DOI: 10.2429/proc.2015.9(1)040 2015;9(1)

Włodzimierz SZCZEPANIAK[1], Monika ZABŁOCKA-MALICKA[2], Amelia ZIELIŃSKA[1] i Piotr RUTKOWSKI[2]

ZGAZOWANIE ODPADÓW KABLI ELEKTRYCZNYCH W ATMOSFERZE PARY WODNEJ

STEAM GASIFICATION OF WASTE ELECTRICAL CABLES

Abstrakt: Postęp technologiczny i stale zmieniające się trendy użytkowania produktów elektrycznych i elektronicznych przyczyniają się do powstawania coraz większej ilości tego typu odpadów. Zużyte kable i przewody elektryczne stanowią istotną ich część. Złożona budowa kabli (wielodrutowe żyły, otoczone oplotem i powłoką) decyduje o trudnościach w racjonalnej gospodarce nimi. Materiałami żył przewodzących są przede wszystkim miedź i aluminium, a osłonami polichlorek winylu oraz polietylen. Istotny jest odzysk tych materiałów, przede wszystkim metali. Odzysk tworzyw sztucznych, choć również może być prowadzony, wydaje się mieć w tym przypadku mniejsze znaczenie. W pracy zastosowano metodę przekształcania odpadów kabla, polegającą na allotermicznym zgazowaniu w atmosferze czystej pary wodnej próbki wielożyłowego kabla miedzianego, przeznaczonego do transmisji danych. Strumień pary z produktami pirolizy/zgazowania kierowano, w celu zmniejszenia zawartości substancji smolistych, na złoże granulatu wapienno-glinokrzemianowego o potencjalnych właściwościach katalitycznych. Stosowano nadmiar pary, a jej kondensacja służyła wstępnemu oczyszczeniu strumienia gazowego z resztek substancji smolistych i części chlorowodoru. Otrzymano trzy produkty: fazę gazową, fazę wodną (tzw. „kondensat") oraz, w reaktorze, stałą pozostałość w ilości 52,3% wyjściowej masy próbki. W pozostałości tej wyróżniono część mineralną, tj. wizualnie ciemny, kruchy spiek drobnych ziaren oraz elementy metaliczne o budowie materiału wyjściowego - oplotu miedzianego i pojedynczych żył miedzianych (tzw. „skrętek"). Wykonano analizy chromatograficzne kondensatu wodnego i osadów zatrzymanych w układzie chłodniczym. Określono zawartość jonów chlorkowych bezpośrednio w kondensacie, w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalitycznego oraz w roztworze po ługowaniu maty ognioodpornej, oddzielającej złoże katalityczne od uszczelnienia reaktora. Stwierdzono, że w elementach tych zatrzymane zostało około 49% oszacowanej zawartości chloru w oryginalnej próbce. W trakcie eksperymentu z próbki kabla całkowicie zostały usunięte składniki organiczne (włącznie z węglami pirolitycznymi), a pozostałość składała się w 93,7% z metalicznej miedzi.

Słowa kluczowe: kable elektryczne, piroliza, zgazowanie odpadów kabli

Wprowadzenie

Kable, nazwane tutaj elektrycznymi, stanowią obszerną grupę produktów o charakterystycznych cechach: (1) postaci, którą określić można jako liniową, (2) składzie materiałowym, obejmującym metale (głównie miedź i aluminium jako przewodniki) oraz tworzywa sztuczne (głównie polichlorek winylu i polietylen do formowania osłon i izolacji), (3) przeznaczeniu, do przesyłu energii elektrycznej i transmisji danych. Właśnie przeznaczenie stanowi o ich powszechności i zróżnicowaniu. Jako odpad są interesującym źródłem przede wszystkim metali (miedź, co stwarza problemy tzw. rabunkowego odzysku), mogą być także źródłem wtórnych tworzyw sztucznych. Rozbudowana metodyka tego typu recyklingu została przedstawiona w opracowaniu [1]. Procesy takie mogą być powiązane z pirolizą i gazyfikacją wybranych frakcji tworzyw w celu pozyskania gazu,

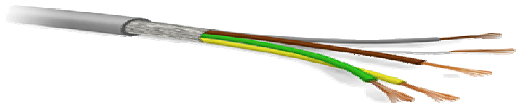
[1] Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. 71 320 24 49, email: wlodzimierz.szczepaniak@pwr.edu.pl
[2] Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[*] Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

również bogatego w wodór [2]. Przetwarzanie odpadów elektronicznych, jednej z ważniejszych grup odpadów zawierających kable, jest obszernie omawiane w literaturze, a procesy termiczne są traktowane priorytetowo [3-8]. Wykorzystanie pary wodnej w odniesieniu do odpadów elektronicznych rozważane było przede wszystkim dla stanów nadkrytycznych [9, 10]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki eksperymentu zgazowania oryginalnych fragmentów wielożyłowego kabla, pozyskanego ze złomowanego urządzenia elektronicznego. Zgazowanie wykonano w atmosferze czystej pary wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym, a jego celem był odzysk metali, także ocena ilości oraz rodzaju kondensujących z nadmiarem pary wodnej połączeń organicznych. Ideę takiego zgazowania przedstawiono w opracowaniu [11].

Materiały

Przewód elektryczny

Przedmiotem poddanym zgazowaniu był kabel elektryczny nieznanego pochodzenia typu LiYCY (rys. 1). Kabel charakteryzował się złożoną budową. Składał się z 5 wielodrutowych, ocynowanych giętkich żył, będących skrętkami drutów miedzianych (około 25% wag.), których izolacje wykonano z kolorowego polwinitu (około 17% wag.). Żyły dodatkowo były otoczone taśmą poliestrową (około 1% wag.) i oplotem z siatki miedzianej (około 24% wag.). Powłokę kabla wykonano z polwinitu oponowego (około 32% wag.).



Rys. 1. Kabel elektryczny typu LiYCY
Fig. 1. Electrical cable of LiYCY type

Tego typu przewody przeznaczone są do zastosowań specjalnych, przede wszystkim do obwodów sterowania sygnalizacją. Wykorzystywane są także w technice pomiarowej oraz do transmisji danych w instalacjach elektroniki przemysłowej i automatyki.

Materiał katalityczny

Elementy katalityczne wykonano z gliny z lokalnego złoża w powiecie dzierżoniowskim oraz węglanu wapnia (cz.d.a. POCh). Glinę wysuszono w temperaturze otoczenia i zmielono do uziarnienia poniżej 0,25 mm. Pylistą glinę i węglan wapnia wymieszano z glikolem polietylenowym (ROTH 600, średnia masa molowa 57-630 g/mol) oraz wodą w proporcjach wagowych 21:52:11:16, następnie zhomogenizowano. Z plastycznego surowca formowano granule o średnicy 10 mm, które suszono przez 24 godziny w temperaturze 120°C. Po wysuszeniu wypalono je w piecu w warunkach utleniających poprzez ogrzewanie do 950°C przez 9 godzin, wygrzewanie w tej temperaturze przez 3 godziny i swobodne, kilkugodzinne chłodzenie do temperatury otoczenia. Suszeniu i wypalaniu towarzyszyły ubytki masy, odpowiednio 16 i 46%.

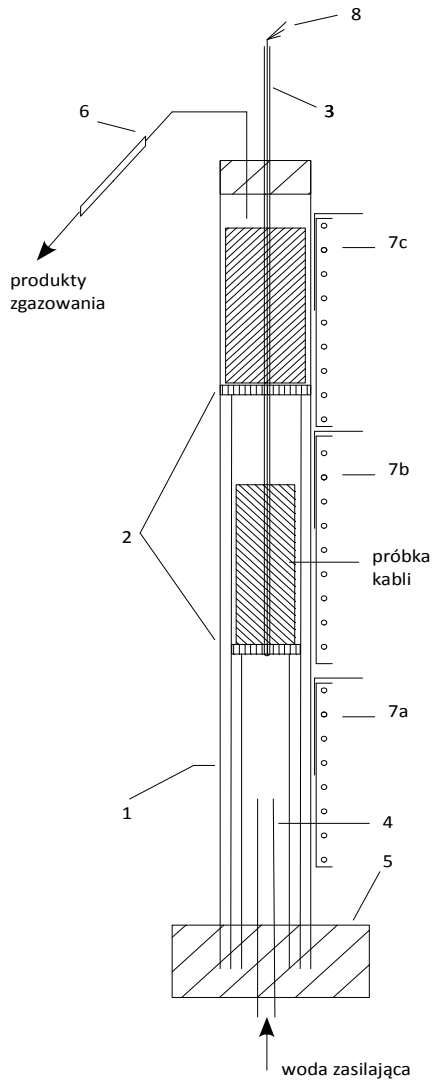
Preparatykę oparto na procedurze podanej w pracy [12]. Finalny produkt był glinokrzemianem o zbliżonej zawartości glinu i krzemu (odpowiednio 9,0 i 11,6% wag.) z dużym udziałem wapnia (21% wag.). Domieszki żelaza i magnezu wynosiły odpowiednio 2,2 i 1,4% wag. Mała powierzchnia S_{BET} przygotowanego katalizatora (około 1 m^2/g) charakterystyczna jest dla makroporowatych ciał stałych i pozostaje w korelacji z wynikami przeprowadzonej analizy porozymetrycznej, wykazującej dominujący udział makroporów, tj. w zakresie promieni powyżej 0,05 μm. Druga, mniejsza populacja porów pojawia się w obszarze poniżej 0,05 μm, tj. mezoporów. Charakterystyczną cechą elementów katalitycznych było to, że przygotowano je z prostych, łatwo dostępnych, lokalnych surowców, metodą typową dla wytwarzania ceramiki.

Reaktor kwarcowy i laboratoryjny układ eksperymentalny

Proces zgazowania parą wodną próbki przewodów elektrycznych prowadzono w prostym reaktorze (rys. 2) złożonym z trzech rur kwarcowych o różnych średnicach ($\varphi_{zew.}$: 22, 30 i 38 mm) i długościach (odpowiednio h = 500, 750 i 1000 mm) włożonych „jedna w drugą" od najkrótszej (najmniejszej średnicy) do najdłuższej (o największej średnicy) - (1). Na zakończeniach dwóch wewnętrznych rur umieszczono przekładki perforowane (2) ze stali żaroodpornej podtrzymujące: dolna - próbkę przewodów elektrycznych, górna - usypowe złoże katalizatora (o wysokości około 10 cm) i warstwę maty ceramicznej (podpora dla masy uszczelniającej reaktor). Centrycznie we wnętrzu reaktora umieszczono osłonkę dla trzech termopar rejestrujących (3), opierającą się o dolną przekładkę. Od dołu reaktora (w rurę o najmniejszej średnicy) wprowadzono lancę kwarcową (4), doprowadzającą parę wodną pod zgazowywane złoże próbki przewodów. W dolnej części reaktora zastosowano zamknięcie wodne (5). Gaz z reaktora odprowadzano szklaną końcówką zatopioną w termoodpornej masie silikonowej i wprowadzano do chłodnicy Liebiga (6). Fazy skondensowane (woda i kondensujące produkty organiczne) gromadzono w odbieralniku. Reaktor ogrzewano trójstrefowo (trzy oporowe piece rurowe, ogrzewające: dolny - doprowadzaną wodę (7a), środkowy - złoże zgazowywanej próbki (7b), górny - złoże katalityczne (7c)). Piecami, górnym i środkowym, sterowano za pomocą dwóch regulatorów temperatury (odpowiednio typu RE31 i RE15), natomiast piec dolny zasilano z autotransformatora. Jako sterujących użyto termopar rodzaju K, umieszczonych pomiędzy reaktorem i ścianami wewnętrznymi pieców (w połowie ich wysokości). Odrębne trzy termopary pomiarowe (typ K) (8), połączone z rejestratorem temperatury (Apar, AR 206/8), rozmieszczono we wnętrzu reaktora (w kwarcowej osłonce) w następujący sposób: pierwsza - w dolnej warstwie złoża zgazowywanej próbki, druga - w górnej części próbki przewodów i trzecia - w złożu katalitycznym.

Uszczelniony układ przed procesem przepłukiwano argonem w temperaturze otoczenia przez 1 godzinę. Następnie uruchamiano ogrzewanie pieców: górnego - złoże katalizatora (temperatura docelowa 900ºC, szybkość narostu 20ºC/min) i środkowego - złoże zgazowywanej próbki (temperatura pośrednia 650ºC, szybkość narostu 2,5ºC/min). Po osiągnięciu w dolnej części zgazowywanej próbki temperatury około 40ºC (w górnej części około 70ºC, obie temperatury wskazywane przez termopary rejestrujące) rozpoczynano ogrzewanie dolnego pieca i zasilanie parą wodną (temperatura dolnego pieca około 650ºC).

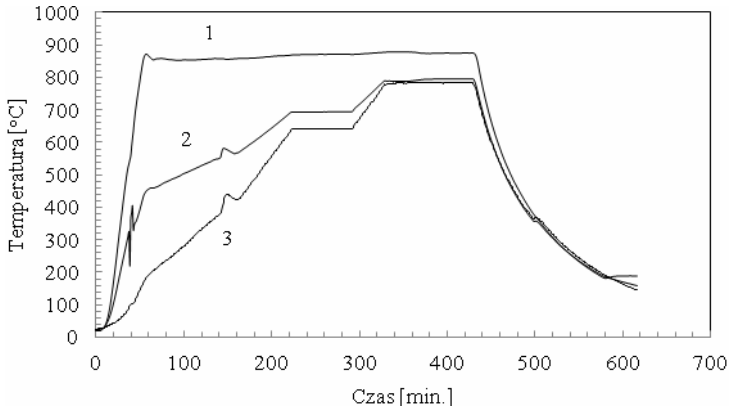
Wodę zasilającą podawano z szybkością 0,59 cm^3/min za pomocą pompy perystaltycznej. Gdy w dolnej warstwie materiału poddawanego zgazowaniu osiągnięto temperaturę około 640ºC, próbkę ogrzewano dalej aż do temperatury 800ºC, teraz z większą szybkością - 4ºC/min. Po osiągnięciu temperatury około 780ºC w złożu zgazowywanej próbki proces prowadzono jeszcze przez 2 godziny, do prawie całkowitego zaniku wydzielania się fazy gazowej. Profile temperaturowe zarejestrowane dla opisanych wyżej trzech punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Reaktor kwarcowy - opis w tekście

Fig. 2. Quartz reactor - details in the text

Po zakończeniu eksperymentu piece górny i środkowy szybko chłodzono (około 20ºC/min), tak aby w złożu katalizatora osiągnąć temperaturę około 190ºC, a w złożu próbki - około 125ºC (co miało na celu uniknięcie zawilgocenia materiałów we wnętrzu reaktora). Równolegle chłodzono (bezwładnie) również piec dolny, odpowiadający za zasilanie parą wodną. Dozowanie wody wyłączono, gdy oba złoża, reakcyjne i katalizatora, osiągnęły temperaturę około 400ºC.

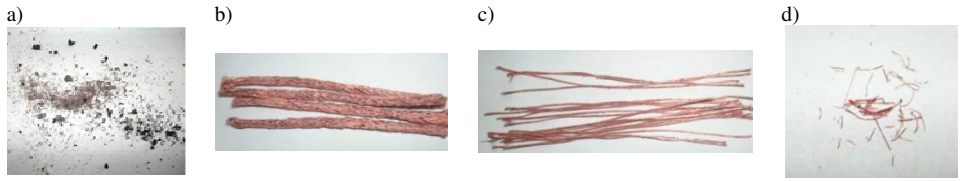


Rys. 3. Profile temperaturowe zarejestrowane podczas procesu zgazowania próbki przewodu elektrycznego w atmosferze pary wodnej: 1 - złoże katalizatora, 2 - górna warstwa zgazowywanej próbki, 3 - dolna warstwa zgazowywanej próbki

Fig. 3. Temperature profiles of electronic cable sample steam gasification run: 1- temperature of the catalyst bed, 2 - temperature of the upper layer of gasified sample, 3 - temperature of the lower layer of gasified sample

Opis produktów i bilans materiałowy

W wyniku zastosowania opisanej wyżej procedury otrzymuje się produkty w trzech fazach: gazowej, kondensującej wodnej oraz stałą pozostałość. Bezbarwny **gaz** procesowy (o zmiennym zapachu, od bezwonnego do dość ostrego „organicznego" i charakterystycznego dla siarkowodoru) wydzielał się przez cały czas trwania eksperymentu, choć z różną intensywnością (maksymalna w zakresie temperatur około 210-280ºC). Jego palność stwierdzono w temperaturze około 230ºC.



Rys. 4. Wygląd frakcji stałej pozostałości po procesie zgazowania próbki kabla w atmosferze pary wodnej: a) tzw. pozostałość „mineralna", b) oplot miedziany, c) skrętka miedziana, d) złomki skrętki miedzianej

Fig. 4. Appearance of the solid residue after steam gasification process of the cable sample: a) "mineral" residue, b) cooper multiwire structure, c) cooper grid shielding, d) pieces of cooper grid shielding

W **kondensacie** (początek skraplania około 120ºC), początkowo bezbarwnym i klarownym, obserwowano w końcowej fazie procesu brązowe „oczka" olejowe na powierzchni (zanikające przy dłuższym przechowywaniu) oraz brunatnobrązowy osad na ściankach i dnie odbieralnika (z tendencją do aglomeracji). Roztwór miał barwę lekko różową i dość intensywny „organiczny" zapach (przede wszystkim podobny do zapachu naftalenu) i pH kwaśne (około 1,0). W **pozostałości** (w fazie stałej) rozróżniono część „mineralną" w postaci szaroczarnego proszku (0,5991 g) (rys. 4a), miejscami lekko spieczonego i zaróżowionego, oraz część metaliczną (Cu) o właściwościach materiału wyjściowego (w szczególności wydzielono trzy frakcje: zewnętrzny oplot - 4,2611 g (rys. 4b), żyły/skrętki wewnętrzne - 4,5822 g (rys. 4c) i drobne złomki skrętek - 0,0268 g (rys. 4d)). Materiałowy bilans masowy próbki przewodów poddanych zgazowaniu zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Bilans masowy próbki przewodu elektrycznego poddanego procesowi zgazowania

Table 1

Mass balance of the gasified electronic cable sample

	Wsad	**Stała pozostałość**	**Ubytek masy**	**Udziały w stałej pozostałości**	
				Frakcja „mineralna"	**Metal (Cu)**
masa [g]	18,0912	9,4692	8,622	0,5991	8,8701
udział [% wag.]	100	2,3	47,7	6,3	93,7

Wyniki analiz chemicznych

Wykonano badanie składu chemicznego frakcji kondensujących i określono zawartość związków organicznych w kondensacie (kondensatach). Do analizy chromatograficznej GC-MS przygotowano następujące próbki: KCa1 - pusta kolba odbieralnikowa z osadami/smołami na ściankach (po przesączeniu kondensatu), KCa2 - przesączony kondensat (wodny), KCaS - osady na sączku zatrzymane przy sączeniu kondensatu i KCaW - osady/smoły z chłodnicy Liebiga. Próbki ekstrahowano eterem dietylowym (cz.d.a. POCh). Ekstrakty (1 mm^3 roztworu) analizowano za pomocą chromatografu gazowego HP6890, wyposażonego w detektor masowy HP5973, kolumnę kapilarną HP1701 (30 m x 0,25 mm z 14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethyl-siloxanowym polimerem o grubości 0,25 μm). Gazem nośnym był wysokiej czystości hel.

Tabela 2

Wyniki analizy chromatograficznej GC-MS związków organicznych frakcji kondensujących z procesu zgazowania próbki kabla

Table 2

Results of GC-MS analysis of organic compounds from steam gasification of the cable sample, identified in condensing fractions

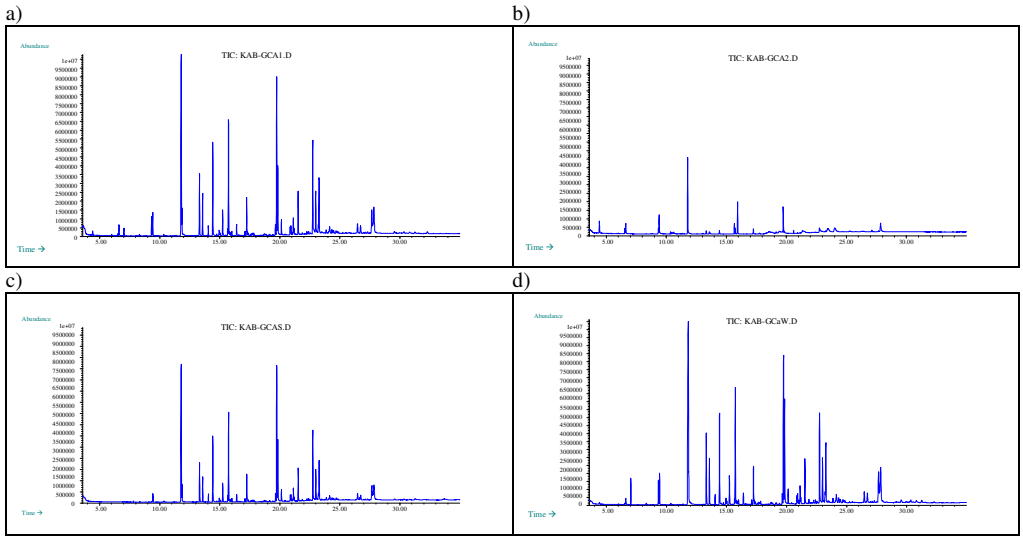
	Nazwa związku	**CAS**	**KCa1**	**KCa2**	**KCaS**	**KCaW**
			masa [mg]			
1	Toluen	000108-88-3	0,12	0,32	0,00	0,06
2	Etynylobenzen	000536-74-3	0,04	0,10	0,00	0,03
3	Styren	000100-42-5	0,26	0,24	0,00	0,16
4	2-Metylostyren	000611-15-4	0,02	0,00	0,00	0,03
5	Inden	000095-13-6	0,45	0,11	0,14	0,74

	Nazwa związku	CAS	KCa1	KCa2	KCaS	KCaW
			masa [mg]			
6	Dodekan	000112-40-3	0,02	0,04	0,02	0,02
7	Naftalen	000091-20-3	24,72	3,11	10,38	58,79
8	2-metylonaftalen	000091-57-6	2,31	0,07	1,18	3,36
9	1-metylonaftalen	000090-12-0	1,29	0,04	0,66	1,76
10	2-winylonaftalen	000827-54-3	4,11	0,08	2,36	5,33
11	2,7-dimetylonaftalen	000582-16-1	0,04	0,00	0,02	0,05
12	1,7-dimetylonaftalen	000575-37-1	0,13	0,00	0,09	0,16
13	Bifenylen	000259-79-0	0,10	0,00	0,06	0,12
14	1-winylonaftalen	000827-54-3	0,71	0,00	0,49	0,94
15	Acenaftylen	000208-96-8	5,44	0,11	3,44	6,99
16	Difenylometan	000101-81-5	0,07	0,00	0,05	0,09
17	Acenaften	000083-32-9	0,06	0,66	0,04	0,07
18	Dibenzofuran	000132-64-9	0,21	0,00	0,15	0,26
19	3-metylo-1,1'-bifenyl	000643-93-6	0,03	0,00	0,00	0,03
20	1H-Benzonaften	000203-80-5	0,07	0,00	0,06	0,09
21	Fluoren	000086-73-7	1,75	0,19	1,30	2,07
22	4-etenylo-1,1'-bifenyl	002350-89-2	0,06	0,00	0,06	0,07
23	2-metylo-9H-fluoren	001430-97-3	0,03	0,00	0,00	0,04
24	Dibenzotiofen	000132-65-0	0,07	0,46	0,05	0,06
25	9H-fluoren-9-on	000486-25-9	0,43	0,13	0,32	0,47
26	Fenantren	000085-01-8	11,95	1,10	9,37	13,53
27	Antracen	000120-12-7	3,57	0,15	3,20	7,68
28	1-(fenylometyleno)-1H-inden	005394-86-5	0,52	0,00	0,42	0,58
29	1-metyloantracen	000610-48-0	0,28	0,00	0,21	0,35
30	2-metyloantracen	000613-12-7	0,34	0,00	0,26	0,43
31	3-metylofenantren	000832-71-3	0,12	0,00	0,09	0,19
32	2-fenylonaftalen	000612-94-2	1,81	0,00	1,38	2,22
33	1H-Benzonaften-1-on	000548-39-0	0,11	0,00	0,06	0,23
34	9,10-Antracenodion	000084-65-1	0,09	0,00	0,00	0,10
35	1-fenylonaftalen	000612-94-2	0,16	0,00	0,08	0,19
36	Piren	000129-00-0	5,45	0,22	3,51	6,73
37	Fluoranten	000206-44-0	2,10	0,11	1,42	2,57
38	Benzo[b]nafto[2,3-d]furan	000243-42-5	0,24	0,00	0,09	0,16
39	1,4-difenylobenzen	000092-94-4	0,14	0,59	0,00	0,16
40	11H-Benzo[b]fluoren	000243-17-4	0,63	0,00	0,36	0,83
41	2-metylopiren	003442-78-2	0,33	0,00	0,18	0,42
42	1-metylopiren	002381-21-7	0,25	0,00	0,13	0,30
43	Benzo[a]antracen	000056-55-3	0,12	0,00	0,06	0,13
44	Cyclopenta[cd]piren	027208-37-3	0,35	0,00	0,23	0,52
45	1,2'-Binaftalen	004325-74-0	0,08	0,00	0,06	0,10
46	Trifenylen (1,2,3,4 -dibenzonaftalen)	000217-59-4	1,17	0,00	0,69	1,86
47	Chryzen	000218-01-9	1,96	0,51	1,10	3,01
48	7H-Benzo[de]antracen-7-on	000082-05-3	0,12	0,00	0,07	0,18
49	2,2'-Binaftalen	000612-78-2	0,09	0,00	0,00	0,19

Kolumnę wygrzewano w 40°C przez 3 minuty, a następnie zwiększano jej temperaturę do 250°C z szybkością 10°C/min i utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 10 minut. Czułość masowa aparatu wynosiła 15-400 jednostek. Identyfikację organicznych połączeń wykonano z pomocą bazy NIST. Wyniki analizy jakościowej i ilościowej

związków organicznych przedstawiono w tabeli 2 (przykładowe chromatogramy zamieszczono na rysunku 5).

Wykonano również oznaczenia zawartości jonów chlorkowych metodą Mohra w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalizatora, maty ognioodpornej podtrzymującej silikonowe uszczelnienie reaktora oraz w kondensacie. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 5. Chromatogramy próbek: a) KCa1 - pusta kolba odbieralnikowa z osadami smół na ściankach (po przesączeniu kondensatu), b) KCa2 - przesączony kondensat (wodny), c) KCaS - osady na sączku zatrzymane przy sączeniu kondensatu, d) KCaW - osady smół z chłodnicy Liebiga

Fig. 5. Chromatograms of samples: a) KCa1 - empty flask with deposits of tars on the walls (after filtering of condensate), b) the filtered condensate (aqueous), c) deposits on the filter retained during filtering of condensate, d) KCaW - deposits of tars from the Liebig cooler

Tabela 3

Wyniki oznaczeń zawartości jonów chlorkowych w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalitycznego i maty ogniotrwałej oraz w kondensacie (V_r - objętość roztworu, V_p - objętość próbki do analizy)

Table 3

The results of chloride ions analysis in solutions after leaching of the catalytic bed and refractory ceramic fiber as well as in the aqueous condensate (V_r - volume of solution, V_p - volume of the sample)

Opis	V_r **[cm^3]**	**pH**	V_p **[cm^3]**	V_{AgNO_3} **[cm^3]**	m_{Cl^-} **[mg]**
Roztwór po ługowaniu katalizatora	200	~ 9-10	25,00	21,25	603
Roztwór po ługowaniu maty	200	~ 5-6		0,80	23
Kondensat	250	~ 1		17,05	604
				Suma	**1230**

Jak już wspomniano, głównym celem przeprowadzonego eksperymentu zgazowania próbki kabla elektrycznego w atmosferze pary wodnej była przede wszystkim demonstracja

możliwości odzysku oryginalnych, metalicznych elementów (w formie żył wielodrutowych - skrętek drutu miedzianego oraz oplotu miedzianego), a także identyfikacja (jakościowa i ilościowa) indywiduów organicznych pojawiających się w części chłodniczej układu (chłodnica i kondensat wodny).

W przypadku termicznego przetwarzania odpadów zawierających PCV (polichlorek winylu) zasadniczą uciążliwość stanowi emisja chlorowodoru. W opisanym przypadku jego źródłem był polwinit miękki - materiał izolacji żył oraz powłoki kabla. Można przyjąć, że tworzywo zawiera mniej więcej 50% PCV i 40% plastyfikatorów (zmiękczaczy, głównie ftalanów (np. ftalan di-2-etyloheksylu; DEHP), 2-4% stabilizatorów (np. stearyniany Cd, Zn, Sn, Pb lub karboksylany Za, Ca) oraz substancje smarne, wypełniacze (węglan wapnia, dolomit, talk, kreda, mączka kwarcowa) i barwniki jako reszta. Oznaczenia zawartości jonów chlorkowych w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalitycznego oraz maty ceramicznej, a także w wodnym kondensacie podprocesowym wskazują, iż w przeprowadzonym eksperymencie „wychwycono" 49% chlorowodoru (przyjmując, że zawartości chloru w PCV wynosi 56,8% wag.). Problem pełnego bilansu chloru z uwzględnieniem wysokotemperaturowych równowag z udziałem soli chlorkowych (ustalenie form chlorkowych metali), zastosowanie elementów katalitycznych niezawierających chlorkujących się tlenków oraz modyfikacja układu badawczego pod kątem efektywności usuwania/zatrzymywania HCl (modyfikacja chłodnicy, dodatkowe mycie gazu, ewentualnie pochłanianie na wypełnieniach o charakterze alkalicznym) będą przedmiotem dalszych prac. Na podstawie przedstawionych wyników analizy chromatograficznej (GC MS) zawartości związków organicznych (sumarycznie 252,5 mg) oraz założeń dotyczących składu polwinitu (w tym: średnia zawartość węgla w węglowodorach - 90,0%, zawartość C w PCV - 38,4%, zawartość C w plastyfikatorze typu DEHP - 73,8%) oszacowano, że stopień konwersji węgla do fazy gazowej wyniósł 94,7%. Ubytek masy zgazowywanego materiału określony po eksperymencie oraz bilans masowy stałej pozostałości poprocesowej w odniesieniu do deklarowanego składu przetwarzanego odpadu wskazuje, że poza prawie całkowitym rozkładem PCV i plastyfikatora przekształceniu termicznemu ulegać mogą w warunkach procesu również pozostałe składniki polwinitu (reakcje pomiędzy mineralnymi składnikami faz stałych, rozkład węglanów (wypełniaczy), rozkład innych połączeń organicznych jak stabilizatory). Błąd bilansu miedzi mieści się w 2,5%, co uznać można za błąd eksperymentu.

Wnioski

Złożona, wielowarstwowa struktura kabla LiYCY metal/tworzywo sztuczne (polichlorek winylu) może być efektywnie zgazowana w atmosferze pary wodnej do bezwęglowej pozostałości złożonej z nienaruszonych elementów metalowych (miedzi) i niewielkiej ilości niemetalicznej pozostałości. W trakcie eksperymentu konwersja produktów organicznych zgazowania wspomagana była przez złoże katalityczne granul przygotowanych z naturalnej, lokalnej gliny i węglany wapnia. W efekcie uzyskano prawie 95% przejścia węgla zawartego w oryginalnym materiale do niekondensujących w warunkach normalnych form. Stwierdzono również, że około 50% chloru uwolnione zostało ze strefy zgazowania oryginalnego materiału i zatrzymane zostało w kondensacie nadmiaru pary wodnej oraz złożu katalitycznym.

Literatura

[1] Boss A. Recycling of electrical cables - With focus on mechanical recycling of polymers. A project funded by Vinnova, Swerea IVF- Report 21813; 2014.
[2] Kantarelis E, Donaj P, Yang W, Zabaniotou A. J Hazard Mater. 2009;167:675-684. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.036.
[3] Rubin RS, Soares de Castro MA, Brandão D, Schalch V, Ometto AR. J Clean Prod. 2014;64:297-305. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.07.051.
[4] Cui J, Zhang L. J Hazard Mater. 2008;158:228-256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
[5] Yang X, Sun L, Xiang J, Hu S, Su S. Waste Manage. 2013;33:462-473. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.07.025.
[6] Williams PT. Waste Biomass Valor. 2010;1:107-120. DOI: 10.1007/s12649-009-9003-0.
[7] Moltó J, Egea S, Conesa JA, Font R. Waste Manage. 2011;31:2546-2552. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.07.028.
[8] Molto J, Font R, Ga´lvez A, Conesa JA. J Anal Appl Pyrol. 2009;84:68-78. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.023.
[9] Xiu F-R, Qi Y, Zhang F-S. Waste Manage. 2013;33:1251-1257. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.01.023.
[10] Xing M, Zhang F-S. Chem Eng J. 2013;219:131-136. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.066.
[11] Szczepaniak W, Zabłocka-Malicka M, Zielińska A, Mońka P. Successive, High Temperature Processing of Waste in Oxygen-Free Environment, In: Manczarski P, editor. Integrated Waste Management. Poznań; 2013;661-678.
[12] Miao Y, Xue J, Xia F, Yin X, Wu C. Biomass Bioenerg. 2010;34:1855-1860. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.07.019.

STEAM GASIFICATION OF WASTE ELECTRICAL CABLES

Institute of Environmental Protection Engineering, Wroclaw University of Technology

Abstract: Technological progress and permanent evolution of electronic and electrical appliances use are responsible for increasing volume of EE-type waste. Waste electrical cables are the large part of these wastes. Frequently cable is not a simple wire with insulation but a complex multiwire structure with various insulations and shields. Important is recovery of these materials, particularly metals. Recovery of plastics seems less critical. Allothermal gasification under undiluted steam of waste multiwire copper cable (for electronic signals transmission) has been presented in this paper. The mixture of steam and pyrolytic gas was directed to the bed of aluminosilica-lime pellets for catalytic support of chemical equilibration. The excess of steam was used and condensation of this excess enabled removal of residue tars and part of hydrogen chloride. There were three products of gasification process: gaseous phase, aqueous phase ("*condensate*") and, inside of the reactor, solid residue with mass of 52.3% of initial mass of the sample. This residue was composed of "*mineral*" part, *ie* dark, porous, sintered powder and metallic elements of original form - copper multiwire structures and copper grid shielding. Aqueous phase and deposits from cooling system were analyzed by GC (gaseous chromatography). Moreover, concentration of chloride ions was determined in condensate, catalytic bed and mineral fiber separating catalytic bed from reactor sealing. It was found that 49% of estimated amount of chlorine in the original sample was captured in these elements. Any plastic components (also carbonaceous residue) were removed from the sample during the experiment and the solid residue had 93.7% of metallic copper.

Keywords: electrical cables, pyrolysis, gasification of waste electrical cables