznych ilościach przez stacje i zakłady energetyczne, a także przez ich producentów i dotychczas nie ma racjonalnych metod ich utylizacji, stąd też najczęściej są one składowane.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż w większości produktów elektroenergetycznych znajdują się elementy wewnętrzne wykonane z wartościowych metali, dlatego też należałoby opracować technologie ich efektywnego

odzysku. Przykłady produktów, w których stosuje się obudowę z materiału izolacyjnego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Przykłady odpadowych produktów

Stosowane metody utylizacji

Dotychczas nie podkreślano problemu zużytych izolatorów ceramicznych, jednakże rosnące wymagania dotyczące ochrony środowiska powodują, że dla każdej klasy odpadów, także tych nietoksycznych, należy proponować opcje ich racjonalnego wykorzystania. Czasami zużyta porcelana podlega procesowi recyklingu i jest w niewielkim stopniu wykorzystana przez zakłady produkujące izolatory jako materiał wsadowy do produkcji nowych izolatorów. Jednakże bardzo często stare izolatory są składowane na stacjach elektroenergetycznych, a w niektórych przypadkach jedyną stosowaną opcją utylizacji było ich zakopywanie.

Rozpatrując kwestię gospodarki zużytymi izolatorami porcelanowymi, należy mieć na uwadze bardzo ważny czynnik. Mianowicie coraz większą popularność zaczynają zdobywać izolatory wykonane na bazie materiałów polimerowych (np. silikonowe), dlatego też wzrosnie gwałtownie ilość zużytej ceramiki, która będzie wymagała utylizacji.

Biorąc pod uwagę obecny stan zagospodarowania zużytych izolatorów ceramicznych, wydaje się faktem oczywistym, iż opracowanie bardziej uniwersalnej metody oraz wprowadzenie strategii efektywnego zarządzania gospodarką zużytą ceramiką będzie konieczne w niedalekiej przyszłości. Dlatego też zaproponowano nowe podejście mające na celu rozwiązanie tego problemu.

Podobną sytuację obserwujemy z materiałami termoutwardzalnymi. Z punktu widzenia ochrony środowiska utwardzone żywice i silikony nie stanowią

odpadu niebezpiecznego, dlatego też ponad 90% tego rodzaju odpadów jest składowana [2].

Pokruszone odpady żywiczne mogą stanowić dodatek wypełniający do betonów i asfaltów, jednakże efekt ekonomiczny tego sposobu jest niski ze względu na brak zintegrowanego systemu zbiórki i selekcji tego typu materiału.

Ze względu na swój skład chemiczny, odpady materiałów termoutwardzalnych charakteryzują się znaczną wartością opalową (10-20 MJ/kg, w zależności od zawartości napelnacza). Stąd też mogą być one utylizowane na drodze termicznej poprzez spalanie. Mając na uwadze rozważane rodzaje odpadów trzeba podkreślić, że w przypadku spalania jest utrudniony sposób odzysku części wewnętrznych.

Proponowane rozwiązanie dla izolatorów ceramicznych

Proponując oryginalne rozwiązanie utylizacji zużytych izolatorów ceramicznych oparto się na analizach ich składu chemicznego (Tabela 1).

Tabela 1. Średni skład chemiczny izolatorów porcelanowych

Składnik, %	Rodzaj materiału ceramicznego		
	110	120	130
SiO ₂	65.80	52.90	40.30
Al ₂ O ₃	30.90	41.32	51.83
Fe ₂ O ₃	1.33	2.10	4.55
TiO ₂	0.35	0.57	0.57
CaO	0.39	0.53	0.32
MnO	0.06	0.07	0.11
MgO	0.11	0.10	0.12
K ₂ O	0.79	2.87	1.47
Na ₂ O	0.66	0.78	0.72

Otrzymane wyniki porównano ze średnim składem cementu portlandzkiego (Tabela 2).

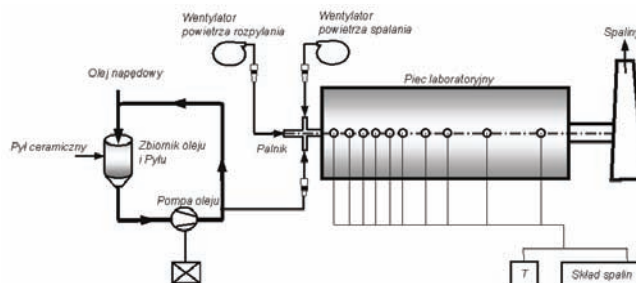
Tabela 2. Średni skład chemiczny cementu portlandzkiego [3]

Składnik	Zawartość, %
CaO	≈63
MgO	3
SiO ₂	21
Al ₂ O ₃	7
Fe ₂ O ₃	3
SO ₃	3
Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂	Ślady

Bazując na tej informacji zaproponowano nowatorski sposób wykorzystania zużytych izolatorów. Oparty jest on na mieleniu izolatorów i wprowadzeniu tak otrzymanego pyłu ceramicznego (z technicznego punktu widzenia najkorzystniej razem z paliwem w postaci pyłu węglowego) do płomienia w gorącej części pieca. Istnieje przekonanie, że może to sprzyjać katalitycznym reakcjom na powierzchni cząstek stałych, prowadząc do redukcji tlenku azotu NO do azotu cząsteczkowego. Warunki procesu (wysoka temperatura, węgiel jako podstawowe paliwo) panujące w cementowym piecu obrotowym bardzo sprzyjają formowaniu tlenków azotu i emisja tych związków stanowi główny problem wytwórców cementu, a możliwości zastosowania zaawansowanych metod ograniczenia tej emisji na drodze stosowania dedykowanej instalacji np. selektywna redukcja katalityczna są ograniczone ze względu na jej wysokie koszty.

Jak już wspomniano, skład chemiczny izolatorów wykonanych z mas ceramicznych jest bardzo zbliżony do składu cementowych materiałów wsadowych, tak więc wprowadzenie pyłu ceramicznego powinno być akceptowane przez cementownie prowadząc do zwiększenia wydajności procesu.

W celu weryfikacji postawionej hipotezy przeprowadzono badania eksperymentalne. Główną część stanowiska badawczego stanowił piec laboratoryjny (rys.2) Zakładu Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej o długości 1.3m i średnicy wewnętrznej 0.25m i wyposażony w palnik olejowy o mocy 7kW. Piec posiadał 10 otworów pomiarowych umieszczonych wzdłuż komory spalania.



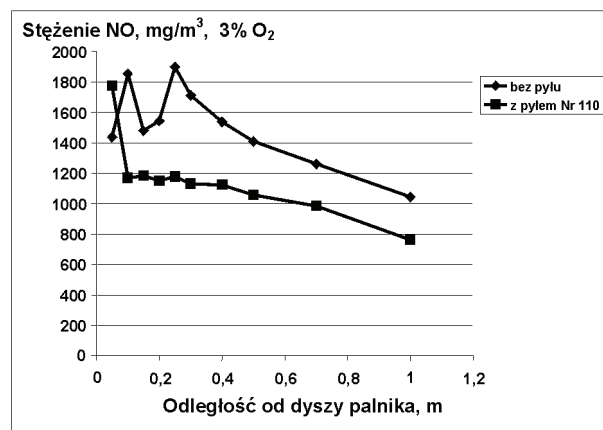
Rys.2. Stanowisko badawcze do testowania utylizacji pyłu ceramicznego

Olej napędowy mieszany był z pyłem ceramicznym i mieszanka ta dostarczana była do palnika. Ok. 30 gramów pyłu ceramicznego wprowadzano do 1 litra oleju. W czasie eksperymentów dokonywano pomiarów temperatury płomienia/spalin oraz składu chemicznego spalin (automatyczny analizator TESTO 350) wzdłuż komory spalania w osi pieca.

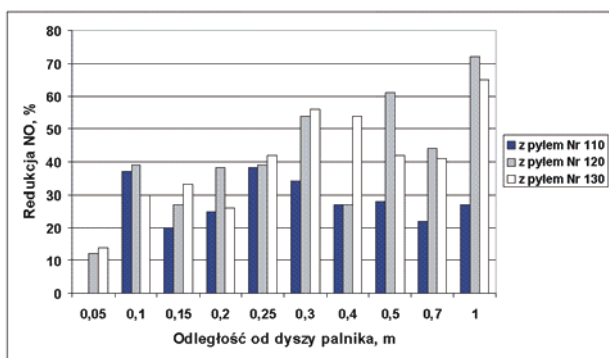
W celu zamodelowania rzeczywistego układu przemysłowego zwiększono ilość tlenków azotu w procesie poprzez dodatek do oleju napędowego około 10% wagowo pirydyny C₅H₅N. Pozwoliło to na uzyskanie koncentracji NO powyżej 2000 mg/m³. Są to wartości spotykane w piecach cementowych.

Próby przeprowadzone nad spalaniem paliwa ciekłego pozwoliły określić wpływ wprowadzenia pyłu ceramicznego na stężenie tlenków azotu, ale głównie tlenek azotu NO paliwowych. Aby sprawdzić ten efekt dla przypadku termicznych tlenków azotu przeprowadzono testy dla gazu ziemnego, zastępując palnik olejowy gazowym z systemem podawania pyłu.

Wybrane wyniki eksperymentów z wprowadzeniem pyłu do płomienia i bez wprowadzania pyłu przedstawiono na rysunkach 3, 4 i 5. Analizowano głównie tlenek azotu NO, ponieważ koncentracja NO₂ była bardzo niska, rzędu kilku ppm. Wszystkie wielkości stężenia NO przeliczono do 3% zawartości tlenu, w celu łatwiejszego porównania wyników dla różnych typów stosowanego pyłu.



Rys. 3. Stężenie NO podczas spalania oleju z dodatkiem i bez dodatku pyłu nr 110



Rys.5. Stopień redukcji NO podczas spalania oleju z dodatkami pyłów ceramicznych nr 110, 120 i 130

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można zauważyć, że wprowadzenie do płomienia pyłu ceramicznego wpływa na stężenie tlenu azotu i znaczna redukcja NO może być osiągnięta, w wielu przypadkach nawet powyżej 50%.

Wy tłumaczeniem tego zjawiska może być fakt wystąpienia katalitycznego wpływu cząsteczek pyłu ceramicznego na proces redukcji NO. Prawdopodobnie jest to podobne zjawisko, jakie było obserwowane przez DeSoete [4]. Zauważył on, że tlenek azotu może być "niszczony" w obecności czynnika redukcyjnego (np. CO) nawet na powierzchni ścian pustego reaktora kwarcowego. DeSoete wyprowadził zależności określania szybkości reakcji destrukcji NO na powierzchni popiołu lotnego i sadzy. We wszystkich przypadkach tlenki azotu były efektywnie redukowane.

Składniki, które występują w izolatorach ceramicznych występują również w popiele lotnym, dlatego też mogą one wpływać na reakcje z udziałem NO. Jednakże na obecnym etapie prac nie badano wpływu koncentracji poszczególnych tlenków na kinetykę reakcji NO i CO przy powierzchni pyłu. W celu określenia rzeczywistego mechanizmu procesu należy przeprowadzić testy z uwzględnieniem kinetyki reakcji wewnątrz płomienia w obecności różnych pyłów ceramicznych przy różnych ich koncentracjach.

Eksperymenty przeprowadzone dla paliwa gazowego również wykazały możliwości zmniejszenia emisji tlenków azotu poprzez wprowadzenie pyłu w strefę płomienia. Potwierdziło to fakt, iż proponowany mechanizm obejmuje zarówno tlenki azotu tzw. paliwowe jak i termiczne.

Proponowane rozwiązanie dla odpadów żywicznych

Rozważając potencjalne metody utylizacji komponentów żywicznych brano pod uwagę fakt, iż w produktach takich zatopione są wartościowe części wykonane z kosztownych materiałów (miedź, aluminium, mosiądz). Dlatego też zaproponowano rozwiązanie pozwalające odzysk tych materiałów. Jako metodę utylizacji zaproponowano pirolizę, która jest procesem termicznego rozpadu bez dostępu tlenu. Badania przeprowadzono w Zakładzie Techniki Ciepłej AGH na specjalnie zaprojektowanym i wykonanym stanowisku badawczym z reaktorem pirolitycznym o cylindrycznej komorze ogrzewanej elektrycznie (rys. 6). Jako produkty końcowe otrzymano: gaz pirolityczny, pozostałość olejową, stałą pozostałość węglową wraz z mączką kwarcową (napelniacz w mieszance żywicznej) oraz odzyskane części wewnętrzne. Prowadzono testy dla procesu nisko-, średnio- oraz wysokotemperaturowego dobierając parametry procesu pozwalającego na otrzymanie minimalnej zawartości węgla w stałej pozostałości.



Rys.6. Laboracyjne stanowisko badawcze do utylizacji odpadów żywicznych

W Tabeli 3 przedstawiono wybrane analizy gazu pirolitycznego otrzymanego w procesie. Ponadto w tabeli 4 zestawiono wybrane analizy stałej pozostałości poprocesowej. Otrzymany gaz pirolityczny oraz pozostałość olejową można wykorzystać energetycznie ze względu na znaczną wartość opałową.

Tabela 3. Charakterystyka gazowych produktów pirolizy odpadów żywicznych

Parametry	Wartość
H ₂ , (%)	71.01
O ₂ , (%)	0.83
N ₂ , (%)	1.51
CO, (%)	7.09
CO ₂ , (%)	1.06
Węglowodory do C ₄ , (%)	18.31
Węglowodory powyżej C ₄ , (%)	0.19
Ciepło spalania, (kJ/kg)	16900
Wartość opałowa, (kJ/kg)	14773

Tabela 4. Charakterystyka stałych produktów pirolizy odpadów żywicznych

Parametry	Wartość
Popiół, (wt %)	96.67
Cześci lotne, (wt %)	—
Ubytek masy, (wt %)	3.33
Wilgoć, (wt %)	—
Węgiel, (wt %)	1.21
Wodór, (wt %)	—
Siarka palna (wt %)	—
Gęstość nasypowa, (kg/m ³)	883

Proponowane rozwiązanie dla ograniczników przepięć

Zastosowanie elastomerów silikonowych jako materiału elektroizolacyjnego wzrosło znacznie w ciągu ostatniego dziesięciolecia. Ze względu dobrze dopracowane technologie wytwarzania szczególną rolę odgrywają silikony LSR (ang. *Liquid Silicone Rubber*) i są one stosowane w wielu produktach: izolatorach, przepustach wysokonapięciowych, ogranicznikach przepięć.

Firma ABB, jako czołowy wytwórca ograniczników przepięć, stosuje obudowy silikonowe bardzo powszechnie. W przypadku tego produktu oraz potencjalnych metod jego odzysku rozpatrywano metodę pozwalającą na odzysk wartyści tlenkowych. Rozważając takie rozwiązanie bazowano, podobnie jak w przypadku odpadów żywicznych, na metodzie pirolitycznej destrukcji materiału silikonowego. Prowadzono proces w różnych zakresach temperaturowych, znajdując parametry procesu pozwalające na odzysk części wewnętrznych (rys.7).



Rys.7. Produkty odzyskane z ograniczników przepięć (poprawnie zdefiniowane parametry procesu)

W przypadku błędnie dobranych warunków procesu jako produkty końcowe otrzymano składniki, których ponowne zastosowanie jest niemożliwe (rys.8).



Rys.8. Produkty odzyskane z ograniczników przepięć (błędnie zdefiniowane parametry procesu)

Podsumowanie

Przedstawione powyżej metody termicznej utylizacji i recyklingu wybranych produktów żywicznych potwierdzają możliwość opracowania racjonalnych sposobów zagospodarowania odpadów z przemysłu elektro-energetycznego z jednoczesną możliwością odzysku wartościowych części wewnętrznych. ABB przetestowało w skali laboratoryjnej metody termicznej utylizacji różnych rodzajów odpadów elektroizolacyjnych. Wyniki te mogą posłużyć jako baza do skomercjalizowania zaproponowanych rozwiązań. Oczywiście, w celu zwiększenia opłacalności takiego przedsięwzięcia należy zapewnić odpowiednie regulacje umożliwiające efektywną zbiórkę wymienionej klasy odpadów.

LITERATURA

- [1] Agencja Ochrony Środowiska, Aktualne przepisy w ochronie środowiska, 1998
- [2] Błędzki A., *Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa, 1997
- [3] Czerski L., *Chemia dla techników*, WNT, Warszawa, 1967
- [4] DeSoete G.G., Heterogenous nitric oxide reduction on flame borne solids particles, Proc. of the 6th IFRF Conference, 1980

Autorzy:

dr inż. Robert Sekuła, ABB Centrum Badawcze, ul. Starowiślna 13a, 30-038 Kraków, E-mail: robert.sekula@pl.abb.com
 dr inż. Sławomir Leszczyński, Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: leszczyln@metal.agh.edu.pl