



POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

KATEDRA TECHNOLOGII I URZĄDZEŃ ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW

PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Dawid Sojka

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych

*Opracowanie technologii odzysku surowców z odpadowych
kablów żelowych z wykorzystaniem termicznych*

i fizyko-chemicznych metod przeróbczych w kontekście

Gospodarki o Obiegu Zamkniętym

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Pikoń

Opiekun pomocniczy: dr inż. Katarzyna Klejnowska

Gliwice 2025

„Per Aspera Ad Astra”

Przysłowie łacińskie

Streszczenie

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było określenie efektywności różnych wariantów odzysku surowców z kabli żelowych oraz wskazanie optymalnych kierunków ich zastosowania w warunkach laboratoryjnych. Celem wdrożeniowym było opracowanie kompleksowej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, wpisującej się w założenia Gospodarki o Obiegu Zamkniętym..

Recykling kabli wypełnionych żel hydrofobowym, stanowi złożone wyzwanie technologiczne w obszarze przetwarzania kabli miedziowych. Żel hydrofobowy umieszczony w kablach żelowych jest zabezpieczeniem przeciwwilgociowym oraz stanowi znaczące utrudnienie w przetwarzaniu odpadowych kabli żelowych. Po rozdrobnieniu kabla, żel hydrofobowy skutecznie wiąże metalowe i polimerowe komponenty kabla, uniemożliwiając ich separację przy użyciu standardowych metod przeróbczych. Obecnie stosowane technologie recyklingu kabli żelowych nie spełniają wytycznych Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. W szczególności metody mokre generują odpady wtórne, a żel traktowany jest jako zanieczyszczenie.

Praca koncentruje się na opracowaniu nowatorskiej technologii odzysku surowców, analizując metody fizyczne i chemiczne oraz ich hybrydowe połączenia. Szczególną uwagę poświęcono możliwości ponownego wykorzystania odzyskanych materiałów. Nowatorskie podejście polegało na badaniu możliwości odzysku żelu hydrofobowego na poziomie powyżej 90 %. Badania ponownego wykorzystania uzyskanego żelu hydrofobowego pozwoliły na wypełnienie luki technologicznej polegającej zmianie podejściu do żelu jako surowca wtórnego, a nie odpadu. Praktycznymi efektami badań są wnioski z wielowariantowych prób przetworzenia odpadowych kabli żelowych. Najistotniejszym efektem są praktyczne założenie do opracowanej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, pozwalających na odzysk miedzi o czystości 99,9 %, odzysk żelu na poziomie powyżej 90 % udziału masowego żelu w budowie kabla.

Praca składa się z części literaturowej oraz części badawczej. W części literaturowej opisano kontekst zrównoważonego rozwoju oraz Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) w odniesieniu do tematu pracy. Przeanalizowano polski rynek produkcji kabli żelowych oraz trendy odpadowej. Omówiono analizę stanu techniki związane z recyklingiem kabli żelowych. Natomiast w części badawczej wykonano badania wstępne wynikające z analizy literaturowej.

Następnie przeprowadzono badania właściwe polegające na kompleksowym badaniu i analizie trzech zaproponowanych metod. Spośród których wybrano Metodę III jako najbardziej skuteczną i spełniającą założenia omawianej pracy.

Część badawczą prowadzono w warunkach laboratoryjnych. Jako materiał badawczy wykorzystano cztery typy kabli żelowych produkcji firmy Bitner i Telefonika. Wykonano analizę morfologiczną badanych materiałów, obejmującą identyfikację i ilościowe określenie udziału poszczególnych surowców. Badania wstępne obejmowały analizę termogravimetryczną (DTA/TG), badania stopnia granulacji oraz ocenę strat żelu podczas cięcia. Badania kriogeniczne polegały na zamrażaniu próbek w ciekłym azocie, a następnie ich rozdrabnianiu. Wykonano również pirolizę badanych kabli w piecu laboratoryjnym, w temperaturze 600°C. Analizie poddano produkty procesu: frakcję stałą, ciekłą i gazową. Analiza obejmowała pomiar ciepła spalania oleju pirolitycznego oraz analizę chemiczną i chromatograficzną.

Na podstawie analizy literatury oraz stanu techniki opracowano i przetestowano trzy metody separacji żelu: gorącą wodą, gorącym powietrzem oraz ekstrakcję heksanem i destylacją próżniową. Po odseparowaniu żelu od pozostałych surowców, żel skierowano do producenta żelów hydrofobowych w celu określenia możliwości jego ponownego użycia. Pozostałe surowce poddano przetworzeniu na laboratoryjnej symulacji linii do przetwarzania kabli miedzianych. Produktem tych badań było tworzywo sztuczne wymieszane z aluminium oraz miedź o czystości 99,9%. Analiza ścieków i emisji gazowych potwierdziły zgodność Metody I i II z obowiązującymi rozporządzeniami środowiskowymi. Dla Metody III wykonano analizę cyklu życia (LCA) z użyciem specjalistycznego oprogramowania SimaPro. Analiza LCA wykazała korzyści środowiskowe wynikające z zastosowania opracowanej technologii.

Praca potwierdziła możliwość efektywnego odzysku surowców z kabli żelowych, w tym żelu hydrofobowego, miedzi i tworzywa sztucznego. Opracowana technologia może być stosowana również do innych typów kabli miedzianych. Założenia pracy spełnia metoda z użyciem rozpuszczalnika organicznego, szczególnie heksanu. Technologia wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju i GOZ, oferując wysoką efektywność, niską emisję zanieczyszczeń oraz możliwość ponownego wykorzystania odzyskanych materiałów. Istnieje możliwość zwiększenia skali opracowanej technologii i wdrożenia jej do przemysłu.

Abstract

The scientific objective of the doctoral dissertation was to test multiple options for recovering raw materials from waste gel cables under laboratory conditions. The objective of the implementative aspect was to develop a comprehensive technology for the recovery of raw materials from waste gel cables, in accordance with the principles of the circular economy.

The recycling of cables filled with hydrophobic gel represents a complex technological challenge in the field of copper cable processing. The presence of a hydrophobic gel within gel cables serves two primary functions: firstly, it provides a protective barrier against moisture, and secondly, it significantly hinders the processing of waste gel cables. Following the shredding of the cable, the hydrophobic gel effectively binds the metal and polymer components of the cable, thereby preventing their separation through the utilisation of standard processing methodologies. The most commonly used gel cable recycling technologies are not aligned with the principles of the Circular Economy. In particular, wet methods are responsible for the generation of secondary waste, and the gel is treated as contamination. The research focuses on the development of innovative technology for the recovery of raw materials, analysing physical and chemical methods and their hybrid combinations. A particular focus was placed on the potential for the reuse of materials that had been recovered. The innovative approach entailed the investigation of the potential for the recovery of hydrophobic gel at a level in excess of 90%. Research into the reuse of the recovered hydrophobic gel has addressed a technological gap by changing the approach to gel as a secondary raw material rather than waste. The practical outcomes of the research are conclusions derived from multiple trials of processing waste gel cables. The most significant effect is the practical application of the developed technology for the recovery of raw materials from waste gel cables, allowing for the recovery of copper with a purity of 99.9% and the recovery of gel at a level above 90% of the mass share of gel in the cable structure.

The thesis is comprised of two sections: a literature review and a research section. The literature review provides a contextual foundation for understanding sustainable development and the circular economy (CE) in relation to the subject of the thesis. An analysis was conducted of the Polish market for gel cable production and waste trends. The latest developments in the field of gel cable recycling were the subject of discussion. In the research section, preliminary research resulting from the literature analysis was carried out. Subsequent

to this, a rigorous research process was undertaken, encompassing a thorough examination and evaluation of the three proposed methods. Method III was selected as the most effective and as meeting the objectives of the thesis.

The work was conducted in a laboratory scale, using four different types of gel cables manufactured by Bitner and Telefonika as research materials. A morphological analysis of the tested materials was performed, including the identification and quantitative determination of the share of individual raw materials. Preliminary tests included thermogravimetric analysis (DTA/TG), granulation tests and gel tear assessment during cutting. The cryogenic tests entailed subjecting the samples to sub-zero temperatures by freezing them in liquid nitrogen, followed by grinding. In addition, the pyrolysis of the tested cables was conducted in a laboratory furnace, with the temperature set at 600°C. The solid, liquid and gaseous fractions were subjected to analyses including the measurement of the heat of combustion of pyrolytic oil, in addition to chemical and chromatographic analysis.

Literature review and the state of the art analysis was performed, leading to the development and testing of three methods of gel separation: hot water, hot air, and hexane extraction and vacuum distillation. Following the separation of the gel from the other raw materials, the gel was sent to a manufacturer to determine its potential for reuse. The remaining raw materials were then processed in a laboratory simulation of a copper cable processing line. The result of this research was a plastic mixed with aluminium and 99.9% pure copper. Wastewater and gas analyses have confirmed the compliance of Methods I and II with the relevant environmental regulations. For Method III, a life cycle assessment (LCA) was performed using specialised SimaPro software. The LCA analysis demonstrated the environmental benefits of using the developed technology.

The research confirmed the potential for the effective recovery of raw materials from gel cables, including hydrophobic gel, copper and plastic. It is evident that the developed technology can also be applied to other types of copper cables. The fundamental assumptions of the work are met by the method of using an organic solvent, particularly hexane. The technology aligns with the principles of sustainability and the circular economy, offering high efficiency, low emissions, and the possibility of reusing recovered materials.

Spis treści

Streszczenie.....	3
Abstract.....	5
Spis rysunków	9
Spis tabel.....	12
Cel i zakres pracy	15
Ogólna koncepcja badań i plan pracy.....	17
1. Wprowadzenie	19
1.1 Analiza rynku polskich producentów kabli żelowych	20
1.2 Recykling odpadowych kabli miedzianych	21
1.3 Kontekst Gospodarka o Obiegu Zamkniętym w recykling kabli miedzianych	30
1.4 Żel hydrofobowy zawarty w kablach żelowych.....	31
1.5 Analiza stanu techniki związana z recyklingiem kabli żelowych	35
2. Przedmiot i metodyka badań	41
2.1 Badany materiał.....	41
3. Badania wstępne	52
3.1 Analiza wybranych właściwości fizyko-chemicznych	52
3.2 Określenie stopnia granulacji próbek	55
3.3 Kriogeniczne rozdrabnianie	63
3.4. Termiczne przetworzenie kabli żelowych w piecu pirolitycznym.	68
3.4.1 Wyniki badań produktów pirolizy	70
3.4.2 Pomiar ciepła spalania	73
3.4.2 Podsumowania pirolizy kabli żelowych	75
4. Badanie możliwości odzysku surowców z kabli żelowych	76
4.1 Metoda I - Badanie odseparowania żelu przy użyciu gorącej wody	79

4.1.1 Rozdrabnianie wstępne	80
4.1.2 Proces odseparowania żelu przy użyciu gorącej wody - Metoda I.....	82
4.2 Metoda II - Rozdrabnianie wstępne i oddziaływanie podwyższonej temperatury.....	83
4.2.1 Zmieniona koncepcja rozdrabniania i oddziaływania podwyższonej temperatury.....	85
4.2.2 Badanie separacji kabli żelowych na poszczególne surowce.....	86
4.3 Wyniki analizy otrzymanych surowców.	87
4.4 Podsumowanie.....	89
5. Poprawa efektywności opracowywanych technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych.....	90
5.1 Metoda I.....	90
5.1.1 Określenie wybranych parametrów jakości ścieków powstających podczas odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych.....	100
5.2 Metoda II.....	101
5.2.1 Określenie składu gazu oraz poziomu stężeń i emisji wybranych zanieczyszczeń gazowych.....	108
5.3 Metoda III.....	111
5.3.1 Metoda III dla K2, K3 i K4.	119
5.3.2 Określenie możliwości ponownego wykorzystania heksanu.	126
6. Ocena cyklu życia dla Metody III	128
7. Opis opracowanej technologii	134
8. Podsumowanie pracy	136
9. Wnioski końcowe	139
Załącznik 1	149
Załącznik 2.....	167

Spis rysunków

Rys. 1. Cele Zrównoważonego Rozwoju (1).	19
Rys. 2. Produkcja kabli i przewodów w Polsce, w Mg, w latach 2018-2023.....	20
Rys. 3. Rodziny stopów miedzi i ich struktura użytkowa.....	23
Rys. 4. Standardowy przebieg procesu przetwarzania odpadowych kabli miedzianych [14].	27
Rys. 5. Petrogel WPC-8.	34
Rys. 6. Schemat instalacji Jelly Plant.	39
Rys. 7. Schemat budowy kabla żelowego [75].	42
Rys. 8. Zestawienie morfologii kabla nr 1 XzTKMX 35x4x0,8.....	44
Rys. 9. Badany kabel żelowy nr 1 XzTKMX 35x4x0,8, a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) foliowe paski, d) izolacja wewnętrzna, e) rdzeń miedziany, f) ekran aluminiowy.	44
Rys. 10. Przekrój kabla żelowego nr 1 XzTKMX 35x4x0,8.	45
Rys. 12. Badany kabel żelowy nr 2 XzTKMX 2x2x0,8; a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) izolacja wewnętrzna, d) rdzeń miedziany, e) ekran aluminiowy.....	46
Rys. 13. Przekrój kabla żelowego nr 2 XzTKMX 2x2x0,8.	47
Rys. 14. Zestawienie morfologii kabla nr 3 XzTKMX 7x2x0,5.....	48
Rys. 15. Badany kabel żelowy nr 3 XzTKMX 7x2x0,5; a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) ekran aluminiowy, d) izolacja wewnętrzna, e) rdzeń miedziany.....	48
Rys. 16. Przekrój kabla żelowego nr 3 XzTKMX 7x2x0,5.	49
Rys. 17. Zestawienie morfologii kabla nr 4 XzTKMX 5x4x0,8.....	50
Rys. 18. Badany kabel żelowy nr 4 XzTKMX 5x4x0,8; a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) ekran aluminiowy, d) izolacja wewnętrzna, e) rdzeń miedziany.....	50
Rys. 19. Przekrój kabla żelowego nr 4 XzTKMX 5x4x0,8.	51
Rys. 20. STA Netzsch F3 Jupiter.....	52
Rys. 21. DTA/TG plastra odpowiadającego przekroju całego kabla żelowego.	53
Rys. 22. DTA/TG izolacji zewnętrznej (PE).....	53
Rys. 23. DTA/TG izolacji wewnętrznej (PE).....	54
Rys. 24. DTA/TG foliowych pasków (PE).	54
Rys. 25. DTA/TG przezroczystej folii (PE).	55
Rys. 26. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 1.	61
Rys. 27. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 2.	61
Rys. 28. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 3.	62
Rys. 29. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 4.	62
Rys. 30. Schemat opracowanej metodyki badań kriogenicznego rozdrabniania.	63
Rys. 31. Waga laboratoryjna Shinko Denshi AJ-6200CE.....	65
Rys. 32. Urządzenia do ciekłego azotu.....	65
Rys. 33. Krusząka walcowo-śrubowa.	66
Rys. 34. Podsumowanie uzysku żeluz podczas kriogenicznego rozdrabniania.....	68
Rys. 35. Schemat pieca pirolitycznego wykorzystanego do badań, 1. Strefa załadunku materiału do komory pirolitycznej, 2.Rejestrator temperatury, 3. Termopary, 4. Chłodnica,	

5. Kolba filtracyjna, 6. Płuczki wodne, 7. Rurki adsorpcyjne (z węglem aktywny oraz XAD2), 8. Pompka membranowa, 9. Gazomierz.	70
Rys. 36. Schemat budowy kalorymetru.	74
Rys. 37. Przykładowy wykres z pomiaru ciepła spalania za pomocą kalorymetru.	74
Rys. 38. Schemat linii do separacji odpadowych kabli żelowych na poszczególne surowce.	76
Rys. 39. Dwuwalowy rozdrabniacz wolnoobrotowy MOCO.	77
Rys. 40. Separator elektrodynamiczny Cogelme.	77
Rys. 41. Uniwersalny młynek tnący Fritsch Pulverisette 19.	78
Rys. 42. Separator stołowo-powietrzno-potrząsalny typu LAK.	78
Rys. 43. Laboratoryjny separator powietrzno-zakosowy zig-zag.	79
Rys. 44. Schemat metodyki badań w Metodzie I.	79
Rys. 45. Widok stanowiska badawczego procesu odseparowania żelu hydrofobowego za pomocą gorącej wody.	82
Rys. 46. Widok procesu rozdziału badanego materiału na separatorze stołowo-potrząsalno-powietrznym.	86
Rys. 47. DTA/TG petrożelu odzyskanego z procesu.	87
Rys. 48. DTA/TG frakcji polimerowej odzyskanej z procesu.	88
Rys. 49. DTA/TG frakcji metalicznej odzyskanej z procesu.	88
Rys. 50. Widok stanowiska badawczego dla Metody I.	92
Rys. 51. Poziom odseparowania żelu w Metodzie I.	99
Rys. 52. Widok stanowiska badawczego Metody II.	102
Rys. 53. Poziom odseparowania żelu dla Metody II.	107
Rys. 54. Analiza gazów dla Metody I.	110
Rys. 55. Analiza gazów dla Metody II.	110
Rys. 56. Widok stanowiska badawczego dla Metody III.	112
Rys. 57. Wyparka laboratoryjna.	112
Rys. 58. Poziom odseparowania żelu dla K1 - Metoda II.	116
Rys. 59. Poziom odseparowania żelu dla K2 - Metoda III.	120
Rys. 60. Poziom odseparowania żelu dla K3 - Metoda III.	122
Rys. 61 Poziom odseparowania żelu dla K4 - Metoda III.	124
Rys. 62. Chromatogramy próbek oraz czystego wzorca heksanu.	127
Rys. 63. Zestawienie granic systemu.	128
Rys. 64. Porównanie wyników analizy LCA dla K1, K2, K3, K4 oraz wyprodukowanego żelu.	131
Rys. 65. Porównanie wyników analizy LCA dla K1, K2, K3, K4 oraz wyprodukowanego żelu dla wybranych wskaźników.	132
Rys. 66. Schemat opracowanej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych.	134
Rys. 66. Zakres temperatur próba C1.	149
Rys. 67. Analiza stężeń CO, CO ₂ , O ₂ [%] podczas próby C1.	150
Rys. 68. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C1.	151
Rys. 69. Zakres temperatur próba C2.	153

Rys. 70. Analiza stężeń CO, CO ₂ , O ₂ [%] podczas próby C2.....	153
Rys. 71. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C2.....	154
Rys. 72. Zakres temperatur próba C3.	155
Rys. 73. Analiza stężeń CO, CO ₂ , O ₂ [%] podczas próby C3.....	156
Rys. 74. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C3.....	156
Rys. 75. Zakres temperatur próba C4.	158
Rys. 76. Analiza stężeń CO, CO ₂ , O ₂ [%] podczas próby C4.....	159
Rys. 77. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C4.....	159
Rys. 78. Zakres temperatur próba C5.	161
Rys. 79. Analiza stężeń CO, CO ₂ , O ₂ [%] podczas próby C5.....	162
Rys. 80. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C5.....	162
Rys. 81. Zakres temperatur próba C6.	164
Rys. 82. Analiza stężeń CO, CO ₂ , O ₂ [%] podczas próby C6.....	165
Rys. 83. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C6.....	165
Rys. 84. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.....	168
Rys. 85. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	170
Rys. 86. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.....	172
Rys. 87. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	174
Rys. 88. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.....	176
Rys. 89. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	178
Rys. 90. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.....	180
Rys. 91. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	182
Rys. 92. Żel analiza LCA, charakteryzacja.....	184

Spis tabel

Tab. 1. Wielkość produkcji kabli i przewodów w 2023 roku.	20
Tab. 2. Wielkość produkcji kabli telekomunikacyjnych w latach 2019 - 2023.	21
Tab. 3. Wybrane właściwości dla Petrogel WPC-8.	33
Tab. 4. Wybrane właściwości dla Petrogel WPC-8.	34
Tab. 5. Zestawienie patentów dotyczących recyklingu kabli żelowych.	35
Tab. 6. Zestawienie patentów zaliczonych do metod mokrych.	36
Tab. 7. Zestawienie patentów zaliczonych do metod suchych.	37
Tab. 8. Zestawienie patentów zaliczonych do metod hybrydowych.	37
Tab. 9. Zestawienie morfologii kabla nr 1 XzTKMX 35x4x0,8.	43
Tab. 10. Zestawienie morfologii kabla nr 2 XzTKMX 2x2x0,8.	45
Tab. 11. Zestawienie morfologii kabla nr 3 XzTKMX 7x2x0,5.	47
Tab. 12. Zestawienie morfologii kabla nr 4 XzTKMX 5x4x0,8.	49
Tab. 13. Badanie straty masy żelū podczas cięcia kabla nr 1.	57
Tab. 14. Badanie straty masy żelū podczas cięcia kabla nr 2.	58
Tab. 15. Badanie straty masy żelū podczas cięcia kabla nr 3.	59
Tab. 16. Badanie straty masy żelū podczas cięcia kabla nr 4.	60
Tab. 17. Zestawienie wyników mrożenia oraz rozbicia.	64
Tab. 18. Zestawienie wyników prób kriogenicznego rozdrabniania kabli przy użyciu kruszarki walcowo-śrubowej cz.1.	67
Tab. 19. Zestawienie wyników prób kriogenicznego rozdrabniania kabli przy użyciu kruszarki walcowo-śrubowej cz.2.	67
Tab. 20. Wyniki analizy chemicznej dla frakcji stałej.	70
Tab. 21. Wyniki analizy chromatograficznej dla frakcji ciekłej.	71
Tab. 22. Wyniki analizy chromatograficznej dla próbek z węglem aktywnym.	72
Tab. 23. Wyniki analizy chromatograficznej dla próbek z XAD-2.	72
Tab. 24. Wyniki pomiarów ciepła spalania dla oleju pirolitycznego.	75
Tab. 25. Zestawienie wartości ciepła spalania badanego oleju i wybranych paliw ciekłych. ..	75
Tab. 26. Poziom 1 rozdrabniania wstępnego.	81
Tab. 27. Poziom 2 rozdrabniania wstępnego < 24 mm.	81
Tab. 28. Poziom 3 rozdrabniania wstępnego < 12 mm.	81
Tab. 29. Wyniki procesu odseparowania żelū za pomocą gorącej wody cz1.	82
Tab. 30. Wyniki procesu odseparowania żelū za pomocą rozpuszczalnika cz2.	83
Tab. 31. Poziom 1 rozdrabniania wstępnego.	83
Tab. 32. Wyniki odseparowania żelū przy użyciu gorącego powietrza – suszarka laboratoryjna.	84
Tab. 33. Wyniki odseparowania żelū przy użyciu podwyższonej temperatury – opalarka.	85
Tab. 34. Wyniki rozdrabniania badanego materiału na rozdrabniaczu laboratoryjnym Fritsh.	85
Tab. 35. Wyniki procesu separacji wstępnej.	86
Tab. 36. Wyniki procesu separacji końcowej.	86
Tab. 37. Oznaczenie czystości miedzi.	89

Tab. 38. Metoda I, Seria 1 – dane procesowe.	93
Tab. 39. Metoda I, Seria 1 – wyniki procesu.	94
Tab. 40. Metoda I, Seria 2 – dane procesowe.	94
Tab. 41. Metoda I, Seria 2 – wyniki procesu.	95
Tab. 42. Metoda I, Seria 3 – dane procesowe.	95
Tab. 43. Metoda I, Seria 3 – wyniki procesu.	96
Tab. 44. Metoda I, Seria 4 – dane procesowe.	97
Tab. 45. Metoda I, Seria 4 – wyniki procesu.	98
Tab. 46. Masa odseparowanego żelu oraz zużycie mediów w trakcie Metody I.	99
Tab. 47. Analiza chemiczna roztworów otrzymanych w Metodzie I.	100
Tab. 48. Metoda II, seria 1 – dane procesowe.	103
Tab. 49. Metoda II, Seria 1 – wyniki procesu.	103
Tab. 50. Metoda II, seria 2 – dane procesowe.	103
Tab. 51. Metoda II, Seria 2 – wyniki procesu.	104
Tab. 52. Metoda II, seria 3 – dane procesowe.	104
Tab. 53. Metoda II, Seria 3 – wyniki procesu.	104
Tab. 54. Metoda II, seria 4 – dane procesowe.	105
Tab. 55. Metoda II, Seria 4 – wyniki procesu.	105
Tab. 56. Masa odseparowanego żelu oraz zużycie mediów w trakcie Metody II.	106
Tab. 57. Analiza gazowa dla Metody I i II.	109
Tab. 58. Metoda III, Seria 1 – dane procesowe.	113
Tab. 59. Metoda III, Seria 1 – wyniki procesu.	113
Tab. 60. Metoda III, Seria 2 – dane procesowe.	113
Tab. 61. Metoda III, Seria 2 – wyniki procesu.	114
Tab. 62. Metoda III, Seria 3 – dane procesowe.	114
Tab. 63. Metoda III, Seria 3 – wyniki procesu.	114
Tab. 64. Metoda III, Seria 4 – dane procesowe.	115
Tab. 65. Metoda III, Seria 4 – wyniki procesu.	115
Tab. 66. Metoda III, wyniki odseparowania żelu na wyparce.	115
Tab. 67. Wyniki badań uzyskane żelu oraz wartości dopuszczalne zawarte w normie PN-EN 60247.	117
Tab. 68. Porównanie parametrów uzyskanego żelu z wymogami producenta nowego żelu.	118
Tab. 69. Poziom odseparowania dla badanego materiału K2 przy użyciu Metody III.	119
Tab. 70. Poziom odseparowania dla badanego materiału K3 przy użyciu Metody III.	121
Tab. 71. Poziom odseparowania dla badanego materiału K4 przy użyciu Metody III.	123
Tab. 72. Oznaczenie zanieczyszczeń w próbkach miedzi.	125
Tab. 73. Zestawienie parametrów metod chromatograficznych.	126
Tab. 74. Porównanie analizy LCA dla K1, K2, K3, K4 oraz wyprodukowanego żelu.	130
Tab. 75. Koszt odzyskania 1 kg żelu w warunkach laboratoryjnych.	134
Tab. 76. Dane techniczne próby C1.	149
Tab. 77. Rozkład temperatur w trakcie próby C1.	150
Tab. 78. Bilans masowy produktów pirolizy próby C1.	151
Tab. 79. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.	151

Tab. 80. Dane techniczne próby C2.....	152
Tab. 81. Rozkład temperatur w trakcie próby C2.....	153
Tab. 82. Bilans masowy produktów pirolizy próby C2.	154
Tab. 83. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.	154
Tab. 84. Dane techniczne próby C3.....	155
Tab. 85. Rozkład temperatur w trakcie próby C3.....	156
Tab. 86. Bilans masowy produktów pirolizy próby C3.	157
Tab. 87. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.	157
Tab. 88. Dane techniczne próby C4.....	158
Tab. 89. Rozkład temperatur w trakcie próby C4.....	158
Tab. 90. Bilans masowy produktów pirolizy próby C4.	160
Tab. 91. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.	160
Tab. 92. Dane techniczne próby C5.....	161
Tab. 93. Rozkład temperatur w trakcie próby C5.....	161
Tab. 94. Bilans masowy produktów pirolizy próby C5.	163
Tab. 95. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.	163
Tab. 96. Dane techniczne próby C6.....	164
Tab. 97. Rozkład temperatur w trakcie próby C6.....	164
Tab. 98. Bilans masowy produktów pirolizy próby C6.	166
Tab. 99. Opis próbek przekazanych do analizy.	166
Tab. 100. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.	167
Tab. 101. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	169
Tab. 102. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.	171
Tab. 103. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	173
Tab. 104. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.	175
Tab. 105. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	177
Tab. 106. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.	179
Tab. 107. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.	181
Tab. 108. Żel analiza LCA, charakteryzacja.....	183

Cel i zakres pracy

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było badanie wielowariantowych możliwości odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych w warunkach laboratoryjnych. Zbadano możliwość odzysku poszczególnych frakcji materiałowych z kabli żelowych. Oceniono skuteczność różnych metod przetwarzania: fizycznych (np. kriogenika), chemicznych (np. ekstrakcja rozpuszczalnikowa), termicznych (np. piroliza) oraz mechanicznych (np. rozdrabnianie). Określono efektywność separacji i jakość odzyskanych surowców.

Celem wdrożeniowym było opracowanie kompleksowej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych. Zaprojektowano i przebadano technologie, które umożliwią odzysk surowców z efektywnością przekraczającą 90%, przy jednoczesnym ograniczeniu emisji zanieczyszczeń i generowania odpadów wtórnych. Opracowano metody, które mogą być zintegrowane z istniejącymi liniami recyklingu kabli miedzianych. Pozwoli to na przetwarzanie kabli żelowych bez konieczności ich wcześniejszego sortowania. Zbadano możliwość ponownego wykorzystania odzyskanego żelu hydrofobowego oraz heksanu, co zwiększa zgodność procesu z Gospodarką o Obiegu Zamkniętym. Przeprowadzono ocenę cyklu życia (LCA) opracowanej technologii, w celu potwierdzenia jej korzyści środowiskowych.

Zakres pracy obejmował badania morfologii wybranych kabli żelowych oraz wybranych właściwości fizycznych, wielowariantowe badanie możliwości odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych w warunkach laboratoryjnych oraz analiza jakości otrzymanych produktów.

Hipotezy badawcze:

1. Odpadowe kable żelowe są trudnym do przetworzenia odpadem o istotnym potencjale w zakresie możliwości odzysku poszczególnych surowców.
2. Istnieje możliwość efektywnego rozdziału żelu hydrofobowego od metalu i tworzywa sztucznego w procesie recyklingu odpadowych kabli żelowych.
3. Opracowana technologia odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych wpisuje się w cele Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.
4. Zastosowanie metod kriogenicznych wpłynie pozytywnie na rozdrobnienie odpadowych kabli żelowych i poziom odzysku żelu hydrofobowego.

5. Opracowana technologia może być stosowana zarówno do kabli żelowych, jak i innych rodzajów kabli.
6. Opracowana technologia zapewnia efektywność odzysku żeluzna na poziomie 90%.

Ogólna koncepcja badań i plan pracy

Celem pracy było opracowanie technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, która wpisuje się w założenia Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ). Badania miały charakter laboratoryjny i obejmowały analizę skuteczności różnych metod separacji materiałów składowych kabli, ze szczególnym uwzględnieniem żelu hydrofobowego, który stanowi największe wyzwanie technologiczne w procesie recyklingu.

W części literaturowej (Rozdział 1) przedstawiono kontekst zrównoważonego rozwoju jako podstawy prawnej i strategicznej w Polsce oraz na świecie. Omówiono znaczenie GOZ i jego powiązanie z recyklingiem kabli. Przeanalizowano rynek polskich producentów kabli żelowych. Zidentyfikowano trendy produkcyjne i odpadowe, wskazując na rosnącą ilość kabli przeznaczonych do recyklingu. Przedstawiono istniejące technologie recyklingu kabli żelowych. Dokonano klasyfikacji metod na suche, mokre i hybrydowe. Wskazano ograniczenia obecnych rozwiązań, w tym brak odzysku żelu.

W rozdziale 2 opisano badany materiał: cztery typy kabli żelowych od firm Bitner i Telefonika. Przeprowadzono analizę morfologiczną badanych materiałów.

W rozdziale 3 wykonano analizy DTA/TG, ocenę strat żelu podczas cięcia, badania kriogeniczne oraz pirolizę. Zbadano wpływ temperatury na właściwości materiałów.

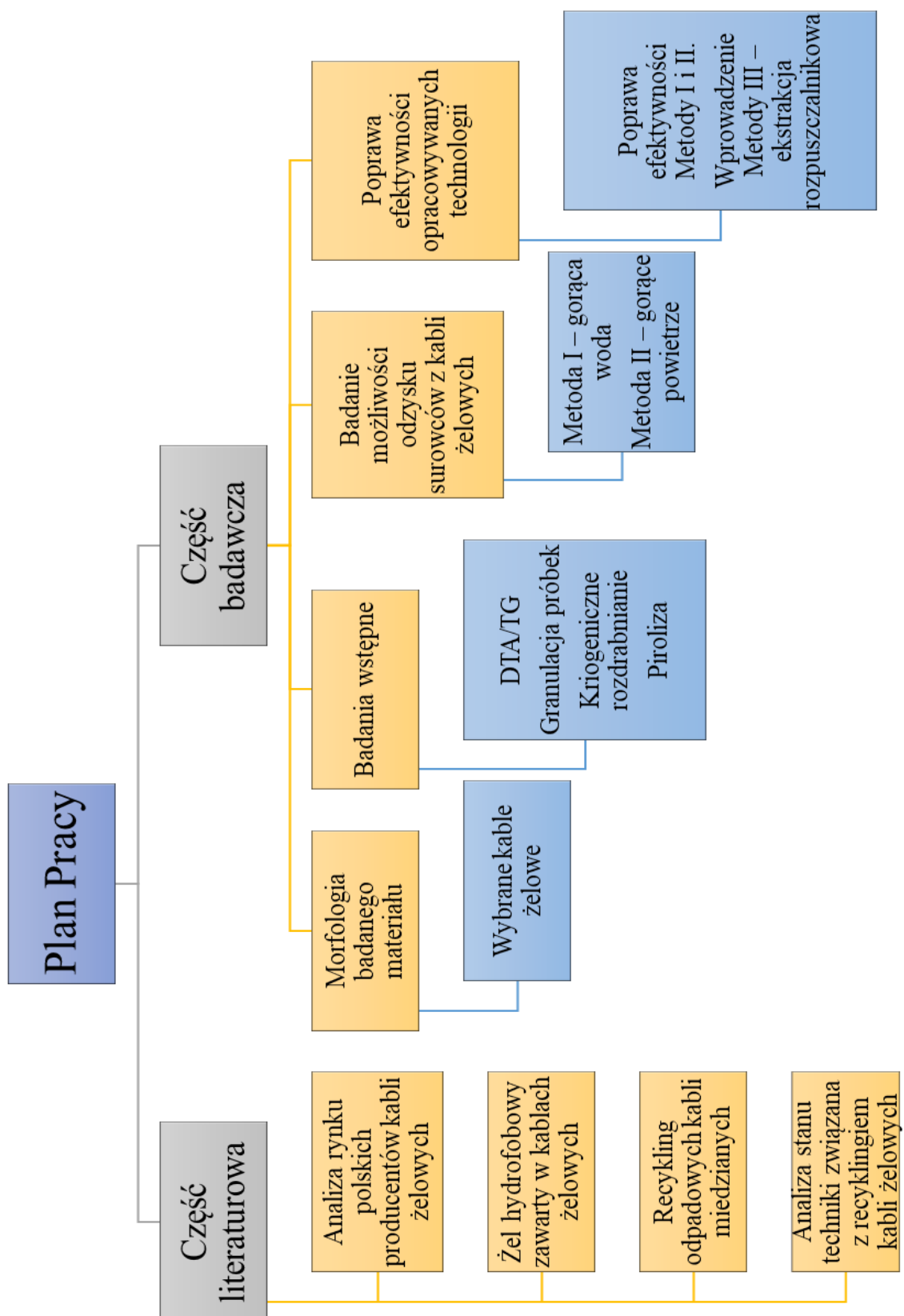
Rozdział 4 dotyczył badania możliwości odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych. Przeprowadzono laboratoryjną symulację linii recyklingu kabli.

W rozdziale 5 przebadano trzy metody separacji: gorącą wodą, gorącym powietrzem oraz ekstrakcję rozpuszczalnikową. Oceniono efektywność każdej metody oraz ich wpływ na środowisko.

W rozdziale 6 wykonano analizę cyklu życia (LCA) dla każdej metody. Porównano wpływ środowiskowy i efektywność technologii.

W rozdziale 7 przedstawiono korzyści z opracowanej technologii.

Rozdziały 8 i 9 dotyczyły podsumowania pracy i przedstawienia wniosków końcowych.



1. Wprowadzenie

Zrównoważony Rozwój jest ogólnostanowową polityką wyznaczającą cele i strategię rozwoju społecznego, gospodarczego oraz dbania o środowisko. Zasady zrównoważonego rozwoju mają w Polsce rangę prawa podstawowego wynikającego z zapisów Konstytucji RP. Artykuł 5 ustawy zasadniczej mówi: „Rzeczpospolita Polska strzeże niepodległości i nienaruszalności swojego terytorium, zapewnia wolność i prawa człowieka i obywatela oraz bezpieczeństwo obywateli, strzeże dziedzictwa narodowego oraz zapewnia ochronę środowiska, kierując się zasadą zrównoważonego rozwoju” [1]. Organizacja Narodów Zjednoczonych (ONZ) przyjęła we wrześniu 2015 w Nowym Yorku Dokument Przekształcający nasz świat: Agendę 2030 na rzecz zrównoważonego rozwoju (Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development). W ramach agendy ONZ zdefiniowało 17 Celów Zrównoważonego Rozwoju (Rys. 1) oraz powiązanych z nimi 169 zadań, które związane są ze zrównoważonym rozwojem – gospodarczym, społecznym i środowiskowym [2].



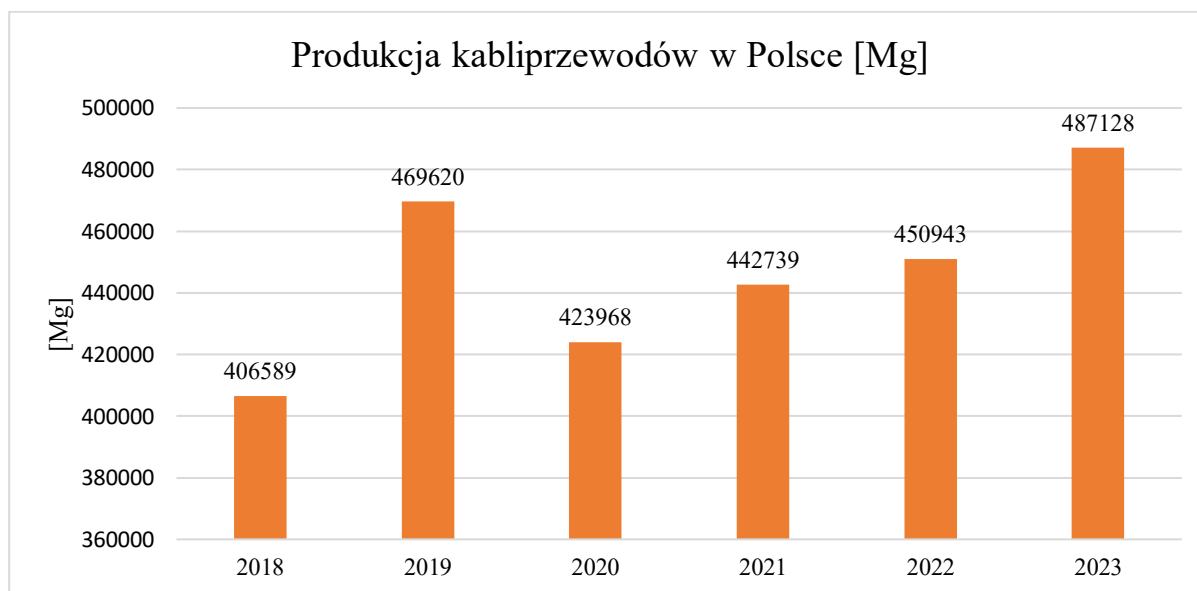
Rys. 1. Cele Zrównoważonego Rozwoju (1).

Temat przedstawianej rozprawy doktorskiej wpisuje się w Cel 12 „Odpowiedzialna konsumpcja i produkcja” oraz w punkt 12.5 „Do 2030 roku istotnie obniżyć poziom wytwarzania odpadów poprzez zapobieganie, redukcję, recykling i ponowne użycie” [2].

1.1 Analiza rynku polskich producentów kabli żelowych

Polski rynek kabli i przewodów rozwija się w stałym tempie. W 2019 r. wartość produkcji kabli i przewodów sprzedanych w Polsce przekroczyła 8,6 mld zł. Stanowi to 0,7% całego polskiego przemysłu [3,4]. W 2020 r. światowa gospodarka przeżywała okres stagnacji, wywołany reperkusjami pandemii znanej jako COVID-19. Zjawisko to miało również wpływ na branżę produkcji kabli i przewodów w Polsce, której wartość spadła o ponad 45 tys. ton w porównaniu z rokiem poprzednim. W kolejnych latach nastąpił wzrost produkcji kabli i przewodów. W 2023 roku produkcja wyniosła 487 128 Mg, co stanowi wzrost o 8% w stosunku do roku 2022.

Produkcję kabli i przewodów w Polsce przedstawiono na Rys. 2 [5,6].



Rys. 2. Produkcja kabli i przewodów w Polsce, w Mg, w latach 2018-2023.

Produkcja kabli i przewodów w 2023 roku była największa, poprzedni rekord zarejestrowano w 2019 roku. Podział wielkości produkcji według zastosowań został przedstawiony w Tab. 1.

.Tab. 1. Wielkość produkcji kabli i przewodów w 2023 roku.

Zastosowanie	Masa [Mg]	Długość [km]
Kable elektroenergetyczne	74 610	29 131
Kable koncentryczne	35 271	96 196
Kable telekomunikacyjne	11 588	291 702
Kable światłowodowe	40 220	261 843

Omawiane w pracy kable żelowe należą do kabli telekomunikacyjnych. Z uwagi na brak danych dotyczących produkcji bezpośrednio kabli żelowych, w Tab. 2 przedstawiono wielkość produkcji kabli telekomunikacyjnych w latach 2019 – 2023 [6].

Tab. 2. Wielkość produkcji kabli telekomunikacyjnych w latach 2019 - 2023.

Rok	Masa [Mg]	Długość [km]
2019	15 122	396 813
2020	12 375	314 214
2021	14 438	387 998
2022	13 145	339 339
2023	11 588	291 702

Spadek produkcji kabli telekomunikacyjnych spowodowany jest wzrostem zastosowań kabli światłowodowych. Kable telekomunikacyjne miedziane bez wypełnienia oraz wypełnione żelom są sukcesywnie wymieniane na kable światłowodowe. Generuje to wzrost odpadów kabli telekomunikacyjnych miedzianych.

1.2 Recykling odpadowych kabli miedzianych

Miedź o czystości co najmniej 99,90% jest wykorzystywana do najbardziej krytycznych zastosowań elektrycznych, takich jak produkcja cienkich i bardzo cienkich emaliowanych drutów. Utrzymanie czystości materiału ma ogromne znaczenie dla zapewnienia wymaganego przez producenta poziomu przewodności, a także ułatwienia spójnego wyżarzania i zapobiegania powstawaniu pęknięć podczas procesu produkcyjnego. Późniejsze ciągnięcie drutu jest również istotnym czynnikiem. Konieczne jest, aby nałożone warstwy emalii, które są cienkie, ale muszą wytrzymać naprężenia, nie wykazywały żadnych wad powierzchniowych. W związku z tym podstawowy drut miedziany musi wykazywać doskonałą jakość powierzchni. Do produkcji drutu wykorzystywana jest miedź pierwotna najwyższej klasy. Można również użyć niezanieczyszczonego złomu z recyklingu i innego złomu, który został elektrolitycznie oczyszczony do miedzi o czystości zawierającej ponad 99,90% Cu. Miedź stosowana w kablach energetycznych jest wytwarzana z prętów o wysokiej przewodności, ale o większej średnicy niż cienkie druty. Dlatego wymagania jakościowe są nieco mniej rygorystyczne. Obecność niepożądanych zanieczyszczeń może powodować problemy, takie jak zwarcia na gorąco, co prowadzi do kosztownych awarii podczas odlewania i walcowania na gorąco. Z tego powodu

złom zawierający takie zanieczyszczenia może być stosowany tylko wtedy, gdy jest dobrze rozcieńczony miedzią wysokiej jakości. Miedź jest również wykorzystywana do produkcji rur instalacyjnych, blach dachowych i wymienników ciepła do celów nieelektrycznych. Wysoka przewodność elektryczna nie jest obowiązkowa, a pozostałe wymagania jakościowe są mniej rygorystyczne. Do produkcji tych materiałów można wykorzystać miedź wtórną, pod warunkiem że pozostaje ona w określonych granicach jakościowych dotyczących zanieczyszczeń. Gdy złom miedziany jest związany z innymi materiałami, na przykład po cynowaniu lub lutowaniu, często bardziej ekonomicznie uzasadnione jest wykorzystanie zanieczyszczeń niż próba ich usunięcia poprzez rafinację. Wiele specyfikacji brązu wymaga obecności zarówno cyny, jak i ołowiu, co sprawia, że ten rodzaj złomu jest idealnym surowcem. Zazwyczaj jest on ponownie topiony i odlewany we wlewki o certyfikowanym składzie, zanim zostanie wykorzystany w odlewni. Złom tego typu osiąga niższą cenę niż miedź czysta [7]. W kontekście rosnących wymagań dotyczących czystości miedzi oraz obaw związanych z zanieczyszczeniem i identyfikowalnością w recyklingu miedzi, Komitet ASTM International ds. Miedzi i Stopów Miedzi (B05) powołał w 2018 r. podkomitet ds. materiałów pochodzących z recyklingu (B05.08). 24-osobowa grupa postanowiła stworzyć ramy współpracy obejmującej producentów złomu miedzianego (podmioty zajmujące się zbieraniem, sortowaniem, przetwarzaniem i rafinacją tego pierwiastka chemicznego) oraz użytkowników złomu miedzianego, mając na celu ujednolicenie podejścia do recyklingu miedzi. Wspomniane normy będą odtąd miały zastosowanie w dwóch odrębnych kategoriach: po pierwsze, miedzi czystej, definiowanej jako wysoko rafinowana miedź zawierająca co najmniej 99,90% tego metalu; a po drugie, stopów miedzi, które obejmują między innymi mosiądz i brąz [8].

Złożoność problemu recyklingu miedzi wyjaśnia schematyczne przedstawienie na istniejących odmian stopów miedzi [9]..

Rys. 3. Rodziny stopów miedzi i ich struktura użytkowa.

według jego końcowego zastosowania. Recykling złomu mosiężnego i brązowego odbywa się zazwyczaj poprzez procesy przetapiania, często bez etapu rafinacji, pod warunkiem, że złom można skutecznie posortować według kategorii składu. Inne rodzaje materiałów wtórnych zawierających miedź to na przykład materiały z rozdrabniaczy o zawartości miedzi 60–65% oraz żużel, popiół i żużel z odlewni zawierające 20–25% miedzi. Ten szczególny rodzaj materiału jest zazwyczaj poddawany wytopieniu w warunkach redukcyjnych, a następnie poddany przetwarzaniu i rafinacji. Ponadto materiały niskiej jakości, takie jak szlam i popiół ze spalania, wykazują potencjał do recyklingu i odzysku miedzi [10].

Kable stanowią kluczowe komponenty wykorzystywane w wielu sektorach gospodarki, w tym w transporcie, budownictwie, telekomunikacji oraz w produkcji dóbr konsumpcyjnych. Ze względu na zróżnicowaną budowę, procesy technologiczne, funkcje oraz właściwości użytkowe, kable można sklasyfikować w pięciu głównych kategoriach: przewody magnetyczne, przewody nieizolowane, przewody i kable elektryczne, kable elektroenergetyczne oraz kable komunikacyjne. Konstrukcja kabli jest ściśle regulowana przez krajowe i międzynarodowe normy techniczne, co zapewnia ich zgodność z wymaganiami bezpieczeństwa i funkcjonalności w konkretnych zastosowaniach. W zależności od napięcia znamionowego, kable elektryczne dzieli się na:

- kable niskiego napięcia – do 750 V oraz do 1000 V (0,6/1 kV), stosowane głównie w instalacjach przemysłowych, infrastrukturalnych i publicznych;
- kable średniego napięcia – od 1 kV do 36 kV, wykorzystywane w dystrybucji energii elektrycznej między podstacjami a stacjami transformatorowymi;
- kable wysokiego napięcia – powyżej 36 kV, przeznaczone do przesyłu energii z elektrowni do podstacji.

Kable niskiego napięcia można dodatkowo sklasyfikować według ich przeznaczenia, m.in. jako: kable do paneli elektrycznych, elektroenergetyczne, pancerne, gumowe, bezhalogenowe, ognioodporne, sterownicze, oprzyrządowania, solarne, specjalne oraz aluminiowe [11].

Ze względu na średnicę, kable dzieli się na:

- cienkie – o średnicy rzędu milimetrów,
- grube – o średnicy rzędu centymetrów [12, 18].

Typowy kabel składa się z następujących elementów:

- żyła elektryczna – przewodzący rdzeń wykonany z metalu (najczęściej miedzi lub aluminium),

- izolacja – warstwa dielektryczna chroniąca przed przepływem prądu do otoczenia,
- elementy pomocnicze – struktury wzmacniające i chroniące kabel przed uszkodzeniami,
- powłoka zewnętrzna – osłona zabezpieczająca wszystkie warstwy przed wpływem czynników zewnętrznych [11, 12].

Izolacje kabli dzieli się na dwie główne grupy:

- termoplastyczne – m.in. PVC, poliolefiny, liniowy polietylen (LDPE), poliuretan,
- termoutwardzalne – m.in. etylen-propylen (EPR), usieciowany polietylen (XLPE), octan etylowinylowy (EVA), silikon, neopren, kauczuk naturalny.

W szczególnych przypadkach stosuje się kable pancerne, wyposażone w metalowe osłony zapewniające ochronę mechaniczną przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak uszkodzenia fizyczne czy działalność zwierząt. Dzięki zwiększonej wytrzymałości mechanicznej, kable te nadają się do bezpośredniego zakopania w gruncie oraz do zastosowań w projektach zewnętrznych, podziemnych i podwodnych [11].

Recykling zużytych kabli, szczególnie tych o dużych średnicach, jest obecnie realizowany za pomocą prostych i efektywnych metod mechanicznych. Kable grube można łatwo demontować lub rozdrabniać na mniejsze fragmenty, które następnie poddaje się sortowaniu w celu odzysku metali i tworzyw sztucznych [13]. W przypadku kabli cienkich, ze względu na ich bardziej złożoną strukturę i trudności w separacji materiałów, stosuje się zaawansowane techniki wieloetapowe. Obecnie kable miedziane podlegają stałemu recyklingowi, głównie poprzez następujące technologie [15]:

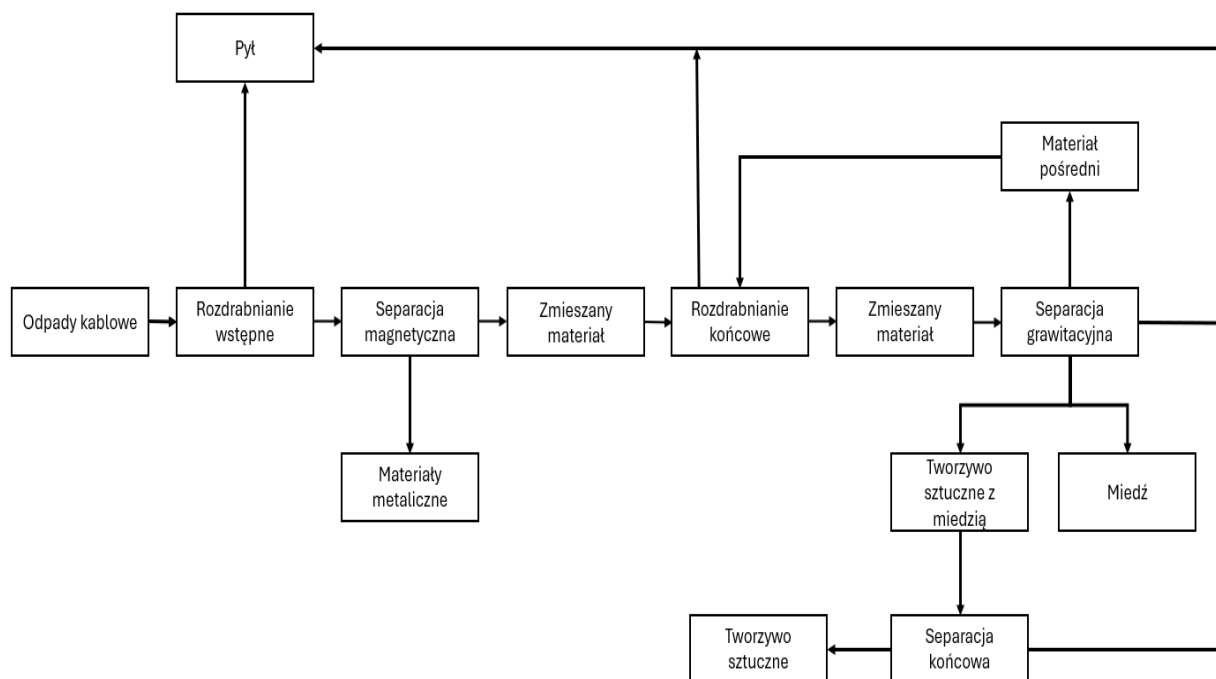
- linie do usuwania izolacji,
- mechaniczne rozdrabnianie,
- technologie sortowania,
- technologia recyklingu z użyciem strumienia wody pod wysokim ciśnieniem,
- technologia przetwarzania chemicznego,
- technologia kriogeniczna,
- technologia separacji ultradźwiękowej.

Najczęściej stosowane technologie to: linie do usuwania izolacji, mechaniczne rozdrobnienie oraz technologie sortowania [14].

Linie do usuwania izolacji są jednymi z najczęściej stosowanymi technologiami obróbki mechanicznej. Napędzane są przez silnik krokowy oraz ruch kabli zaciskanych na kołach [16]. W pierwszym etapie kable zostają zebrane i sortowane według średnic. Następnie operator wprowadza kabel do podajnika, a silnik elektryczny przeciąga przewód. Zdejmowanie izolacji następuje za pomocą noży zamontowanych w maszynie. Ograniczeniem tej metody jest możliwość stosowania jej tylko do usuwania izolacji z kabli o określonej średnicy [17].

Rozdrabnianie mechaniczne polega na wprowadzaniu kabli do rozdrabniarki, gdzie zostają rozdrobnione na części o określonej wielkości. Rozdrobniony materiał zostaje rozdzielony za pomocą urządzeń sortujących na granulaty miedzi i tworzywa sztuczne. Sortowanie odbywa się poprzez wykorzystanie różnicy gęstości miedzi i tworzywa sztucznego. Przykładami takich urządzeń są stoły separacyjne oraz separatory grawitacyjne. Separator magnetyczny oddziela również części metaliczne [17]. Standardowy przebieg procesu przetwarzania odpadowych kabli miedzianych przedstawiono na Rys. 4 składa się z wieloetapowych metod rozdrabniania i separacji.

Technologie sortowania miedzi i tworzywa sztucznego opierają się na metodach mechaniczno-fizycznych. Właściwości fizyczne materiałów wykorzystanych do budowy kabli miedzianych różnią się między innymi gęstością, oddziaływaniem magnetycznym czy przewodnością elektryczną. Wykorzystując te różnice można zastosować kilka metod separacyjnych takich jak: separacja magnetyczna, przesiewowa, oparta na przewodności lub gęstości. Do odzyskania metali ferromagnetycznych z metali nieżelaznych lub innych materiałów niemagnetycznych stosowana jest separacja magnetyczna [18]. Do rozdzielania materiałów o różnej rezystywności służy separacja oparta na przewodności elektrycznej [19].



Rys. 4. Standardowy przebieg procesu przetwarzania odpadowych kabli miedzianych [14].

Rozdrabnianie kriogeniczne, znane również jako proces zamrażania, stanowi jedną z zaawansowanych metod mechanicznego przetwarzania zużytych kabli, szczególnie tych zawierających trudne do rozdrobnienia tworzywa sztuczne. Proces ten polega na poddaniu kabli działaniu czynnika chłodniczego, najczęściej ciekłego azotu – substancji obojętnej chemicznie, która obniża temperaturę materiału do poziomu, w którym polimery stają się kruche i podatne na rozdrabnianie. W warunkach kriogenicznych tworzywa sztuczne, takie jak: polipropylen (PP), polietylen o małej gęstości (LDPE), polietylen o dużej gęstości (HDPE), polietylen o bardzo dużej masie cząsteczkowej (UHMWPE), ulegają kruszeniu, podczas gdy przewodzący rdzeń miedziany zachowuje swoją integralność strukturalną i wytrzymałość mechaniczną [20, 21]. Dzięki temu możliwe jest efektywne oddzielenie metalu od izolacji, co znacząco zwiększa wydajność procesu recyklingu oraz jakość odzyskanych surowców. Technologia kriogeniczna znajduje zastosowanie głównie w przypadkach, gdy tradycyjne metody mechaniczne (np. zgniatanie w temperaturze pokojowej) okazują się niewystarczające ze względu na elastyczność i odporność materiałów izolacyjnych. Pomimo wysokiej efektywności, proces ten wymaga specjalistycznej infrastruktury oraz kontrolowanych warunków pracy, co może wpływać na jego opłacalność w zastosowaniach przemysłowych [22].

Cięcie wysokociśnieniowym strumieniem wody polega na równomiernym przesuwaniu kabli odpadowych względem strumienia wody pod bardzo wysokim ciśnieniem. Energia kinetyczna strumienia powoduje gwałtowne zmiany ciśnienia na powierzchni osłony z tworzywa sztucznego, prowadząc do jej szybkiego rozerwania. Proces ten, określany jako cięcie na zimno, nie powoduje odkształceń termicznych ani degradacji materiałów, co czyni go szczególnie korzystnym w kontekście zachowania jakości odzyskiwanych surowców [23].

Technika separacji gorącą wodą wykorzystuje różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej pomiędzy materiałem izolacyjnym a rdzeniem miedzianym. Kable są cięte na odpowiednią długość i umieszczane w naczyniu i mieszane z gorącą wodą. Poprzez precyzyjne sterowanie temperaturą, intensywnością mieszania oraz długością fragmentów kabli, możliwe jest uzyskanie pełnego oddzielenia warstw bez konieczności ich wcześniejszego rozdrabniania. Metoda ta jest szczególnie skuteczna w przypadku kabli o jednorodnej strukturze izolacyjnej [24].

W separacji ultradźwiękowej wykorzystuje się zjawisko kawitacji wywołane przez fale ultradźwiękowe propagujące się w wodzie. Kable zanurzone w medium wodnym poddawane są intensywnym drganiom, co prowadzi do mechanicznego oddzielenia miedzianego rdzenia od otaczającej go izolacji. Proces ten jest bezpieczny dla środowiska, nie wymaga stosowania substancji chemicznych i pozwala na odzysk materiałów w wysokim stopniu czystości [25].

W przypadku niektórych typów zużytych kabli, których struktura utrudnia efektywne przetwarzanie metodami fizycznymi lub mechanicznymi, proponuje się zastosowanie technologii obróbki chemicznej. Tradycyjna metoda chemiczna polega na ługowaniu materiałów stałych w szeregu roztworów, w celu odzyskania metali. Produkty metaliczne są następnie izolowane z roztworu ługującego poprzez procesy takie jak wypieranie, krystalizacja, ekstrakcja lub elektroliza [17].

W kontekście recyklingu kabli, stosowane są następujące technologie chemiczne: rozpuszczanie i cementacja, wytrącanie metali, ługowanie chemiczne, ługowanie biologiczne. Większość z tych metod koncentruje się na odzysku miedzi, pomijając przetwarzanie polichlorku winylu (PCW), który stanowi znaczną część izolacji kabli [26]. Ze względu na wysoką zawartość miedzi w odpadach kablowych, zużycie roztworów ługujących jest znaczne, co ogranicza opłacalność tej technologii w przypadku przetwarzania dużych ilości materiału [17]. Obróbka chemiczna może być jednak skutecznie stosowana jako technologia wtórna, szczególnie w sytuacjach, gdy tworzywa sztuczne uzyskane w procesach mechanicznych nadal zawierają

pozostałości miedzi (np. w kablach o niskiej zawartości metalu) [27, 28]. Zgodnie z [17], technologia chemiczna może również wykorzystywać roztwory soli lub rozpuszczalniki organiczne, które selektywnie rozpuszczają tworzywa sztuczne, nie reagując z miedzianym rdzeniem. W celu odzysku czystego PCW i miedzi z kabli odpadowych stosuje się również bardziej wyspecjalizowane metody, takie jak [29]:

- Spęczanie PCW i mieszanie mechaniczne w hydrofobowym rozpuszczalniku organicznym zmieszanym z wodą,
- Spęczanie PCW i mielenie prętami,
- Ekstrakcja plastyfikatora z PCW w celu jego kruszenia przez mielenie kulowe .

W początkowym okresie rozwoju technologii recyklingu kabli dominującą metodą przetwarzania odpadów była spalanie. Proces ten polegał na bezpośrednim spalaniu tworzyw sztucznych w spalarni w celu odzysku miedzi. Jego prostota oraz możliwość przetwarzania kabli o zróżnicowanej specyfikacji sprawiały, że był szeroko stosowany [30]. Jednakże spalanie wiąże się z istotnymi problemami środowiskowymi i technologicznymi, takimi jak:

- utlenianie miedzi, co obniża jakość odzyskanego metalu,
- emisja toksycznych gazów, w tym dioksyn i furanów, szczególnie przy spalaniu PCW.

W związku z tym wiele krajów wycofało się z tej technologii na rzecz bardziej zaawansowanych i bezpiecznych metod termicznego przetwarzania.

Jedną z alternatyw jest piroliza, prowadzona w temperaturze 500–900 °C w warunkach beztlenowych [12, 17]. Proces ten pozwala na rozkład termiczny materiałów organicznych bez utleniania metali.

Produkty pirolizy obejmują:

- gaz pirolityczny – wykorzystywany jako paliwo,
- olej opałowy – możliwy do dalszego przetworzenia,
- sadzę – potencjalnie użyteczną jako materiał wtórny,
- miedź w stanie metalicznym – gotową do odzysku [12, 17].

Dodatkowo, rozwijane są inne technologie termiczne, takie jak:

- indukcyjne ogrzewanie napięciowe – umożliwiające selektywne nagrzewanie materiałów przewodzących,
- wysokotemperaturowe zgazowanie parą wodną – prowadzące do konwersji materiałów organicznych w gaz syntezowy [31].

Procesy odzyskiwania energii i ciepła stanowią istotne uzupełnienie metod mechanicznych i chemicznych, szczególnie w przypadku kabli zawierających trudne do rozdzielania materiały lub zanieczyszczone frakcje odpadowe [31].

Tradycyjne metody nie nadają się do recyklingu odpadowych kabli żelowych. Żel hydrofobowy zawarty w kablach żelowych z powodu swoich właściwości adhezyjnych łączy ze sobą rozdrobnione granulki miedzi i tworzywa sztucznego uniemożliwiając ich dalszą separację. Ponadto żel wypełnia przestrzenie przesiewowe w sitach i na stołach separacyjnych powodując zatrzymanie linii przetwarzającej kable miedziane. Konieczne jest wtedy wyczyszczenie całej linii rozpuszczalnikami organicznymi [32].

Wybór odpowiedniej technologii do przetwarzania odpadów kablowych stanowi podstawę skuteczności separacji materiałów. Efektywna technologia powinna być zdolna do przetwarzania różnych typów kabli. Cechować się wysoką skutecznością separacji metali pozostałych komponentów kabla, przy zachowaniu ich jakości i czystości. Technologia powinna także spełniać kryteria ekologiczne i opłacalności ekonomicznej.

1.3 Kontekst Gospodarka o Obiegu Zamkniętym w recykling kabli miedzianych

Efektywny sposób zarządzania odpadami kablowymi jest podstawą GOZ [33], która polega na zmianie wzorców produkcji i konsumpcji w celu ograniczenia ilości odpadów oraz optymalizacji wykorzystywanych zasobów [34]. Zmiana modelu gospodarki liniowej na cyrkularną wymaga zaangażowania wszystkich interesariuszy, takich jak producenci, konsumenci i decydenci [35].

Metale nieżelazne są najbardziej wartościowym surowcem zawartym w kablach odpadowych. Odzysk metali i tworzywa sztucznego posiada uzasadnienie ekonomiczne i ekologiczne [22]. Brak recyklingu odpadów kablowych skutkowałby ich składowaniem na

składowiskach odpadów. Koszt składowania odpadów jest wysoki ekonomicznie oraz zagraża środowisku naturalnemu [36, 37]. Wyniki badań dotyczące stężenia metali ciężki wokół zamkniętego składowiska, wykonane przez Makuleke, P., Ngole-Jeme, V. M [38] wskazują, że kilka lat po zamknięciu składowiska w glebie stwierdza się podwyższone stężenia metali (np. żelaza, miedzi, niklu, cynku), co oznacza, że składowiska mogą być potencjalnym źródłem toksycznych metali dla środowiska. Metale takie jak miedź, kadm, ołów były obecne w odciekach, glebie i roślinach rosnących na składowisku [39]. Dobrze zarządzane składowiska są zwykle otoczone ochronną okładziną, aby zapobiec przedostawaniu się wody do otaczającego środowiska. Według dostępnych publikacji [40, 41] w niektórych częściach świata, takich jak Ghana, Chiny, Indie, Nigeria oraz Filipiny, proces recyklingu zużytych kabli odbywa się w sposób nieformalny, często z udziałem dzieci i młodzieży. Wykonują oni pracę polegającą na wypalaniu przewodów i kabli miedzianych pokrytych warstwą izolacyjną z tworzyw sztucznych. Brak stosowania środków ochrony osobistej oraz niska świadomość zagrożeń związanych z materiałami niebezpiecznymi pogłębiają ryzyko zdrowotne wśród pracowników.

Miedź stanowi materiał nadający się do wielokrotnego recyklingu, nie traci swojej jakości ani funkcjonalności. Recykling miedzi ma pozytywny wpływ na ograniczenie ilości odpadów, ochronę zasobów naturalnych oraz oszczędność energii. . Proces ten przyczynia się również do zmniejszenia kosztów produkcji, ponieważ wartość złomu miedzianego stanowi około 85–95% ceny nowo wydobytej rudy [28, 42]. Recykling kabli miedzianych wpisuje się w pełni w założenia Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.

1.4 Żel hydrofobowy zawarty w kablach żelowych

Rozwój technologii telekomunikacyjnych spowodował konieczność wzmocnienia zabezpieczeń kabli miedzianych. Skutkiem tego rozwinęto produkcję kabli żelowych. Kabel ten jest zazwyczaj stosowany w kanałach kablowych podziemnych, gdzie jest narażony na działanie wilgoci. Przenikanie wody do rdzenia miedzianego powoduje negatywne skutki w jego właściwościach elektrycznych. Aby temu zapobiec, przestrzeń pomiędzy pojedynczymi przewodami w kablach żelowych zostaje całkowicie wypełniona żelem hydrofobowym [43]. Skład żelu stanowi know-how producentów, jednakże za standardowy żel uważa się stabilną chemicznie mieszaniną stałych, półstałych i ciekłych węglowodorów [44].

Dla kabli telekomunikacyjnych skategoryzowano różne zakresy produktów wypełniających w zależności od charakteru ich składu. Przykładowo Firma Repsol Lubricantes and Especialidades, S.A pracowała kilka rodzajów takich wypełniaczy jak:

- Gama CECA®: na bazie mineralnej.- Gama CECA® firmy Repsol należy do grupy znanej "Petrolates" lub "PJ, Petroleum Jelly" i są to związki na bazie mineralnej. Związki z gamy CECA® są kompatybilne z polietylenami o wysokiej i średniej gęstości stosowanymi w produkcji rur i osłon izolacyjnych. Oferują one doskonałe właściwości fizyczne, dzięki którym mogą być stosowane w kablach o dowolnej liczbie par przewodów.
- Gama CECAFLEX® i CECAGEL®: na bazie mieszanej lub półsyntetycznej. Należą do grupy znanej Flex Gel lub ETPR (Extended Thermal Plastic Rubber), a produkty te mają charakter półsyntetyczny, wytwarzane są przy użyciu wosków na bazie ropy naftowej, olejów mineralnych i uwodornionych termoplastycznych polimerów.

Obszary zastosowania CECA® i CECAFLEX® obejmują kable telefoniczne wypełnione żelazem (ang. JFTC). Natomiast Gama CECAGEL® do zalewania oraz specjalna gama CECAGEL-T® do wypełniania mają zastosowanie do kabli światłowodowych (OFC) [45].

Przykładowe ceny żelu hydrofobowego z zagranicznych rynków:

- Petrogel Cable Jelly For Cable Filling Compound – 95 rupii ind/kg (4,9zł/kg) [46],
- Cable Filling Compound Jelly– 2,4-2,8 \$/kg (1,76 zł/kg),
- Cable Filling Compound Jelly firma Sun Chem – 130-150 rupii/kg (7,74 zł/kg) [47].

Polska firma ICSO Chemical Production Spółka z o.o. z Kędzierzyna-Koźla wraz z Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej BLACHOWNIA Kędzierzyn-Koźle opatentowała w 1998 produkt o nazwie „Kompozycja do wzdluznego uszczelniania kabli telekomunikacyjnych”, numer patentu Al(21) 316394 (22) 96 10 02 6(51) C08L 95/00 H02G 15/013 [48]. Obecnie firma ICSO Chemical Production Spółka z o.o. oferuje żele hydrofobowe o nazwie „PETROGELE” i oznaczeniach WPC-8 i WPC-8/L. Produkty te służą do wzdluznego, hydrofobowego uszczelniania kabli telekomunikacyjnych. Skład chemiczny petrożeli stanowi mieszaninę długołańcuchowych, rozgałęzionych węglowodorów alifatycznych uzyskanych

w procesie przerobu ropy naftowej oraz stabilizatora. Aktualna cena 1 kg petrożelu WPC-8 wynosi 21,61 zł. Właściwości Petrożelu WPC-8 i WPC-8/L przedstawiono w poniższych tabelach [49].

Tab. 3. Wybrane właściwości dla Petrogel WPC-8.

Specyfikacja	Petrogel WPC-8	
	Wymagania	Oznaczono
Barwa	bursztynu	bursztynu
Temperatura kroplenia, °C	min. 70	72
Penetracja stożkiem 0,1 mm w 25°C	min.65	67
Lepkość w 100°C mm ² /s	min. 13	13,2
Działanie korozyjne (test na płytce Cu, 80°C, 14 dni)	nie	nie
Skurecz w 25 °C,%	max. 10	8,4
Absorpcja w polietylenie (PE) at 70°C, przez 10		
Stała dielektryczna w 23°C	max. 2,3	2,22
Oporność właściwa, Ωm:		
Temperatura zapłonu, °C	min. 230	266
Plastyczność w – 10°C	dobra	dobra
Zawartość wody,%	max. 0,01	-
Separacja oleju, mm	max. 2,0	-
Liczba kwasowa, mg KOH/g	max. 0,1	0,035
PE izolacyjny, wydłużenie względne, %:		
Skórka		710
Skórka po absorpcji (10 dni w 70°C)	> 100	655
Pianka		711
Pianka po absorpcji (10 dni w 70°C)	> 200	220

W ramach realizacji projektu doktorskiego nawiązano współpracę z firmą ICSO Chemical Production Spółka z o.o. Wspomniana firma przekazała na cele badawcze świeżo wyprodukowany Petrogel WPC-8 i WPC-8/L. W czasie badań materiał ten został potraktowany jako materiał odniesienia do żelu hydrofobowego uzyskanego z odpadowych kabli żelowych w czasie realizacji omawianej pracy. Na Rys. 5 przedstawiono Petrogel WPC-8 używany podczas badań.

Tab. 4. Wybrane właściwości dla Petrogel WPC-8

Specyfikacja	Petrogel WPC-8/L	
	Wymagania	Oznaczono
Barwa	bursztynu	bursztynu
Temperatura kroplenia, °C	min. 70	77
Penetracja stożkiem 0,1 mm w 25°C	min.80	87
Lepkość w 110°C mm ² /s	min. 19	19,2
Działanie korozyjne (test na płytce Cu, 80°C, 14 dni)	Nie	Nie
Skurcz w 25°C, %	max. 9	7,4
Absorpcja w PE at 70°C, przez 10dni, %	max. 10	6,03
Stała dielektryczna w 23°C	max. 2,3	2.23
Oporność właściwa, Ωm:		
Temperatura zapłonu, °C	min. 230	266
Plastyczność w – 10°C	dobra	dobra
Zawartość wody, %	max. 0,01	-
Separacja oleju, mm	max. 2,0	-
Liczba kwasowa, mg KOH/g	max. 0,1	0.03
PE izolacyjny, wydłużenie względne, %		
Skórka		710
Skórka po absorpcji (10 dni w 70 °C)	> 100	675
Pianka		711
Pianka po absorpcji (10 dni w 70 °C)	> 200	207



Rys. 5. Petrogel WPC-8.

1.5 Analiza stanu techniki związana z recyklingiem kabli żelowych

Rozwój metodologii przetwarzania zużytych kabli żelowych jest przedmiotem zainteresowania od ponad czterech dekad. Opracowano wiele metod, obejmujących wpływ różnych czynników na badany materiał, w tym rozpuszczalników, ogrzanego powietrza i gorącej wody. Tab. 5 zawiera obszerną listę patentów dotyczących przetwarzania zużytych kabli żelowych, skrupulatnie ułożonych chronologicznie według daty ich publikacji. Jak zaprezentowano w tab. 5, znaczna część rozwiązań w zakresie recyklingu kabli miedzianych zawierających żel pochodzi z Korei Południowej. W odniesieniu do zastosowanej metody przetwarzania, patenty związane z recyklingiem kabli żelowych można podzielić na trzy główne kategorie: suche, mokre i ich hybrydowe połączenie. Każdą z tych kategorii można również rozdzielić na rodzaj aplikacji - cykliczną lub ciągłą. Metody mokre polegają na użyciu rozpuszczalnika do oddzielenia żelu od reszty surowców. Jako rozpuszczalnik w tych technologiach stosuje się chlorek metylu [50] lub parafinę (10-150°C). Metody mokre w zastosowaniach cyklicznych i ciągłych wymagają użycia rozbudowanego sprzętu do nakładania rozpuszczalnika i jego usuwania. Kluczową wadą metod mokrych jest generowanie odpadów wtórnych w postaci rozpuszczalnika zanieczyszczonego żelami, a produkty końcowe, takie jak granulaty miedzi i tworzywa sztuczne, mają wysoki stopień wilgotności.

Tab. 5. Zestawienie patentów dotyczących recyklingu kabli żelowych.

Kraj	Data publikacji	Numer publikacji	Tytuł
USA	06.11.1979	US4173493A	Reclamation of conductive wire from cable [50]
USA	14.12.1982	US4363449A	Process for reclaiming jelly-filled telecommunication cables [51]
Australia	18.11.1999	WO9959167A1	Process and apparatus for recycling jelly filled cable [52]
Australia	29.11.1999	AU3322899A	Process and apparatus for recycling jelly filled cable [53]
USA	04.08.2005	US2005166944A1	Cascade extracting and solvent refreshing method for recycling jelly cables [54]
Korea Płd.	17.02.2010	KR100943060B1	Recycling device for jelly filling cable and Recycling method for the same [55]
Korea Płd.	24.05.2012	KR101147919B1	Recycling device for communication cable and method using the same [56]

Kraj	Data publikacji	Numer publikacji	Tytuł
Korea Płd.	21.02.2013	KR101235798B1	A copper wire of jelly cable recycling device and recycling method using thereof [57]
Korea Płd.	14.05.2014	KR101395385B1	Re-fabricating device of un useful copper cable and method of said it [58]
Korea Płd.	04.09.2014	KR20140106790A	Apparatus for recovering jelly from jelly filling cable [59]
Korea Płd.	23.09.2014	KR20140112133A	Method for recovering jelly from jelly filling cable [60]
Korea Płd.	09.03.2015	KR20150024591A	Apparatus for recycling a jelly filling cable and method therefor [61]
Korea Płd.	16.03.2015	KR20150028394A	Method for insulation jelly collection of jelly charging communication cable [62]
Korea Płd.	16.03.2015	KR20150028393A	Insulation jelly collection device of jelly charging communication cable [63]
Korea Płd.	30.07.2015	WO2015111780A1	Device and method for recycling composite material cable [64]
Korea Płd.	24.08.2016	KR101650321B1	Method for recycling of waste cable [65]
Korea Płd.	12.02.2016	KR101593132B1	Waste wire recycling apparatus [66]
Korea Płd.	28.12.2016	KR101690827B1	Recycling apparatus of jelly filled waste cable to recover copper in high purity and the recycling method using the same [66]
Korea Płd.	24.05.2017	KR101739567B1	Apparatus for recycling a jelly filling cable [67]
Korea Płd.	30.10.2017	KR20170119912A	Apparatus for recycling a jelly cable [68]

Tab. 6. Zestawienie patentów zaliczonych do metod mokrych.

Zastosowanie cykliczne	Zastosowanie w ruchu ciągłym
US2005166944A1	US4173493A
KR101593132B1	US4363449A
KR101690827B1	WO2015111780A1
	KR101650321B1
	KR20170119912A

W przetwarzaniu kabli miedzianych zawierających żel, metody suche stanowią kategorię technologii wykorzystujących gorące powietrze w celu ułatwienia usuwania żelu z pozostałych surowców. Temperatura, w której działają te metody, mieszcząca się w zakresie od 100°C do 400°C, ma zasadnicze znaczenie dla zmiany konfiguracji strukturalnej żelu, przekształcając go

w stan ciekły lub gazowy. Warto zauważyć, że temperatura gorącego powietrza ma również wpływ na PE, który w stanie ciekłym lub gazowym ulega amalgamacji z hydrofobowym żelom.

Tab. 7. Zestawienie patentów zaliczonych do metod suchych.

Zastosowanie cykliczne	Zastosowanie w ruchu ciągłym
WO9959167A1	KR100943060B1
AU3322899A	KR20150028394A
KR101147919B1	KR20150028393A
KR101235798B1	KR101739567B1
KR101395385B1	

Ostatnia grupa obejmuje inne patenty dotyczące technologii recyklingu kabli miedzianych zawierających żel, jest to szereg metod hybrydowych, które integrują procesy mokre i suche. Początkowo rozdrobnione kable żelowe poddawane są obróbce rozpuszczalnikiem, a następnie procedurze suszenia, która eliminuje pozostałości żelu i zmniejsza zawartość wilgoci w produkcie końcowym. Wdrożenie metod hybrydowych wymaga wykorzystania zaawansowanego sprzętu i powoduje znaczne zużycie mediów, w tym energii elektrycznej, sprężonego powietrza, rozpuszczalników organicznych i wody.

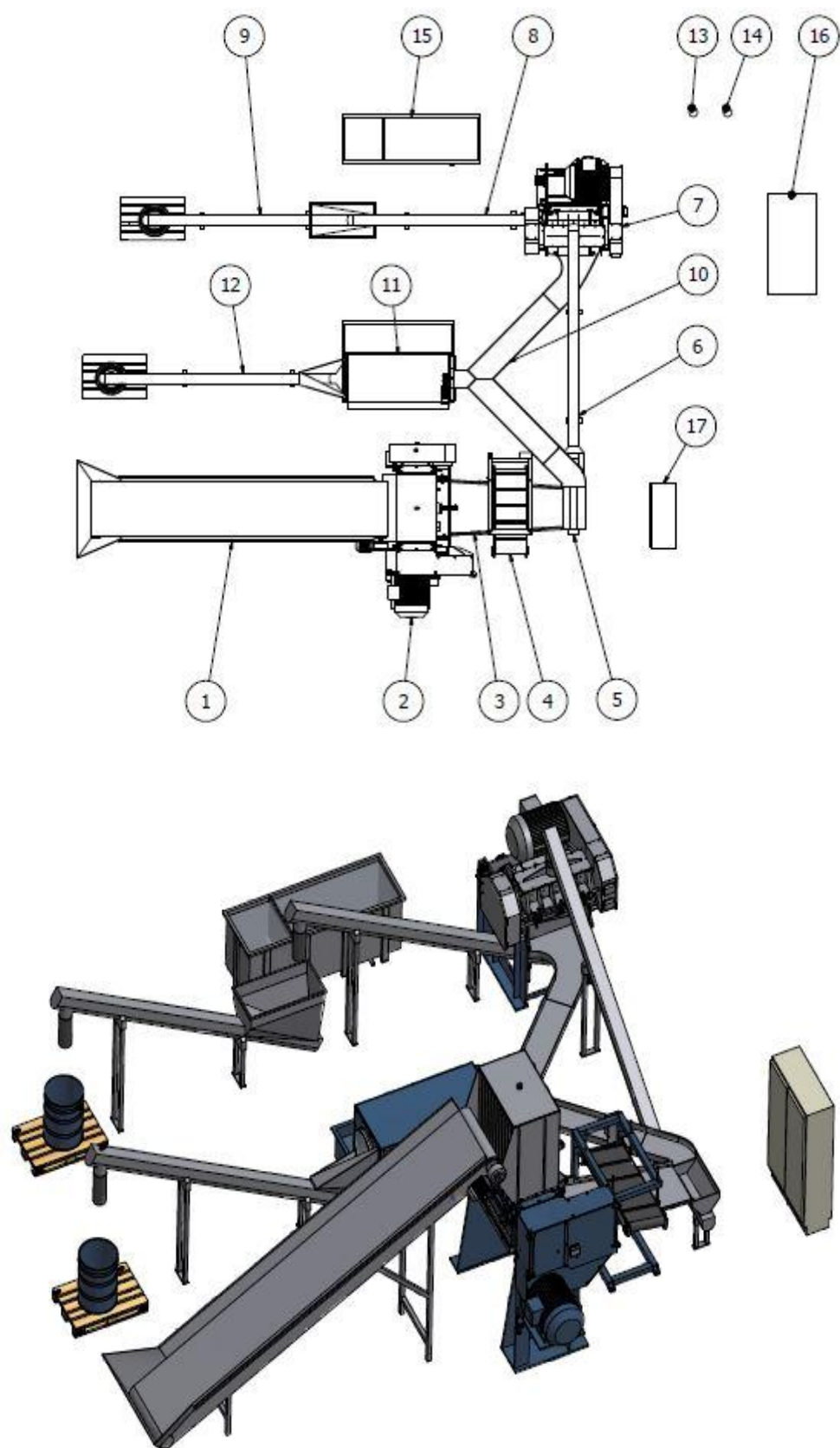
Tab. 8. Zestawienie patentów zaliczonych do metod hybrydowych.

Zastosowanie cykliczne	Zastosowanie w ruchu ciągłym
KR20140106790A	KR20150024591A
KR20140112133A	

Polska firma RADO Sp. z o.o. opracowała metodę wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi z granulatu miedzi uzyskanego z odpadów kabli i przewodów, wykorzystującą w jednym procesie technologicznym żel hydrofobowy ze stalowym kablem nośnym. Przeprowadzone badania potwierdziły zasadność budowy innowacyjnej linii produkcyjnej w skali półtechnicznej, zdolnej do wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi o różnej granulacji, o miesięcznej zdolności produkcyjnej 8 ton. Wynalazek został zgłoszony do Urzędu Patentowego RP w lutym 2019 r. (numer zgłoszenia P.429083 [70]). Opracowana przez spółkę RADO technologia recyklingu kabli żelowych zaowocowała również zgłoszeniem patentowym nr. P.399713, zatytułowanym „Sposób odzysku materiałów, w szczególności miedzi z odpadów kabli i przewodów z izolacją przeciwwilgociową”. Zgłoszenie to zostało jednak odrzucone.

Rozwiązanie obejmuje następujące procesy: wstępne rozdrabnianie kabli, ługowanie w zakresie temperatur 60-80°C, separację materiału za pomocą wirówki lub filtra nutsche, przemywanie na gorąco substancją odtłuszczającą, przetwarzanie fazy stałej znanymi metodami na frakcję metalową i frakcję tworzyw sztucznych, a faza ciekła poddawana jest częściowej regeneracji w procesie destylacji [71].

Eldan Recycling Company [72] oferuje kompletną linię przemysłową do recyklingu kabli miedzianych zawierających żel. Produkt o nazwie „Layout Jelly Plant” obejmuje wszystkie operacje przetwarzania niezbędne do recyklingu kabli żelowych w ramach jednej linii technologicznej. Materiał wsadowy, w postaci całych kabli, jest transportowany za pomocą przenośnika taśmowego w celu wstępnego rozdrobnienia. Następnie frakcja magnetyczna jest oddzielana za pomocą separatora magnetycznego. Mieszanina granulatu miedzi, tworzywa sztucznego i żelu hydrofobowego jest następnie kierowana do granulatora. Przetworzony materiał jest oczyszczany z żelu hydrofobowego i rozdzielany na frakcje miedzi i tworzywa sztucznego za pomocą przenośników ślimakowych i systemu płuczki wodnej, w którym do oczyszczania żelu używana jest woda podgrzana do temperatury powyżej 80°C. W celu poprawy efektu oddzielania żelu od innych surowców, do wody dodawane są powszechnie stosowane detergenty. Podobnie jak w przypadku innych metod mokrych, technologia ta generuje odpady wtórne w postaci wody poprocesowej zanieczyszczonej żelem hydrofobowym. Produkty końcowe, tj. granulatu miedzi i tworzywa sztuczne, pozostają wilgotne. Linia technologiczna opisana przez Eldan Recycling została przedstawiona na Rys. 6.



Rys. 6. Schemat instalacji Jelly Plant.

Następujące elementy są wymienione na Rys. 6: 1 - Przenośnik wlotowy; 2 - Granulator wstępny PG1200; 3 - Rynna wylotowa; 4 - Magnes taśmowy DM1850; 5 - Przenośnik ślimakowy; 6 - Przenośnik ślimakowy; 7 - Granulator dokładny FG952; 8 - Przenośnik ślimakowy; 9 - Jednostka myjąca; 10 - Kanały przenośnika wody; 11 - Filtr obrotowy (dla frakcji plastikowej); 12 - Przenośnik ślimakowy (frakcja plastikowa); 13 - System rur: woda; 14 - System rur: para; 15 - Zbiornik wody; 16 - Generator wilgoci; 17 - Tablica zasilania elektrycznego.

Główne wnioski z przeprowadzonej analizy:

- w otrzymane produkty nie są w pełni oczyszczone z żelu,
- stosowane metody przeróbcze odpadów kabli żelowych nie zapewniają odzysku żelu hydrofobowego,
- żel hydrofobowy traktowany jest jako zanieczyszczenie, a nie surowiec wtórny,
- opracowane metody przeróbcze można podzielić na metody suche, metody mokre oraz ich hybrydowe połączenie,
- najczęściej stosowane w recyklingu tych odpadów metody mokre generują odpady wtórne w postaci mieszaniny wody, rozpuszczalnika i żelu hydrofobowego
- istnieje potrzeba opracowania technologii pozwalającej na otrzymanie produktów o czystości miedzi 99,9 %, odseparowaniu żelu hydrofobowego na poziomie powyżej 90 %.

2. Przedmiot i metodyka badań

Recykling kabli miedzianych pozbawionych wypełniaczy żelowych stanowi sektor, który w pełni wykorzystuje swój potencjał, a miedź odzyskiwana z tych kabli stanowi wysoko ceniony produkt końcowy. Technologie stosowane w recyklingu kabli miedzianych bez wypełniaczy żelowych zapewniają odzysk wszystkich surowców z materiału wsadowego, tym samym w pełni dostosowując się do wymagań Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. W kontekście recyklingu kabli miedzianych, kable zawierające żel stanowią poważne wyzwanie. Jak wykazała analiza, obecnie stosowane, zgłoszone do ochrony lub opatentowane metody nie zapewniają odzysku wszystkich surowców. Przedstawione technologie koncentrują się na oczyszczaniu metali i tworzyw sztucznych z hydrofobowego żelu, a do tego celu wykorzystywane są metody mokre i suche lub ich hybrydowe połączenie. Technologie przetwarzania kabli miedzianych zawierających żel wymagają budowy dodatkowych linii technologicznych, które mogą być wykorzystywane w trybach pracy cyklicznej lub ciągłej. Istotną wadą omawianych technologii jest generowanie odpadów wtórnych w postaci ścieków.

2.1 Badany materiał

Jako badany materiał wykorzystano 4 rodzaje kabli wypełnionych żelą produkcji firmy Bitner oraz Telefonika, głównych producentów kabli miedzianych w Polsce. Z informacji pozyskanych od przedstawicieli firm wynika, że te cztery typy kabli telekomunikacyjnych wypełnionych żelą są sprzedawane w największej ilości zarówno pod względem masy jak i długości.

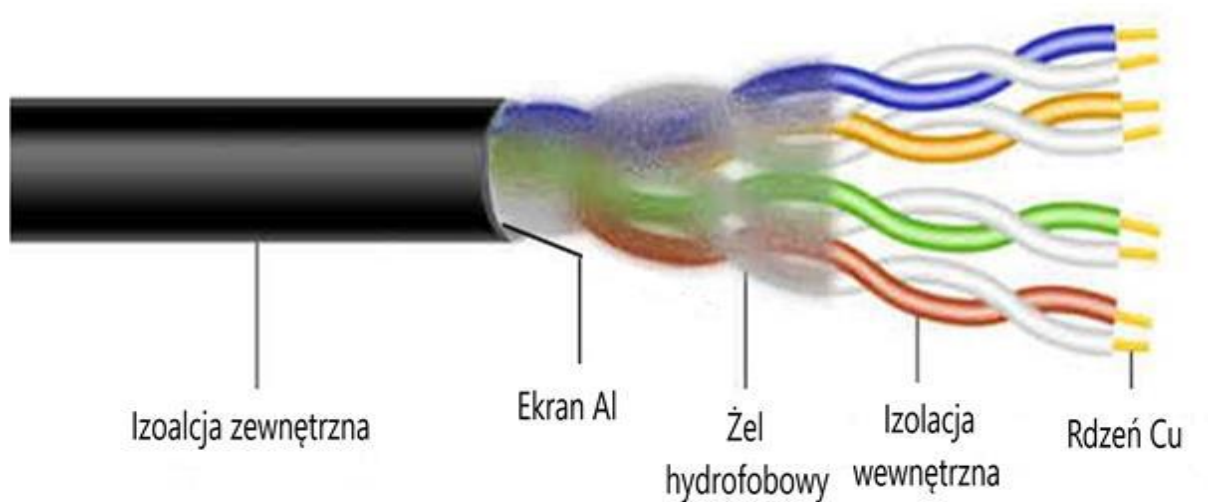
Badane kable telekomunikacyjne obejmują:

- Badany kabel nr 1 - Kabel XzTKMXpw 35x4x0,8 firmy Telefonika, oznaczony dalej jako **K1**.
- Badany kabel nr 2 - Kabel XzTKMXpw 2x2x0,8 firmy Telefonika, oznaczony dalej jako **K2**.
- Badany kabel nr 3 - Kabel XzTKMXpw 7x2x0,5 firmy Bitner, oznaczony dalej jako **K3**.
- Badany kabel nr 4 - Kabel XzTKMXpw 5x4x0,8 firmy Bitner, oznaczony dalej jako **K4**.
- Wyjaśnienie oznaczeń:

- T – Telekomunikacyjny,
- K – Kabel,
- M – miejscowy,
- Xp – pęczkowy o izolacji z polietylenu piankowego z warstwą polietylenu jednolitego,
- Xz – powłoka polietylenowa z zaporą przeciw wilgociową,
- w – wypełniony żel

Budowa kabli wg kart katalogowych [73,74]:

- żyły: miedziane jednodrutowe,
- izolacja: polietylen piankowy z zewnętrzną warstwą polietylenu jednolitego,
- wypełnienie: żel hydrofobowy,
- zaporę przeciwwilgociową: taśmą aluminiową pokrytą dwustronnie warstwą kopolimeru etylenu,
- powłoka: polietylen powłokowy



Rys. 7. Schemat budowy kabla żelowego [75].

Wykonano badania morfologiczne każdego z wymienionych kabli. Z każdego z badanych kabli pobrano odcinek o długości ok. 10cm w celu określenia morfologii. Fragmenty te zostały manualnie rozdzielone na poszczególne frakcje. Następnie wykonano dokumentację fotograficzną

oraz zbadano udział masowy poszczególnych materiałów w całym kablu żelowym. Masę żelu hydrofobowego obliczono na podstawie zsumowanej różnicy masy po usunięciu żelu z elementów, na których występował tj. ekran Al, folia oraz druty miedziane wraz z izolacją, według wzoru:

$$Y = \Sigma (m_{ey} - m_e) \quad [1]$$

gdzie:

Y – udział żelu w morfologii kabla [g],

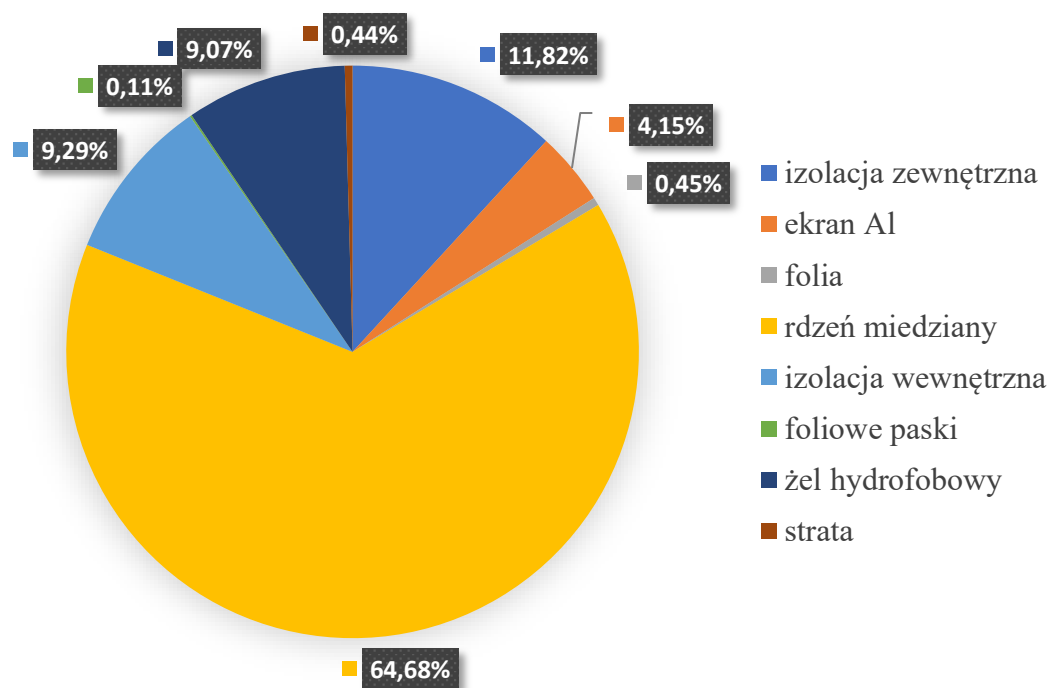
m_{ey} – masa elementu kabla z żelem [g],

m_e – masa elementu kabla bez żelu [g].

Żel hydrofobowy z powierzchni elementów kabla usuwano za pomocą acetonu CH_3COCH_3 . Wyniki przeprowadzonych badań morfologii zaprezentowano w tabelach 9-12. Graficzne przedstawienie wyników morfologii oraz zdjęcia badanych kabli żelowych pokazano na rysunkach 7 – 18.

Tab. 9. Zestawienie morfologii kabla nr 1 XzTKMX 35x4x0,8.

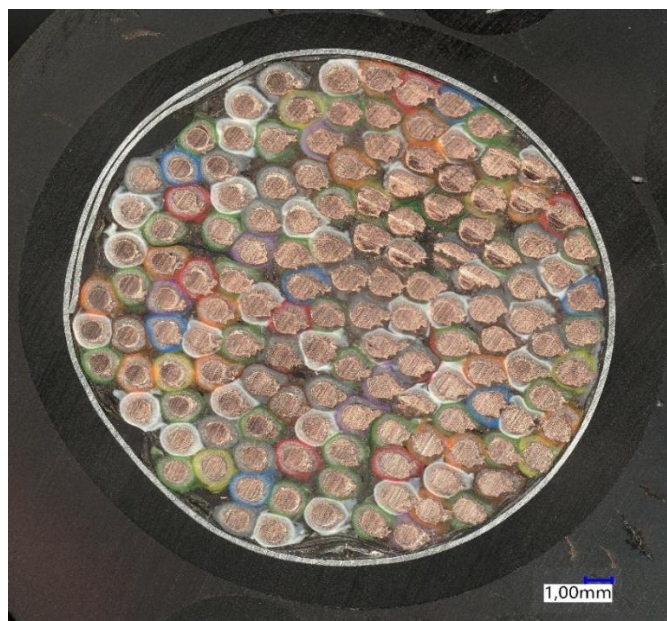
Kabel nr 1 35x4x0,8		
Długość	98,37	[mm]
Średnica	25,0	[mm]
Masa	93,96	[g]
Morfologia		
	Masa [g]	Udział [%]
Izolacja zewnętrzna PE	11,11	11,82
Ekran Al	3,90	4,15
Folia PE	0,42	0,45
Rdzeń miedziany	60,77	64,68
Izolacja wewnętrzna PE	8,73	9,29
Foliowe paski PE	0,10	0,11
Żel hydrofobowy	8,52	9,07
Suma	93,55	99,56
Strata	0,41	0,44



Rys. 8. Zestawienie morfologii kabla nr 1 XzTKMX 35x4x0,8.



Rys. 9. Badany kabel żelowy nr 1 XzTKMX 35x4x0,8, a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) foliowe paski, d) izolacja wewnętrzna, e) rdzeń miedziany, f) ekran aluminiowy.

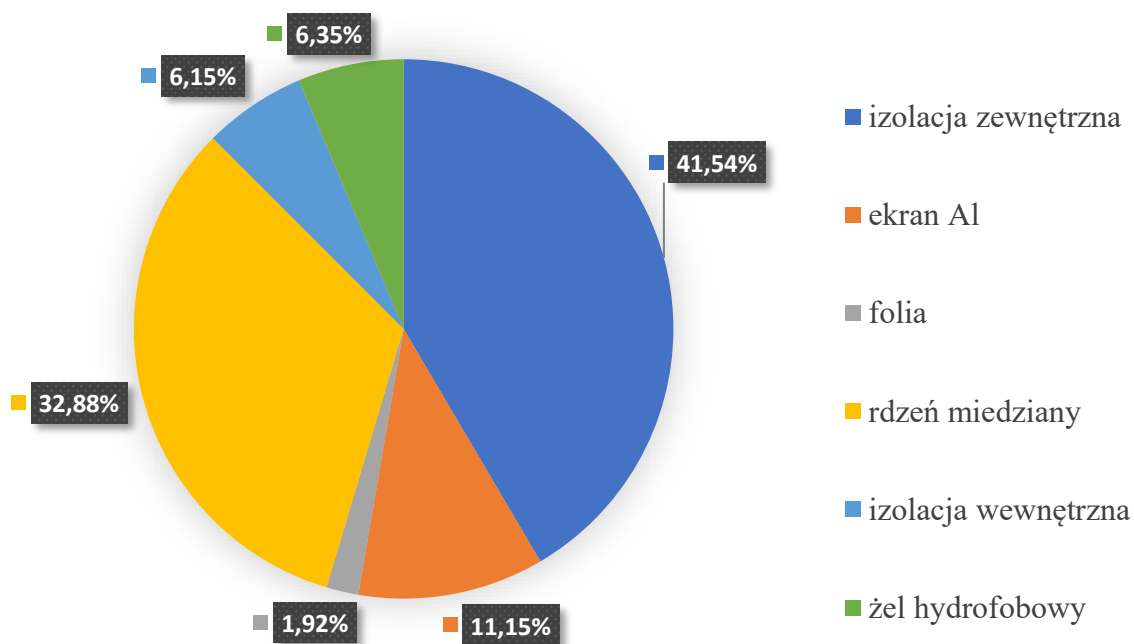


Rys. 10. Przekrój kabla żelowego nr 1 XzTKMX 35x4x0,8.

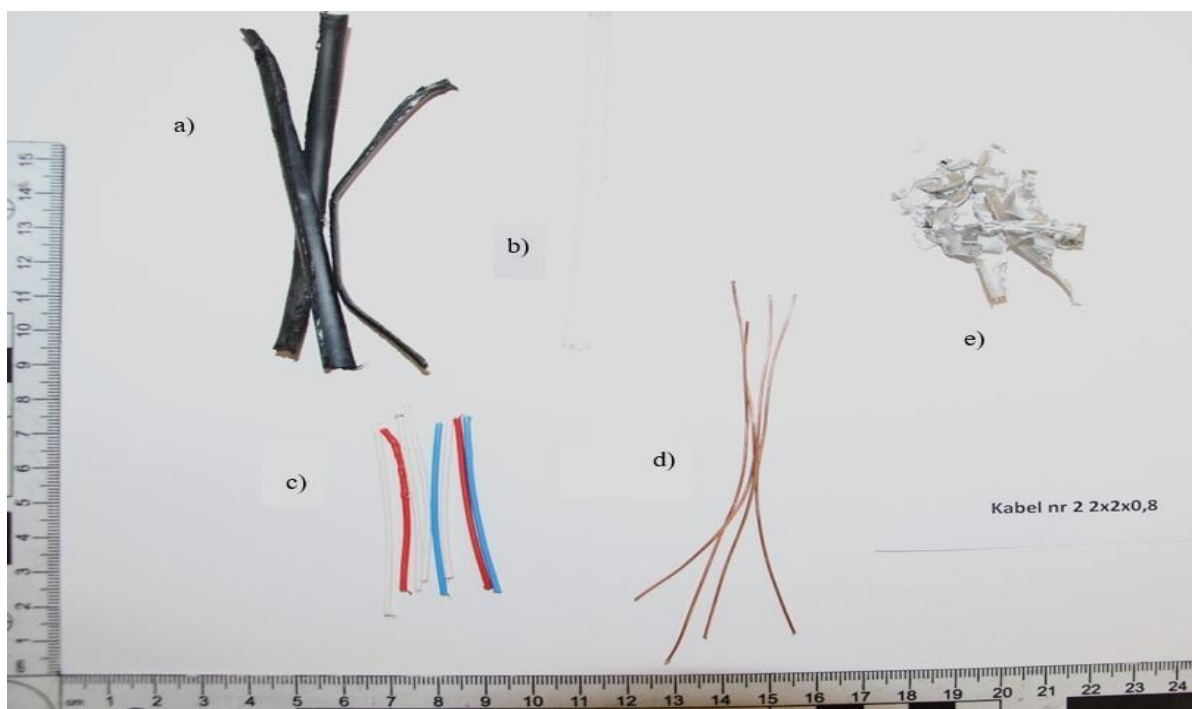
Badany kabel nr 1 charakteryzuje się największą średnicą spośród wszystkich badanych kabli, wyniosła ona 24,5 mm. Podczas badania morfologii stwierdzono udział rdzeni miedziowych na poziomie 64,68%. Sumaryczna zawartość tworzyw sztucznych wyniosła 21,67%. Udział żelu hydrofobowego był na poziomie 9,07%. Najmniejszy procentowy udział w morfologii materiału K1 stwierdzono dla ekranu aluminiowego, określonego na poziomie 4,15%.

Tab. 10. Zestawienie morfologii kabla nr 2 XzTKMX 2x2x0,8.

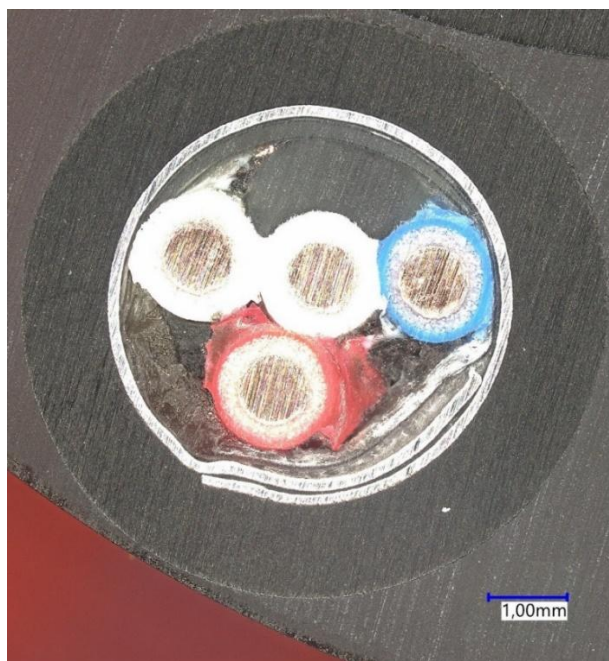
Kabel nr 2 2x2x0,8		
Długość	99,94	mm
Średnica	8,0	mm
Masa	5,20	g
Morfologia		
	Masa [g]	Udział [%]
Izolacja zewnętrzna PE	2,16	41,54
Ekran Al	0,58	11,15
Folia PE	0,10	1,92
Rdzeń miedziany	1,71	32,88
Izolacja wewnętrzna PE	0,32	6,15
Żel hydrofobowy	0,33	6,35
Suma	5,20	100,00
Strata	0,00	0,00



Rys. 11. Zestawienie morfologii kabla nr 2 XzTKMX 2x2x0,8.



Rys. 12. Badany kabel żelowy nr 2 XzTKMX 2x2x0,8; a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) izolacja wewnętrzna, d) rdzeń miedziany, e) ekran aluminiowy.

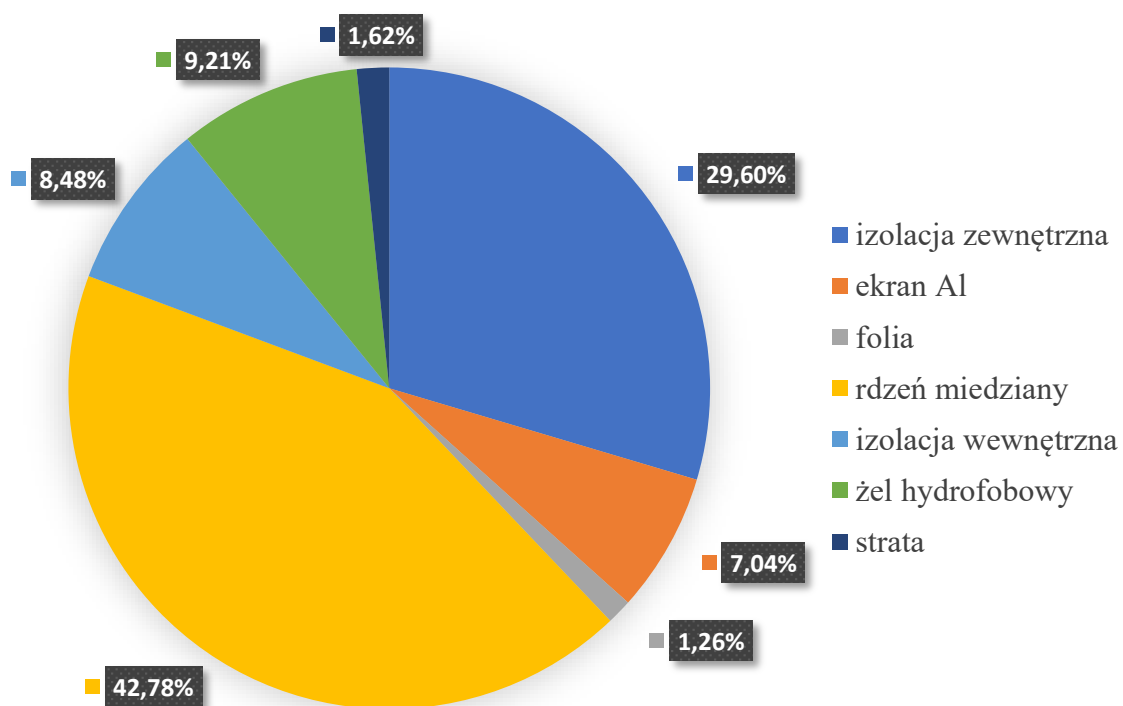


Rys. 13. Przekrój kabla żelowego nr 2 XzTKMX 2x2x0,8.

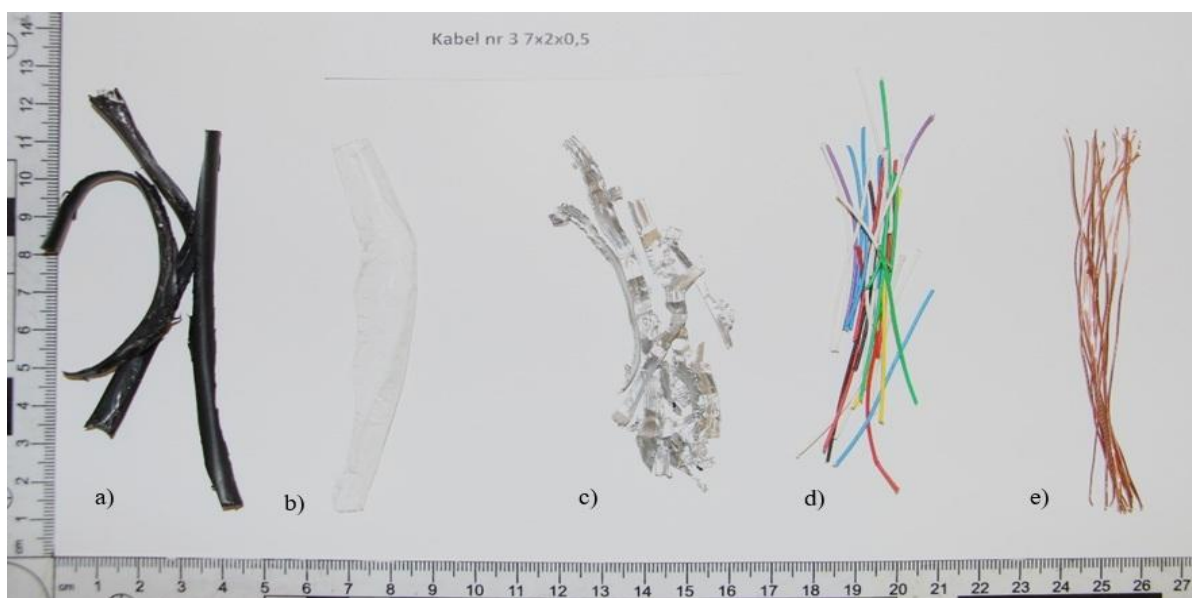
Materiał K2 charakteryzuje się z kolei najmniejszą średnicą spośród wszystkich badanych kabli, która wyniosła 8 mm. Jak wykazały badania morfologiczne, udział tworzyw sztucznych wyniósł 49,61%. Natomiast udział rdzeni miedzianych określono na poziomie 32,88%. Poziom zawartości aluminium wyniósł 11,15%. Najmniejszy udział w morfologii stwierdzono dla żelu hydrofobowego na poziomie 6,35%.

Tab. 11. Zestawienie morfologii kabla nr 3 XzTKMX 7x2x0,5.

Kabel nr 3 7x2x0,5		
Długość	100,72	mm
Średnica	7,0	mm
Masa	5,54	g
Morfologia		
	Masa [g]	Udział [%]
Izolacja zewnętrzna PE	1,64	29,60
Ekran Al	0,39	7,04
Folia PE	0,07	1,26
Rdzeń miedziany	2,37	42,78
Izolacja wewnętrzna PE	0,47	8,48
Żel hydrofobowy	0,51	9,21
Suma	5,45	98,38
Strata	0,09	1,62



Rys. 14. Zestawienie morfologii kabla nr 3 XzTKMX 7x2x0,5.



Rys. 15. Badany kabel żelowy nr 3 XzTKMX 7x2x0,5; a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) ekran aluminiowy, d) izolacja wewnętrzna, e) rdzeń miedziany.

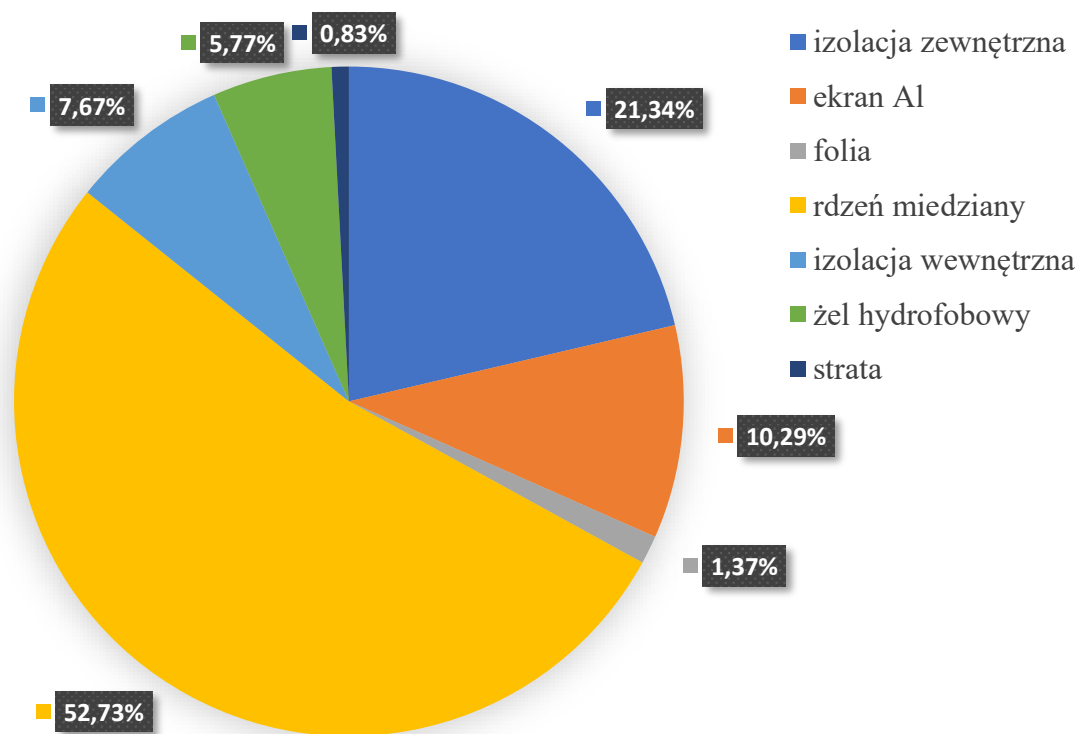


Rys. 16. Przekrój kabla żelowego nr 3 XzTKMX 7x2x0,5.

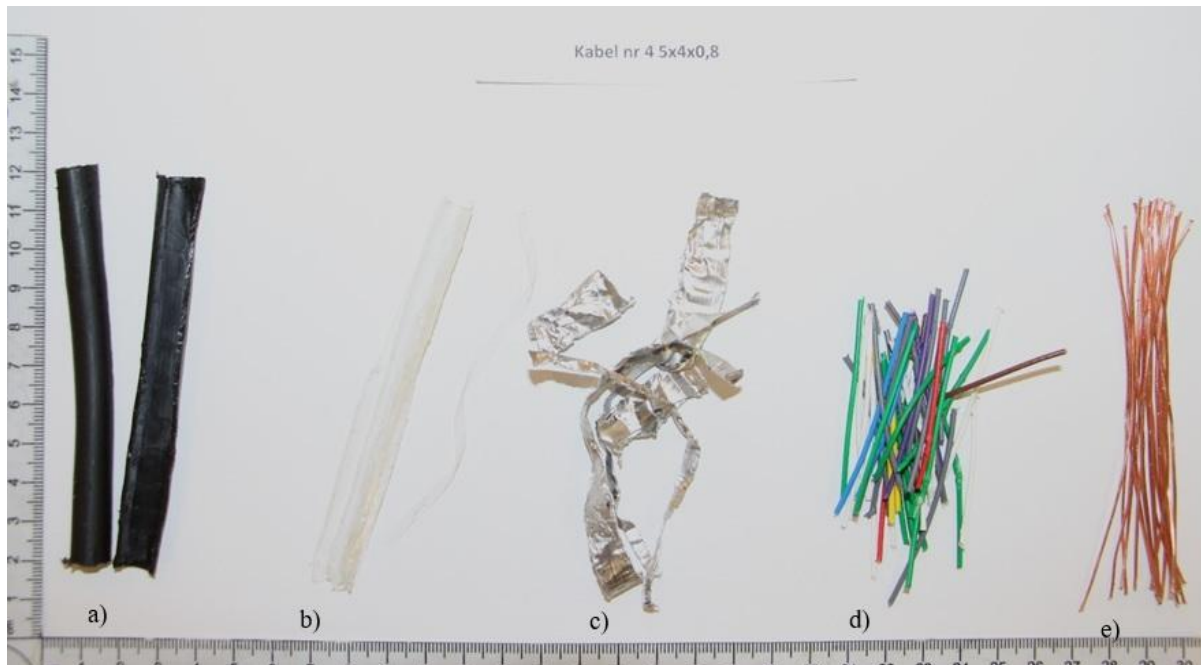
Dla badanego materiału K3 największy procentowy udział oznaczono dla rdzeni miedziowych na poziomie 45,78%. Kolejną grupą materiałów były tworzywa sztuczne z udział 39,34%. Zawartość żelu hydrofobowego dla tego materiału określono na poziomie 9,21%. Ekran aluminiowy charakteryzował się najmniejszym udział, który wyniósł 7,04%.

Tab. 12. Zestawienie morfologii kabla nr 4 XzTKMX 5x4x0,8.

Kabel nr 4 5x4x0,8		
Długość	101,59	mm
Średnica	12	mm
Masa	16,82	g
Morfologia		
	Masa [g]	Udział [%]
Izolacja zewnętrzna PE	3,59	21,34
Ekran Al	1,73	10,29
Folia PE	0,23	1,37
Rdzeń miedziany	8,87	52,73
Izolacja wewnętrzna PE	1,29	7,67
Żel hydrofobowy	0,97	5,77
Suma	16,68	99,17
Strata	0,14	0,83



Rys. 17. Zestawienie morfologii kabla nr 4 XzTKMX 5x4x0,8.



Rys. 18. Badany kabel żelowy nr 4 XzTKMX 5x4x0,8; a) izolacja zewnętrzna, b) folia, c) ekran aluminiowy, d) izolacja wewnętrzna, e) rdzeń miedziany.



Rys. 19. Przekrój kabla żelowego nr 4 XzTKMX 5x4x0,8.

Badanie morfologiczne materiału K4, wykazało zawartość rdzeni miedziowych równą 52,73%. Tworzywa sztuczne stanowiły 30,38% masy kabla K4. Udział aluminium określono na poziomie 10,29%. Zawartość żelu hydrofobowego wyniosła 5,77%.

Badane kable wykazują zróżnicowany poziom udziału poszczególnych surowców w swojej budowie. W kablach o większość średnicy przekroju K1 i K4, największy udział masowy stanowi rdzeń miedziany. Natomiast w kablach K2 i K3, charakteryzujących się mniejszą średnicą przekroju, rdzeń miedziany stanowi mniejszy udział w budowie niż tworzywo sztuczne. Zawartość żelu hydrofobowego oraz ekranu aluminiowego w morfologii, przedstawia się na podobnym poziomie we wszystkich badanych kablach.

3. Badania wstępne

W pierwszym etapie pracy, po wykonaniu badań morfologicznych, przeprowadzono badania wstępne. Celem tych badań było określenie wybranych parametrów fizycznych, takich jak temperatura przemiany fazowej oraz określenie stopnia granulacji próbek. Analizowano także wpływ ujemnej temperatury na badany materiał, poprzez oddziaływanie kriogeniczne. Dodatkowo za pomocą procesu pirolizy określono czystość materiału, a także ciepło spalania otrzymanego oleju popirolitycznego.

3.1 Analiza wybranych właściwości fizyko-chemicznych

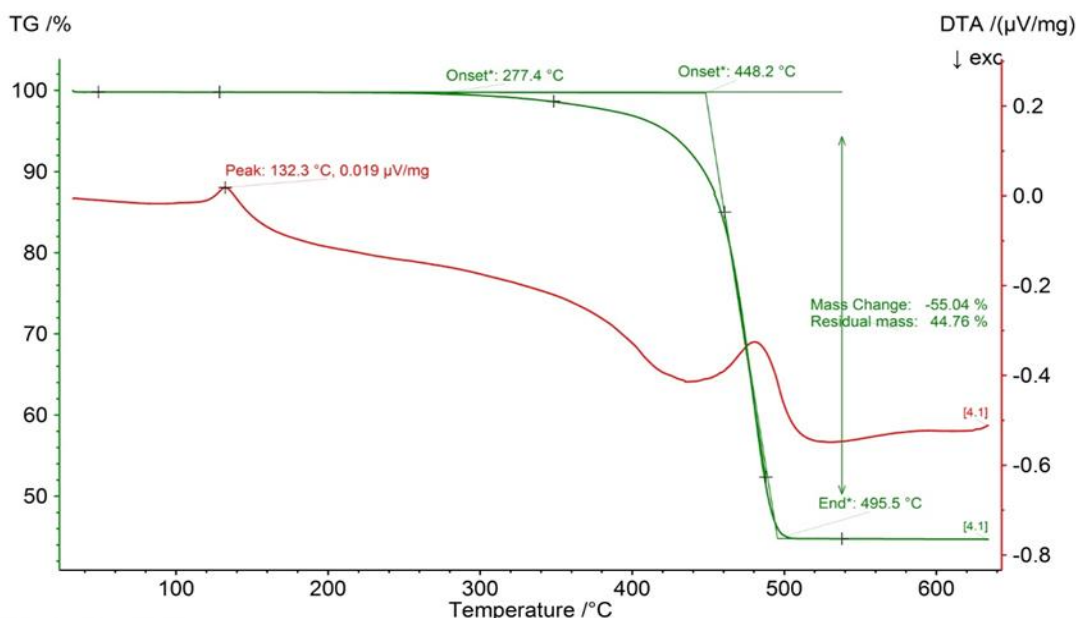
W celu określenia stabilności termicznej oraz charakterystycznych temperatur przemian w badanych materiałach przeprowadzono różnicową analizę termiczną (DTA) z analizą termograwimetryczną (TG) przy wykorzystaniu STA Netzsch F3 Jupiter. Pomiary wykonywano w atmosferze argonu, w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 650°C przy szybkości nagrzewania 10°C/min. Do pomiarów wykorzystano tygłe Al_2O_3 . Do analizy temperatur charakterystycznych wykorzystano oprogramowanie dołączone do urządzenia. Rys. 20. przedstawia stanowisko do badań DTA/TG.

Przy wykorzystaniu badań DTA/TG możliwe było określenie temperatur: początku straty masy (pierwszy onset) i, jeśli było to możliwe, znacznego spadku masy (drugi onset); końca straty masy (end), a także widocznej na sygnale DTA maksimum odpowiadającej przemianie fazowej występującej w polimerze. Dodatkowo wyznaczono całkowitą stratę masy.

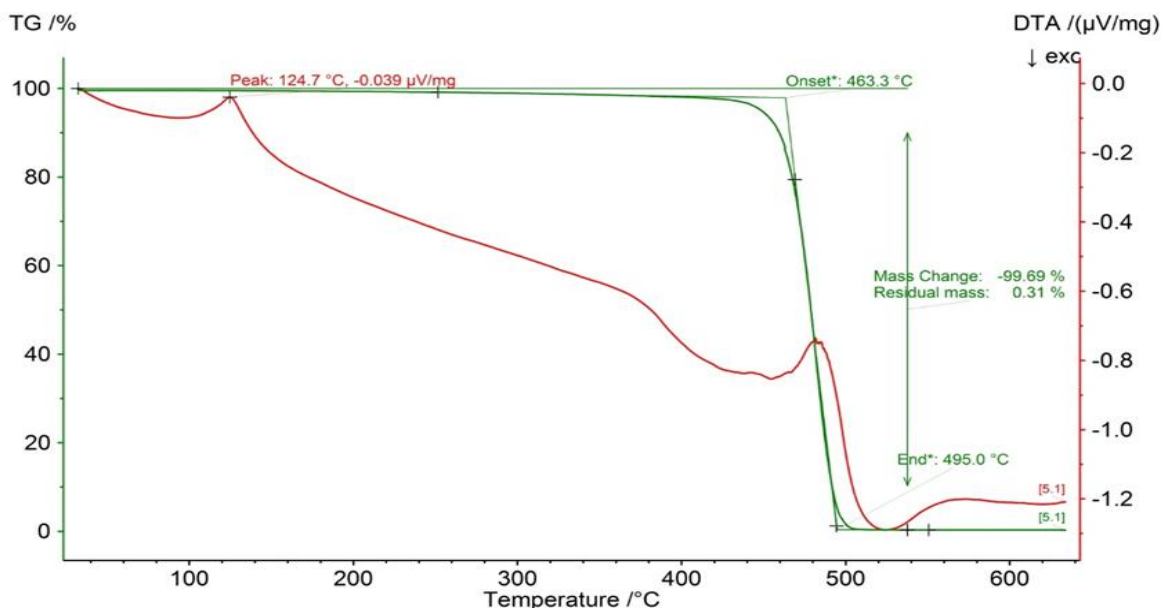


Rys. 20. STA Netzsch F3 Jupiter

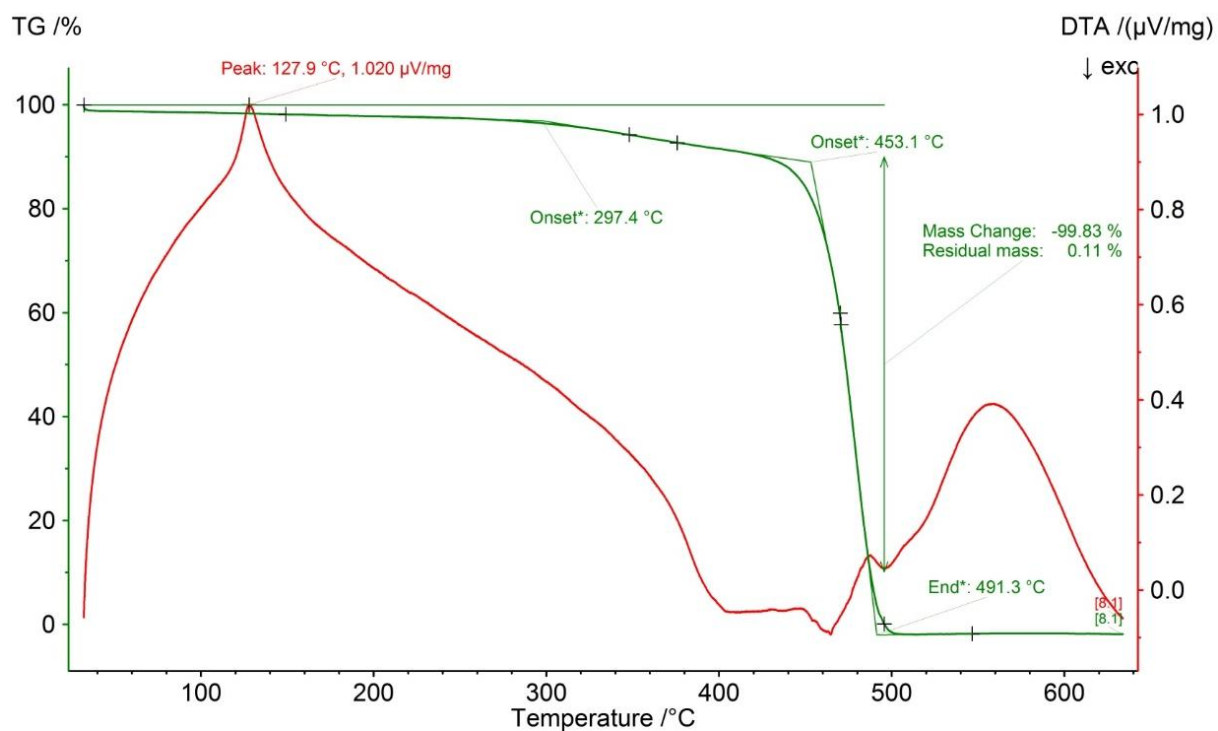
Wykonano badania DTA/TG całego kabla (Rys. 21), a także poszczególnych jego komponentów polimerowych: izolacji zewnętrznej (PE) (Rys. 22), izolacji wewnętrznej (PE) (Rys. 23), foliowych pasków (PE) (Rys. 24) oraz przezroczystej folii (PE) (Rys. 25). Ponadto badania przeprowadzono także na czystym petrożelu WPC-8.



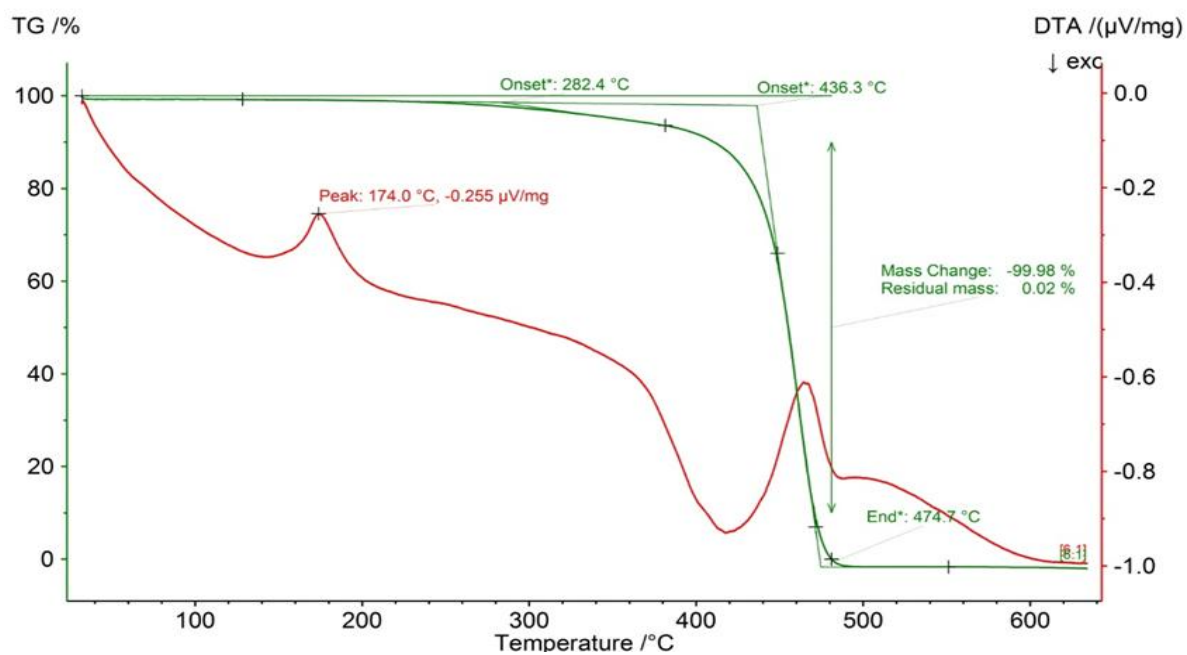
Rys. 21. DTA/TG plastra odpowiadającego przekroju całego kabla żelowego.



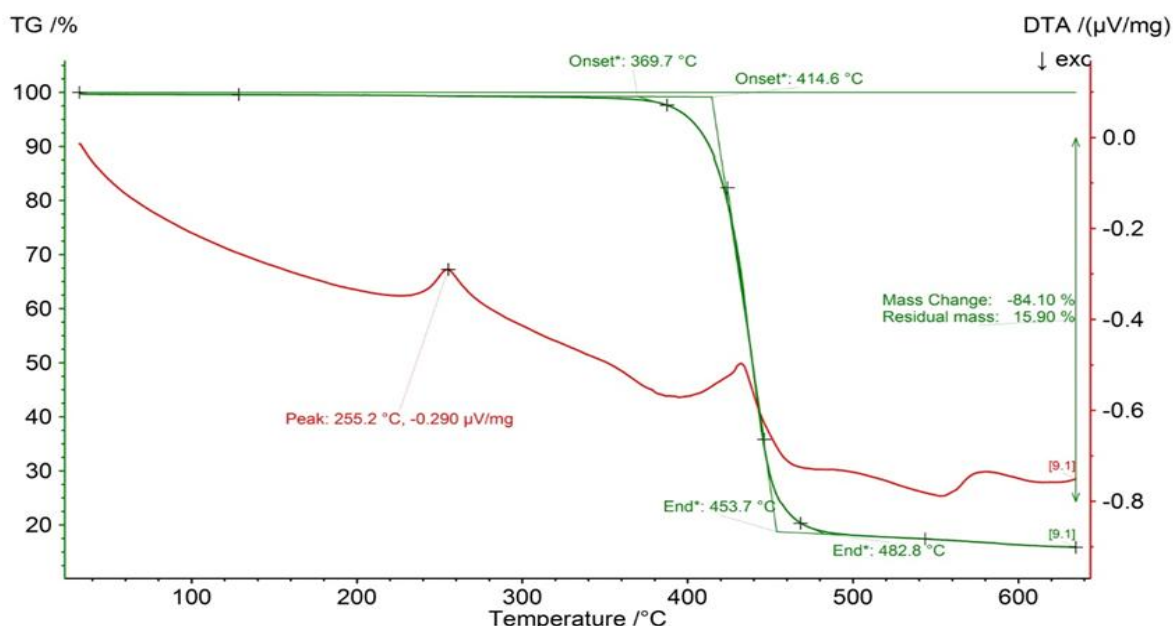
Rys. 22. DTA/TG izolacji zewnętrznej (PE).



Rys. 23. DTA/TG izolacji wewnętrznej (PE).



Rys. 24. DTA/TG foliowych pasków (PE).



Rys. 25. DTA/TG przezroczystej folii (PE).

Z badań dla całego przewodu można zaobserwować, że całkowity udział masowy polimerów wynosi około 55%. Sam kabel składa się z 3 różnych polimerów, co wynika z różnych temperatur przemian zaobserwowanych na DTA oraz temperatur degradacji. Ponadto większość masową stanowią polimery z czarnej otuliny całości oraz kolorowych otulin miedzi. Maksymalna temperatura, z jaką kabel można procesować bez zmiany właściwości polimerów otulających kable, to około 105°C. Dla samego petrożelu można zaobserwować przemianę przy 64,7°C, która najpewniej związana jest z topnieniem materiału.

3.2 Określenie stopnia granulacji próbek

Sposób podziału kabla na mniejsze części ma kluczowe znaczenie dla dalszego prowadzenia badań i poziomu odseparowania żelu. Należy zachować konstrukcję budowy kabla, aby nie powodować strat żelu podczas procesu granulacji. Do badań przyjęto próbki kabli o długości 15 mm, 20 mm, 25 mm oraz 30 mm. Jako sposób rozdrobnienia kabla żelowego zastosowano pocięcie kabli szlifierką kątową. Podczas wykonywania tego działania zauważono wystąpienie straty żelu. Pod wpływem wysokiej temperatury powstałej w trakcie cięcia, żel hydrofobowy przechodził w formę ciekłą i wypływał z powierzchni ciętej. Przeprowadzono badania poziomu straty żelu podczas przygotowywania (cięcia) próbek do badań. Badanie polegało na określeniu straty masy żelu powstałej w trakcie przygotowania próbek kabli o długości 15 mm, 20 mm, 25

mm oraz 30 mm. Badany materiał został pocięty na odpowiedniej długości próbki przy użyciu szlifierki kątowej z tarczą do cięcia metalu o grubości 1,0 mm. Badane próbki oczyszczono z żelu przy pomocy heksanu. Na podstawie różnicy masy próbek przed usunięciem żelu oraz po tym procesie ustalono masę żelu, jaka pozostała w kablu po jego cięciu. Otrzymaną masę żelu porównano z wynikami morfologii, według wzoru:

$$X = \frac{(m_1 * y) - (m_1 - m_2)}{m_1} * 100\% \quad (2)$$

gdzie:

X – strata masy żelu po procesie cięcia [%],

m_1 – masa próbki z żelem [g],

y – udział żelu w morfologii kabla [%],

m_2 – masa próbki po oczyszczeniu z żelu [g].

Maksymalną akceptowalną stratę masy żelu określono na poziomie 2% całkowitej masy żelu wynikającej z morfologii badanego kabla. Wyniki przedstawiono w tabelach 13-16 oraz w formie graficznej na rysunkach 25-28.

Tab. 13. Badanie straty masy żeluz podczas cięcia kabla nr 1.

Kabel nr 1 35x4x0,8								
Numer próby	Długość [mm]	Masa całkowita		Masa żeluz z morfologii	Masa żeluz po cięciu	Strata żeluz [%]		Średnia strata
		Przed [g]	Po [g]	[g]	[g]	[g]	[%]	%
1/15	15	12,716	11,845	1,113	0,871	0,242	21,77%	18,03%
2/15		13,763	12,772	1,205	0,991	0,214	17,77%	
3/15		13,852	12,893	1,213	0,959	0,254	20,93%	
4/15		12,167	11,304	1,065	0,863	0,202	19,00%	
5/15		14,030	12,894	1,229	1,136	0,093	7,53%	
6/15		13,933	12,892	1,220	1,041	0,179	14,67%	
7/15		12,258	11,448	1,073	0,810	0,263	24,54%	
1/20	20	17,986	16,676	1,575	1,310	0,265	16,82%	11,93%
2/20		17,671	16,458	1,547	1,213	0,334	21,61%	
3/20		17,628	16,277	1,544	1,351	0,193	12,47%	
4/20		21,308	19,834	1,866	1,474	0,392	21,00%	
5/20		19,936	18,217	1,746	1,719	0,027	1,53%	
6/20		17,202	15,734	1,506	1,468	0,038	2,54%	
7/20		16,992	15,616	1,488	1,376	0,112	7,52%	
1/25	25	25,088	22,910	2,197	2,178	0,019	0,85%	1,04%
2/25		22,813	20,831	1,998	1,982	0,016	0,78%	
3/25		21,812	19,935	1,910	1,877	0,033	1,72%	
4/25		23,163	21,148	2,028	2,015	0,013	0,65%	
5/25		23,966	21,892	2,099	2,074	0,025	1,17%	
6/25		25,273	23,083	2,213	2,190	0,023	1,04%	
7/25		26,517	24,219	2,322	2,298	0,024	1,03%	
1/30	30	25,263	23,090	2,212	2,173	0,039	1,77%	0,77%
2/30		27,468	25,077	2,405	2,391	0,014	0,59%	
3/30		27,496	25,113	2,408	2,383	0,025	1,02%	
4/30		27,614	25,207	2,418	2,407	0,011	0,45%	
5/30		28,385	25,918	2,485	2,467	0,018	0,74%	
6/30		26,036	23,763	2,280	2,273	0,007	0,30%	
7/30		24,562	22,422	2,151	2,140	0,011	0,50%	

Tab. 14. Badanie straty masy żeluz podczas cięcia kabla nr 2.

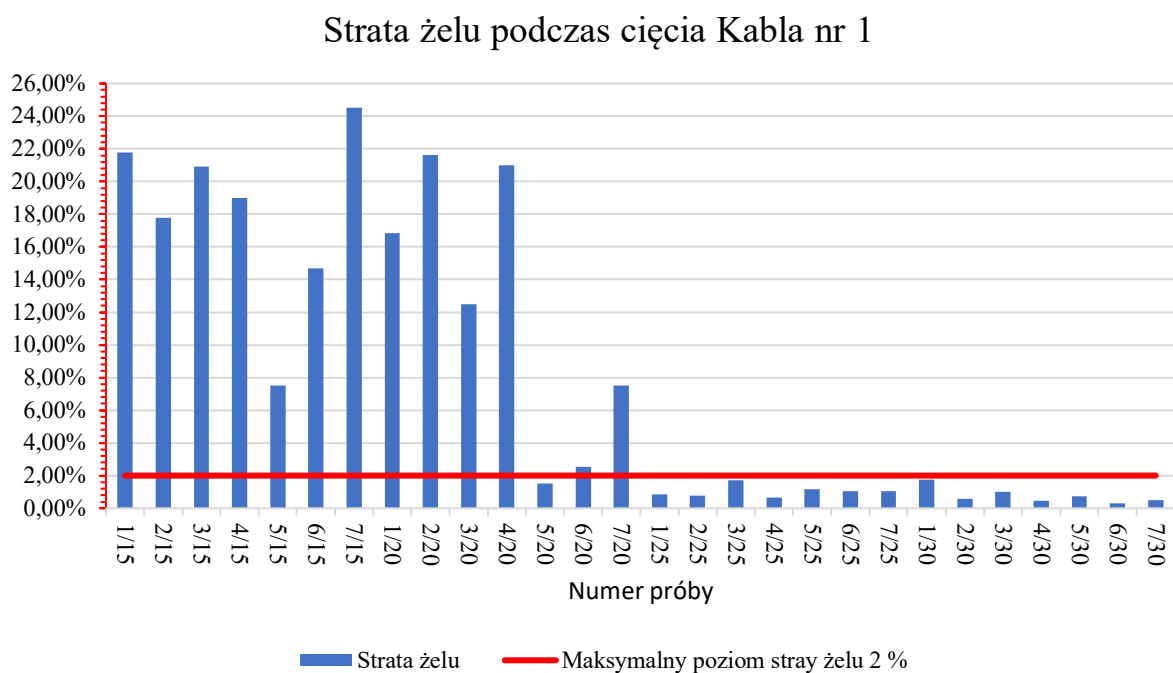
Kabel NR 2 2x2x0,8								
Numer próby	Długość [mm]	Masa całkowita		Masa żeluz z morfologii	Masa żeluz po cięciu	Strata żeluz [%]		Średnia strata
		Przed [g]	Po [g]	[g]	[g]	[g]	[%]	%
1/15	15	0,689	0,647	0,044	0,042	0,002	4,08%	7,53%
2/15		0,726	0,684	0,046	0,042	0,004	8,97%	
3/15		0,729	0,687	0,046	0,042	0,004	9,34%	
4/15		0,735	0,691	0,047	0,044	0,003	5,80%	
5/15		0,679	0,639	0,043	0,040	0,003	7,30%	
6/15		0,719	0,678	0,046	0,041	0,005	10,27%	
7/15		0,727	0,684	0,046	0,043	0,003	6,93%	
1/20	20	0,973	0,913	0,062	0,060	0,002	2,97%	5,40%
2/20		0,959	0,899	0,061	0,060	0,001	1,55%	
3/20		0,972	0,916	0,062	0,056	0,006	9,34%	
4/20		0,953	0,898	0,061	0,055	0,006	9,19%	
5/20		0,899	0,844	0,057	0,055	0,002	3,73%	
6/20		1,024	0,961	0,065	0,063	0,002	3,19%	
7/20		0,922	0,868	0,059	0,054	0,005	7,84%	
1/25	25	1,313	1,231	0,083	0,082	0,001	1,73%	1,34%
2/25		1,232	1,155	0,078	0,077	0,001	1,65%	
3/25		1,382	1,295	0,088	0,087	0,001	0,94%	
4/25		1,283	1,203	0,082	0,080	0,002	1,88%	
5/25		1,291	1,210	0,082	0,081	0,001	1,27%	
6/25		1,349	1,264	0,086	0,085	0,001	0,85%	
7/25		1,193	1,118	0,076	0,075	0,001	1,08%	
1/30	30	1,529	1,433	0,097	0,096	0,001	1,20%	1,31%
2/30		1,473	1,381	0,094	0,092	0,002	1,72%	
3/30		1,490	1,397	0,095	0,093	0,002	1,79%	
4/30		1,481	1,388	0,094	0,093	0,001	1,19%	
5/30		1,466	1,374	0,093	0,092	0,001	1,25%	
6/30		1,530	1,434	0,097	0,096	0,001	1,27%	
7/30		1,522	1,426	0,097	0,096	0,001	0,75%	

Tab. 15. Badanie straty masy żeluz podczas cięcia kabla nr 3

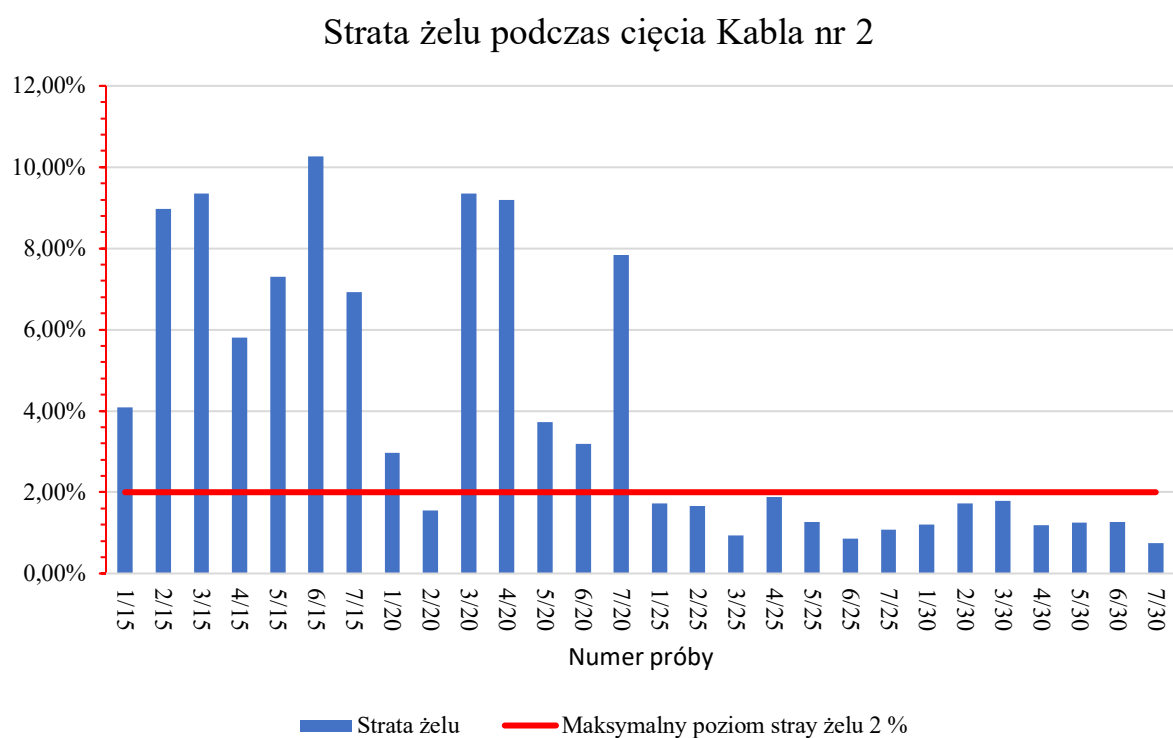
Kabel NR 3 7x2x0,5								
Numer próby	Długość [mm]	Masa całkowita		Masa żeluz z morfologii	Masa żeluz po cięciu	Strata żeluz [%]		Średnia strata
		Przed [g]	Po [g]	[g]	[g]	[g]	[%]	%
1/15	15	0,835	0,751	0,084	0,084	0,000	0,41%	5,69%
2/15		0,780	0,711	0,079	0,069	0,010	12,43%	
3/15		0,817	0,737	0,083	0,080	0,003	3,06%	
4/15		0,765	0,697	0,077	0,068	0,009	12,00%	
5/15		0,774	0,698	0,078	0,076	0,002	2,79%	
6/15		0,793	0,718	0,080	0,075	0,005	6,37%	
7/15		0,804	0,725	0,081	0,079	0,002	2,73%	
1/20	20	1,067	0,961	0,108	0,106	0,002	1,65%	4,17%
2/20		1,055	0,949	0,107	0,106	0,001	0,53%	
3/20		1,048	0,949	0,106	0,099	0,007	6,48%	
4/20		1,039	0,936	0,105	0,103	0,002	1,86%	
5/20		1,061	0,966	0,107	0,095	0,012	11,36%	
6/20		1,087	0,984	0,110	0,103	0,007	6,19%	
7/20		1,061	0,955	0,107	0,106	0,001	1,10%	
1/25	25	1,284	1,156	0,130	0,128	0,002	1,31%	1,28%
2/25		1,306	1,176	0,132	0,130	0,002	1,46%	
3/25		1,240	1,117	0,125	0,123	0,002	1,80%	
4/25		1,317	1,186	0,133	0,131	0,002	1,53%	
5/25		1,306	1,176	0,132	0,130	0,002	1,46%	
6/25		1,297	1,167	0,131	0,130	0,001	0,77%	
7/25		1,315	1,183	0,133	0,132	0,001	0,63%	
1/30	30	1,545	1,391	0,156	0,154	0,002	1,32%	0,91%
2/30		1,568	1,412	0,158	0,156	0,002	1,51%	
3/30		1,595	1,436	0,161	0,159	0,002	1,31%	
4/30		1,592	1,432	0,161	0,160	0,001	0,51%	
5/30		1,622	1,459	0,164	0,163	0,001	0,52%	
6/30		1,609	1,447	0,163	0,162	0,001	0,33%	
7/30		1,558	1,402	0,157	0,156	0,001	0,88%	

Tab. 16. Badanie straty masy żeluz podczas cięcia kabla nr 4.

Kabel NR 4 5x4x0,8								
Numer próby	Długość [mm]	Masa całkowita		Masa żeluz	Masa	Strata żeluz [%]		Średnia
		Przed [g]	Po [g]	[g]	[g]	[g]	[%]	%
1/15	15	2,230	2,075	0,160	0,155	0,005	3,26%	9,60%
2/15		2,297	2,134	0,165	0,163	0,002	1,24%	
3/15		2,218	2,078	0,159	0,140	0,019	12,15%	
4/15		2,367	2,223	0,170	0,144	0,026	15,33%	
5/15		2,406	2,247	0,173	0,159	0,014	8,03%	
6/15		2,276	2,147	0,164	0,129	0,035	21,12%	
7/15		2,341	2,183	0,168	0,158	0,010	6,07%	
1/20	20	2,873	2,671	0,206	0,202	0,004	2,15%	4,99%
2/20		3,076	2,868	0,221	0,208	0,013	5,89%	
3/20		2,991	2,789	0,215	0,202	0,013	6,01%	
4/20		3,087	2,872	0,222	0,215	0,007	3,07%	
5/20		3,021	2,815	0,217	0,206	0,011	5,10%	
6/20		2,931	2,725	0,211	0,206	0,005	2,18%	
7/20		3,048	2,852	0,219	0,196	0,023	10,51%	
1/25	25	3,980	3,697	0,286	0,283	0,003	1,04%	1,35%
2/25		3,985	3,704	0,286	0,281	0,005	1,86%	
3/25		3,902	3,626	0,280	0,276	0,004	1,56%	
4/25		4,023	3,736	0,289	0,287	0,002	0,71%	
5/25		4,121	3,828	0,296	0,293	0,003	1,05%	
6/25		3,854	3,582	0,277	0,272	0,005	1,78%	
7/25		3,926	3,648	0,282	0,278	0,004	1,45%	
1/30	30	4,997	4,639	0,359	0,358	0,001	0,29%	1,12%
2/30		4,762	4,423	0,342	0,339	0,003	0,92%	
3/30		4,933	4,584	0,354	0,349	0,005	1,54%	
4/30		4,918	4,568	0,353	0,350	0,003	0,95%	
5/30		4,789	4,449	0,344	0,340	0,004	1,19%	
6/30		5,067	4,709	0,364	0,358	0,006	1,67%	
7/30		4,737	4,401	0,340	0,336	0,004	1,28%	

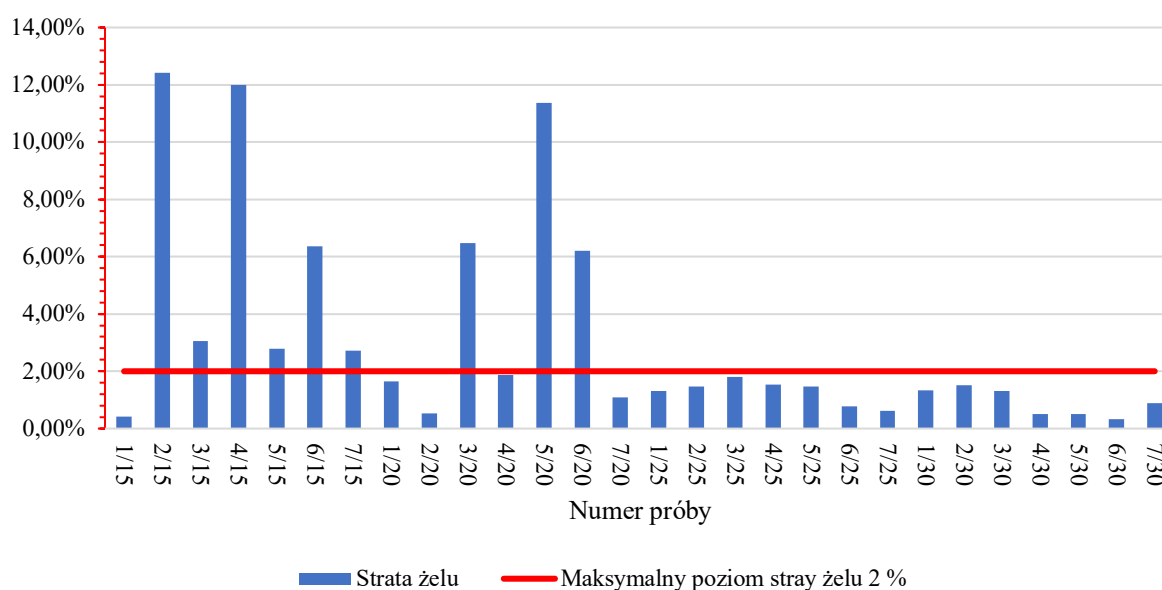


Rys. 26. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 1.



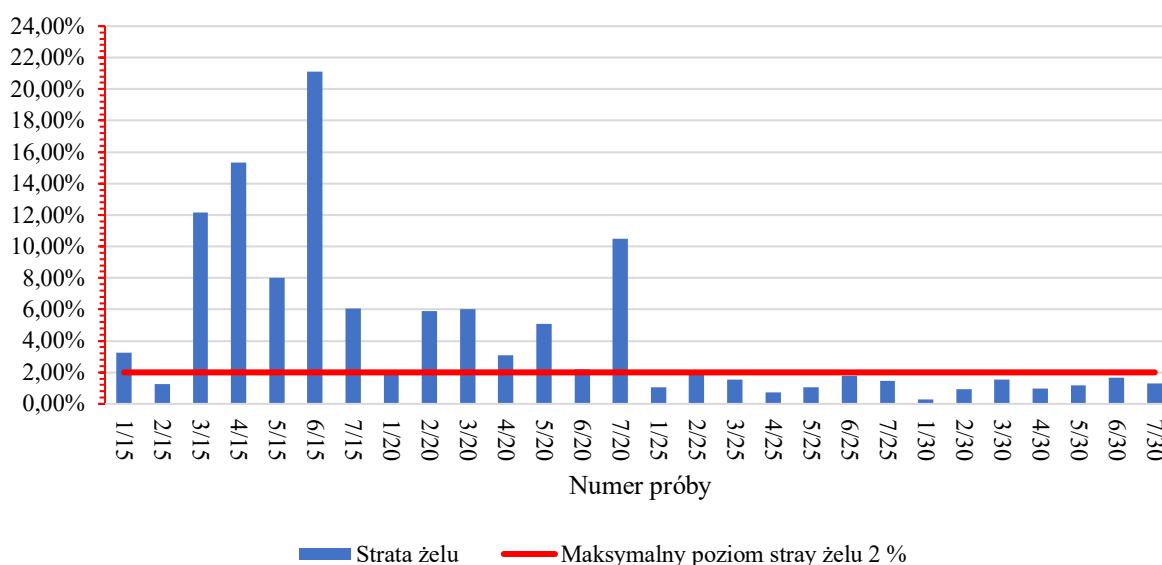
Rys. 27. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 2.

Strata żeluz podczas cięcia Kabla nr 3



Rys. 28. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 3.

Strata żeluz podczas cięcia Kabla nr 4



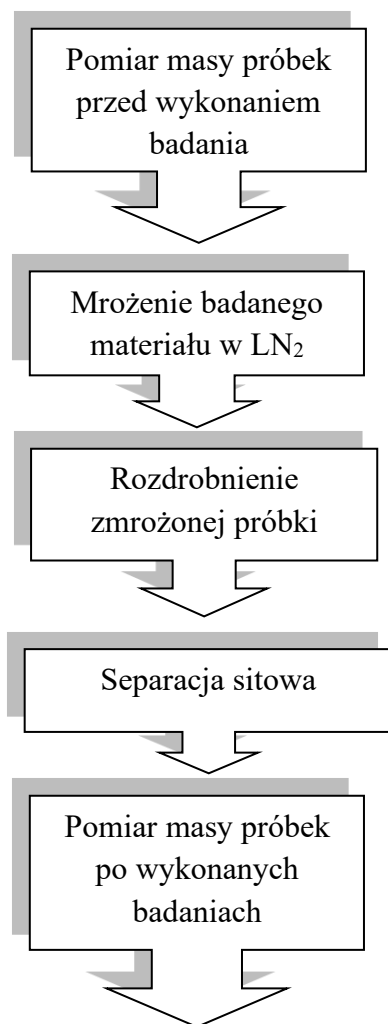
Rys. 29. Strata żeluz podczas cięcia kabla nr 4.

Jak wynika z tabel 13-16, próbki kabla o długości 25 i 30 mm, charakteryzują się stratą żeluz poniżej 2,00%. Mniejsza długość próbki pozwala na lepszą penetrację kabla przez czynniki zewnętrzne służące do odseparowania żeluz od reszty surowców. Do dalszych badań wybrano próbki kabla o długości 25 mm.

3.3 Kriogeniczne rozdrabnianie

Celem prób kriogenicznego rozdrabniania oraz prasowania odpadowych kabli żelowych było zbadanie możliwości oddzielenia żelu hydrofobowego od metalu i tworzyw sztucznych.

Metodykę badań przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30. Schemat opracowanej metodyki badań kriogenicznego rozdrabniania.

Biorąc pod uwagę właściwości fizykochemiczne badanego materiału, w celu określenia udziału wagowego oraz odzysku wysokojakościowego żelu hydrofobowego zastosowano ciekły azot. Dzięki temu schłodzony żel hydrofobowy ulegał krystalizacji co pozwalało na jego oddzielenie od metalu i tworzywa sztucznego. Pierwszą czynnością podczas wykonywanych badań było określenie optymalnego czasu zanurzenia próbek kabli w ciekłym azocie. W tym celu przygotowano próbki w formie fragmentów o długości 2,5 cm dla każdego z badanych kabli. Następnie poddawano je mrożeniu, zwiększając czas zanurzenia w ciekłym azocie o 5 s. Po

wyjęciu próbki z pojemnika wypełnionego LN₂ sprawdzano możliwość rozbicia tworzywa sztucznego oraz oddzielenia żelu.

Wykonano serię prób schodzenia w ciekłym azocie, a następnie rozbicia próbki za pomocą młotka o masie 850 g. W Tab. 17 przedstawiono zebrane wyniki.

Tab. 17. Zestawienie wyników mrożenia oraz rozbicia.

Przedział czasowy	Obserwacja
< 15 s	- izolacja zewnętrzna została zgnieciona nie rozbita, - żel hydrofobowy nie zmienił swojej konsystencji, - materiał zbyt słabo zmrożony,
15 – 25 s	- izolacja zewnętrzna została rozbita, - żel hydrofobowy nie uległ krystalizacji, nie rozdziela się od tworzywa i metalu,
≥ 30 s	- izolacja zewnętrzna została rozbita, - żel hydrofobowy uległ krystalizacji i można go odseparować

Na podstawie wyników przeprowadzonego eksperymentu, w dalszej części badania postanowiono poddawać próbki schładzaniu w LN₂ w czasie 30 s. Zgodnie z opracowaną metodyką, stanowisko badawcze w celu przeprowadzenia prób kriogenicznego składało się z następujących elementów:

1. Waga laboratoryjna Shinko Denshi AJH-2200CE, o dokładności 0,001g (Rys. 31) - pomiar masy próbek.



Rys. 31. Waga laboratoryjna Shinko Denshi AJ-6200CE.

2. Zbiornik do przechowywania i podawania ciekłego azotu oraz przenośny termos o pojemności 6l (Rys. 32) - mrożenie badanego materiału w LN₂.



Rys. 32. Urządzenia do ciekłego azotu.

3. Krusząka walcowo-śrubowa (Rys. 33) – urządzenie to wykorzystano do rozdrobnienia zmrożonych próbek



Rys. 33. Krusząka walcowo-śrubowa.

4. sito laboratoryjne z nierdzewnej siatki tkanej zgodnie z PN-ISO 3310-1/ASTM 11 o wymiarze oczka 4 mm - badanie na sicie materiału bezpośrednio po rozdrobnieniu w celu oddzielenia skrzystalizowanego żelu od pozostałych surowców.

Podczas wykonywania prób kriogenicznego rozdrabniania badano możliwość oddzielenia żelu hydrofobowego od metalu i tworzyw sztucznych. W tym celu, w trakcie wykonywania badania, naczynie robocze, umieszczone pod sitem o wymiarze oczka 4 mm, zostało wyłożone przezroczystą folią stretch. Miało to za zadanie zapobiec przyleganiu odseparowanego żelu do powierzchni naczynia roboczego. Na podstawie różnicy masy wykorzystanej folii przed procesem oraz po jego zakończeniu określono ilość uzyskanego żelu hydrofobowego. Masy próbek oraz folii stretch podane są wraz z masą worków strunowych w których zostały umieszczone. Wynika to z konieczności zgromadzenia ważonego materiału na określonej powierzchni.

Uzysk żelu po przeprowadzonych badania wyliczano według wzoru:

$$U = \frac{m_2 - m_1}{m_y} * 100\% \quad (3)$$

gdzie:

U – Uzysk żelu [%],
 m_1 – masa folii przed rozrobieniem [g],
 m_2 – masa folii po rozrobieniu [g],
 m_y – masa żelu w próbce wg morfologii [g].

Zestawienie wyników przeprowadzonych prób przedstawiono w

Tab. 18 i Tab. 19. Zestawienie wyników prób kriogenicznego rozdrabniania kabli przy użyciu kruszarki walcowo-śrubowej cz.2. Tab. 19 oraz na Rys. 34.

Tab. 18. Zestawienie wyników prób kriogenicznego rozdrabniania kabli przy użyciu kruszarki walcowo-śrubowej cz.1.

LP		1	2	3	4	5	6
Oznaczenie próbki		K1/1	K1/2	K1/3	K2/1	K2/2	K2/3
Przed kriogenicznym rozdrabnianiem	Masa próbki [g]	26,23	28,11	26,03	1,58	1,54	1,42
	Masa próbki z workiem [g]	29,83	31,73	29,74	5,23	5,22	5,1
	Masa folii z workiem [g]	8,13	8,02	8,01	7,95	7,64	8,17
Po kriogenicznym rozdrabnianiu	Masa próbki z workiem [g]	28,03	28,22	27,15	5,22	5,22	5,1
	Masa folii z workiem [g]	9,25	9,53	9,30	7,99	7,67	8,21
ŻEL	Strata masy próbki [g]	1,80	3,51	2,59	0,01	0,00	0,00
	Uzysk na folii [g]	1,12	1,51	1,29	0,04	0,03	0,04
	Masa żelu w morfologii [g]	2,38	2,55	2,36	0,10	0,10	0,09
	Uzysk [%]	47,08	59,23	54,64	39,87	30,68	44,36

Tab. 19. Zestawienie wyników prób kriogenicznego rozdrabniania kabli przy użyciu kruszarki walcowo-śrubowej cz.2.

LP		7	8	9	10	11	12
Oznaczenie próbki		K3/1	K3/2	K3/3	K4/1	K4/2	K4/3
Przed kriogenicznym rozdrabnianiem	Masa próbki [g]	1,5	1,45	1,53	4,35	4,34	4,57
	Masa próbki z workiem [g]	5,25	5,26	5,22	8,09	8,14	8,21
	Masa folii z workiem [g]	7,84	7,67	7,81	7,95	8,86	7,80
Po kriogenicznym rozdrabnianiu	Masa próbki z workiem [g]	5,25	5,24	5,22	7,35	8,14	8,12
	Masa folii z workiem [g]	7,88	7,78	7,86	8,09	7,95	8,02
ŻEL	Strata masy próbki [g]	0,00	0,02	0,00	0,74	0,00	0,09
	Uzysk na folii [g]	0,04	0,11	0,05	0,14	0,00	0,22
	Masa żelu w morfologii [g]	0,14	0,13	0,14	0,25	0,25	0,26
	Uzysk [%]	28,95	82,37	35,48	55,78	0,00	83,43



Rys. 34. Podsumowanie uzysku żelu podczas kriogenicznego rozdrabniania.

Kriogeniczne rozdrabnianie kabli firm Tele-Fonika i Bitner wykazało średni uzysk na poziomie 46,82%. Dla prób K3/2 oraz K4/3 uzysk wyniósł ponad 80%, natomiast w próbce 4/2 nie wykazano uzysku. Przeprowadzone badania potwierdzają możliwość oddzielenia żelu hydrofobowego od metalu i tworzyw sztucznych z wykorzystaniem kriogenicznego rozdrabniania oraz separacji. Istotnym problemem podczas badań było następujące w ciągu 30 sekund rozmrożenie żelu hydrofobowego w temperaturze pokojowej. Kolejnym problemem było rozproszenie rozdrobnionej próbki powodujące stratę początkowej masy próbki na poziomie >5% dla K1. Pomimo podejmowania licznych prób, nie znaleziono rozwiązania tego problemu, co skutkowało zaniechaniem dalszych badań w tym kierunku.

3.4. Termiczne przetworzenie kabli żelowych w piecu pirolitycznym.

Analiza termicznego rozkładu odpadowych kabli żelowych miała na celu zbadanie produktów powstających w procesie pirolizy organicznych frakcji kabli żelowych. W procesie powstają trzy produkty: stały w formie karbonizatu i frakcji nieprzereagowanej, gazowy oraz olej pirolityczny. Podczas badań termicznego przetworzenia, jak i kriogenicznego rozdrobnienia wykorzystano ten sam materiał badawczy. Rys. 35 przedstawia schemat pieca pirolitycznego wykorzystanego do badań oraz układ gazowy.

Wykonano 6 prób przetworzenia badanych kabli żelowych w piecu pirolitycznym. Udział każdego z 4 badanych kabli wynosił po 25% masy próbki. Podczas prób zarejestrowano: stan gazomierza, pobór energii, zakres temperatury próby, rozkład temperatury w trakcie procesu, analizę CO, CO₂, O₂ [%], analizę CO [ppm], bilans masowy próbki. Zarejestrowane pomiary oraz opisy próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w **Załączniku 1**.

Otrzymane podczas procesu produkty poddano następującym analizom:

Frakcja stała:

- po zważeniu została przeprowadzona separacja, w wyniku której otrzymano karbonizat, miedź i aluminium. Następnie próbki poddano analizie ilościowej na zawartość C, Cu oraz Al.

Frakcja gazowa:

- próbki gazu zostały pobrane na rurki absorpcyjne (węgiel aktywny, XAD2) oraz poddane analizie chromatograficznej.

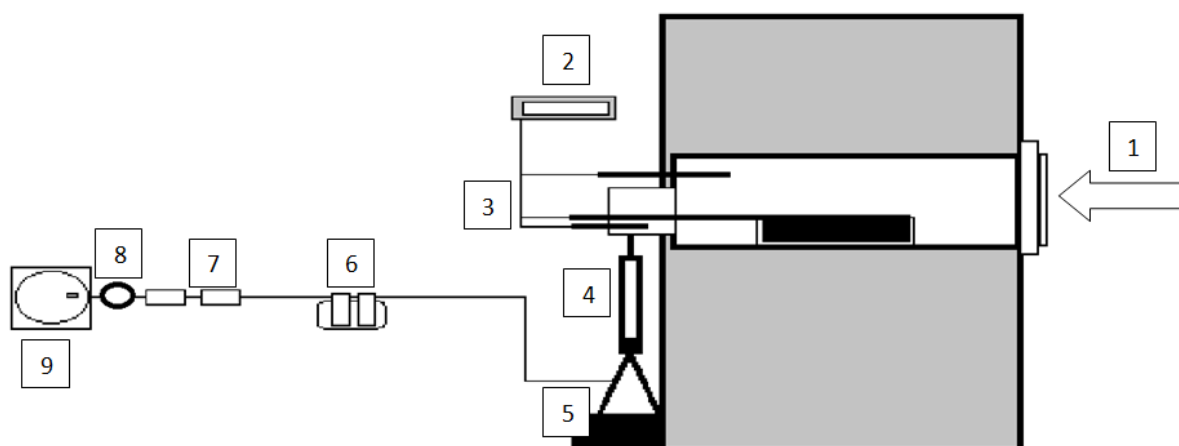
Frakcja ciekła:

- olej pirolityczny – został poddany badaniom chromatograficznym,
- woda z płuczek – analizowano zawartości chloru, fluoru i bromu.

Pomiar masy wykonano na wadze laboratoryjnej firmy Shinko Denshi model AJH-4200CE, max = 4200 g, dokładność 0,01 g.

Analizę chromatograficzną wykonano przez Laboratorium Badawczym Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze.

Analizę zawartości pierwiastków (C, Cu, Al., Cl, F, Br) wykonano w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz-IMN w Gliwicach.



Rys. 35. Schemat pieca pirolitycznego wykorzystanego do badań, 1. Strefa załadunku materiału do komory pirolitycznej, 2. Rejestrator temperatury, 3. Termopary, 4. Chłodnica, 5. Kolba filtracyjna, 6. Płuczki wodne, 7. Rurki adsorpcyjne (z węglem aktywnym oraz XAD2), 8. Pompka membranowa, 9. Gazomierz.

3.4.1 Wyniki badań produktów pirolizy

Frakcja stała

Wyniki badań frakcji stałej produktów pirolizy przedstawiono w Tab. 20.

Tab. 20. Wyniki analizy chemicznej dla frakcji stałej.

Frakcja stała - karbonizat, aluminium, miedź					
Nazwa próbki	Oznaczenie C [%]	Nazwa próbki	Oznaczenie Al [%]	Nazwa próbki	Oznaczenie Cu [%]
KC1	64,0	AlC1	95,6	CuC1	99,3
KC2	72,8	AlC2	96,3	CuC2	99,5
KC3	68,2	AlC3	96,4	CuC3	99,5
KC4	72,2	AlC4	95,8	CuC4	99,5
KC5	73,1	AlC5	95,4	CuC5	99,4
KC6	73,7	AlC6	97,3	CuC6	99,0

W uzyskanej frakcji stałej średnia zawartość węgla w karbonizacie wyniosła 70,67%. Czystość otrzymanej miedzi określono na poziomie $\geq 99,0\%$. Średnia wartość czystości aluminium w otrzymanym materiale stanowi 96,13%.

Frakcja ciekła

Wyniki badań dla frakcji ciekłej – oleju popirolitycznego przedstawiono w Tab. 21.

Tab. 21. Wyniki analizy chromatograficznej dla frakcji ciekłej.

Grupa związków	Nazwa próbki [$\mu\text{g/ml}$]					
	OC1	OC2	OC3	OC4	OC5	OC6
Naftalen	507,0	294,5	1610,5	488,5	922,0	3395,0
Acenaftylen	58,5	0,0	223,0	49,0	136,0	632,5
Acenaften	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	67,5
Fluoren	130,5	123,0	140,0	126,0	134,0	171,5
Fenantren	132,5	124,0	179,0	131,5	150,5	267,5
Antracen	0,0	0,0	111,0	0,0	48,5	354,5
Fluoranten	0,0	0,0	51,0	0,0	0,0	145,0
Piren	0,0	0,0	133,5	0,0	50,0	361,0
Benzo(a)antracen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Chryzen	0,0	0,0	31,5	0,0	0,0	85,5
Benzo(b)fluoranten	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,0
Benzo(k)fluoranten	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(a)piren	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	54,5
Benzo(g,h,i)perylen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	20,5
Sumarycznie węglowodory	828,5	541,5	2479,5	795,0	1441,0	5578,0

Frakcja gazowa

Frakcja gazowa została poddana następującej analizie:

1. Analizatorem SIEMENS stężenie CO , CO_2 oraz O_2 przedstawione w poprzednich punktach,
2. Adsorbowane w wodzie demineralizowanej w płuczkach, na zawartość boru, chloru i fluoru. Wyniki analizy we wszystkich próbkach wykazały $\text{Br} < 15 \text{ mg/l}$, $\text{Cl} < 10 \text{ mg/l}$, $\text{F} < 0,2 \text{ mg/l}$.
3. Wyniki analizy chromatograficznej rurek adsorbcyjnych zestawiono w Tab. 22 i

Tab. 23

Tab. 22. Wyniki analizy chromatograficznej dla próbek z węglem aktywnym.

Grupa związków	Nazwa próbki [mg/g]			
	CC1	CC3	CC4	CC5
Benzen	NS	9,76	6,16	6,43
Toluen	0,02	10,89	14,26	18,95
Etylobenzen	NS	0,85	1,45	2,23
m+p-ksylen	NS	0,50	0,85	1,68
o-ksylen	NS	0,39	0,55	1,29
Sumarycznie węglowodory	0,02	22,38	23,28	30,57
Kwas karboksylowy	0,01	NS	NS	NS

Tab. 23. Wyniki analizy chromatograficznej dla próbek z XAD-2.

Grupa związków	Nazwa próbki [mg/g]			
	BC1	BC3	BC4	BC5
Naftalen	NS	0,54	0,38	5,69
Acenaftylen	NS	0,48	0,44	1,68
Acenaften	NS	0,05	0,04	0,17
Fluoren	NS	0,31	0,24	1,15
Fenantren	NS	1,81	1,43	4,27
Antracen	NS	0,73	0,63	1,72
Fluoranten	NS	0,40	0,33	0,83
Piren	NS	0,82	0,62	1,67
Benzo(a)antracen	NS	0,03	0,03	0,05
Chryzen	NS	0,22	0,22	0,39
Benzo(b)fluoranten	NS	0,08	0,08	0,20
Benzo(k)fluoranten	NS	0,03	0,04	0,10
Benzo(a)piren	NS	0,29	0,25	0,73
Indeno(1.2.3-c.d)piren	NS	0,05	0,04	0,13
Dibenzo(a,h)antracen	NS	NS	NS	NS
Benzo(g,h,i)perylen	NS	0,07	0,06	0,14
2-butenylobenzen	1,61	NS	NS	NS
dioksoan	0,70	NS	NS	NS
3-butylenylobenzen	0,91	NS	NS	NS
Węglowodory alifatyczne nasycone	43,94	NS	NS	NS
Sumarycznie węglowodory aromatyczne	47,16	5,90	4,81	18,94

Frakcja gazowa oraz ciekła charakteryzują się wysoką gamą wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Związki z grupy WWA wykazują silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne [76]. W systemie oczyszczania gazów pirolitycznych należy zastosować środki adsorbcyjne np. węgiel aktywny, w celu uniknięcia emisji związków z grupy WWA. Olej pirolityczny został również przebadanych pod kątem swojej kaloryczności.

3.4.2 Pomiar ciepła spalania

Pomiary ciepła spalania przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru KL-12 Mn firmy Precyzja-BIT. Pomiar wartości ciepła spalania polegał na całkowitym spalaniu próbki paliwa w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie oraz na pomiarze przyrostu temperatury tej wody. Ciepło spalania paliwa po zakończeniu pomiaru wyliczane było za pomocą programu komputerowego w sposób automatyczny według wzoru:

$$Q = K \cdot (T_3 - T_2 - k) \quad (4)$$

gdzie:

Q - Ciepło spalania paliwa

K - Stała kalorymetru

k - poprawka na wymianę ciepła z otoczeniem

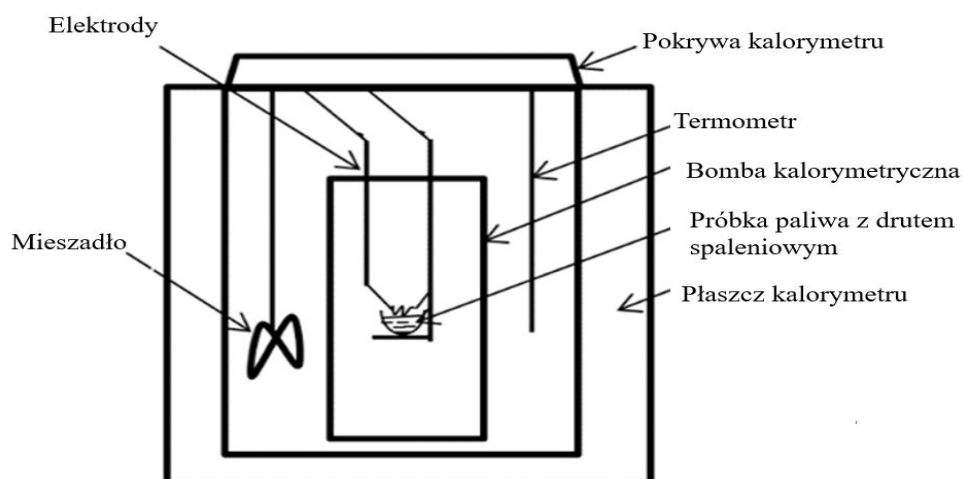
$$k = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot ((T_4 - T_3)) + 0,2 \cdot (n-1) \cdot (T_4 - T_3)] \quad (5)$$

n - liczba minut cyklu nr 2

T_x - Temperatury charakterystyczne bilansu cieplnego dla danych momentów pomiaru

($x=1-4$)

Schemat urządzenia wykorzystanego w badaniach przedstawiono na Rys. 36. Pomiar przyrostu temperatury oznaczany był z dokładnością rzędu 0,001°C, a dokładność pomiaru masy próbek wynosiła 0,0001 g.



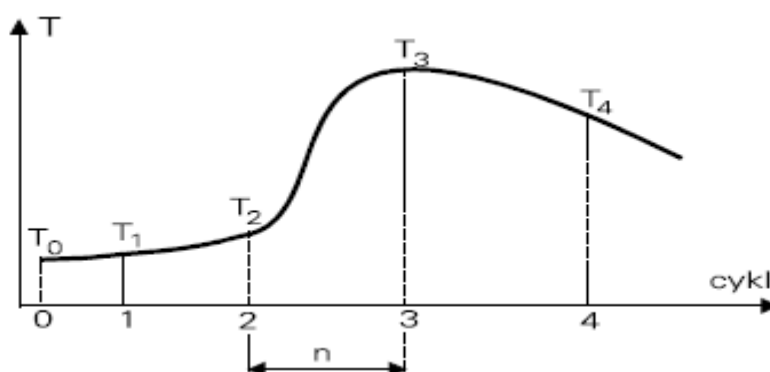
Rys. 36. Schemat budowy kalorymetru.

Badania kalorymetryczne można podzielić na następujące etapy:

1. Włączenie kalorymetru w celu stabilizacji temperatury.
2. Rejestracja T_1 oraz odmierzenie czasu równego 5 minut.
3. Rejestracja T_2 oraz zapłon paliwa w bombie kalorymetrycznej, czas trwania tego cyklu jest zależny od momentu osiągnięcia temperatury maksymalnej.
4. Rejestracja T_3 stanowiącą maksymalną temperaturę oraz odmierzenie czasu równego 5 minut.
5. Rejestracja T_4 , po wyznaczeniu której następuje koniec pracy kalorymetru.

Obliczenie wartości ciepła spalania za pomocą wzoru 4.

Przykładowy wykres pomiaru ciepła spalania wraz z poszczególnymi temperaturami przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37. Przykładowy wykres z pomiaru ciepła spalania za pomocą kalorymetru.

Tab. 24. Wyniki pomiarów ciepła spalania dla oleju pirolitycznego.

Masa początkowa próbki, m_0	Ciepło Spalania, Q
[g]	[J/g]
0,8346	44887

Otrzymana wartość ciepła spalania dla oleju pirolitycznego w przeliczeniu na MJ/kg jest zbliżona do ciepła spalania paliw ciekłych (Tab. 5Tab. 25) [77].

Tab. 25. Zestawienie wartości ciepła spalania badanego oleju i wybranych paliw ciekłych.

Wybrane paliwa ciekłe	Ciepło spalania [MJ/kg]
Badany olej pirolityczny	44,8
Benzyna	45,2
Olej napędowy	44,7
Olej opałowy	44,8

3.4.2 Podsumowania pirolizy kabli żelowych

Podczas badań pirolizy kabli żelowych zauważono niekorzystane oddziaływanie oleju na układ pomiarowy objawiające się zatykaniem przewodów z gazem oraz powodujące awarię gazomierza. Działanie to wpływało niekorzystnie na przeprowadzone próby. Zatykanie układu pomiarowego gazu wymuszało działania naprawcze, które rozszczelniały układ. Widoczny na wykresach wzrost zawartości tlenu spowodowany jest zatykaniem układu gazowego i koniecznością jego naprawy.

Badanie wykazało stosunkowo niskie poziomy wytworzenia oleju pirolitycznego (2-3%) oraz karbonizatu (poniżej 1%) masy produktów.

Zastosowanie procesu pirolizy pozwoliło na oddzielenie metali od tworzyw sztucznych i oddzielenie drutów miedzianych oraz aluminiowego ekranu.

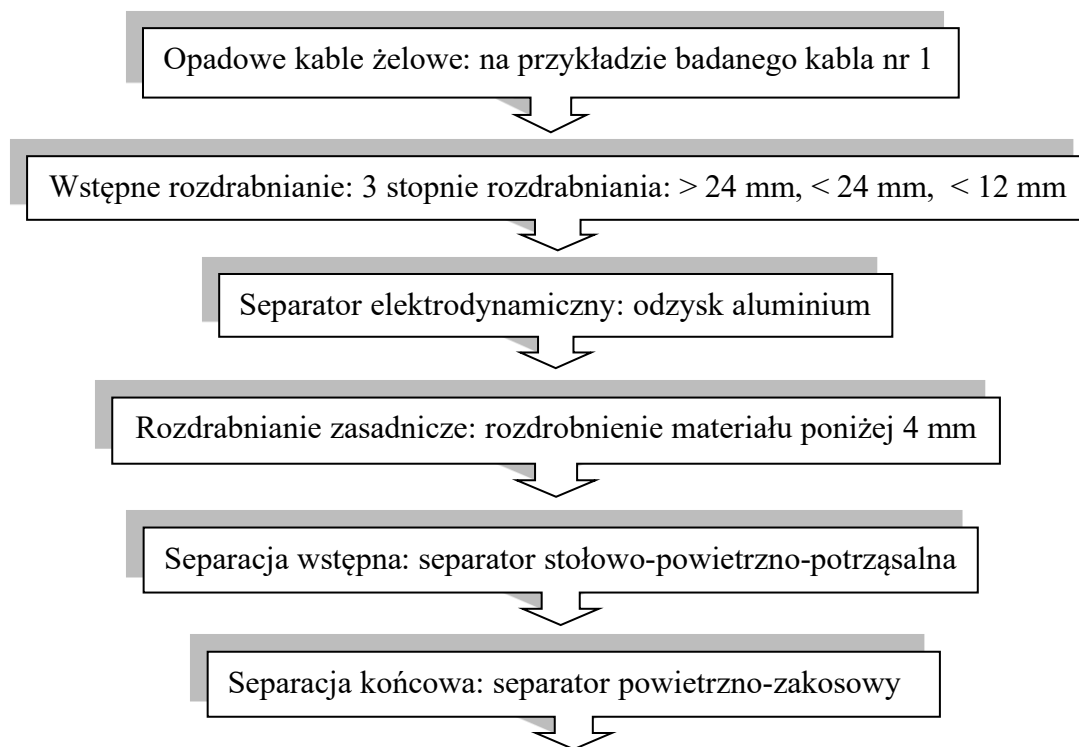
Dla otrzymanych frakcji stałych, zawartość węgla, miedzi oraz aluminium wynosiła:

- karbonizat – zawartość C 64-73,7%,
- druty miedziane – zawartość Cu 99,0- 99,5%,
- ekran aluminiowy – zawartość Al 95,4-97,3%.

4. Badanie możliwości odzysku surowców z kabli żelowych

Dla realizacji celu przebadania wielowariantowych możliwości odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, przygotowano stanowiska badawcze. Składają się one z pojedynczych urządzeń laboratoryjnych, ułożonych kolejno w schemat symulacji linii do przerobu kabli żelowych. Schemat symulacji linii powstał w oparciu o istniejące linie technologiczne do przerobu kabli miedzianych. Wprowadzono w nim dwie metody, mające na celu umożliwienie przerobu kabli wypełnionych żelom wraz z pozostałymi kablami miedzianymi. Z uwagi na fakt wysokiej czasochłonności przeprowadzonych prób, postanowiono wszystkie badania przeprowadzać najpierw dla badanego kabla nr 1, a po uzyskaniu pozytywnych wyników przeprowadzić powtórzenie badań dla pozostałych trzech badanych kabli. Kabel K1 został wybrany z powodu największej masowej zawartości żelom hydrofobowego z spośród badanych kabli żelowych.

Opracowany schemat przedstawiono na Rys. 38.



Rys. 38. Schemat linii do separacji odpadowych kabli żelowych na poszczególne surowce.

Wstępne rozdrabnianie

Celem rozdrabniania wstępnego było sprawdzenie, który ze stopni rozdrobnienia (>24 mm, <24 mm oraz <12 mm), pozwala na najlepszą separację żelom.



Rys. 39. Dwuwałowy rozdrabniacz wolnoobrotowy MOCO.

Separacja elektrodynamiczna

Separacja elektrodynamiczna posłużyła do usunięcia aluminiowych elementów kabli.



Rys. 40. Separator elektrodynamiczny Cogelme.

Rozdrabnianie zasadnicze

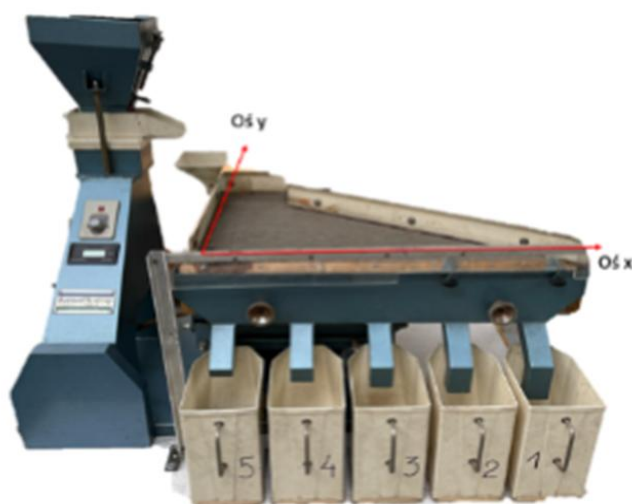
Rozdrabnianie zasadnicze frakcji niemagnetycznej zostało przeprowadzone na uniwersalnym młynku tnącym Fritsch Pulverisette 19. Do rozdrabniania zostało wykorzystane sito o oczkach $\varnothing 4$ mm.



Rys. 41. Uniwersalny młynek tnący Fritsch Pulverisette 19.

Separacja wstępna

Celem separacji wstępnej było oddzielenie granulatu miedziowego od izolacji przy wykorzystaniu separatora stołowo – potrząsalno – powietrznego AK firmy Kamas Westrup – Austria.



Rys. 42. Separator stołowo-powietrzno-potrząsalny typu LAK.

Separacja końcowa

W przypadku niskiego poziomu oddzielenia miedzi od tworzywa sztucznego podczas separacji wstępnej, przewidziano zastosowanie separacji końcowej przy użyciu separatora powietrzno-zakosowego zig-zag w celu zwiększenia efektywności separacji surowców.

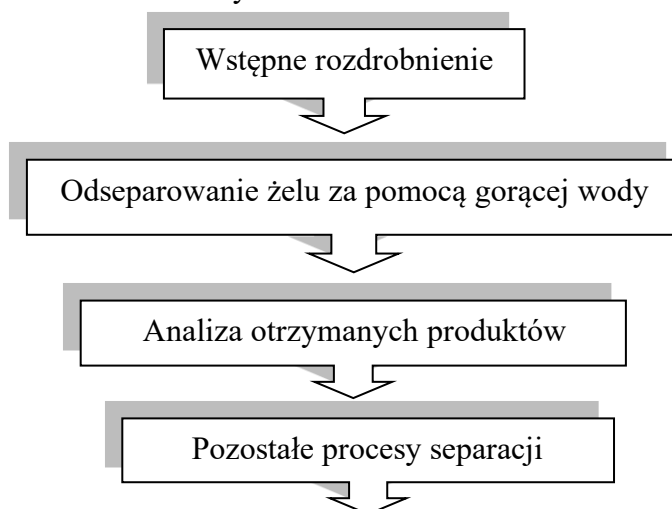


Rys. 43. Laboratoryjny separator powietrzno-zakosowy zig-zag.

4.1 Metoda I - Badanie odseparowania żelu przy użyciu gorącej wody

Na podstawie analizy stanu techniki przedstawionej w punkcie 1.2 wykorzystano gorącą wodę (powyżej 80°C) jako rozpuszczalnik żelu hydrofobowego zastosowanego w badanym materiale. Pierwszym krokiem było rozdrobnienie kabli na 3 różnych poziomach: > 24 mm, < 24 mm, < 12 mm. Po rozdrobnieniu badany materiał został umieszczony w pojemniku wypełnionym gorącą wodą oraz wprowadzany w ruch za pomocą mieszadła wolnoobrotowego (rys. 18). Po przeprowadzeniu procesu oddziaływania gorącej wody na badany materiał, została wykonana analiza otrzymanych produktów.

Metodykę badań przedstawiono na Rys. 44:



Rys. 44. Schemat metodyki badań w Metodzie I.

4.1.1 Rozdrabnianie wstępne

Rozdrabnianie wstępne zostało wykonane przy użyciu rozdrabniacza dwuwałowego wolnoobrotowego MOCO (Rys. 39). Proces został przeprowadzony w rozróżnieniu na 3 poziomy: bez sita, < 24 mm, < 12 mm. Wyniki wykonanych rozdrobnień wstępnych przedstawiono w tabelach 25-27.

Stratę materiału po rozdrobnięciu obliczano według wzoru:

$$S = \frac{m_p - m_k}{m_p} * 100\% \quad (6)$$

gdzie:

S – Strata materiału [%],

m_p – masa początkowa próbki przed rozdrobieniem [g],

m_k – masa końcowa próbki po rozdrobnięciu [g].

Wykonano w sumie 25 prób rozdrobnień, w tym dla poziomu 1 wykonano 10 prób (Tab. 26), dla poziomu 2 także (Tab. 27), natomiast dla poziomu 3 wykonano 5 prób (Tab. 28). Urządzenie rozdrabniające zostały dokładnie wyczyszczone przed poszczególnymi poziomami rozdrabniania. W celu przeprowadzenia badania zbliżonego do warunków w przemyśle, rozdrabnianie próbek dla jednego poziomu następowało w ciągu. Charakterystyczną cechą rozdrabniania wstępnego było zatrzymywanie się części materiału na nożach oraz w przestrzeniach pomiędzy nożami. Dwie próby dla poziomu 1 oraz jedna próba dla poziomu 2, wyróżniają się większą końcową masą próbki niż masa początkowa. Spowodowane jest to przeniesieniem zatrzymanego wcześniej materiału do leju zsypowego. Najniższy stopień strat materiału uzyskano dla poziomu 1 – średnio 2,57%. Dla poziomu 2 strata materiału wyniosła średnio 24,20%. Natomiast dla poziomu 3 – strata materiału wyniosła 79,68%. Spowodowane to było zatrzymaniem materiału na sicie oraz uniemożliwiało kontynuowanie badań dla następnych prób. Z uwagi na wysoki stopień strat podczas rozdrabniania przy zastosowania sita 24 mm i 12 mm, zdecydowano się odrzucić te procesy. Do dalszych badań skierowane próbki rozdrobnione bez użycia sita.

Tab. 26. Poziom 1 rozdrabniania wstępnego.

Nr próbki	Masa początkowa [g]	Masa końcowa [g]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Strata [g]	Strata [%]
1	184,74	180,15	0,01	4,59	2,48
2	182,53	178,92	0,01	3,61	1,98
3	184,17	173,47	0,01	10,70	5,81
4	182,79	189,49	0,01	-6,70	-3,67
5	182,27	175,82	0,01	6,45	3,54
6	181,50	167,67	0,01	13,83	7,62
7	182,10	176,08	0,01	6,02	3,31
8	182,85	190,89	0,02	-8,04	-4,40
9	183,14	174,42	0,01	8,72	4,76
10	182,40	174,54	0,01	7,86	4,31
Średnia	182,85	178,15	0,01	4,70	2,57

Tab. 27. Poziom 2 rozdrabniania wstępnego < 24 mm.

Nr próbki	Masa początkowa [g]	Masa końcowa [g]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Strata [g]	Strata [%]
1	162,25	87,34	0,00	74,91	46,17
2	163,70	117,00	0,02	46,70	28,53
3	164,66	108,38	0,02	56,28	34,18
4	163,94	110,68	0,01	53,26	32,49
5	164,72	142,31	0,01	22,41	13,60
6	163,86	93,40	0,02	70,46	43,00
7	163,99	145,04	0,01	18,95	11,56
8	163,32	113,31	0,02	50,01	30,62
9	164,68	152,82	0,01	11,86	7,20
10	163,17	152,07	0,01	11,10	6,80
Średnia	163,83	124,24	0,01	39,59	24,20

Tab. 28. Poziom 3 rozdrabniania wstępnego < 12 mm.

Nr próbki	Masa początkowa [g]	Masa końcowa [g]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Strata [g]	Strata [%]
1	164,26	19,91	0,02	144,35	87,88
2	163,58	32,26	0,01	131,32	80,28
3	164,27	18,21	0,01	146,06	88,91
4	165,33	44,48	0,01	120,85	73,10
5	164,86	52,38	0,01	112,48	68,23
Średnia	164,46	33,45	0,01	131,01	79,68

4.1.2 Proces odseparowania żelu przy użyciu gorącej wody - Metoda I.

Wykonano 5 prób procesu odseparowania żelu hydrofobowego za pomocą rozpuszczalnika. Na rysunku 18 przedstawiono widok stanowiska badawczego. Materiał badawczy umieszczano w metalowym pojemniku, a następnie dodawano 2000 ml gorącej wody o temperaturze powyżej 80°C. W celu utrzymania wymaganej temperatury metalowy pojemnik został umieszczony na płycie grzewczej o ustawionej temperaturze 92°C. Kontrola temperatury odbywała się poprzez termoparę zanurzoną w mieszaninie wody i badanego materiału, a odczyt zapisywano na mierniku temperatury. Dodatkowo do zbiornika wprowadzono mieszadło elektryczne, które zapewniało ruch wirowy badanego materiału i gorącej wody. W tabeli 28 i 29 zostały zgrupowane otrzymane wyniki.



Rys. 45. Widok stanowiska badawczego procesu odseparowania żelu hydrofobowego za pomocą gorącej wody.

Tab. 29. Wyniki procesu odseparowania żelu za pomocą gorącej wody cz1.

Nr próbki	Masa próbki	Czas [min]	Prędkość [rpm]	Temperatura [°C]	Masa próbki
	[g]				[g]
1	153,62	10	450	85,0	161,69
2	154,87			83,0	156,75
3	148,03			89,3	157,73
4	164,67			88,9	175,74
5	146,70			88,1	155,61
Średnia	153,58	10	450	86,86	161,50

Tab. 30. Wyniki procesu odseparowania żelu za pomocą rozpuszczalnika cz2.

Nr próbki	Różnica masy		Wilgotność		Masa	Masa żelu	Masa odseparowanego	
	[g]	[%]	[%]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
1	8,07	5,25	3,14	5,08	156,61	13,93	5,08	36,44
2	1,88	1,21	3,80	5,96	150,79	14,05	5,96	42,40
3	9,70	6,55	3,77	5,95	151,78	13,43	5,95	44,29
4	11,07	6,72	3,51	6,17	169,57	14,94	6,17	41,30
5	8,91	6,07	4,61	7,17	148,44	13,31	7,17	53,91
Średnia	7,93	5,16	3,77	6,06	155,44	13,93	6,06	43,67

Po wykonaniu 5 prób odseparowania żelu przy pomocy rozpuszczalnika średni wynik był na poziomie 43,67%. Jest to wynik poniżej oczekiwanych założeń. W zdekantowanej cieczy zauważalna była obecność żelu. Oznacza to, że proces ten generuje odpad wtórny w postaci zanieczyszczonych ścieków. W badanych materiałach oznaczono wilgotność, średni wynik wyniósł 6,06%. Wysoka wilgotność oraz niski stopień odesparowania żelu uniemożliwiły kontynuowanie badań na kolejnych separatorach.

4.2 Metoda II - Rozdrabnianie wstępne i oddziaływanie podwyższonej temperatury

Rozdrabnianie wstępne zostało wykonane przy użyciu rozdrabniacza dwuwałowego wolnoobrotowego MOCO (Rys. 39). Proces został przeprowadzony na jednym poziomie: bez użycia sita. Wyniki wykonanych rozdrobnień wstępnych przedstawiono w Tab. 31.

Tab. 31. Poziom 1 rozdrabniania wstępnego.

Nr próbki	Masa początkowa [g]	Masa końcowa [g]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Strata [g]	Strata [%]
1	163,25	152,69	0,01	10,56	6,47
2	161,44	152,70	0,01	8,74	5,41
3	159,22	151,02	0,01	8,20	5,15
4	161,09	155,13	0,01	5,96	3,70
5	164,65	153,22	0,01	11,43	6,94
6	164,49	151,36	0,01	13,13	7,98
Średnia	162,36	152,69	0,01	9,67	5,94

Wykonano 6 prób wstępnego rozdrabniania dla badania odseparowania żelu hydrofobowego przy użyciu gorącego powietrza. Następnie próbki zostały umieszczone na sicie

o wymiarach oczka 2 mm, a pod sitem założony został zbiornik zbiorczy z pełnym dnem. Taki zestaw wkładano do nagrzanej do temperatury 105°C suszarki laboratoryjnej. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 32.

Tab. 32. Wyniki odseparowania żelu przy użyciu gorącego powietrza – suszarka laboratoryjna.

Nr próbki	Przed ogrzewaniem		Czas ogrzewania [min]	Po ogrzewaniu		Masa żelu całościowa	Masa odseparowanego żelu	
	Masa zbiornika pod sitem [g]	Masa sita 2 mm + materiał [g]		Masa zbiornika pod sitem [g]	Masa sita 2 mm + materiał [g]	[g]	[g]	[%]
1	449,34	706,70	10	449,54	705,37	13,85	0,20	1,44
2	450,48	706,55	15	450,64	705,09	13,85	0,16	1,16
3	449,68	705,64	10	449,92	705,54	13,70	0,24	1,75
4	450,81	709,45	10	451,86	708,15	14,07	1,05	7,46
5	449,62	707,45	10	450,24	706,79	13,90	0,62	4,46
6	450,49	705,66	10	450,94	705,21	13,73	0,45	3,28
Średnia	450,07	706,91	11	450,52	706,03	13,85	0,45	3,26

Próby odseparowania żelu hydrofobowego przy użyciu gorącego powietrza, za pomocą suszarki laboratoryjnej nie przyniosły oczekiwanych poziomów odzysku żelu. Średni odzysk żelu wyniósł 3,26%. Zaobserwowano, że żel znajdujący się na pozostałych elementach kabla przechodzi w stan płynny, natomiast nie przepływa do zbiornika poniżej sita. Aby rozwiązać ten problem, zdecydowano użyć opalarki wysokotemperaturowej o ustawieniach temperatury 110 °C i przepływie powietrza 250 l/min. Badany materiał umieszczony na sicie w dalszym ciągu uniemożliwiał przepłynięcie upłynnionego żelu do zbiornika zbiorczego. Użycie opalarki nie poprawiło otrzymanych wyników i po 10 wykonanych próbach odseparowano zaledwie 3,21 g żelu. Z powodu otrzymania niezadowalających wyników zdecydowano się na zmianę koncepcji przeprowadzania separacji żelu hydrofobowego przy użyciu gorącego powietrza.

4.2.1 Zmieniona koncepcja rozdrabniania i oddziaływania podwyższonej temperatury

Zmiana koncepcji przeprowadzenia procesy separacji żelu hydrofobowego przy użyciu gorącego powietrza polegała na zmianie kolejności działań. W pierwszym etapie pocięto badany materiał na fragmenty o długości od 25 mm i oddziaływano na niego gorącym powietrzem z opalarki. Zgrupowane wyniki przedstawiono w Tab. 33. W kolejnym etapie po separacji żelu, materiał został połączony w celu zwiększenia masy próbek oraz rozdrobniony dwustopniowo na rozdrabniaczu laboratoryjnym Fritsh 9 (rys. 13). Pierwszy stopień rozdrobnienia odbył się bez sita przy średniej stracie materiału wynoszącej 1,25%, a drugi stopień z sitem 4 mm przy średniej stracie materiału 4,50%. Otrzymane wyniki rozdrobnienia przedstawiono w Tab. 34.

Tab. 33. Wyniki odseparowania żelu przy użyciu podwyższonej temperatury – opalarka.

Nr próbki	Masa początkowa	Masa końcowa	Masa żelu całościowo	Zużycie energii elektrycznej	Czas	Masa odseparowanego żelu	
	[g]	[g]	[g]	[kWh]	[min]	[g]	[%]
1	160,57	151,60	14,56	0,16	64	8,97	61,59
2	156,43	147,92	14,19			8,51	59,98
3	156,69	148,25	14,21			8,44	59,39
4	157,82	149,08	14,31			8,74	61,06
5	158,49	148,60	14,38			9,89	68,80
6	158,39	149,06	14,37			9,33	64,95
7	158,12	149,04	14,34			9,08	63,31
Średnia	158,07	149,08	14,34	0,16	64	8,99	62,72

Tab. 34. Wyniki rozdrabniania badanego materiału na rozdrabniaczu laboratoryjnym Fritsh.

Nr próbki	Rozdrabnianie fritsh bez sita				Rozdrabnianie fritsh sito 4 mm			
	Masa	Masa	Strata		Masa	Masa	Strata	
	[g]			[%]	[g]			[%]
1	431,64	425,93	5,71	1,32	425,93	408,48	17,45	4,10
2	448,24	442,89	5,35	1,19	442,89	416,78	26,11	5,90
3	439,78	434,74	5,04	1,15	434,74	414,6	20,14	4,63
4	448,42	442,49	5,93	1,32	442,49	427,48	15,01	3,39
Średnia	442,02	436,51	5,51	1,25	436,51	416,84	19,68	4,50

4.2.2 Badanie separacji kabli żelowych na poszczególne surowce.

Materiał badawczy po rozdrobnieniu został skierowany na separację wstępną przy użyciu separatora stołowo – potrząsalno – powietrznego. Podczas procesu wystąpiło zablokowanie badanego materiału na stole separacyjnym, przedstawione na Rys. 46. Widok procesu rozdziału badanego materiału na separatorze stołowo-potrząsalno-powietrznym. Wyniki procesu separacji wstępnej dla tej próby zaprezentowano w Tab. 35. Z powodu zablokowania badanego materiału i wykazaniu 29,89% straty materiału, pozostałe trzy próby zdecydowano przeprowadzić na separacji końcowej przy użyciu separatora powietrzno-zakosowego zig-zag. Wyniki separacji końcowej przedstawiono w Tab. 36.



Rys. 46. Widok procesu rozdziału badanego materiału na separatorze stołowo-potrząsalno-powietrznym.

Tab. 35. Wyniki procesu separacji wstępnej.

Nr próbki	Masa próbki [g]	Oznaczenie zbiornika					Strata	
		1 [g]	2 [g]	3 [g]	4 [g]	5 [g]	[g]	[%]
1	408,16	186,82	32,93	26,51	18,08	21,83	121,99	29,89

Tab. 36. Wyniki procesu separacji końcowej.

Nr próbki	Masa	Przepływ	Masa	Masa	Strata	
	[g]	[Nm ³ /h]	[g]	[g]	[g]	[%]
2	416,78	40	197,68	214,55	4,55	1,09
3	414,60	40	165,43	249,72	0,90	0,11
4	427,48	30	98,5	231,44	97,54	22,82

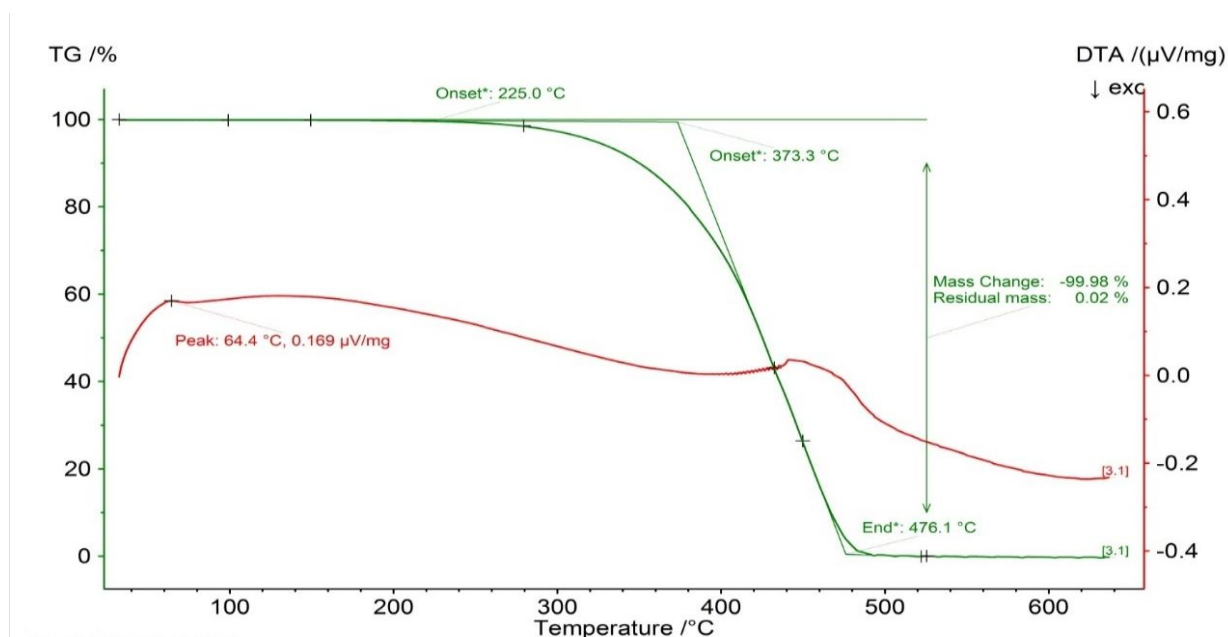
Z przeprowadzonych procesów separacji wynika, że badany materiał nie nadaje się do separacji wstępnej przy użyciu separatora stołowo – potrząsalno – powietrznego. W toku pracy zdecydowano na przejście bezpośrednio po rozdrobnieniu do frakcji >4 mm do separacji końcowej przy użyciu separatora powietrzno-zakosowego zig-zag. Wysoki stopień straty dla próby nr 4 nastąpił z powodu zatkania się materiału w zbiorniku podawczym. Dla pozostałych prób poziom strat jest znikomy.

Badania wykonane przy użyciu separatora elektrodynamicznego (Rys. 40) nie wykazały rozdziału na poszczególne frakcje.

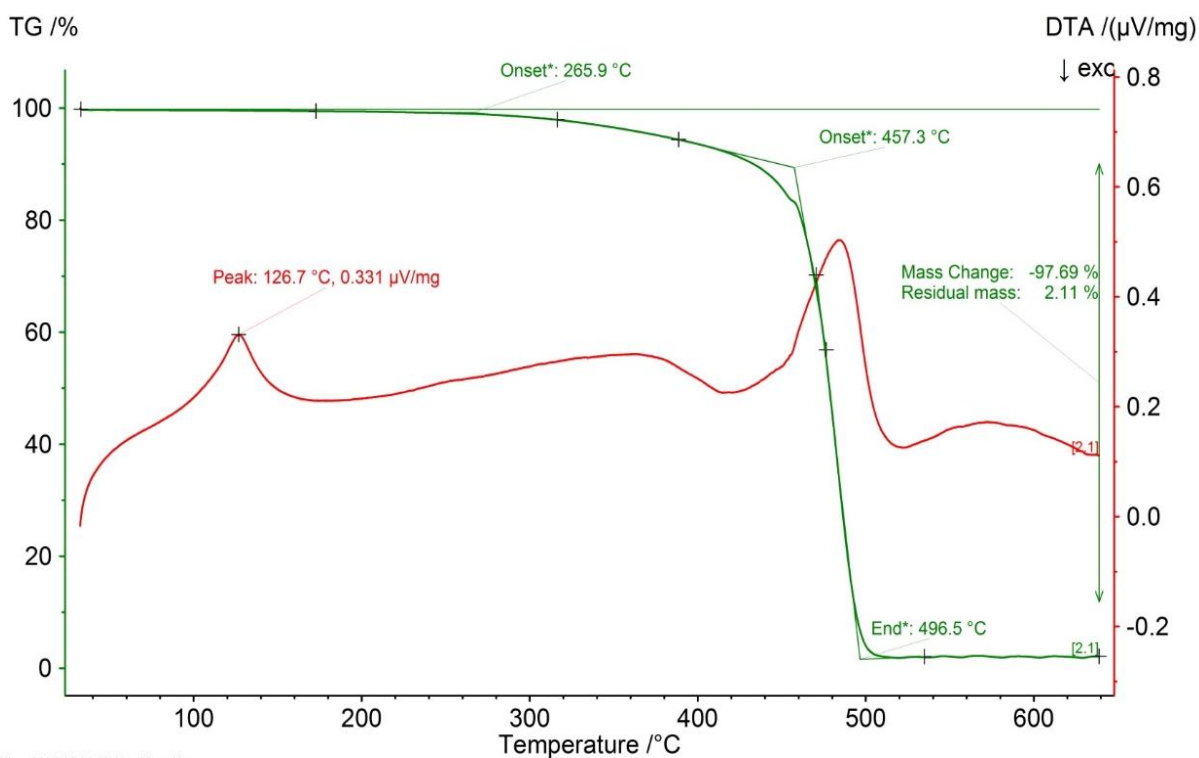
Otrzymane surowce przekazano do analizy DTA/TG oraz próbki uzyskanej miedzi do analizy chemicznej oznaczającej czystość miedzi.

4.3 Wyniki analizy otrzymanych surowców.

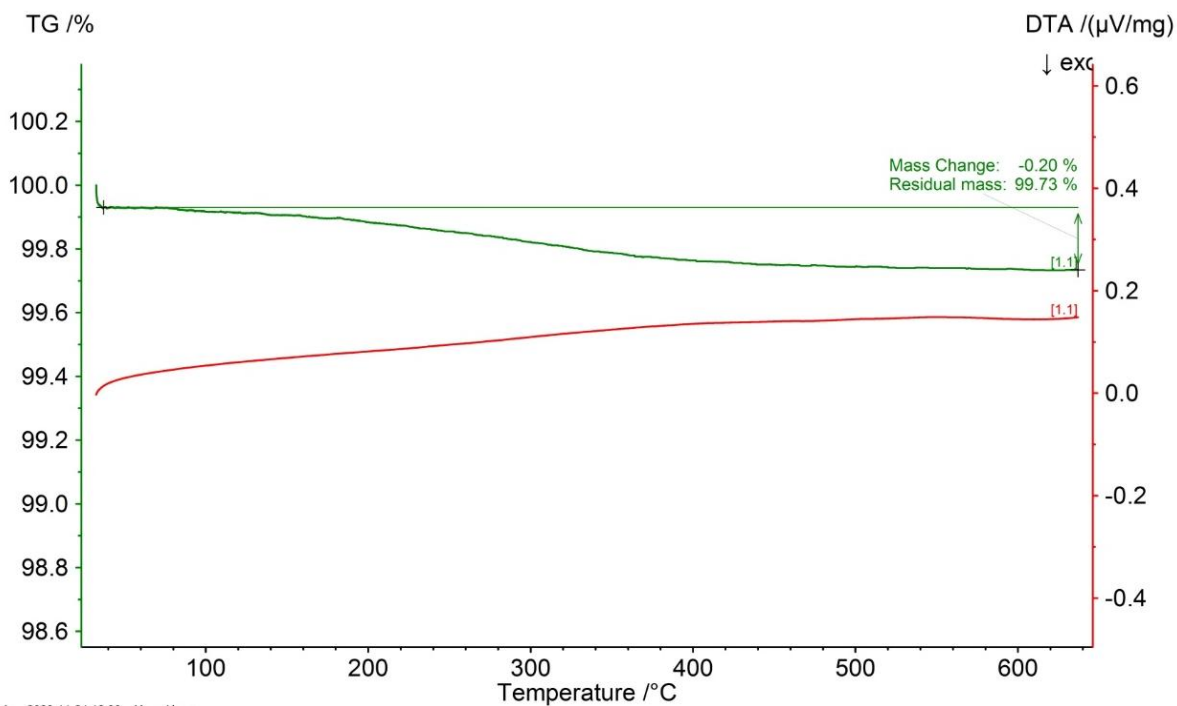
Wykonano badania DTA/TG dla 3 frakcji odzyskanych w trakcie procesu rozdzielania: petrożelu (Rys. 47), frakcji polimerowej (Rys. 48) frakcji metalicznej (Rys. 49). Petrożel przed jak i po procesie odzyskiwania posiada prawie taką samą charakterystykę stabilności cieplnej (drobne różnice mogą wynikać ze sposobu oznaczania temp. onsetów), co oznacza, że nie zmieniły się jego właściwości. Podobna sytuacja dotyczy frakcji polimerowej, której wynik badania był odzwierciedleniem wyniku przed procesem. Dla frakcji metalicznej zaobserwowano spadek o 0.2%, co może oznacza resztkowy udział petrożelu na powierzchni miedzi lub odparowanie wilgoci z powierzchni próbek.



Rys. 47. DTA/TG petrożelu odzyskanego z procesu.



Rys. 48. DTA/TG frakcji polimerowej odzyskanej z procesu.



Rys. 49. DTA/TG frakcji metalicznej odzyskanej z procesu.

Wyniki oznaczenia czystości miedzi dla poszczególnych próbek przedstawiono w Tab. 37. Dla wszystkich próbek czystość miedzi wyniosła 99,9%.

Tab. 37. Oznaczenie czystości miedzi.

Zawartość pierwiastków [%]				
Nr próbki	Cu	P	Fe	Ni
2	99,9	0,07	0,02	-
3	99,9	0,07	0,01	0,02
4	99,9	0,07	0,01	0,01

4.4 Podsumowanie

Kable żelowe są materiałem trudnoseparowalnym ze względu na zawartość żeluzymofobowego. Badanie morfologiczne wykazało obecność żeluzymofobowego na poziomie 9,07%. Na podstawie przeprowadzonych badań DTA/TG określono temperaturę 105°C jako temperaturę dopuszczalnie najwyższą do przeprowadzenia odseparowania żeluzymofobowego od pozostałych surowców bez wpływu na ich właściwości. Rozdrabnianie badanego materiału przed procesem odseparowania żeluzymofobowego powoduje wysoki stopień strat w postaci zatrzymywania się materiału w przestrzeni pomiędzy nożami a także na sicie. Badania odseparowania żeluzymofobowego przy pomocy rozpuszczalnika wykazały średni wynik uzysku żeluzymofobowego na poziomie 43,67%. Z kolei średni poziom wilgotności wyniósł 6,06% i uniemożliwiał kontynuowanie badań na kolejnych separatorach. Ponadto proces ten generuje odpad wtórny w postaci zanieczyszczonych ścieków. Najwyższy uzysk odseparowania żeluzymofobowego uzyskano dla procesu separacji przy użyciu gorącego powietrza, za pomocą opalarki. Średni poziom uzysku żeluzymofobowego dla tej metody wyniósł 62,72%. Badania separacji wykazały, pozytywny wynik dla separacji przy użyciu separatora powietrzno-zakosowego zig-zag. Natomiast dla separacji przy użyciu separatorów: stołowo-potrząsalno-powietrznego oraz elektrodynamicznego wynik jest negatywny. Analiza DTA/TG otrzymanych końcowych produktów potwierdziła brak istotnych zmian w właściwościach fizyko-chemicznych tych produktów. Czystość otrzymanej miedzi określono na poziomie 99,9%.

5. Poprawa efektywności opracowywanych technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych

W celu poprawy efektywności opracowywanych technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, należy zwiększyć skuteczność odseparowania żelu hydrofobowego od pozostałych surowców. Poprzednie badania wykazały, że odseparowanie granulatu miedzi od granulatu tworzywa sztucznego jest wysoko efektywne przy użyciu separatora powietrzno-zakosowego typu „zig-zag”. W ramach kontynuacji poprzednich prac, do dalszych badań odseparowania żelu wykorzystano badane wcześniej metody I i II oraz dodano metodę III:

- Metoda I – użycie gorącej wody,
- Metoda II – użycie gorącego powietrza,
- Metoda III – użycie heksanu.

Metody I i II zostały zmodyfikowane na podstawie wyników badań przedstawionych w punktach 4.1 i 4.2. Metoda III została opracowana w oparciu o analizę stanu techniki związaną z recyklingiem kabli żelowych (punkt 1.4). Dla każdej metody wykonano 4 serie badań. Poszczególne serie różniły się czasem trwania procesu:

- Seria 1 – 5 minut,
- Seria 2 – 10 minut,
- Seria 3 – 15 minut,
- Seria 4 – 20 minut.

5.1 Metoda I

W metodzie I jako czynnika oddziałującego na kabel w celu odseparowania żelu użyto wody wodociągowej podgrzanej do temperatury powyżej 80°C. Przed rozpoczęciem procesu w metalowym pojemniku umieszczono 1000 ml wody, a następnie za pomocą płyty grzejnej umieszczonej pod pojemnikiem podgrzano wodę do temperatury wrzenia. Po osiągnięciu wymaganej temperatury do wrzącej wody dodawano badany materiał, a także umieszczono mieszadło elektryczne w celu zapewnienia ruchu wirowego gorącej wody i badanego materiału. W trakcie trwania procesu wykonywano także pomiar zużycia energii elektrycznej oraz wody. Stały odczyt temperatury zapewniono poprzez umieszczenie termopary zanurzonej w gorącej

wodzie. Przed każdym pomiarem uzupełniano objętość wody do 1000 ml. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na

Rys. 50.

Podczas trwania procesu, pojemnik zabezpieczono wełną mineralną, w celu zmniejszenia strat ciepła przez ściany zbiornika. W trakcie badań urządzenie zostało szczelnie osłonięte folią, aby uniemożliwić dopływ powietrza do pobieranych gazów procesowych. Dane procesowe oraz wyniki dla poszczególnych serii pokazano w tabelach 37 – 44.

Poziom odseparowania żelu po procesie obliczano według wzoru:

$$P = \frac{m_p - m_k}{m_m} * 100\% \quad (7)$$

gdzie:

P – Poziom odseparowania żelu [%]

m_p – masa początkowa próbki przed procesem [g]

m_k – masa końcowa próbki po procesie [g]

m_m – masa żelu w próbce według morfologii danego kabla [g]



1. Mieszadło elektryczne

2. Zbiornik z badanym materiałem i gorącą wodą

3. Płyta grzejna

Rys. 50. Widok stanowiska badawczego dla Metody I.

Tab. 38. Metoda I, Seria 1 – dane procesowe.

	Przed procesem				
Numer próbki	Masa próbki [g]	Ilość wody [ml]	Podgrzanie wody stan licznika [kWh]	Płyta Grzewcza Stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]
W 1/5	22,53	1000	10,31	10,68	1,988
W 2/5	22,44	1000	10,75	10,85	1,992
W 3/5	21,44	1000	10,94	11,08	1,994
W 4/5	23,21	1000	11,17	11,24	1,998
W 5/5	23,18	1000	11,29	11,41	2,001
W 6/5	20,81	1000	11,46	11,56	2,003
W 7/5	21,49	1000	11,57	11,69	2,006

		Po procesie					
Numer próbki	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki Wilgotna [g]	Masa próbki Sucha [g]	Ilość wody [ml]	Płyta Grzejna stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]	Wilgotność. [%]
W 1/5	5	22,3	22,20	850	10,75	1,992	0,47
W 2/5		22,18	22,15	925	10,94	1,994	0,15
W 3/5		21,85	20,96	890	11,17	1,998	4,07
W 4/5		22,96	22,80	930	11,29	2,001	0,71
W 5/5		22,61	22,60	945	11,46	2,003	0,05
W 6/5		20,72	20,48	905	11,57	2,006	1,15
W 7/5		21,16	20,85	920	11,74	2,009	1,47

Tab. 39. Metoda I, Seria 1 – wyniki procesu.

Numer próbki	Ubytek wody [ml]	Procentowy ubytok wody [%]	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	Poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
W 1/5	150	15,00	1,95	0,33	17,15	0,814	22,88
W 2/5	75	8,00	1,94	0,29	15,08	0,292	
W 3/5	110	11,00	1,86	0,48	25,80	0,374	
W 4/5	70	7,00	2,01	0,41	20,54	0,193	
W 5/5	55	6,00	2,01	0,58	28,94	0,292	
W 6/5	95	10,00	1,80	0,33	18,21	0,213	
W 7/5	80	8,00	1,86	0,64	34,43	0,293	

Tab. 40. Metoda I, Seria 2 – dane procesowe.

	Przed procesem				
Numer próbki	Masa próbki [g]	Ilość wody [ml]	Podgrzanie wody stan licznika [kWh]	Płyta Grzewcza Stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]
W 1/10	22,11	1000	14,05	14,51	2,108
W 2/10	22,62	1000	14,61	14,81	2,113
W 3/10	22,91	1000	14,92	15,07	2,119
W 4/10	22,33	1000	15,16	15,37	2,124
W 5/10	24,04	1000	15,48	15,71	2,129
W 6/10	23,43	1000	15,83	15,98	2,134
W 7/10	23,81	1000	16,08	16,25	2,14

	Po procesie					
Numer próbki	Masa próbki Wilgotna [g]	Masa próbki Sucha [g]	Ilość wody [ml]	Płyta Grzejna stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]	Wilg. [%]
W 1/10	22,21	21,87	790	14,61	2,113	1,52
W 2/10	22,71	21,90	835	14,9	2,119	3,56
W 3/10	23,01	22,58	850	15,16	2,124	1,89
W 4/10	22,49	21,64	825	15,48	2,129	3,77
W 5/10	23,82	23,34	790	15,83	2,134	2,00
W 6/10	23,54	23,26	855	16,08	2,140	1,19
W 7/10	23,83	23,06	850	16,36	2,145	3,23

Tab. 41. Metoda I, Seria 2 – wyniki procesu.

Numer próbki	Ubytek wody [ml]	Procentowy ubytek wody [%]	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
W 1/10	210	21,00%	1,92	0,24	12,40	1,025	25,66
W 2/10	165	16,50%	1,96	0,72	36,66	0,496	
W 3/10	150	15,00%	1,99	0,33	16,87	0,395	
W 4/10	175	17,50%	1,93	0,69	35,55	0,535	
W 5/10	210	21,00%	2,08	0,70	33,43	0,585	
W 6/10	145	14,50%	2,03	0,17	8,38	0,406	
W 7/10	150	15,00%	2,06	0,75	36,34	0,455	

Tab. 42. Metoda I, Seria 3 – dane procesowe.

Numer próbki	Przed procesem				
	Masa próbki [g]	Ilość wody [ml]	Podgrzanie wody stan licznika [kWh]	Płyta Grzewcza Stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]
W 1/15	23,69	1000	16,36	16,84	2,145
W 2/15	22,57	1000	17,00	17,24	2,153
W 3/15	22,27	1000	17,39	17,61	2,161
W 4/15	22,42	1000	17,77	17,96	2,169
W 5/15	22,64	1000	18,14	18,29	2,176
W 6/15	22,75	1000	18,45	18,62	2,184
W 7/15	23,99	1000	18,78	18,92	2,192

		Po procesie					
Numer próbki	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki Wilgotna [g]	Masa próbki Sucha [g]	Ilość wody [ml]	Płyta Grzejna stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]	Wilg. [%]
W 1/15	15	23,78	23,15	690	17,00	2,153	1,70
W 2/15		22,62	22,08	780	17,39	2,161	1,74
W 3/15		22,37	21,75	800	17,77	2,169	2,75
W 4/15		22,61	21,81	810	18,14	2,176	1,91
W 5/15		22,12	21,99	795	18,45	2,184	0,59
W 6/15		23,07	22,27	800	18,78	2,192	1,51
W 7/15		24,05	23,57	830	19,07	2,200	1,98

Tab. 43. Metoda I, Seria 3 – wyniki procesu.

Numer próbki	Ubytek wody [ml]	Procentowy ubytek wody [%]	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	Poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
W 1/15	310	31,00%	2,05	0,54	26,32	1,128	26,77
W 2/15	220	22,00%	1,96	0,49	25,10	0,638	
W 3/15	200	20,00%	1,93	0,52	26,70	0,608	
W 4/15	190	19,00%	1,94	0,61	31,64	0,567	
W 5/15	205	20,50%	1,96	0,65	33,16	0,468	
W 6/15	200	20,00%	1,97	0,48	24,42	0,508	
W 7/15	170	17,00%	2,08	0,42	20,02	0,438	

Tab. 44. Metoda I, Seria 4 – dane procesowe.

	Przed procesem				
Numer próbki	Masa próbki [g]	Ilość wody [ml]	Podgrzanie wody stan licznika [kWh]	Płyta Grzewcza Stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]
W 1/20	22,35	1000	7,331	7,724	1,913
W 2/20	23,06	1000	7,937	8,155	1,924
W 3/20	22,66	1000	8,354	8,527	1,934
W 4/20	23,68	1000	8,734	9,017	1,945
W 5/20	24,08	1000	9,248	9,383	1,956
W 6/20	20,65	1000	9,586	9,739	1,966
W 7/20	24,37	1000	9,937	10,100	1,977
W 1/1h	23,45	1000	10,310	10,802	1,988
W 2/1h	23,28	1000	11,436	11,928	2,014
W 3/1h	23,84	1000	12,561	13,056	2,049

		Po procesie					
Numer próbki	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki Wilgotna [g]	Masa próbki Sucha [g]	Ilość wody [ml]	Płyta Grzejna stan licznika [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]	Wilg. [%]
W 1/20	20	22,37	21,93	730	7,937	1,924	1,96
W 2/20		23,21	22,50	770	8,354	1,934	3,05
W 3/20		22,55	22,09	780	8,734	1,945	2,05
W 4/20		23,96	23,31	770	9,248	1,956	2,71
W 5/20		23,88	23,40	800	9,586	1,966	2,03
W 6/20		20,38	20,08	770	9,937	1,977	1,48
W 7/20		23,92	23,53	790	10,31	1,988	1,64
W 1/1h	60	23,27	22,77	640	11,436	2,014	2,13
W 2/1h		23,19	22,57	620	12,561	2,049	2,68
W 3/1h		23,73	23,08	650	13,687	2,084	2,76

Tab. 45. Metoda I, Seria 4 – wyniki procesu.

Numer próbki	Ubytek wody [ml]	Procentowy ubytek wody [%]	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	Poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
W 1/20	270	27,00%	1,94	0,42	21,61	1,01	28,76
W 2/20	230	23,00%	2,00	0,56	27,92	0,645	
W 3/20	220	22,00%	1,96	0,57	29,15	0,564	
W 4/20	230	23,00%	2,05	0,37	18,00	0,808	
W 5/20	200	20,00%	2,09	0,68	32,82	0,483	
W 6/20	230	23,00%	1,79	0,57	31,95	0,515	
W 7/20	210	21,00%	2,11	0,84	39,89	0,547	35,18
W 1/1h	360	36,00%	2,03	0,68	33,25	1,644	
W 2/1h	380	38,00%	2,02	0,71	35,27	1,652	
W 3/1h	350	35,00%	2,07	0,76	37,03	1,656	

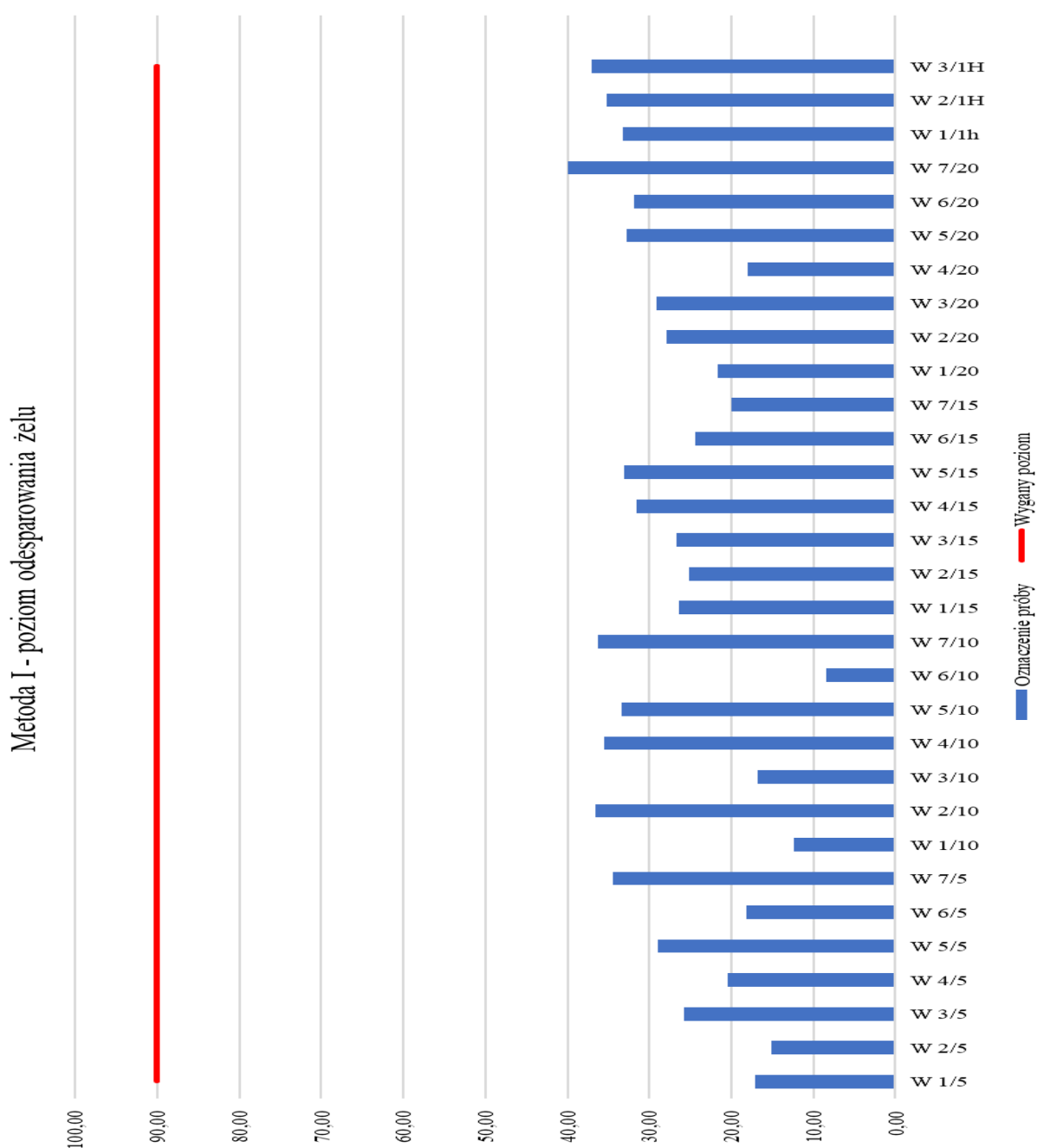
Metoda I jest laboratoryjną symulacją instalacji przemysłowej do recyklingu kabli żelowych [72]. Z rozmów z przedstawicielem firmy produkującej instalację wynika, że otrzymywanymi produktami są: zażelowany granulat miedzi oraz zażelowany granulat mieszaniny tworzywa sztucznego i aluminium. Z powodu tajemnicy przedsiębiorstwa nie uzyskano danych procesowych. Pozyskano natomiast informację, że woda w instalacji nie jest wymieniana każdym procesie lecz uzupełniana do wymaganego poziomu. Takie same założenia przyjęto w symulacji laboratoryjnej Metody I. Proces przebiegał w 1000 ml wody, każdej próbie mierzono jej ubytek i uzupełniano do ilości początkowej.

Średni poziom odseparowania żelu wyniósł od 22,88% do 28,76%. Wykonano 3 próby wydłużając czas procesu do 1 godziny, średni wyniki odseparowania żelu dla tych prób wyniósł 35,18%. Zwiększenie czasu trwania procesu nie wpłynęło korzystnie na końcowy wynik. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresu na Rys. 51. Zbyt niski poziom odseparowania żelu spowodował uznanie Metody I za nieefektywną.

Podsumowanie masy odseparowanego żelu oraz zużycia mediów dla każdej serii zgrupowano w Tab. 46. Wyniki te posłużą do wstępnej analizy środowiskowej.

Tab. 46. Masa odseparowanego żelu oraz zużycie mediów w trakcie Metody I.

Oznaczenie	Masa odseparowanego żelu [g]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Zużycie wody [ml]
SERIA 1	3,07	2,471	635
SERIA 2	3,60	3,897	1205
SERIA 3	3,71	4,355	1495
SERIA 4	4,02	4,572	1590
Suma	14,39	15,295	4925



Rys. 51. Poziom odseparowania żelu w Metodzie I.

5.1.1 Określenie wybranych parametrów jakości ścieków powstających podczas odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych

Otrzymane roztwory w trakcie badań w Metodzie I zostały poddane analizie chemicznej.

W roztworach określano następujące parametry:

- pH;
- Przewodnictwo elektryczne $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu ChZT mgO_2/l ;
- Utlenialność $\text{mg KMnO}_4/\text{l}$;
- Chlorki mg/l ;
- Siarczany mg/l ;
- Suchą pozostałość mg/l ;
- Stratę prażenia mg/l ;
- Zawiesina mg/l .

W celu oceny możliwości zrzutu otrzymanych roztworów do zbiorników zewnętrznych wybrane parametry tj. pH, ChZT, chlorki, siarczany oraz zawiesina zostały porównane z wartościami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu [78] oraz z dopuszczalnymi wartościami wydanymi dla Łukasiewicz – IMN [79]. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 47

Tab. 47. Analiza chemiczna roztworów otrzymanych w Metodzie I.

Oznaczenie	V próbki	pH	Przewodnictwo	ChZT	Utlenialność
Jednostka	ml	-	$\mu\text{S}/\text{cm}$	mgO_2/l	$\text{mg KMnO}_4/\text{l}$
Wartości dopuszczalne (Łukasiewicz - IMN)	-	6,5-9	-	900	-
Wartości dopuszczalne (Rozporządzenie)	-	6,5-9	-	125	-
Seria 1	920	8,3	945	<30	5,1
Seria 2	880	8,4	1236	35	-
Seria 3	830	8,5	1450	85	-
Seria 4	780	8,5	1510	55	-

Oznaczenie	Cl	SO ₄	Sucha pozostałość	Strata prażenia	Zawiesina
Jednostka	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Wartości dopuszczalne (Łukasiewicz - IMN)	1000	500	-	-	330
Wartości dopuszczalne (Rozporządzenie)	1000	500	-	-	500
Seria 1	129	210	624	184	24,6
Seria 2	182	276	848	314	6
Seria 3	219	333	964	334	<2,0
Seria 4	232	392	1184	348	<2,0

Wartość wskaźnika pH w analizowanych roztworach nie przekracza wymaganych granic, wynosząc od 8,3 do 8,5. Wzrost przewodnictwa elektrycznego jest wprost proporcjonalny do wydłużenia czasu prowadzonych badań. Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT) dla serii 1 jest poniżej oznaczalności, dlatego utlenialność zmierzono metodą z wykorzystaniem KMnO₄/l. Natomiast w kolejnych seriach ChZT wynosi od 35 do 85 mgO₂/l i nie przekracza dopuszczalnego poziomu. Wartość oznaczenia chlorków oraz siarczanów wzrasta wraz z wydłużaniem czasu trwania procesu, jednocześnie nie powodując przekroczenia wartości dopuszczalnej. Wyniki analizy dla suchej pozostałości oraz straty prażenia również są wprost proporcjonalne do wzrostu czasu trwania procesu. Jedynie wartość oznaczonej zawiesiny zmniejsza się im dłużej prowadzony jest proces.

5.2 Metoda II

Badania DTA/TG przedstawione w punkcie 3 wykazały, że w temperaturze ok 105°C żel hydrofobowy przechodzi w ciekły stan skupienia. Zjawisko to wykorzystano w Metodzie II. rozpoczęciem procesu nagrzewano atmosferę wewnątrz zbiornika do temperatury ok. 105°C. Następnie umieszczano badany materiał w zbiorniku z zabudowanym sitem o rozmiarach Ø 4 mm. Aby utrzymać w zbiorniku wymaganą temperaturę, przez otwór w górnej pokrywie wprowadzano strumień gorącego powietrza o przepływie 500 l/min. W tym celu użyto opalarki warsztatowej o mocy 2000 W. Temperatura zadana na urządzeniu była regulowana w zależności od wskazań rejestratora temperatury. W celu zwiększenia efektywności odseparowania żelu od pozostałych surowców zbiornik umieszczono na wstrząsarce laboratoryjnej Ø200 mm LPzE-2e. Częstotliwość drgań zadanych na wstrząsarce wynosiła 50 Hz. Podczas wykonywania badań stanowisko zostało

osłonięte folią, aby zapobiec dopływowi powietrza podczas analizy gazów emisyjnych. Widok stanowiska badawczego dla Metody II przedstawiono na Rys. 52.

Dane procesowe poszczególnych serii oraz uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 47-54.

Poziom odseparowania żelu procesie obliczano według wzoru:

$$P = \frac{m_p - m_k}{m_m} * 100\% \quad (7)$$

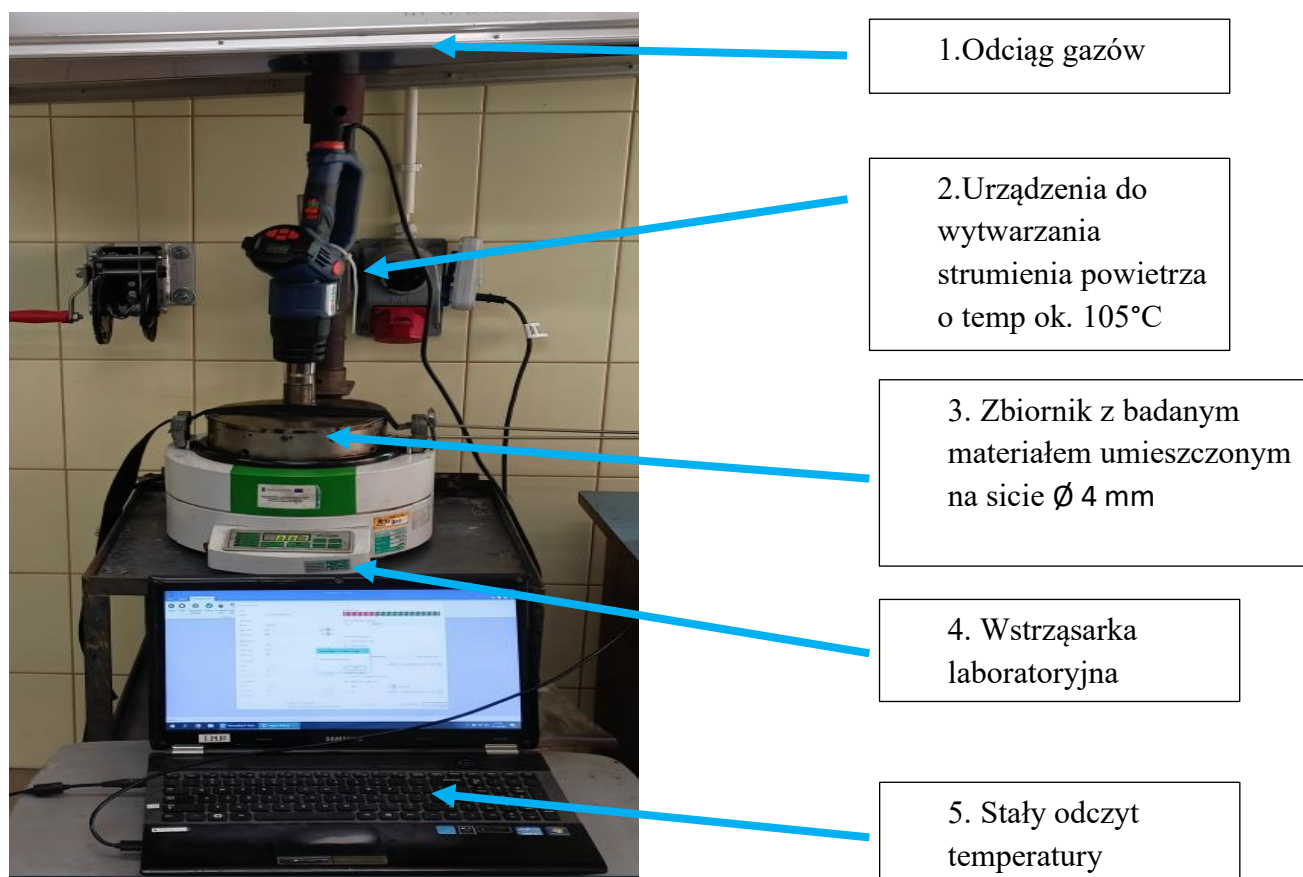
gdzie:

P – Poziom odseparowania żelu [%],

m_p – masa początkowa próbki procesem [g],

m_k – masa końcowa próbki procesie [g],

m_m – masa żelu w próbce według morfologii danego kabla [g].



Rys. 52. Widok stanowiska badawczego Metody II

Tab. 48. Metoda II, seria 1 – dane procesowe.

Numer próbki	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika [kWh]	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika PO[kWh]
P 1/5	22,84	2,109	1,264	5	22,35	2,141	1,271
P 2/5	22,70	2,163	1,271		22,19	2,19	1,277
P 3/5	24,04	2,244	1,28		22,98	2,273	1,285
P 4/5	23,37	2,285	1,285		23,11	2,313	1,291
P 5/5	21,85	2,349	1,291		21,56	2,378	1,297
P 6/5	23,87	2,439	1,297		23,66	2,47	1,303
P 7/5	22,08	2,488	1,303		21,81	2,517	1,309

Tab. 49. Metoda II, Seria 1 – wyniki procesu

Numer próbki	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
P 1/5	2,00	0,49	24,56	0,039	21,82
P 2/5	1,98	0,51	25,72	0,033	
P 3/5	2,10	1,06	50,48	0,034	
P 4/5	2,04	0,26	12,74	0,034	
P 5/5	1,91	0,29	15,19	0,035	
P 6/5	2,09	0,21	10,07	0,037	
P 7/5	1,93	0,27	14,00	0,035	

Tab. 50. Metoda II, seria 2 – dane procesowe.

Numer próbki	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika [kWh]	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika PO[kWh]
P 1/10	24,5	2,651	1,309	10	23,69	2,708	1,319
P 2/10	23,98	2,716	1,319		22,82	2,775	1,331
P 3/10	26,1	2,781	1,331		25,23	2,84	1,342
P 4/10	23,45	2,847	1,342		22,3	2,906	1,353
P 5/10	23,57	2,911	1,353		22,77	2,968	1,365
P 6/10	21,18	2,972	1,365		20,34	3,035	1,376
P 7/10	22,86	3,045	1,376		21,88	3,106	1,388

Tab. 51. Metoda II, Seria 2 – wyniki procesu

Numer próbki	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
P 1/10	2,14	0,81	37,85	0,067	45,84
P 2/10	2,09	1,16	55,38	0,071	
P 3/10	2,28	0,87	38,16	0,07	
P 4/10	2,05	1,15	56,14	0,07	
P 5/10	2,06	0,80	38,86	0,069	
P 6/10	1,85	0,84	45,40	0,074	
P 7/10	2,00	0,98	49,08	0,073	

Tab. 52. Metoda II, seria 3 – dane procesowe.

Numer próbki	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika [kWh]	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika PO[kWh]
P 1/15	23,00	3,165	1,388	15	21,26	3,259	1,405
P 2/15	22,47	3,264	1,405	15	21,38	3,363	1,422
P 3/15	22,43	3,367	1,422	15	21,21	3,462	1,439
P 4/15	21,16	3,468	1,439	15	20,01	3,581	1,46
P 5/15	22,83	3,588	1,46	15	21,81	3,681	1,477
P 6/15	24,44	3,685	1,477	15	23,63	3,778	1,494
P 7/15	23,18	3,782	1,494	15	21,98	3,876	1,511

Tab. 53. Metoda II, Seria 3 – wyniki procesu.

Numer próbki	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
P 1/15	2,01	1,74	86,61	0,111	59,28
P 2/15	1,96	1,09	55,53	0,116	
P 3/15	1,96	1,22	62,27	0,112	
P 4/15	1,85	1,15	62,22	0,134	
P 5/15	1,99	1,02	51,15	0,11	
P 6/15	2,13	0,81	37,94	0,11	
P 7/15	2,02	1,20	59,26	0,111	

Tab. 54. Metoda II, seria 4 – dane procesowe.

Numer próbki	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika [kWh]	Czas trwania procesu [min]	Masa próbki [g]	Opalarka stan licznika [kWh]	Wstrząsarka stan licznika PO[kWh]
P 1/20	24,2	1,111	1,091	20	22,91	1,222	1,116
P 2/20	22,23	1,222	1,116	20	20,77	1,333	1,143
P 3/20	22,17	1,333	1,143	20	21,02	1,443	1,168
P 4/20	21	1,443	1,168	20	20,05	1,557	1,192
P 5/20	21,83	1,557	1,192	20	20,70	1,661	1,215
P 6/20	22,26	1,661	1,215	20	21,09	1,773	1,24
P 7/20	25,65	1,773	1,240	20	24,41	1,879	1,264
P 1/1h	23,973	1,879	1,264	60	22,756	2,195	1,337
P 2/1h	24,495	2,195	1,337	60	23,308	2,513	1,412
P 3/1h	24,022	2,513	1,412	60	22,814	2,844	1,487

Tab. 55. Metoda II, Seria 4 – wyniki procesu.

Numer próbki	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
P 1/20	2,11	1,29	61,02	0,136	60,31
P 2/20	1,94	1,46	75,19	0,138	
P 3/20	1,94	1,15	59,38	0,135	
P 4/20	1,83	0,95	51,79	0,138	
P 5/20	1,91	1,13	59,26	0,127	
P 6/20	1,94	1,17	60,17	0,137	
P 7/20	2,24	1,24	55,34	0,130	
P 1/1h	2,08	1,22	58,59	0,389	57,51
P 2/1h	2,12	1,19	55,92	0,393	
P 3/1h	2,08	1,21	58,03	0,406	

Dla Metody II uzyskano znacząco lepsze wyniki niż dla Metody I. Średni poziom odseparowania żelu wyniósł od 21,82% do 60,31%. Najlepszy poziom uzyskano dla Serii 4. Zwiększenie czasu trwania procesu do 15 min wpłynęło korzystnie na końcowy wynik. Różnica w poziomie odseparowania żelu pomiędzy czasem trwania procesu 15 a 20 min jest niewielka. Wykonano dodatkowo trzy próby o czasie trwania procesu 1h, średni wyniki odseparowania żelu

wyniósł 57,51%. Dalsze wydłużanie czasu procesu uznano za niezasadne. Otrzymane wyniki są poniżej wymaganego poziomu 90% odseparowania masy żeluz. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresu na Rys. 53.

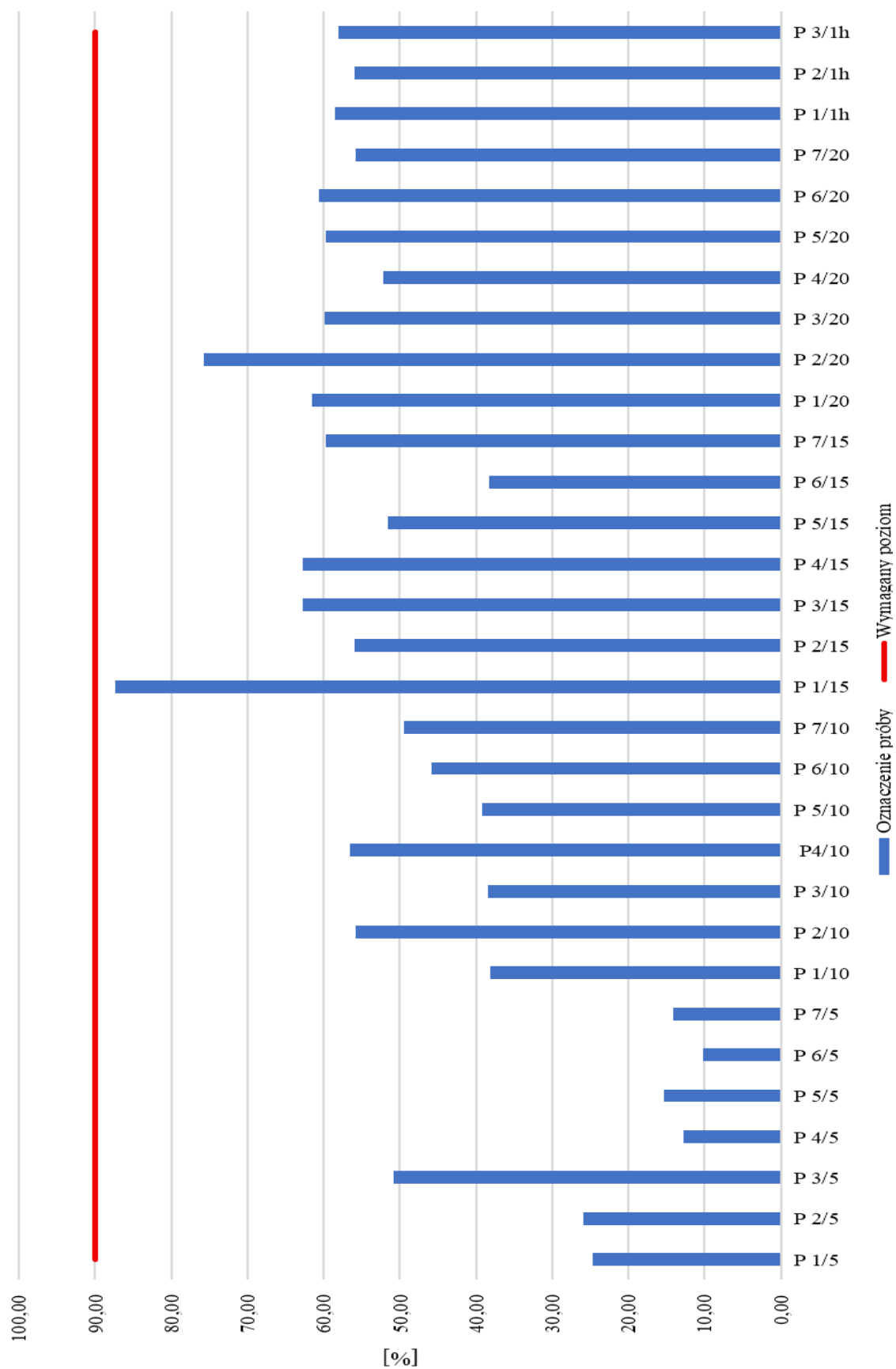
Metoda druga została także uznana za metodę nieefektywną. Jednak technologia ta pozwala na dalszą pracę nad przetwarzaniem kabli żelowych w tradycyjnych liniach do przerobu kabli miedzianych, składających się z wielostopniowego rozdrabniania oraz separowania. **Z uwagi na wyniki badań oraz innowacyjny charakter urządzenia złożono wniosek patentowego pt.: „Urządzenie do odseparowania żeluz hydrofobowego z kabli żelowych i sposób odseparowania żeluz hydrofobowego z kabli żelowych. Zgłoszenie zostało oznaczone numerem P.452460 [WIPO ST 10/C PL452460].**

W tej metodzie zużyciu podlegała jedynie energia elektryczna używana do nagrzewania powietrza oraz wstrząsania zbiornikiem. Sumaryczna masa odseparowanego żeluz, a także ilość użytej energii elektrycznej dla każdej serii zestawiono w Tab. 56.

Tab. 56. Masa odseparowanego żeluz oraz zużycie mediów w trakcie Metody II.

Oznaczenie	Masa odseparowanego żeluz [g]	Energia elektryczna
SERIA 1	3,09	0,247
SERIA 2	6,61	0,494
SERIA 3	8,23	0,804
SERIA 4	8,39	0,941
Suma	26,32	2,486

Metoda II - poziom odseparowania żelu



Rys. 53. Poziom odseparowania żelu dla Metody II.

5.2.1 Określenie składu gazu oraz poziomu stężeń i emisji wybranych zanieczyszczeń gazowych.

Podczas prowadzenia badań dla Metody I i II prowadzono analizę składu gazów i wybranych emisji.

Podczas pomiarów na instalacji i przy analizie zebranych próbek zostały użyte następujące normy i procedury badawcze:

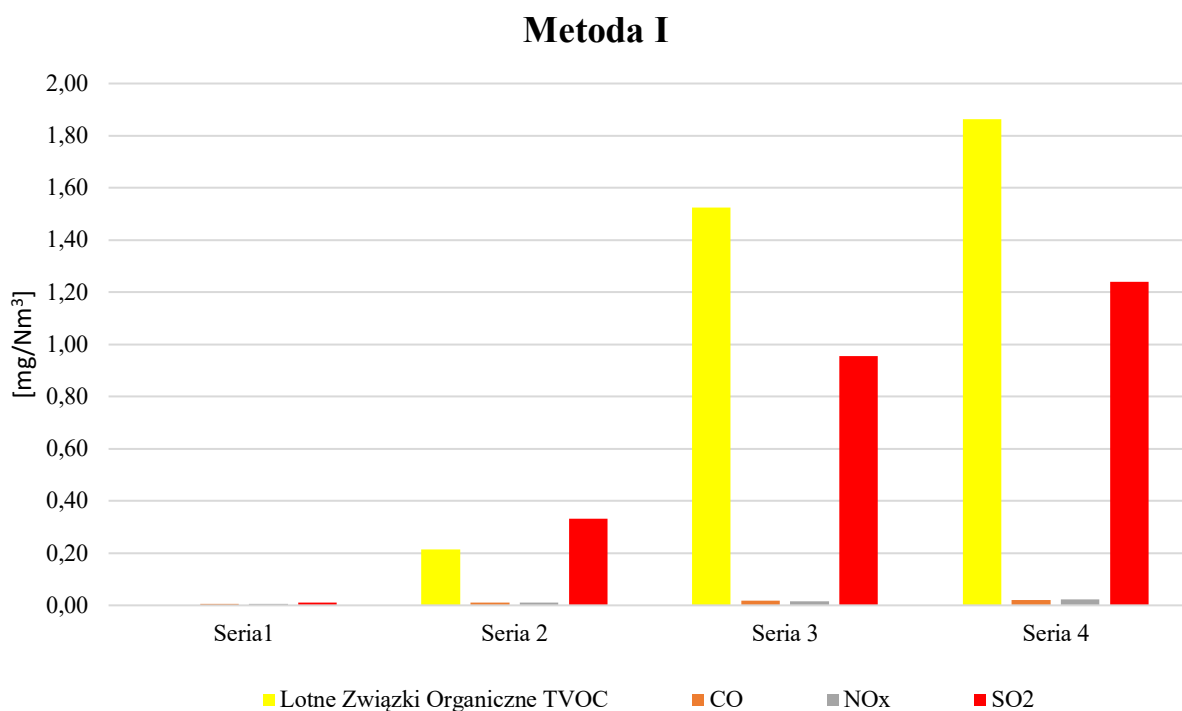
- PN-ISO 10396:2001 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Pobieranie próbek do automatycznego pomiaru stężenia składników gazowych.
- DIN EN 15267 QAL1 Certification for automatic emission measuring instruments
- PN-EN 14792: 2017-04 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu. Standardowa metoda odniesienia: chemiluminescencja;
- PN-EN14789: 2017-04 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia objętościowego tlenu. Standardowa metoda odniesienia: Paramagnetyzm;

Strumień ewakuowany był przez odciąg laboratoryjny, na którego końcu podłączono odpowiednią aparaturę badawczą. Przepływ gazu w rurze był mierzony z wykorzystaniem Centralnej Jednostki Pyłomierza CJP-10, pozwalającej na ciągły pomiar przepływu gazu i temperatury w jednominutowych ostępach czasu. Pomiary parametrów fizycznych gazów odlotowych tj. wilgotności, temperatury, ciśnienia barometrycznego, zostały dodatkowo wykonane miernikiem parametrów gazu MPG 21 firmy Sensotron. Oznaczenie składników gazowych (O_2 , CO_2 , SO_2 , NO_x , CO) wykonano z wykorzystaniem ciągłego analizatora gazu Horiba PG 350, do którego gaz w stanie ustabilizowanym i oczyszczonym był kierowany przez kondycjoner gazu Horiba PSS-5H i wąż grzany M&C PSP 4000 z przepływem około 8m/s. Dodatkowo, drugi zestaw pomiarowy, na który składał się drugi wąż grzany M&C PSP 4000, butla palnego gazu nośnego ($40\%H_2/60\%He$) i analizator MiniFID 3010 wykorzystano do oznaczenia całkowitej zawartości lotnych związków organicznych w gazie wyrażone jako całkowity węgiel organiczny (TVOC). Podczas poboru próbek gazu zadbane o stabilny przepływ gazu (0,5 ml/min) do analizatorów, w temperaturze nie pozwalającej na kondensację wilgoci oraz związków organicznych analizatorem (200 °C). Analizatory zostały skalibrowane do oznaczania składników gazowych na poziomie max. 25% (CO_2 , O_2) 5000 ppm (CO , SO_2

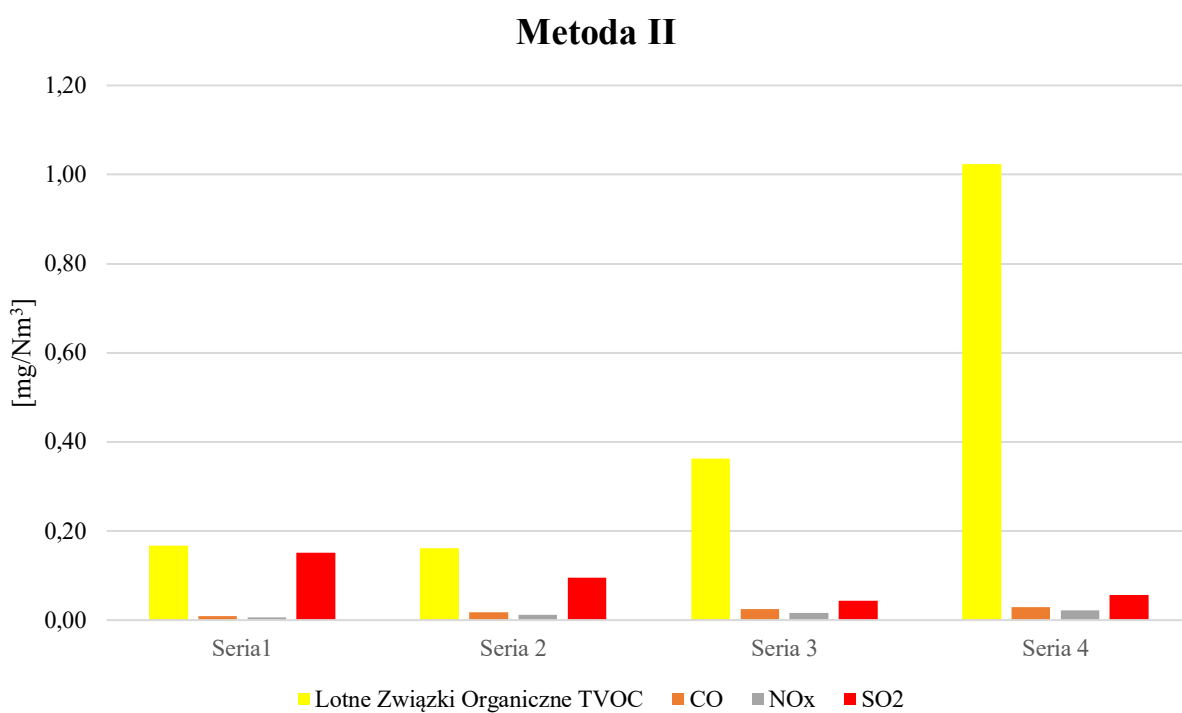
i NO_x) a także dla trzech zakresów o łącznym przedziale od 10-10000 ppm w przypadku TVOC. Oba analizatory działają w standardzie certyfikacji DIN EN 15267 QAL1. Po wykonaniu pomiarów, wyniki przepływu i stężeń TVOC, CO, CO₂, O₂, NO_x i SO₂, zebranych na instalacji zostały przeliczone na warunki normalne i stan suchy, wykorzystując przy tym dane temperatury, ciśnienia i zawartości pary wodnej dla warunków instalacji badawczej oraz dla otoczenia. Uzyskane w ten sposób wyniki porównano z dopuszczalnymi emisjami przedstawionymi w Rozporządzeniu Ministra Klimatu [80] i przedstawiono w Tab. 56 oraz na rysunkach 53-54.

Tab. 57. Analiza gazowa dla Metody I i II.

Oznaczenie	Ciśnienie	Temperatura	Wilgotność gazu	Przepływ	Lotne Związki Organiczne TVOC	CO	NO _x	SO ₂
Jednostka	[Pa]	[°C]	[%]	[m ³ /h]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]
Wartości dopuszczalne (Rozporządzenie)	-	-	-	-	20	100	400	200
METODA I								
Seria 1	996,40	19,44	43,72	124,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Seria 2	996,59	19,99	42,82	135,41	0,21	0,01	0,01	0,33
Seria 3	996,68	21,29	39,93	124,41	1,53	0,02	0,02	0,96
Seria 4	996,32	21,45	39,07	136,46	1,86	0,02	0,02	1,24
METODA II								
Seria 1	996,23	21,88	33,82	124,68	0,17	0,01	0,01	0,15
Seria 2	996,13	21,84	34,54	136,96	0,16	0,02	0,01	0,10
Seria 3	996,03	22,00	33,87	137,08	0,36	0,03	0,02	0,04
Seria 4	995,76	22,21	33,38	137,20	1,02	0,03	0,02	0,06



Rys. 54. Analiza gazów dla Metody I.



Rys. 55. Analiza gazów dla Metody II.

Z przeprowadzonej analizy gazów wynika, że dla Metody I i II, stężenia emisji wybranych zanieczyszczeń gazowych nie przekraczają dopuszczalnych poziomów.

5.3 Metoda III

W Metodzie III wykorzystano chemiczne właściwości rozpuszczaników substancji organicznych. Jako rozpuszczalnik został wybrany heksan, z powodu stosunkowo niskiej ceny i możliwości ponownego użycia. Koszt zakupu 1 opakowania 5 litrowego heksanu wynosi 57,50 zł netto [81], co wpływa korzystnie na czynnik ekonomiczny. Temperatura wrzenia heksanu wynosi 65-70°C [82], co pozwala na prowadzenie procesu w niższej temperaturze niż w Metodach I i II.

Proces odseparowania żelu w Metodzie III składał się z dwóch etapów. W pierwszym etapie umieszczano badany materiał w kolbie zawierającej 150 ml heksanu. Za pomocą szlifowanego szklanego kolbę połączono z chłodnicą kulową wypełnioną wodą obiegową. Następnie kolbę wraz z chłodnicą umieszczano nad czaszą grzejną. W wyniku ogrzewania atmosfery wokół kolby dochodzi do wrzenia heksanu, który reagował z żelami hydrofobowymi oddzielając go od pozostałych surowców. Każdej próbie zmierzono objętość mieszaniny heksanu i odseparowanego żelu. W razie potrzeby uzupełniano heksanem do objętości 150 ml. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na Rys. 56. Drugi etap polegał na usunięciu badanego materiału z kolby, pozostawiając w niej mieszaninę heksanu i żelu. Następnie kolbę podłączano do wyparki laboratoryjnej. W wyniku działania pompy próżniowej oraz wody podgrzewającej zanurzoną kolbę oddzielano heksan, pozostawiając w kolbie żel hydrofobowy. Temperatura wody w zbiorniku wyparki wynosiła 45°C, a ciśnienie w układzie wyparki wahało się w granicach 125-150 hPa. Na Rys. 57 przedstawiono wyparkę laboratoryjną użytą do badań. Dane procesowe oraz otrzymane wyniki dla poszczególnych serii przedstawiono w tabelach 57-64 oraz w formie wykresu na Rys. 57. Wyniki odseparowania heksanu od żelu hydrofobowego przedstawiono w Tab. 66.

Poziom odseparowania żelu procesie obliczano według wzoru:

$$P = \frac{m_p - m_k}{m_m} * 100\% \quad (7)$$

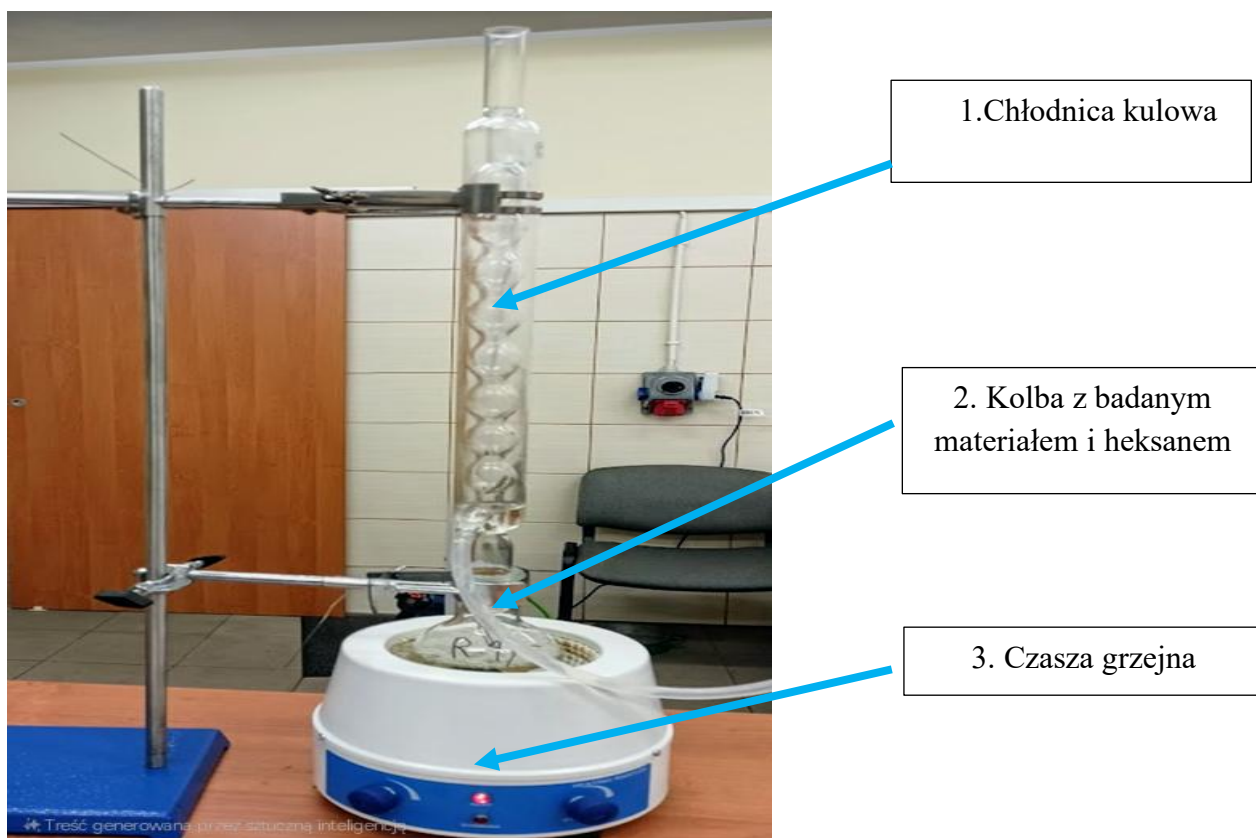
gdzie:

P – Poziom odseparowania żelu [%]

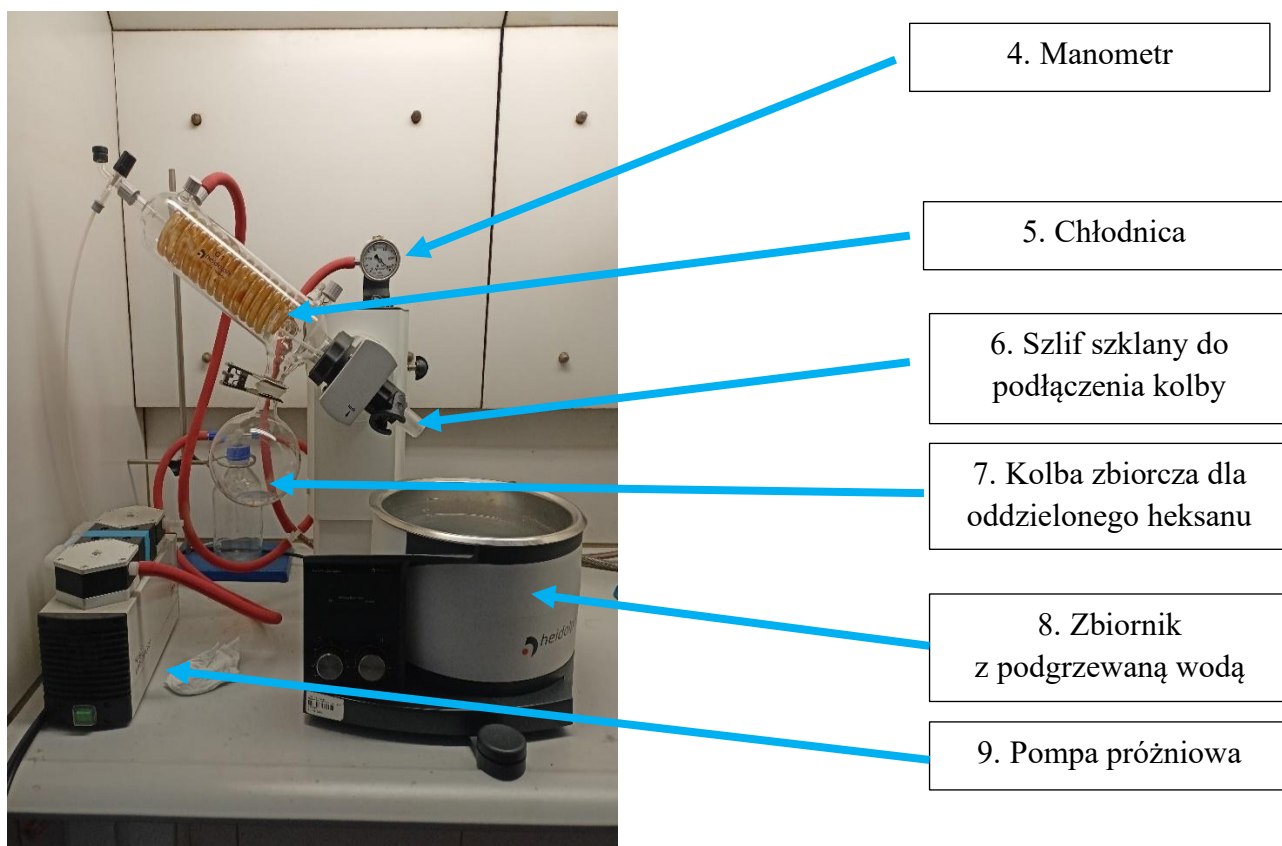
m_p – masa początkowa próbki procesem [g]

m_k – masa końcowa próbki procesie [g]

m_m – masa żelu w próbce według morfologii danego kabla [g].



Rys. 56. Widok stanowiska badawczego dla Metody III.



Rys. 57. Wyparka laboratoryjna.

Tab. 58. Metoda III, Seria 1 – dane procesowe.

Numer próbki	Masa próbki [g]	Masa heksanu [g]	Wygrzewanie Czaszy Grzewczej [kWh]	Mieszadło stan licznika [kWh]	Czas trwania procesu [min]	Czasza grzewcza stan licznika [kWh]	Ilość mieszaniny heksanu i żelu [ml]	Masa próbki [g]
K1 R	20,93	150	2,889	2,902	5	2,919	157	19,17
K1 R	21,39	150	2,919	2,927	5	2,944	151	20,12
K1 R	21,01	150	2,944	2,944	5	2,968	148	19,19
K1 R	22,88	150	2,968	2,968	5	2,996	146	20,83
K1 R	21,69	150	2,996	2,996	5	3,021	146	19,95
K1 R	20,06	150	3,021	3,021	5	3,047	142	18,58
K1 R	21,23	150	3,047	3,047	5	3,073	146	19,67

Tab. 59. Metoda III, Seria 1 – wyniki procesu.

Numer próbki	Masa żelu wg morfologii [g]	Masa odseparowanego żelu [g]	poziom odseparowania żelu [%]	Zużycie energii elektrycznej [kWh]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
K1 R 1/5	1,83	1,76	96,26%	0,03	89,13
K1 R 2/5	1,87	1,27	67,97%	0,025	
K1 R 3/5	1,84	1,82	99,17%	0,024	
K1 R 4/5	2,00	2,00	99,97%	0,028	
K1 R 5/5	1,89	1,74	91,84%	0,025	
K1 R 6/5	1,75	1,48	84,46%	0,026	
K1 R 7/5	1,85	1,56	84,12%	0,026	

Tab. 60. Metoda III, Seria 2 – dane procesowe.

Numer	Masa	Ilość	Wygrzewanie	Mieszadło	Czas	Czasza	Ilość	Masa
K1 R	23,01	150	2,323	2,347	10	2,387	150	21,01
K1 R	22,99	150	2,387	2,404	10	2,441	149	21,00
K1 R	22,98	150	2,441	2,454	10	2,494	148	20,98
K1 R	22,78	150	2,494	2,504	10	2,539	148	20,88
K1 R	21,19	150	2,539	2,549	10	2,586	148	19,49
K1 R	20,97	150	2,586	2,597	10	2,637	148	19,23
K1 R	20,7	150	2,637	2,648	10	2,687	147	19,37

Tab. 61. Metoda III, Seria 2 – wyniki procesu.

Numer	Masa żelu	Masa	poziom	Zużycie	Średni poziom
K1 R 1/10	2,01	2,00	99,50%	0,064	93,43
K1 R 2/10	2,01	2,01	99,01%	0,054	
K1 R 3/10	2,01	2,00	99,63%	0,053	
K1 R 4/10	1,99	1,9	95,48%	0,045	
K1 R 5/10	1,85	1,7	91,84%	0,047	
K1 R 6/10	1,83	1,74	94,99%	0,051	
K1 R 7/10	1,81	1,33	73,55%	0,05	

Tab. 62. Metoda III, Seria 3 – dane procesowe.

Numer	Masa	Ilość	Wygrzewani	Mieszadł	Czas	Czasza	Ilość	Masa
K1 R	23,78	150	2,688	2,701	15	2,756	154	21,71
K1 R	22,83	150	2,756	2,769	15	2,826	150	20,9
K1 R	24,31	150	2,826	2,837	15	2,891	148	22,19
K1 R	23,18	150	2,891	2,900	15	2,957	148	21,22
K1 R	20,99	150	2,957	2,965	15	3,021	146	19,46
K1 R	25,89	150	3,021	3,028	15	3,083	146	23,63
K1 R	22,34	150	3,083	3,087	15	3,143	144	20,39

Tab. 63. Metoda III, Seria 3 – wyniki procesu.

Numer	Masa żelu	Masa	poziom	Zużycie	Średni poziom
K1 R 1/15	2,08	2,07	99,52%	0,068	96,55
K1 R 2/15	1,99	1,93	96,78%	0,07	
K1 R 3/15	2,12	2,12	99,83%	0,065	
K1 R 4/15	2,02	1,96	96,80%	0,066	
K1 R 5/15	1,83	1,53	83,45%	0,064	
K1 R 6/15	2,26	2,25	99,56%	0,062	
K1 R 7/15	1,95	1,95	99,93%	0,06	

Tab. 64. Metoda III, Seria 4 – dane procesowe.

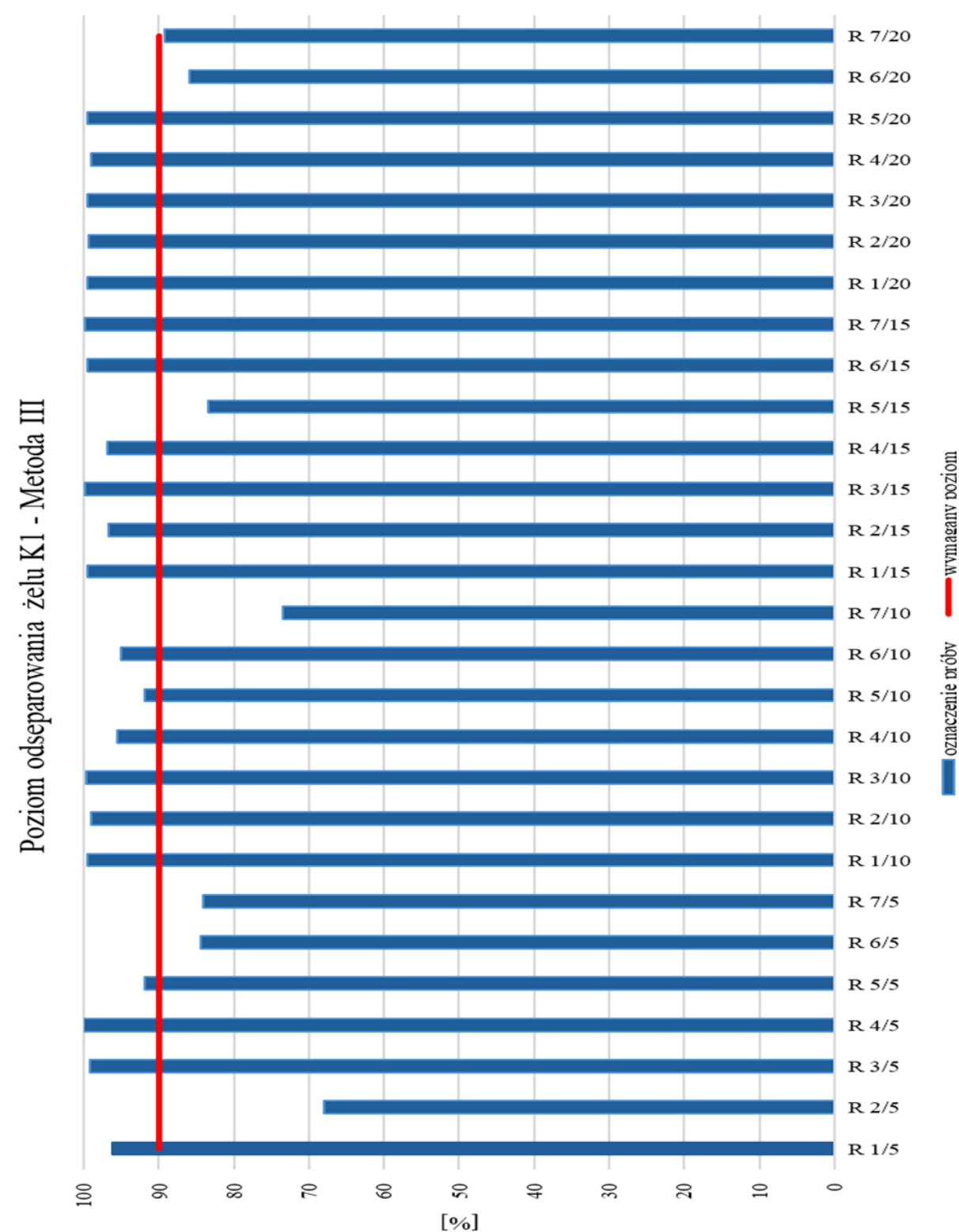
Numer	Masa	Ilość	Wyrzutowani	Mieszadł	Czas	Czasza	Ilość	Masa
K1 R	24,61	150	2,252	2,273	20	2,348	151	22,47
K1 R	20,62	150	2,348	2,365	20	2,445	149	18,82
K1 R	22,29	150	2,445	2,455	20	2,539	147	20,35
K1 R	22,33	150	2,539	2,550	20	2,626	148	20,39
K1 R	23,09	150	2,626	2,634	20	2,712	147	21,08
K1 R	21,84	150	2,712	2,721	20	2,799	147	20,21
K1 R	21,53	150	2,799	2,810	20	2,889	144	19,86

Tab. 65. Metoda III, Seria 4 – wyniki procesu.

Numer	Masa żelu	Masa	poziom	Zużycie	Średni poziom
K1 R 1/20	2,15	2,14	99,53%	0,096	96,03
K1 R 2/20	1,80	1,79	99,44%	0,097	
K1 R 3/20	1,95	1,94	99,48%	0,094	
K1 R 4/20	1,95	1,93	98,97%	0,087	
K1 R 5/20	2,02	2,01	99,50%	0,086	
K1 R 6/20	1,91	1,64	85,96%	0,087	
K1 R 7/20	1,88	1,68	89,33%	0,090	

Tab. 66. Metoda III, wyniki odseparowania żelu na wyparce.

Oznaczenie próbki	Pompa			Wyparka			Odseparowanie	
	Przed [kWh]	Po [kWh]	Zużycie [kWh]	Przed [kWh]	Po [kWh]	Zużycie [kWh]	Heksanu [ml]	Żeli [g]
Seria 1	3,248	3,272	0,024	3,183	3,388	0,205	78	11,63
Seria 2	3,272	3,29	0,018	3,388	3,425	0,037	68	12,69
Seria 3	3,29	3,307	0,017	3,425	3,458	0,033	67	13,84
Seria 4	3,307	3,324	0,017	3,459	3,489	0,030	65	13,20



Rys. 58. Poziom odseparowania żelu dla K1 - Metoda II

Średni poziom odseparowania żelu dla Metody III wyniósł od 89,13% do 96,55%. Zmierzono także sumaryczną ilość wody obiegowej do chłodnicy dla każdej serii. W opracowywanej technologii zakłada się obieg zamknięty wody. Za pomocą watomierzy

obliczono zużycie energii elektrycznej podczas pierwszego i drugiego etapu. Zużycie energii elektrycznej oraz heksanu dla poszczególnej serii zgrupowano w Tab. 68. Oddzielony heksan przekazano do analizy chromatograficznej w celu określenia jego czystości, otrzymane wyniki opisano w rozdziale 8. Dla serii 2, 3 oraz 4 uzyskano wymagany wynik, który nosił co najmniej 90% odseparowania żelu. Uzyskany żel hydrofobowy został zbadany pod kontem wymogów dielektrycznych zgodnych z normą PN-EN 60247 [83]. Badania te zostały zlecone do Zakładu Pomiarowo-Badawczego Energetyki „ENERGOPOMIAR-ELEKTRYKA” Sp. z o.o. w Gliwicach. Uzyskane wyniki badań żelu oraz wartości dopuszczalne zawarte w normie PN-EN 60247 zamieszczono w Tab. 67. Przeprowadzone badania wykazały, że w badanym zakresie żel odzyskany z odpadowych kabli żelowych spełnia wymagania stawiane w normie PN-EN 60247 [84]. Odseparowany żel został również przekazany do firmy ICSO Chemical Production LTD, producenta tego typu materiałów, w celu określenia możliwości ponownego jego wykorzystania. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 68. Wynika z nich, że jedynie zawartość wody oraz temperatura kroplenia nie spełniają wymaganych poziomów. Otrzymanie zgodnych z wymogami producenta parametrów będzie przedmiotem dalszych badań.

Metodę III uznano za najbardziej efektywną spośród badanych metod i spełniającą założony w pracy cel odseparowania żelu hydrofobowego na poziomie 90%.

Tab. 67. Wyniki badań uzyskane żelu oraz wartości dopuszczalne zawarte w normie PN-EN 60247.

Przenikalność dielektryczna ϵ przy f = var $T = 23^{\circ}\text{C}$	Częstotliwość	Wymagania PN-EN 60247
	[Hz]	
2,25	50	$E \leq 2,3$
2,25	500	
2,25	1000	
2,25	2000	
2,25	3000	
2,25	3500	
Rezystywność skośna ρ w temperaturze $T = 23^{\circ}\text{C}$ [$\Omega \cdot \text{m}$]	$3,46 \cdot 10^{11}$	$P \geq 1,0 \cdot 10^{11}$
Rezystywność skośna ρ w temperaturze $T = 100^{\circ}\text{C}$ [$\Omega \cdot \text{m}$]	$1,18 \cdot 10^9$	$P \geq 1,0 \cdot 10^8$

Tab. 68. Porównanie parametrów uzyskanego żelu z wymogami producenta nowego żelu.

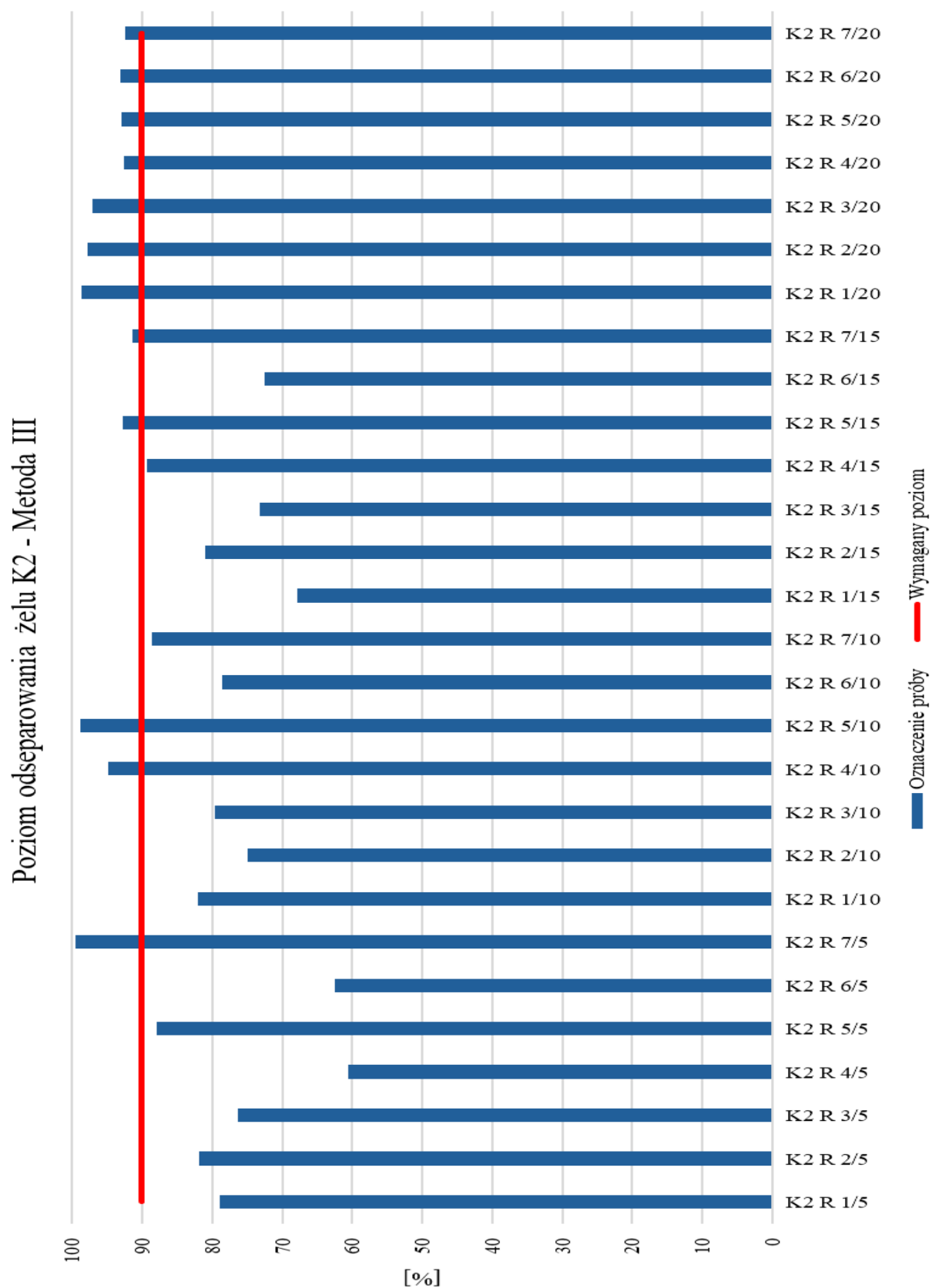
Wymagania	Zakres			Wyniki	Metoda badań
	WPC 8	WPC8/L	WPC8/F	Żel uzyskany	
Wygląd	Substancja o konsystencji miękkiego wosku, barwy		Substancja stała, barwy bursztynowej	Substancja stała barwy ciemnobrą	Ocena wizualna
Lepkość dynamiczna w 100°C mPas	min. 16		min. 18	17,9	PN-ISO 2555:1999/ + Ap1:1999
Temperatura kroplenia [°C]	min. 70	min. 75	min. 82	65	PN-EN 60811-5-1:1999/ + Ap1:2003, + Ap1:2005
Zawartość wody [%]	max. 0,1			0,18	PN-EN ISO 9029:2005
Penetracja 0,1mm obciążenie 150g	min. 65	min. 75	min. 50	72,7	PN-ISO 2137:2011
Skurcz w 25°C [%] obj.	max. 9			9,0	Metoda ICSO ChP
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	max. 0,1			0,1	PN-EN 60811-5-1:1999/+ Ap1:2003, + Ap1:2005/ pkt.7
Separacja oleju w 50°C [mm]	max. 4,0			Brak	PN-EN 60811-5-1:1999/+ Ap1:2003, + Ap1:2005/ pkt.5
Korozja (80°C) na płytkach miedzi/aluminium (w ciągu 14dni)	nie działa korodująco			Brak	PN-EN 60811-5-1:1999/+ Ap1:2003, + Ap1:2005/ pkt.8
Absorpcja żelu w PE-70°C [%]	10			10,6	Metoda ICSO ChP
Odporność na niską temp. (-10°C)	odporny			Odporny	PN-EN 60811-5-1:1999 pkt 6

5.3.1 Metoda III dla K2, K3 i K4.

W celu potwierdzenia skuteczności metody III, przeprowadzono badania odseparowania żelu dla badanych materiałów K2, K3 i K4. Badania przeprowadzono zgodnie z opisem badań przedstawionym w 6.5. Wyniki końcowe dla badanego materiału K2 zgrupowano w Tab. 69 oraz przedstawiono na Rys. 59. Poziom odseparowania żelu wahał się od 60,62% do 99,60%. Jedynie dla serii 4 uzyskano zadowalające wyniki dla wszystkich siedmiu powtórzeń.

Tab. 69. Poziom odseparowania dla badanego materiału K2 przy użyciu Metody III.

Numer Serii	Numer próbki	Poziom odseparowania żelu [%]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
Seria 1	K2 R 1/5	78,96	78,25
	K2 R 2/5	81,92	
	K2 R 3/5	76,31	
	K2 R 4/5	60,62	
	K2 R 5/5	87,90	
	K2 R 6/5	62,45	
	K2 R 7/5	99,60	
Seria 2	K2 R 1/10	82,08	85,37
	K2 R 2/10	74,91	
	K2 R 3/10	79,68	
	K2 R 4/10	94,84	
	K2 R 5/10	98,89	
	K2 R 6/10	78,50	
	K2 R 7/10	88,68	
Seria 3	K2 R 1/15	67,89	81,18
	K2 R 2/15	81,05	
	K2 R 3/15	73,23	
	K2 R 4/15	89,39	
	K2 R 5/15	92,80	
	K2 R 6/15	72,44	
	K2 R 7/15	91,43	
Seria 4	K2 R 1/20	98,59	94,95
	K2 R 2/20	97,81	
	K2 R 3/20	97,11	
	K2 R 4/20	92,57	
	K2 R 5/20	92,99	
	K2 R 6/20	93,11	
	K2 R 7/20	92,48	

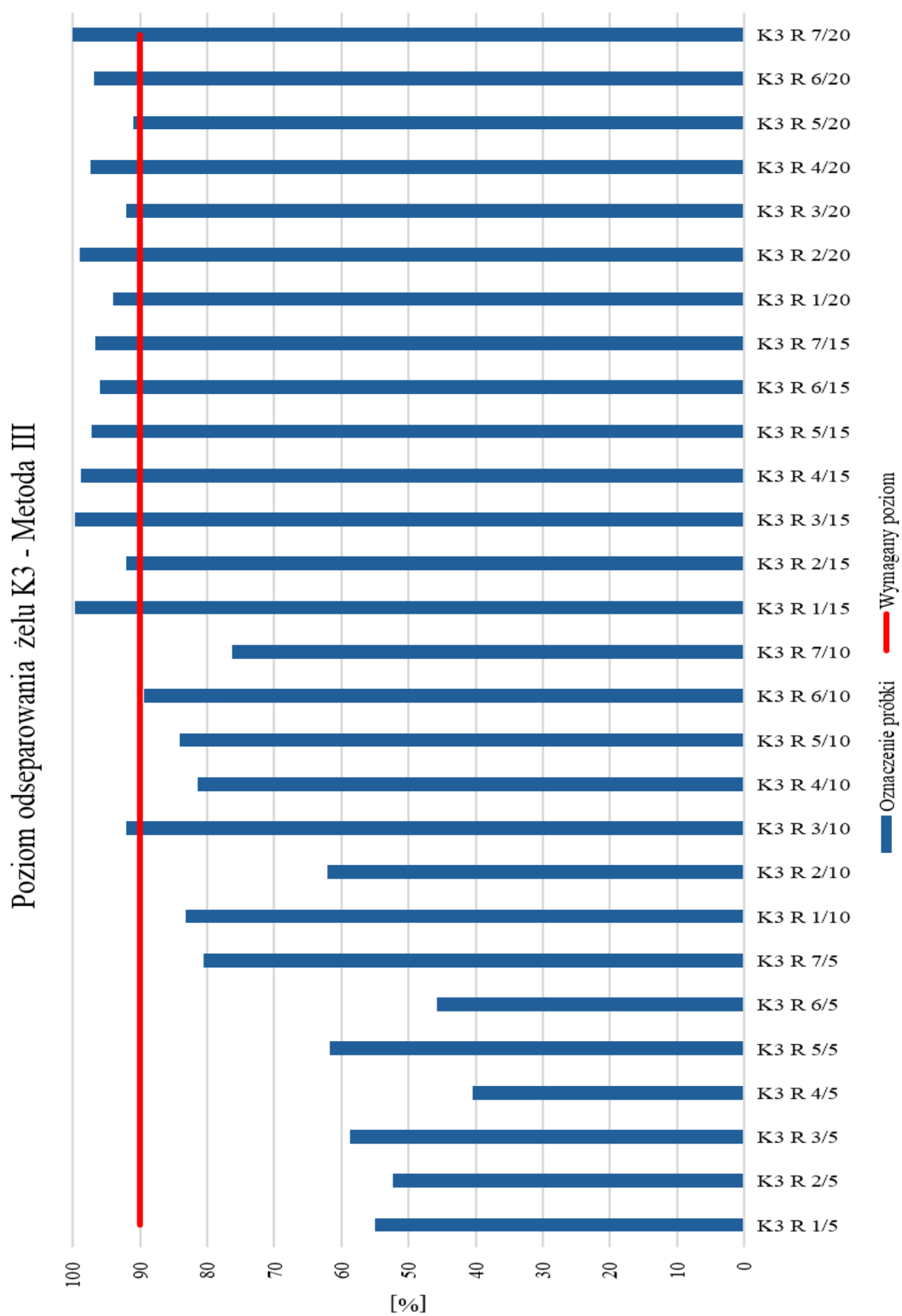


Rys. 59. Poziom odseparowania żelu dla K2 - Metoda III.

Otrzymane wyniki dla badanego materiału K3 przedstawiono w Tab. 70 oraz przedstawiono na Rys. 60. Dla serii 3 i 4 uzyskano wyniki spełniające wymagane 90% odseparowania żelu od pozostałych surowców.

Tab. 70. Poziom odseparowania dla badanego materiału K3 przy użyciu Metody III.

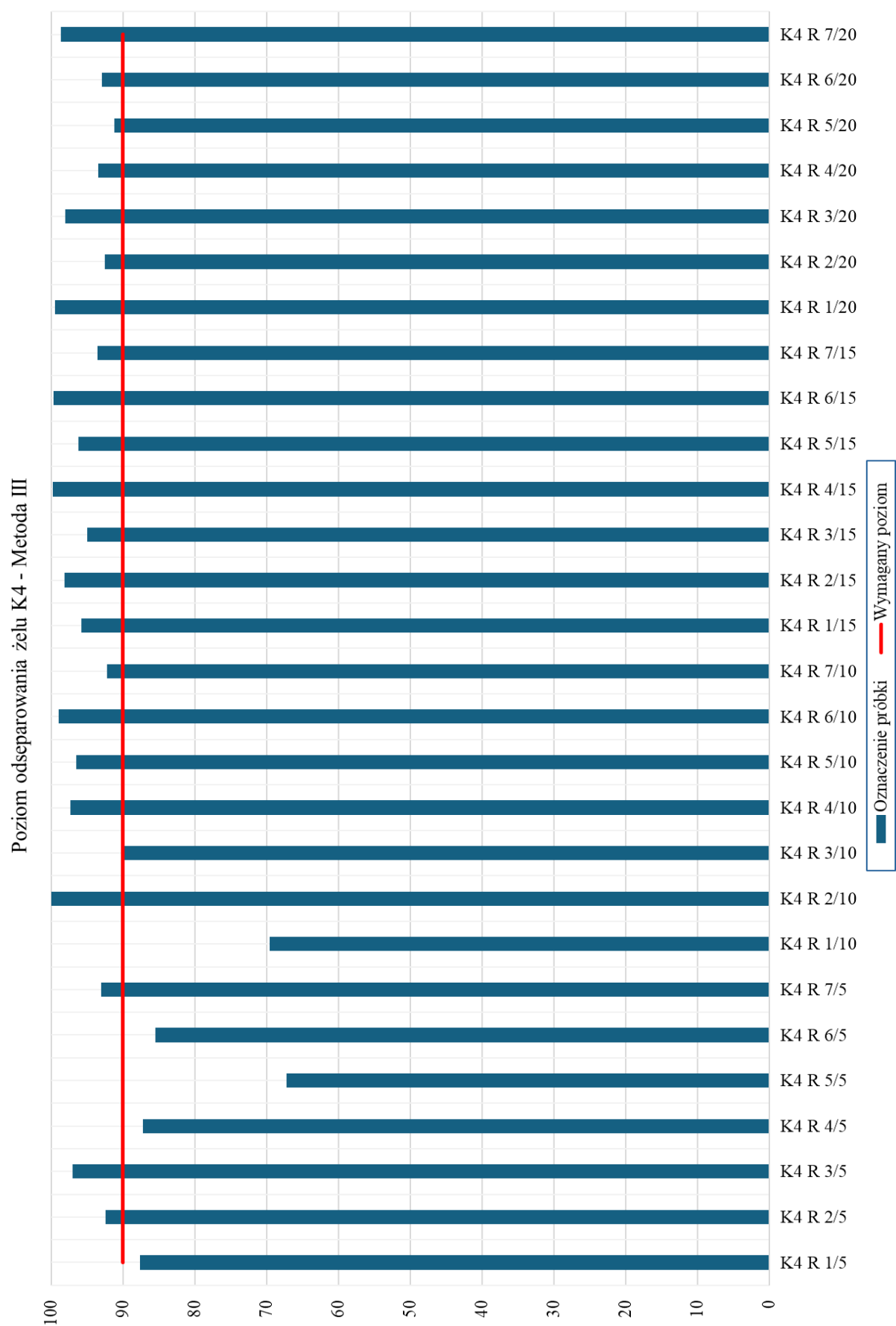
Numer Serii	Numer próbki	Poziom odseparowania żelu [%]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
Seria 1	K3 R 1/5	55,08	56,37
	K3 R 2/5	52,28	
	K3 R 3/5	58,69	
	K3 R 4/5	40,45	
	K3 R 5/5	61,74	
	K3 R 6/5	45,79	
	K3 R 7/5	80,53	
Seria 2	K3 R 1/10	83,17	81,22
	K3 R 2/10	62,07	
	K3 R 3/10	92,07	
	K3 R 4/10	81,35	
	K3 R 5/10	84,12	
	K3 R 6/10	89,42	
	K3 R 7/10	76,36	
Seria 3	K3 R 1/15	99,68	97,17
	K3 R 2/15	92,11	
	K3 R 3/15	99,69	
	K3 R 4/15	98,74	
	K3 R 5/15	97,21	
	K3 R 6/15	96,04	
	K3 R 7/15	96,75	
Seria 4	K3 R 1/20	94,03	95,75
	K3 R 2/20	98,94	
	K3 R 3/20	91,98	
	K3 R 4/20	97,46	
	K3 R 5/20	90,95	
	K3 R 6/20	96,92	
	K3 R 7/20	99,98	



Rys. 60. Poziom odseparowania żelu dla K3 - Metoda III.

Tab. 71. Poziom odseparowania dla badanego materiału K4 przy użyciu Metody III.

Numer Serii	Numer próbki	Poziom odseparowania żelu [%]	Średni poziom odseparowania żelu [%]
Seria 1	K4 R 1/5	87,60%	87,13
	K4 R 2/5	92,41%	
	K4 R 3/5	96,96%	
	K4 R 4/5	87,17%	
	K4 R 5/5	67,23%	
	K4 R 6/5	85,50%	
	K4 R 7/5	93,03%	
Seria 2	K4 R 1/10	69,54%	92,10
	K4 R 2/10	99,99%	
	K4 R 3/10	90,21%	
	K4 R 4/10	97,32%	
	K4 R 5/10	96,49%	
	K4 R 6/10	98,98%	
	K4 R 7/10	92,17%	
Seria 3	K4 R 1/15	95,80%	96,88
	K4 R 2/15	98,14%	
	K4 R 3/15	94,99%	
	K4 R 4/15	99,76%	
	K4 R 5/15	96,23%	
	K4 R 6/15	99,70%	
	K4 R 7/15	93,51%	
Seria 4	K4 R 1/20	99,42%	95,17
	K4 R 2/20	92,57%	
	K4 R 3/20	98,05%	
	K4 R 4/20	93,45%	
	K4 R 5/20	91,20%	
	K4 R 6/20	92,91%	
	K4 R 7/20	98,61%	



Rys. 61 Poziom odseparowania żelu dla K4 - Metoda III.

Z przedstawionych badań wynika, że proces prowadzony w serii 4, z czasem trwania procesu równym 20 min, spełnia wymagania odzysku żelu na poziomie 90% dla wszystkich badanych kabli. Do dalszej analizy oceny cyklu życia wybrano wyniki z serii 4 badanych materiałów.

Otrzymana miedź z badanych kabli żelowych charakteryzuje się wysoką czystością 99,9% Cu oraz niskim poziomem zanieczyszczeń przedstawionym w Tab. 72.

Tab. 72. Oznaczenie zanieczyszczeń w próbkach miedzi.

Numer próbki	Oznaczenia								
	Antymon (Sb)	Arsen (As)	Bismut (Bi)	Chrom (Cr)	Cyna (Sn)	Cynk (Zn)	Fosfor (P)	Kadm (Cd)	Kobalt (Co)
K1M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 2 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
K2M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 2 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
K3M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 2 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
K4M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 2 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm

Numer próbki	Oznaczenia								
	Nikiel (Ni)	Ołów (Pb)	Siarka (S)	Srebro (Ag)	Tellur (Te)	Tlen (O)	Żelazo (Fe)	Krzem (Si)	Mangan (Mn)
K1M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 20 ppm	10,5 ppm	< 10 ppm	190 ppm	< 10 ppm	11 ppm	< 10 ppm
K2M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 20 ppm	11,5 ppm	< 10 ppm	213 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
K3M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 20 ppm	10,8 ppm	< 10 ppm	255 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
K4M	< 10 ppm	< 10 ppm	< 20 ppm	10,2 ppm	< 10 ppm	41 ppm	12 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm

5.3.2 Określenie możliwości ponownego wykorzystania heksanu.

Jednym z produktów końcowych otrzymanych w Metodzie III jest heksan. Celem badania chromatograficznego metodą GC-MS było określenie czystości pozostałego heksanu i ocena jego ponownego wykorzystania.

Analiza polegała na porównaniu otrzymanych próbek heksanu do chromatogramu komercyjnie dostępnego heksanu wysokiej czystości (heksane baker analized pesticide reagent). Próbkę została poddana analizie bez wstępnego przygotowania. 1 ml każdej próbki heksanu przeniesiono do fiolek GC i poddano analizie GC-MS.

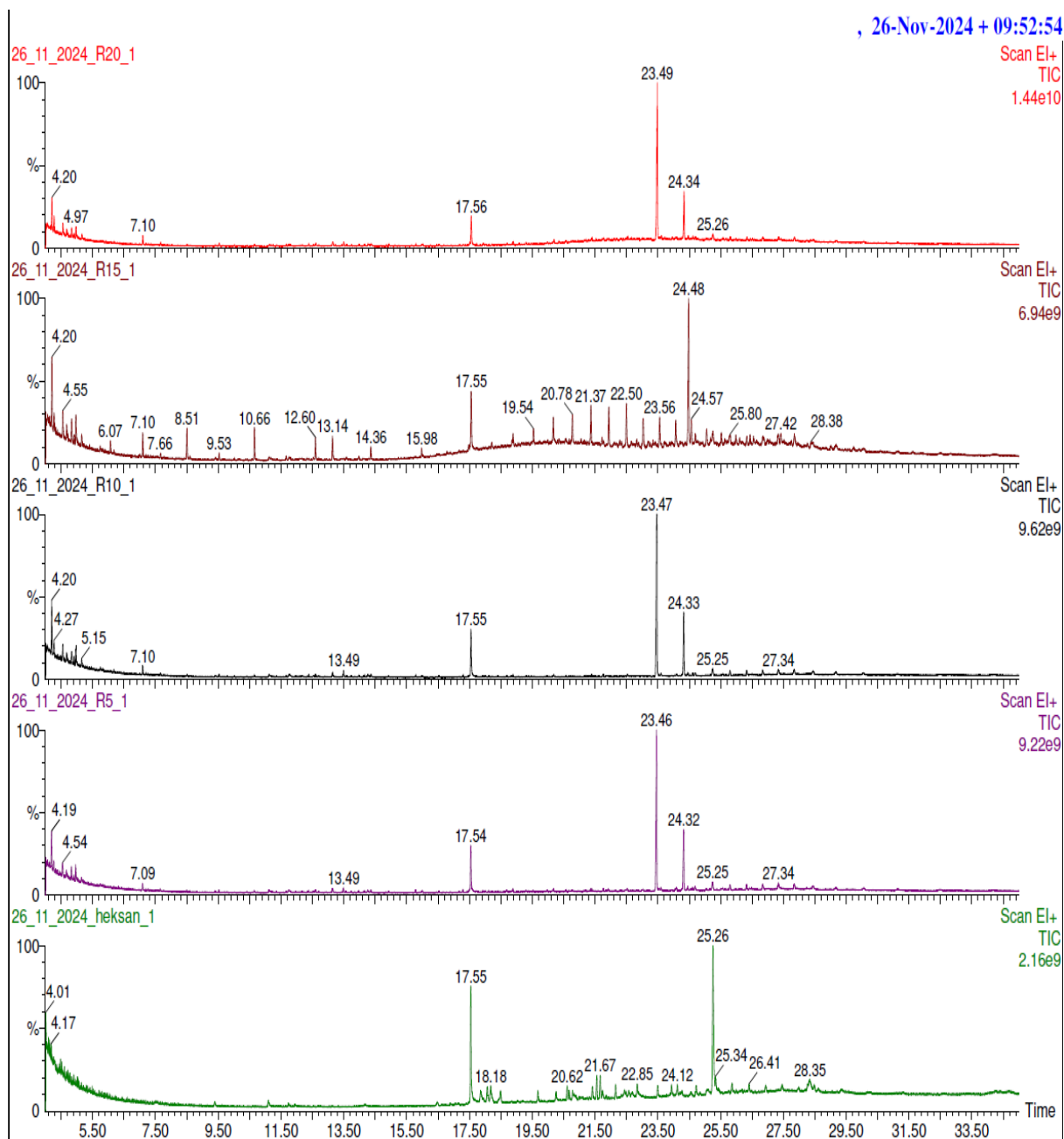
Analiza chromatograficzna została przeprowadzona na chromatografie Perkin-Elmer Clarus 680 sprzężonym z detektorem mas Perkin-Elmer Clarus SQ8T. Poniżej w Tab. 73. Zestawienie parametrów metod chromatograficznych zamieszczono szczegóły zastosowanej metody chromatograficznej.

Tab. 73. Zestawienie parametrów metod chromatograficznych.

Kolumna	Agilent DB-5ms; 15m, 0,25mm, 1µm
Gaz nośny	He 6.0
Przepływ gazu nośnego	1,0 ml/min
Objętość nastrzyku	1µl
Temperatura iniektora	320°C
Tryb nastrzyku	splitless
Program temperaturowy termostatu	40° C (2 min) → (11° C /min) → 320° C (7,5 min)
Temperatura linii transferowej	280°C
Źródło jonów	EI (70eV)
Temperatura źródła	230°C
Zakres skanowania	50 m/z – 680 m/z

Identyfikacja sygnałów została wykonana przez porównanie widm MS otrzymanych pików z wzorcowymi widmami MS zawartymi w bazie NIST MS Search 2.2.

Chromatogramy próbek oraz czystego wzorca heksanu przedstawiono Rys. 62.



Rys. 62. Chromatogramy próbek oraz czystego wzorca heksanu.

Kolorem zielonym oznaczono próbkę wzorcową heksanu o wysokiej czystości. Kolejne wykresy oznaczają: R5 – Seria 1, R10 – Seria 2, R15- Seria 3 i R20 – Seria 4.

Z przedstawionych chromatogramów wynika, że otrzymany heksan z każdej serii badań jest wysokiej czystości i można go użyć ponownie.

6. Ocena cyklu życia dla Metody III

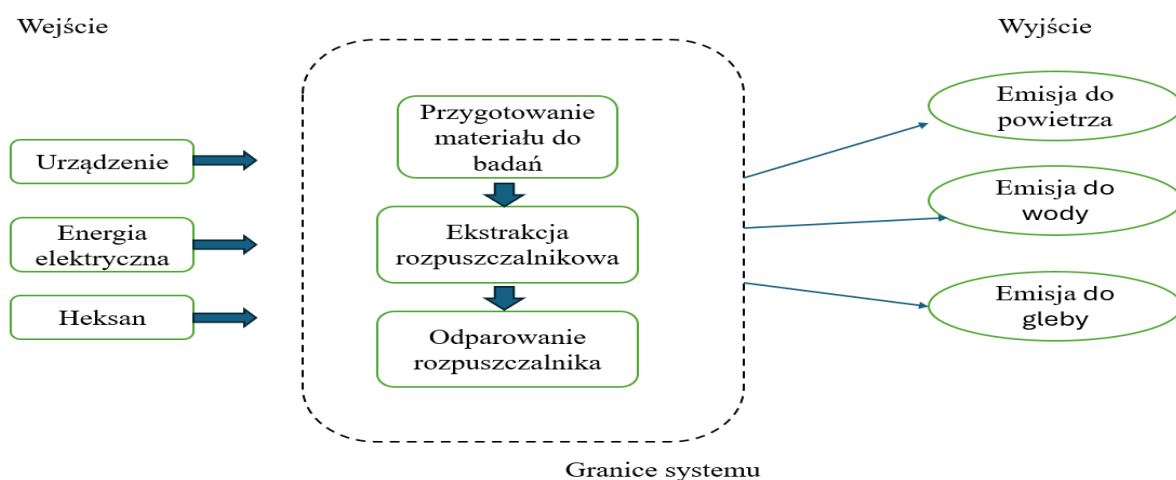
Celem przeprowadzonej oceny cyklu życia (LCA) było określenie wpływu na środowisko opracowanej technologii odseparowania żelu hydrofobowego od pozostałych surowców z odpadowych kabli żelowych w porównaniu z produkcją nowego żelu.

Analizę LCA przeprowadzono osobno dla wszystkich badanych materiałów w Metodzie III, serii 4 oraz produkcji nowego żelu jako wartości odniesienia. W tym celu wykorzystano specjalistyczne oprogramowanie SimaPro 9.6.0.1 oraz metodę analityczną ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.05 / World (2010) H [85]. Odpowiednie wskaźniki pozyskano z bazy danych ecoinvent 3 [86].

Ustanowiono wspólną **jednostkę funkcjonalną: 1 g odseparowanego żelu hydrofobowego**. Granicę układu stanowi model cradle to gate. Dla każdego z otrzymanych wyników obliczono również jego niepewność, wykorzystując do tego analizę Monte Carlo, za pomocą oprogramowania SimaPro 9.6.0.1. Analizowane metody odbywały się wyłącznie na terenie Łukasiewicz – IMN, zestawienie granic układu przedstawiono na Rys. 63.

W analizie nie uwzględniono:

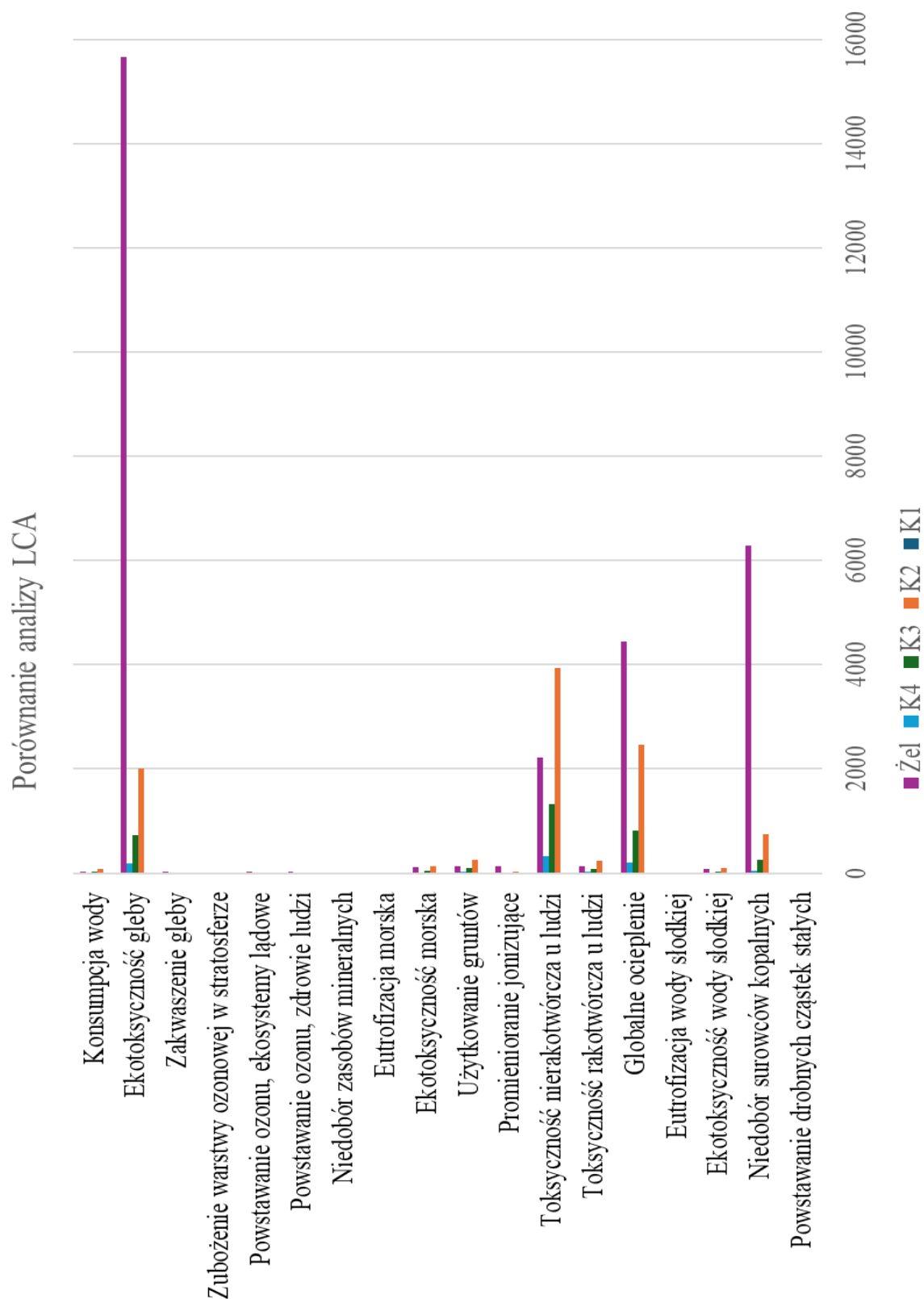
- procesu produkcji kabli żelowych – badany materiał stanowiły odpady i uznano je jako materiał wejściowy do procesu,
- transportu – z powodu braku danych dotyczących transportu wszelkie materiały i urządzenia, które znajdowały się na stanie wyposażenia instytutu uznano za nie wytwarzające wpływu środowiskowego z powodu ich transportu. Pozostałe materiały i urządzenia zakupiono w firmie oferującej sprzęt laboratoryjny znajdującej się na terenie Instytutu.



Rys. 63. Zestawienie granic systemu

Tabele z wynikami analizy LCA oraz ich graficzne przedstawienie dla każdego z badanych kabli, a także nowo wyprodukowanego żeluzumieszczono w Załączniku 2. Tab. 74

i



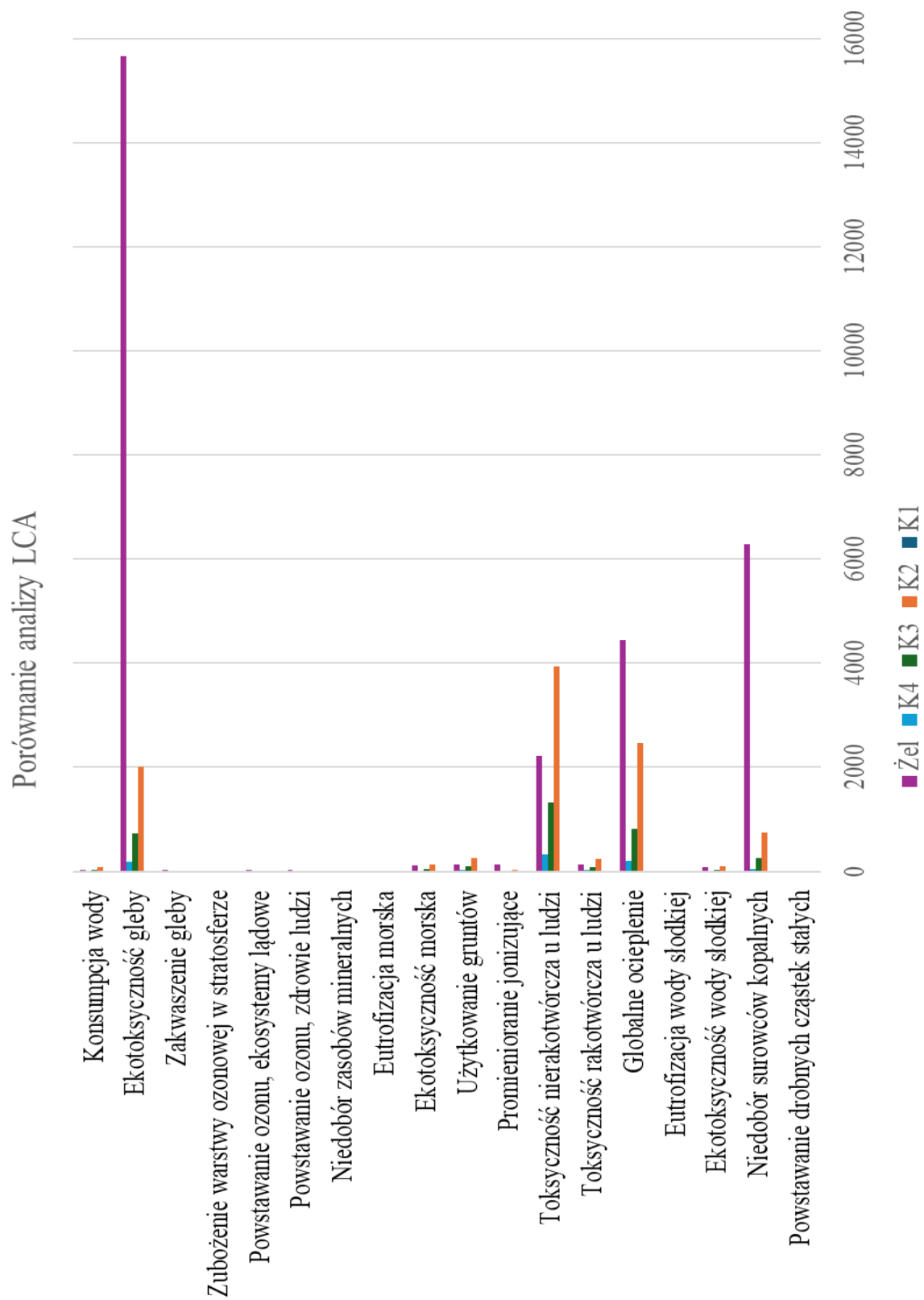
Rys. 64 przedstawiają porównanie analiz LCA badanych materiałów oraz żel. Do szczegółowej analizy wybrano wskaźniki dla których wartość przekroczyła 1000 jednostek. Z przeprowadzonej analizy LCA wynika, że wskaźnikami o największym wpływie środowiskowych są:

- niedobór surowców kopalnianych,
- globalne ocieplenie,
- toksyczność nie rakotwórcza u ludzi,
- ekotoksyczność gleby

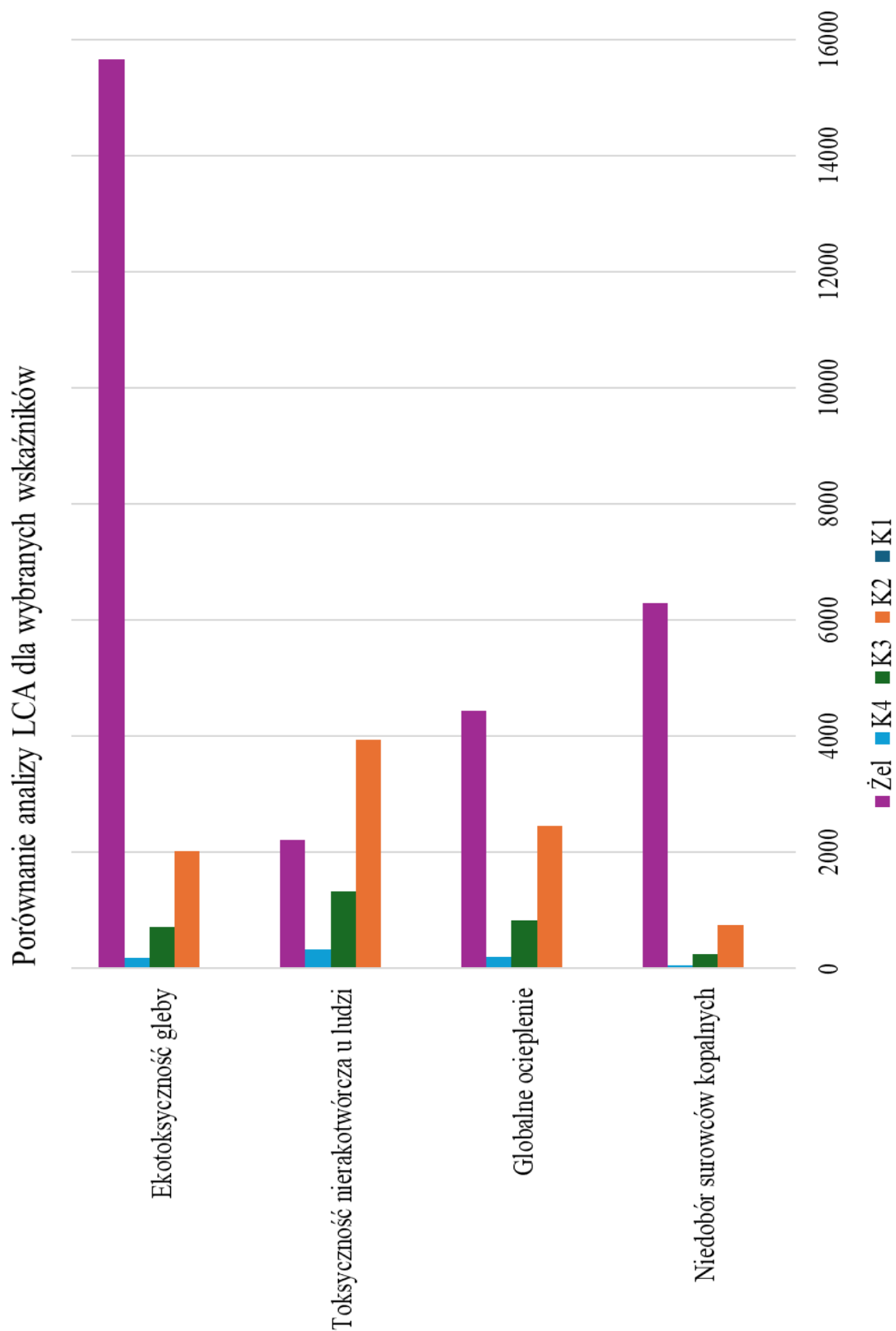
Ich graficzne przedstawienie umieszczono na Rys. 65.

Tab. 74. Porównanie analizy LCA dla K1, K2, K3, K4 oraz wyprodukowanego żel.

Wskaźnik	Jednostka	K1	K2	K3	K4	Żel
Powstawanie drobnych cząstek stałych	kg PM2.5 eq	0,01	4,51	1,51	0,36	10,07
Niedobór surowców kopalnych	kg oil eq	1,80	748,0	255,2	51,11	6292,8
Ekotoksyczność wody słodkiej	kg 1,4-	0,46	98,44	34,41	9,07	71,68
Eutrofizacja wody słodkiej	kg P eq	0,01	3,11	1,02	0,25	0,23
Globalne ocieplenie	kg CO ₂ eq	5,59	2462,	821,8	197,	4445,6
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-	1,12	229,2	80,36	21,6	131,51
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	10,6 9	3934, 88	1322, 21	329, 74	2212,6 2
Promieniowanie jonizujące	kBq Co-60	0,48	32,03	13,49	4,38	123,92
Użytkowanie gruntów	m ² a crop	2,20	254,9	95,58	29,1	129,46
Ekotoksyczność morska	kg 1,4-	0,60	134,7	46,92	12,2	108,69
Eutrofizacja morska	kg N eq	0,00	0,20	0,07	0,02	0,04
Niedobór zasobów mineralnych	kg Cu eq	0,03	1,79	0,75	0,23	4,40
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	kg NO _x eq	0,01	5,32	1,80	0,41	18,96
Powstawanie ozonu, ekosystemy	kg NO _x eq	0,01	5,47	1,85	0,41	19,53
Zubożenie warstwy ozonowej	kg CFC11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zakwaszenie gleby	kg SO ₂ eq	0,03	13,16	4,39	1,04	30,25
Ekotoksyczność gleby	kg 1,4-	11,0	2015,	720,0	185,	15663,
Konsumpcja wody	m ³	0,15	75,49	25,00	6,03	24,43



Rys. 64. Porównanie wyników analizy LCA dla K1, K2, K3, K4 oraz wyprodukowanego żelu..



Rys. 65. Porównanie wyników analizy LCA dla K1, K2, K3, K4 oraz wyprodukowanego żeluz dla wybranych wskaźników

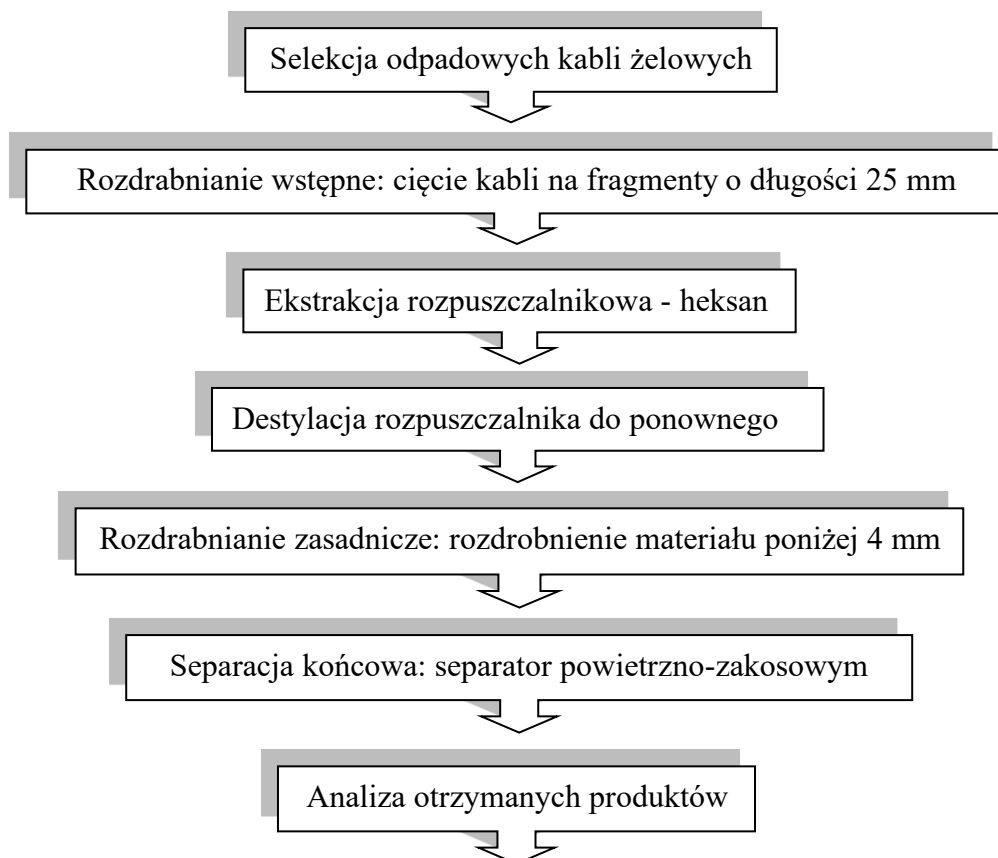
Największy negatywny wpływ na środowisko wykazuje nowo wyprodukowany żel oraz odzysk żelu z badanego kabla numer K2. Produkcja nowego żelu wymaga użycia ropy naftowej, której eksploatacja zagraża środowisku. Badany kabel numer K2 charakteryzuje się najmniejszym wagowym udziałem żelu hydrofobowego w swojej morfologii w porównaniu z innymi badanymi kablami. Skutkuje to mniejszą efektywnością odzysku żelu niż w pozostałych badaniach. Produkcja nowego żelu, w przypadku ekotoksyczności gleby oraz niedoboru surowców kopalnianych, oddziałuje kilkukrotnie bardziej niekorzystnie na środowisko niż żel odzyskany podczas omawianej technologii. Dla globalnego ocieplenia wartość negatywnego działania na środowisko mierzona jest w kg CO₂eq. Jest ona niemal dwukrotnie większa od wartości otrzymanych dla K2. Jedynie dla wskaźnika oznaczającego toksyczność nie rakotwórczą u ludzi wartości otrzymane dla badanego kabla K2 są wyższe niż dla żelu.

Najkorzystniejsze wyniki analizy LCA otrzymano dla badanego materiału K1. Wynika to z największej masy uzyskanego żelu hydrofobowego z pośród badanych materiałów, co przeliczeniu na jednostkę funkcjonalną dało najmniejszy wpływ na środowisko w omawianej analizie.

7. Opis opracowanej technologii

Metoda III polegająca na ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz odparowaniu rozpuszczalnika z mieszaniny z żelom hydrofobowym, została uznana za technologię spełniającą wszystkie założenia w omawianej pracy.

Opracowany schemat przedstawiono na Rys. 66



Rys. 66. Schemat opracowanej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych.

Selekcja odpadowych kabli żelowych na pierwszym etapie procesu pozwala na dobór optymalnych warunków procesu. Dla kabli K1 i K4 czas procesu wynosi 10 minut. Zwiększanie czasu trwania procesu, nie jest współmierne z zwiększeniem poziomu odseparowania żelu od pozostałych surowców. Kabel K3 wymaga ekstrakcji rozpuszczalnikowej trwającej minimum 15 minut. Dla kabla K2 proces należy prowadzić przez co najmniej 20 minut. Dla mieszaniny odpadowych kabli żelowych zalecany czas ekstrakcji rozpuszczalnikowej wynosi również 20 minut. Seria 4 wykonana według Metody III, wykazała dla każdego badanego materiału odzysk żelu na poziomie przekraczającym wymagany poziom 90%. Obliczenia zużytych mediów

podczas stosowania opracowanej technologii oraz koszt uzyskania 1 kg żeluz z odpadowych kabli żelowych w warunkach laboratoryjnych przedstawiono w Tab. 75

Tab. 75. Koszt odzyskania 1 kg żeluz w warunkach laboratoryjnych.

Kosz odzyskania 1 kg żeluz w warunkach laboratoryjnych								
Wyniki rzeczywiste				Wyniki przeliczone na 1 kg żeluz		Koszt mediów		Koszt uzyskania 1 kg żeluz [zł]
Badany materiał	Masa żeluz [g]	Energia elektryczna [kWh]	Zużycie heksanu	Energia elektryczna [kWh]	Zużycie heksanu [l]	Energia elektryczna [zł/kWh]	Heksan [zł/l]	
K1	13,141	0,678	159	51,594	12,100	0,505	11,50	165,20
K2	0,514	0,342	64	26,025	4,870			69,15
K3	0,899	0,383	74	29,145	5,631			79,48
K4	1,810	0,646	79	49,159	6,012			93,96

Różnice w masie uzyskanego żeluz pochodzą z morfologii badanych kabli. Zróżnicowane zużycie energii wynika z zapotrzebowania energetycznego na podgrzanie kolby z badanym materiałem i heksanem. Przewiduje się obniżenie kosztów wraz z zwiększeniem skali oraz podniesieniem Poziomu Gotowości Technologicznej z obecnego 4 TRL do 9 TRL. Technologia odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych opracowana w ramach niniejszej pracy przedstawia znaczące korzyści technologiczne w porównaniu z obecnymi technologiami przetwarzającymi tego typu odpady. Z analizy stanu techniki wynika, że przetwarzanie kabli żelowych wymaga zastosowanie osobnej linii technologicznej. Technologia przedstawiona w pracy może zostać wkomponowana w linie technologiczne do recyklingu kabli miedzianych. Pozwala to na zastosowanie linii do wszelkich typów kabli miedzianych, nie powodując pogorszenia jakości końcowych produktów. Analiza stanu techniki wykazała, że dotychczas stosowane metody nie spełniają założeń Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Przedstawione w pracy metody mokre oraz hybrydowe generują odpady wtórne w postaci ścieków, z kolei metody suche przyczyniają się do powstawania gazów zawierających lotne związki organiczne. Opracowana technologia nie generuje odpadów wtórnych oraz pozwala na odzysk żeluz hydrofobowego.

8. Podsumowanie pracy

Badania rynkowe przedstawiły potencjał branży recyklingowej kabli miedzianych. Z kolei analiza stanu techniki związana z recyklingiem kabli żelowych wykazała potrzebę opracowania jednolitej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych.

Kable żelowe są materiałem trudnoseparowalnym ze względu na zawartość żelu hydrofobowego. Badanie morfologiczne wykazało obecność żelu w budowie kabli na poziomie dla $K1 = 9,07\%$, $K2 = 6,35\%$, $K3 = 9,21\%$ i $K4 = 5,77\%$

Na podstawie przeprowadzonych badań DTA/TG określono temperaturę 105°C jako temperaturę dopuszczalnie najwyższą do przeprowadzenia odseparowania żelu od pozostałych surowców bez wpływu na ich właściwości.

Określono optymalny stopień granulacji próbek kabla żelowego na długość 25mm.

Kriogeniczne rozdrabnianie kabli firm Tele-Fonika i Bitner wykazało średni uzysk żelu na poziomie 46,82%. Dla prób 3/2 oraz 4/3 uzysk żelu wyniósł ponad 80%, natomiast w próbie 4/2 nie wykazano uzysku żelu. Badania kriogenicznego rozdrabniania wykazały trudność w utrzymaniu żelu hydrofobowego w formie krystalicznej. Dalsze badania wymagały stworzenia instalacji z zamkniętym obiegiem ciekłego azotu. Na tym etapie pracy zaniechano dalszych badań z wykorzystaniem LN_2 .

Podczas badań pirolizy kabli żelowych zauważono niekorzystane oddziaływanie oleju na układ pomiarowy objawiające się w postaci zatykania przewodów z gazem oraz powodujące awarie gazomierza. Działanie to wpływało niekorzystnie na przeprowadzone próby. Zatykanie układu pomiarowego gazu wymuszało działania naprawcze, które rozszczelniały układ. Widoczny na wykresach wzrost zawartości tlenu spowodowany jest zatykaniem układu gazowego i koniecznością jego naprawy. Niska zawartość tworzyw sztucznych w badanym materiale wpłynęła na stosunkowo niskie ilości produkowanego oleju pirolitycznego (2-3%) oraz karbonizatu (poniżej 1%) masy produktów. Zastosowanie procesu pirolizy pozwoliło na oddzielenie metali od tworzyw sztucznych i oddzielenie drutów miedzianych oraz aluminiowego ekranu.

Dla otrzymanych frakcji stałych, zawartość węgla, miedzi oraz aluminium wynosiła:

- - karbonizat – zawartość C 64-73,7%,
- - druty miedziane – zawartość Cu 99,0- 99,5%
- - ekran aluminiowy – zawartość Al 95,4-97,3%

Rozdrabnianie badanego materiału procesem odseparowania żelu powoduje wysoki stopień strat w postaci zatrzymywania się materiału w przestrzeni pomiędzy nożami, a także na sicie. Badania odseparowania żelu przy pomocy gorącej wody wykazały średni wynik uzysku żelu na poziomie 43,67%. Z kolei średni poziom wilgotności badanej próbki wyniósł 6,06% i uniemożliwiał kontynuowanie badań na kolejnych separatorach. Ponadto proces ten generuje odpad wtórny w postaci zanieczyszczonych ścieków. Najwyższy uzysk odseparowania żelu uzyskano dla procesu separacji przy użyciu gorącego powietrza, za pomocą opalarki. Średni poziom uzysku żelu dla tej metody wyniósł 62,72%. Badania separacji wykazały, pozytywny wynik dla separacji przy użyciu separatora powietrzno-zakosowego zig-zag, Natomiast dla separacji przy użyciu separatorów: stołowo-potrząsalno-powietrznego oraz elektrodynamicznego wynik jest negatywny. Analiza DTA/TG otrzymanych końcowych produktów potwierdziła brak istotnych zmian we właściwościach fizyko-chemicznych tych produktów. Czystość otrzymanej miedzi określono na poziomie 99,9%.

Wykonano 84 próby odseparowania żelu od pozostałych surowców, 28 prób dla każdej Metody. W Metodzie I czynnikiem służącym do odseparowania żelu była podgrzana woda wodociągowa. Średni poziom odseparowania dla Metody I żelu wyniósł od 16,23% do 25,45%. Z uwagi na fakt, że jest to poziom znacząco niższy od oczekiwanego 90%, uznano tę metodę za nieefektywną. Badania przeprowadzone w ramach Metody II skupiały się na oddziaływaniu na próbki powietrzem atmosferycznym podgrzanym do temperatury ok. 105°C i przepływie 500 l/min. Dla Metody II uzyskano znacząco lepsze wyniki niż dla Metody I. Średni poziom odseparowania żelu wyniósł od 21,82% do 60,31%. Metodę II również uznano za nieefektywną, ponieważ nie osiągnięto wymaganego poziomu 90% odseparowania żelu hydrofobowego. W Metodzie III wykorzystano właściwości heksanu jako rozpuszczalnika substancji organicznych. Przeprowadzone badania wykazały zadowalający średni poziom odseparowania żelu od 89,13% do 96,55%. Metodę III uznano za najbardziej efektywną spośród badanych metod i spełniającą założony w pracy cel.

Powstałe podczas prowadzenia procesu w Metodzie I roztwory zostały poddane analizie chemicznej. Wyniki analizy wykazały, że badane roztwory w wybranych wskaźnikach nie przekraczają dopuszczalnych pozwalających na zrzucenie ich jako ścieki do zbiorników zewnętrznych.

Podczas prowadzenia badań dla Metody I i II prowadzono analizę składu gazów i wybranych emisji. Wynik analizy potwierdził, że stężenia emisji wybranych zanieczyszczeń gazowych nie przekraczają dopuszczalnych poziomów.

Wykorzystany w Metodzie III heksan, skończonym procesie został poddany analizie chromatograficznej. Badanie to wykazało wysoką czystość heksanu i możliwość jego ponownego użycia.

Dla wszystkich badanych metod wykonano wstępną analizę środowiskową (LCA) wykorzystując specjalistyczne oprogramowanie SimaPro 9.6.0.1. Analiza wykazała wpływ przeprowadzonych badań na następujące wskaźniki: ekotoksyczność wód słodkich, toksyczność rakotwórczą u ludzi oraz ekotoksyczność morską.

Praca koncentruje się na opracowaniu nowatorskiej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, z uwzględnieniem metod fizycznych, chemicznych oraz ich hybrydowych połączeń. Szczególny nacisk położono na możliwość ponownego wykorzystania odzyskanych materiałów, co wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym.

Nowatorskie podejście polegało na analizie możliwości odzysku żelu hydrofobowego z efektywnością przekraczającą 90%. Badania wykazały, że odzyskany żel może być traktowany jako pełnowartościowy surowiec wtórny, a nie odpad, co pozwala na wypełnienie istotnej luki technologicznej w dotychczasowych procesach recyklingu.

Efektem praktycznym projektu są wnioski z wielowariantowych prób przetwarzania odpadowych kabli żelowych, które doprowadziły do opracowania założeń technologicznych umożliwiających:

- odzysk miedzi o czystości 99,9%,
- odzysk żelu hydrofobowego na poziomie powyżej 90% udziału masowego w strukturze kabla.

9. Wnioski końcowe

1. Analiza rynku oraz stanu techniki związana z recyklingiem kabli miedzianych potwierdza **I hipotezę badawczą**, o trudności w przetwarzaniu tego typu odpadów. Potencjał w zakresie możliwości odzysku poszczególnych surowców potwierdza potrzebę opracowania jednolitej technologii odzysku surowców z odpadowych kabli żelowych, zgodą z Gospodarką o Obiegu Zamkniętym.
2. Badania morfologiczne wybranych kabli żelowych wykazały obecność żeluzna na poziomie od 5,77% do 9,21% budowy całego kabla.
3. Poziom rozdrobnienia kabli żelowych ma znaczący wpływ na skuteczność odzysku surowców. Wyniki badań określenia stopnia granulacji wykazały, że najkorzystniejszą wielkością próbek jest ich długość wynosząca 25 mm.
4. Maksymalna temperatura, jaką kabel można procesować bez zmiany właściwości polimerów otulających kable to około 105°C.
5. Wykonane próby kriogenicznego rozdrabniania wykazały największe uzyski żeluzna przy użyciu kruszarki walcowo-śrubowej, na poziomie 46,82%. Metoda kriogeniczna wpływa pozytywnie na rozdrabnianie kabli żelowych i poziom odzysku żeluzna hydrofobowego, co potwierdza **IV hipotezę badawczą**.
6. Podczas procesu pirolizy uzyskano niskie ilości oleju pirolitycznego (2-3%) oraz karbonizatu (poniżej 1%) w stosunku do wszystkich produktów tego procesu.
7. Ciepło spalania oleju pirolitycznego wynosi 44,887 KJ/g i jest zbliżone do ciepła spalania ciekłych paliw takich jak: benzyna, olej napędowy i olej opałowy.
8. W uzyskanej frakcji stałej średnie zawartości węgla, miedzi oraz aluminium wynosiły:
 - karbonizat – zawartość C 70,67%,
 - druty miedziane – zawartość Cu 99,27%
 - ekran aluminiowy – zawartość Al 96,13%

9. Zestawienie głównych grup związków organicznych zawartych w poszczególnych próbkach, sugeruje, że w trakcie procesu pirolizy kabli żelowych wytwarzane są zróżnicowane związki organiczne. Związki z grupy WWA wykazują silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne.
10. Badania odseparowania żelu przy pomocy gorącej wody wykazały średni wynik uzysku żelu na poziomie 43,67%. W badanych materiałach oznaczono wilgotność, średni wynik wyniósł 6,06%. Wysoka wilgotność oraz niski stopień odseparowania żelu uniemożliwiły kontynuowanie badań na kolejnych separatorach.
11. Najwyższy uzysk odseparowania żelu uzyskano dla procesu separacji przy użyciu gorącego powietrza, za pomocą opalarki. Średni poziom uzysku żelu dla tej metody wyniósł 62,72%.
12. Badania wykazały, że proces odseparowania żelu przy użyciu gorącego powietrza nie spełnia założonego w pracy poziomu odzysku żelu hydrofobowego na poziomie 90%, natomiast technologicznie pozwala na dalsze procesowanie z kablami żelowymi.
13. Analiza DTA/TG otrzymanych końcowych produktów potwierdziła brak istotnych zmian w właściwościach fizyko-chemicznych otrzymanych produktów, procesie odzysku surowców w kablach żelowych.
14. Czystość otrzymanej miedzi określono na poziomie 99,9%.
15. Dla Metody I nie uzyskano poprawy efektywności odseparowania żelu od pozostałych surowców. Otrzymany poziom od 16,23% do 25,45% jest znacząco niższy od założonego poziomu 90% odseparowania żelu.
16. Stwierdzono brak możliwości poprawy efektywności dla Metody II. Maksymalny uzyskany poziom 60,31% odseparowania żelu jest poniżej wymaganego poziomu.
17. Metodę III uznano za najbardziej efektywną spośród badanych metod i spełniającą założony w pracy cel. Dla serii 2, 3 i 4 średni poziom odseparowania żelu hydrofobowego od pozostałych surowców wyniósł od 93,66% do 96,55%.

18. Opracowana technologia może zostać kompatybilnie połączona z istniejącymi liniami przetwarzania kabli miedzianych. Badania laboratoryjne potwierdziły słuszność **V hipotezy badawczej**.
19. Zastosowanie Metody III dla pozostałych badanych materiałów wykazało, że wymaganą skuteczność otrzymano dla serii 4. W związku z tym stwierdzono, że wymagany czas trwania procesu wynosi 20 min. Wyniki te są potwierdzeniem **VI hipotezy badawczej**.
20. Analiza chemiczna otrzymanych w pracy roztworów wodnych wykazała, że nie przekraczają dopuszczalnych poziomów i mogą zostać zrzucone jako ścieki do zbiorników zewnętrznych.
21. Z przeprowadzonej analizy gazów wynika, że stężenia emisji wybranych zanieczyszczeń gazowych powstałych podczas procesów nie przekraczają dopuszczalnych poziomów.
22. Analiza chromatograficzna heksanu wykorzystanego w Metodzie III, potwierdziła możliwość ponownego jego wykorzystania. Heksan przeprowadzonych procesach charakteryzował się wysoką czystością.
23. Wstępna analiza środowiskowa wykazała, że prowadzone procesy mają znaczący wpływ na następujące wskaźniki: ekotoksyczność wód słodkich, toksyczność rakotwórczą u ludzi oraz ekotoksyczność morską.
24. Opracowana technologia potwierdziła możliwość efektywnego rozdziału żelu hydrofobowego od metalu i tworzywa sztucznego, spełniając również cele Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, potwierdza **II i III hipoteze badawczą**.
25. Kontynuacja prac wdrożeniowych wymaga zwiększenia skali instalacji oraz ilości przetworzonych kabli żelowych z skali laboratoryjnej (TRL 4) do zastosowania przemysłowego (TRL 9). Opracowana technologia wykazuje potencjał wdrożeniowy przemysłowo. Istnieje zastosowanie przemysłowych instalacji do ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz odparowania rozpuszczalnika i jego ponownego użycia. Przewiduję się, że wyzwaniem podczas zwiększania gotowości technologicznej będzie utrzymanie odzysku żelu hydrofobowego na poziomie powyżej 90 % udziału masowego. Natomiast potencjalne korzyści obejmują mniejsze zużycie mediów w przeliczeniu na 1 kg odzyskanego żelu, co przełoży się na obniżenie kosztów wykonywanego procesu oraz zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko.

Bibliografia

- [1] Konstytucja Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 kwietnia 1997 roku (Dz. U. Nr 78 poz. 483, z 2001 r. Nr 28, poz. 319, z 2006 r. Nr 200, poz. 1471 oraz z 2009 r. Nr 114, poz. 946).
- [2] Rządowa strona informacyjna Ministerstwa Rozwoju i Technologii; <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologia/cele-zrownowazonego-rozwoju> dostęp lipiec 2025. [Online]
- [3] Coroczna publikacja dotycząca podstawowych informacji o bilansach wybranych surowców i materiałów; Główny Urząd Statystyczny Gospodarka materiałowa w 2018 r. ISSN: 1732-4939, Warszawa, Rzeszów 2019 r.
- [4] Coroczna publikacja dotycząca podstawowych informacji o bilansach wybranych surowców i materiałów; Główny Urząd Statystyczny Gospodarka materiałowa w 2019 r. ISSN: 1506-6886, Warszawa, Rzeszów 2020 r.
- [5] Strona informacyjna dla branży elektrotechnicznej; <https://www.rynekelektryczny.pl/produkcja-kabli-i-przewodow-w-polsce/#> dostęp listopad 2021. [Online]
- [6] Strona informacyjna dla branży elektrotechnicznej; <https://www.rynekelektryczny.pl/przemysl-kablowy-w-polsce-statystyki-produkcji/> dostęp lipiec 2025 [Online]
- [7] Strona organizacji zajmującej się rynkiem branży miedziowej; <https://www.copper.org/environment/lifecycle/ukrecyc.html> dostęp marzec 2024. [Online]
- [8] Strona organizacji Advancing Standards Transforming Markets <https://sn.astm.org/features/bright-future-recycled-copper-jf22.html> dostęp marzec 2023 [Online]
- [9] Antonia Loibl Luis A. Tercero Espinoza, „Current challenges in copper recycling: aligning insights from material flow analysis with technological research developments and industry issues in Europe and North America, Resources. Conservation and Recycling, Volume 169, 2021, 105462, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105462>.
- [10] Caisa Samuelsson Bo Björkman, „Handbook of Recycling. Wydawnictwo Elsevier 2014. ISBN 978-0-12-396459-5
- [11] Strona informacyjna o rodzajach kabli elektrycznych I ich charakterystyka www.topcable.com, Electrical Cable Types, Sizes, and Installation. <https://www.topcable.com/blog-electric-cable/en/electrical-cable-types/>. Dostęp luty 2022 [Online]

- [12] XU, J. et al. 2019. Separation of copper and polyvinyl chloride from thin waste electric cables: A combined PVC-swelling and centrifugal approach. *Waste Management*, 89, 27–36. ISSN 0956-053X
- [13] XU, J. et al. 2018. Validation of a deplasticizer–ball milling method for separating Cu and PVC from thin electric cables: A simulation and experimental approach. *Waste Management*, 82, 220–230. ISSN 0956-053X.
- [14] Sa Xiao et.al The Treatment Technology of Recycling Scrap Wire and Cable 4th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering (ICSEEE 2015); Atlantis Press part of Springer Nature; DOI: 10.2991/icseee-15.2016.82
- [15] Blinová L. Godovčín P. Importance of recycling the waste-cables containing copper and pvc. research papers faculty of materials science and technology in Trnava Slovak University Of Technology In Bratislava 2021, Volume 29, Number 48 DOI 10.2478/rput-2021-0001.
- [16] Tran CH. D., Salhofer, S. P. 2018. Processes in informal end-processing of e-waste generated from personal computers in Vietnam. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, 1154–1178, ISSN 1611-8227.
- [17] Li L. et al. 2017. Overview of the recycling technology for copper-containing cables. *Resources, Conservation & Recycling*, 126, 132–140. ISSN 0921-3449.
- [18] Celik C. et al. 2019. Recycling of waste electrical cables. *Material Science & Engineering International Journal*, 3(4), 107–111. ISSN 2574-9927.
- [19] Bezerra De Araújo M. C. P. et al. 2008. Electronic scraps - Recovering of valuable materials from parallel wire cables. *Waste Management*, 28, 2177–2182. ISSN 0956-053X.
- [20] Wilczek, M. et al. 2004. Optimised technologies for cryogenic grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 74S, S425–S434. ISSN 0301-7516.
- [21] Patent CN101404194A: Method and device for stripping outer casing of waste plastic wire by utilizing liquid nitrogen low temperature technology
- [22] Moksins, V. et al. 2011. Method of removal of the plastic insulator from waste cables by passing them between two rotating rolls that have different surface temperatures. In: *Environmental Engineering. The 8th International Conference: Lithuania, Vilnius*, pp. 228–232. ISBN 978-9955-28-827-5.
- [23] Patent CN103198906A: Waste wire recovery method based on high-pressure water jet and waste wire recovery device based on high-pressure water jet.
- [24] Shing-Wen, S., Min-Shing, T. 2008. Hot water separation process for copper and insulating material recovery from electric cable waste. *Waste Management & Research*, 18(5), 478–484. ISSN 0734-242X.

- [25] Yang, L. et al. 2011. Recycling electrically-conductive metal and insulating material from cable waste by ultrasonic. In: Third International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation (ICMTMA 2011): China, Shanghai, pp. 4–7. ISBN 978-0-7695-4296-6/11.
- [26] Lu, J. et al. 2019. Separation mechanism of polyvinyl chloride and copper components from swollen electric cables by mechanical agitation. *Waste Management*, 93, 54–62. ISSN 0956-053X.
- [27] Lambert, F. et al. 2015. Copper leaching from waste electric cables by biohydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 76, 38–46. ISSN 0892-6875.
- [28] Anastassakis, G. N. et al. 2015. Recovery of residual copper from low-content tailings derived from waste electrical cable treatment. *International Journal of Mineral Processing*, 143, 105–111. ISSN 0301-7516.
- [29]] Kumar, H. et al. 2020. Highly efficient recovery of high-purity Cu, PVC, and phthalate plasticizer from waste wire harnesses through PVC swelling and rod milling. *Reaction Chemistry & Engineering*, 9, 1805-1813. ISSN 2058-9883.
- [30] Conesa, J. A. et al. 2013. Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants. *Chemosphere*, 91, 118–123, 2013. ISSN 0045-6535.
- [31] Zabłocka-Malicka, M. et al. 2015. Recovery of copper from PVC multiwire cable waste by steam gasification. *Waste Management*, 46, 488–496. ISSN 0956-053X.
- [32] Informacja ustna pozyskana od pracowników firmy recylkingowe HM Mercury z. o.o. Bielsko-Biała
- [33] Strona dotycząca szerzeniu wiedzy o zrównoważonym rozwoju <https://www.schoolofsustainability.it/efficient-managing-waste-is-the-first-step-towards-a-circular-economy/>. Dostęp kwiecień 2022
- [34] Rahman, S. M. M., Kim, J. 2020. Circular economy, proximity, and shipbreaking: A material flow and environmental impact analysis. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120681. ISSN 0959-6526.
- [35] Hysa, E. et al. 2020. Circular economy innovation and environmental sustainability impact on economic growth: An integrated model for sustainable development. *Sustainability*, 12(12). ISSN 2071-1050.
- [36] www.dnr.wi.gov, Keepin' it in the loop : a recycling activity and learning guide for educators and students, grades K-8. Dostęp kwiecień 2022 [Online].

- [37] Organizacji non-profit z siedzibą w Wielkiej Brytanii zajmująca się badaniami w sektorze nauki; Ritchie, H. FAQs on Plastics. <https://ourworldindata.org/faq-on-plastics#what-are-the-environmental-impacts-of-landfills>. Dostęp kwiecień 2022 [Online].
- [38] Makuleke, P., Ngole-Jeme, V. M. 2020. Soil Heavy Metal Distribution with Depth around a Closed Landfill and Their Uptake by *Datura stramonium*. *Applied and Environmental Soil Science*, 2020. ISSN 1687-7667.
- [39] Teta, C., Hikwa, T. 2017. Heavy metal contamination of ground water from an unlined landfill in Bulawayo, Zimbabwe. *Journal of Health and Pollution*, 7(15), 18–27. ISSN 2156-9614.
- [40] Cesaro, A. et al. 2019. A relative risk assessment of the open burning of WEEE. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 11042–11052. ISSN 1614-7499.
- [41] Forti, V. et al. 2020. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, Flows, and the Circular Economy Potential, p. 120. ISBN: 978-92-808-9114-0.
- [42] Baterna, C. Is Recycling Copper Good for the Environment? Available at <https://sciencing.com/recycling-copper-good-environment-18437.html>. Dostęp kwiecień 2022 [Online].
- [43] Strona informująca o użyciu żelu <https://paraffinwaxco.com/cable-jelly/> dostęp marzec 2021. [Online]
- [44] Nieżelaznych Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali. Raport rynkowy dotyczący kabli żelowych. 2023.
- [45] Cable filling and protection compounds catalog. Repsol dostęp kwiecień 2023.
- [46] Oferta cenowa żelu <https://www.indiamart.com/proddetail/cable-jelly-for-cable-filling-compound-1201444148.html> dostęp kwiecień 2023. [Online]
- [47] Oferta cenowa żelu <http://www.sunchem.in/cable-filling-compound.htm> dostęp kwiecień 2023. [Online]
- [48] Biuletyn Urzędu Patentowego. Warszawa: Wydawnictwo Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej, 1998. 8 (634) INDEKS 3532265 ISSN - 0137 - 8015.
- [49] Informacja handlowa <https://icsochp.com.pl/petrozel-wpc-8/> dostęp grudzień 2021. [Online]
- [50] Patent; C. Kallas W. Reclamation of conductive wire from cable. 4173493A US, 6 listopad 1979.
- [51] Patent; Carr H. S. Schobert M. A., Taylor J. J. Process for reclaiming jelly-filled telecommunication cables. US4363449A USA, 14 grudzień 1982.

- [52] Patent; T. Rowe D. Process and apparatus for recycling jelly filled cable. WO9959167A1 Australia, 18 listopad 1999.
- [53] Patent; T Rowe D. Process and apparatus for recycling jelly filled cable. AU3322899A 29 listopad 1999.
- [54] Patent; Fann D. M. Lu S. C., Lin Y. C., Liu J. Y., Hsu H. P. Cascade extracting and solvent refreshing method for recycling jelly cables. US2005166944A1 4 sierpień 2005.
- [55] Patent; Recycling device for jelly filling cable and Recycling method for the same. KR100943060B1 Korea Południowa, 17 luty 2010.
- [56] Patent; Recycling device for communication cable and method using the same. KR101147919B1 Korea Południowa, 24 maj 2012.
- [57] Patent; A copper wire of jelly cable recycling device and recycling method using thereof. KR101235798B Korea Południowa, 21 luty 2013.
- [58] Patent; Re-fabricating device of un useful copper cable and method of said it. KR101395385B1b Korea Południowa, 14 maj 2014.
- [59] Patent; Apparatus for recovering jelly from jelly filling cable. KR20140106790A Korea Południowa, 4 wrzesień 2014.
- [60] Patent; Method for recovering jelly from jelly filling cable. KR20140112133A Korea Południowa, 23 wrzesień 2014.
- [61] Patent; Patent; Apparatus for recycling a jelly filling cable and method therefor. KR20150024591A Korea Południowa, 9 marzec 2015.
- [62] Patent; Method for insulation jelly collection of jelly charging communication cable. KR20150028394A Korea Południowa, 16 marzec 2015.
- [63] Patent; Insulation jelly collection device of jelly charging communication cable. KR20150028393A Korea Południowa, 16 marzec 2015.
- [64] Patent; Device and method for recycling composite material cable. WO2015111780A1 Korea Południowa, 15 lipiec 2015.
- [65] Patent; Method for recycling of waste cable. KR101650321B1 Korea Południowa, 24 sierpień 2016.
- [66] Patent; Waste wire recycling apparatus. KR101593132B1 Korea Południowa, 12 luty 2016.
- [67] Patent; Recycling apparatus of jelly filled waste cable to recover copper in high purity and the recycling method using the same. KR101690827B1 Korea Południowa, 28 grudzień 2016.

- [68] Patent; Apparatus for recycling a jelly filling cable. KR101739567B1 Korea Południowa, 24 maj 2017.
- [69] Patent; Apparatus for recycling a jelly cable. KR20170119912A Korea Południowa, 30 październik 2017.
- [70] Nowak S. Kraków, PL, Żaba K., Kraków, PL, Małecki S., Zabierzów, PL, Jarosz P., Kraków, PL, Kubis A., Czechowice-Dziedzice, PL, Rękas A., Kraków, PL. Sposób odzyskiwania materiałów, zwłaszcza miedzi ze złomu kabli i przewodów z izolacją przeciwwilgociową. P.399713 Polska, 28 06 2012.
- [71] Bajorek J. Gardela A.,. Results of experimental development work on innovative recycling of waste jelly-filled copper-core cables with a steel suspension wire. Ochrona korozją. 3, 2022, Tom 65, ISSN 0473-7733.
- [72] Eldan Recycling. eldan-recycling.com/pl. dostęp styczeń 2025 [Online]
- [73] Katalog Telefonika, Droga do informacji Kable Telekomunikacyjne wydanie II. 2020.
- [74] Katalog kabli i przewodów Bitner. 2020.
- [75] Serwis sprzedażowy kabli <https://kompleksmedia.pl/> dostęp styczeń 2025 [Online]
- [76] Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i żywności. Kubiak Mariusz S. 94 s 31-36, brak miejsca: Problemy Higieny i Epidemiologii., 2013, Tom 1.
- [77] Bader P. Błogowska K. Laboratorium termodynamiki. Warszawa: OWPW, 2008.
- [78] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.
- [79] Wartości dopuszczalne ustalone dla Łukasiewicz - IMN przez PWiK w Gliwicach.
- [80] Rozporządzenia Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów.
- [81] Oferta sprzedażowa środków chemicznych dla Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych 2024.
- [82] Kleiber M. Joh R., Span R.,. Properties of Pure Fluid Substances, [w:] VDI Heat Atlas, Springer Berlin Heidelberg, 2010, DOI: 10.1007/978-3-540-77877-6_18, ISBN 978-3-540-77876-9.

- [83] PN-EN 60247:2008. Ciecze elektroizolacyjne. Pomiar przenikalności elektrycznej względnej, współczynnik strat dielektrycznych ($\tan \delta$) i rezystywności przy prądzie stałym.
- [84] A. Dereń U. Marzec. PROTOKÓŁ Nr EE/EM1/2168/25 badania przenikalności dielektrycznej i rezystywności skośnej PETROŻELU. Gliwice: Zakład Pomiarowo-Badawczy Energetyki "ENERGOPOMIAR-ELEKTRYKA" Sp. z o.o. Gliwice, 2025.
- [85] Library Methods. SimaPro database manual Methods library. 2024.
- [86] Baza danych wskaźników wykorzystywanych do analizy LCA <https://ecoinvent.org/> dostęp czerwiec 2025. [Online]

Załącznik 1

Próba C1 – piroliza kabli żelowych

Badaniom poddano kable żelowe opisane w morfologii.

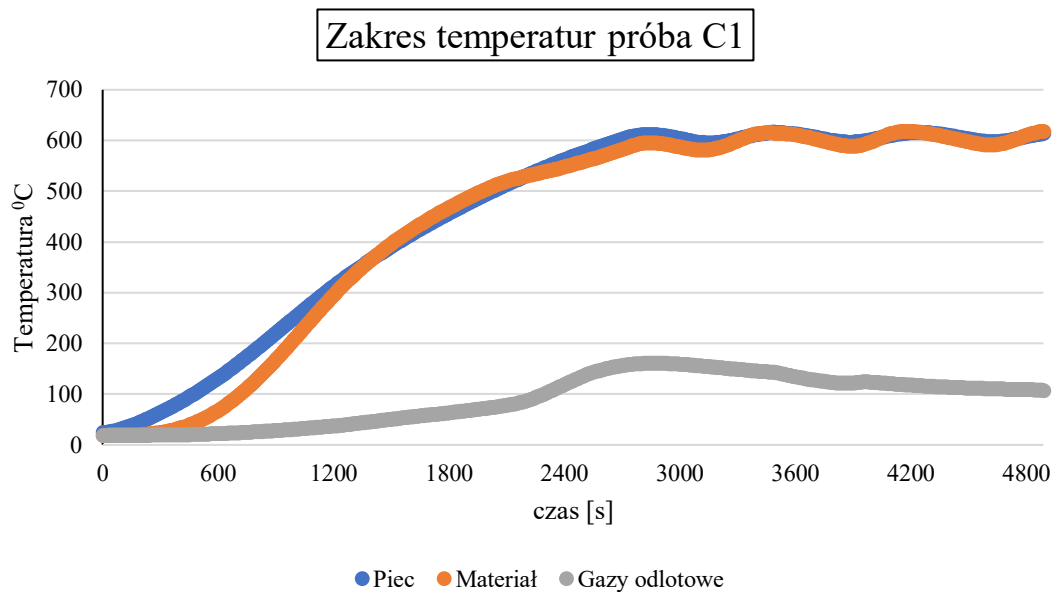
Podczas prób zarejestrowano:

- stan gazomierza, pobór energii (Tab. 76. Dane techniczne próby C1.Tab. 76),
- zakres temperatury próby (Rys. 67),
- rozkład temperatury w trakcie procesu (Tab. 77),
- analizę CO, CO₂, O₂ [%] (Rys. 68),
- analizę CO [ppm] (Rys. 69),
- bilans masowy próbki (Tab. 78).

Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w Tab. 79

Tab. 76. Dane techniczne próby C1.

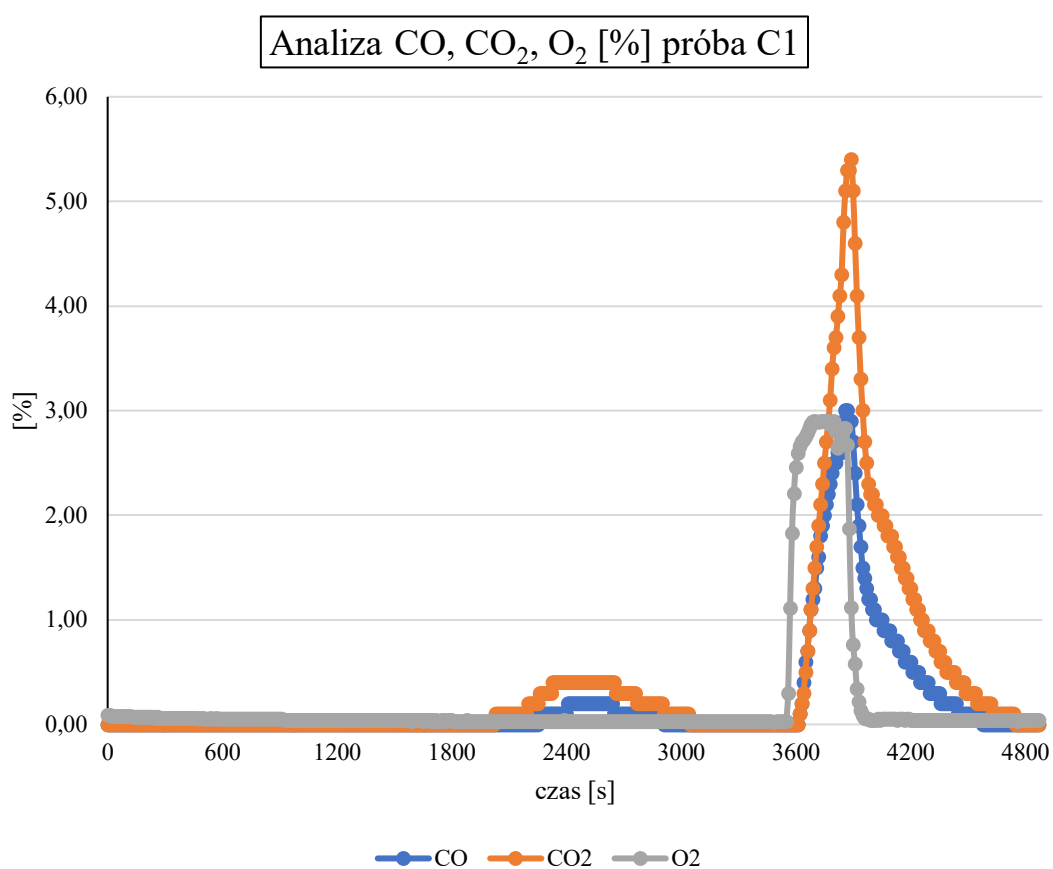
Dane techniczne próby C1	
Materiał badawczy	Kable żelowe
Masa materiału	139,89 g
Temperatura nastawy pieca	600°C
Stan gazomierza	przed pirolizą: 15,810; pirolizie: 15,867, różnica: 0,057 m ³
Temperatura gazomierza	18,5°C
Pobór energii	3,63 kWh
Uwagi	brak



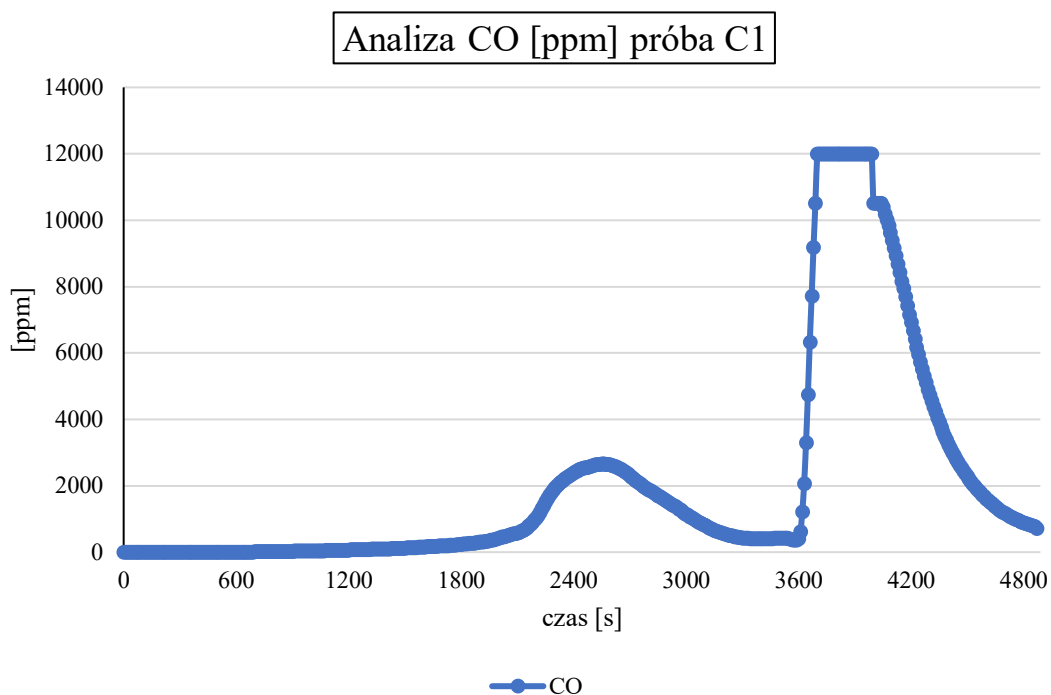
Rys. 67. Zakres temperatur próba C1.

Tab. 77. Rozkład temperatur w trakcie próby C1.

Rodzaj materiału	Miejsce pomiaru	Temperatura minimalna [°C]	Temperatura maksymalna [°C]	Temperatura średnia [°C]
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	piec	27,8	611,1	452,33
	materiał	20,5	594,7	438,83
	gaz	18,1	160,3	89,28



Rys. 68. Analiza stężeń CO, CO₂, O₂ [%] podczas próby C1.



Rys. 69. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C1.

Tab. 78. Bilans masowy produktów pirolizy próby C1.

Rodzaj materiału	Masa próbki próbą [g]	Masa próbki próbie [g]				
		Fracja stała			Fracja ciepla	Fracja gazowa
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	139,89	Karbonizat	Miedź	Aluminium		
		0,98	84,97	6,20	5,0	42,74
SUMA	139,89	139,89				

Tab. 79. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.

Oznaczenie	Rodzaj próbki	Próbki do analiz		Rodzaj badania
CC1	Rurka adsorpcyjna z węglem	1	[szt]	chromatograficzne
BC1	Rurka adsorpcyjna z XAD2- gaz	1	[szt]	chromatograficzne
PC1	Woda z płuczki – frakcja ciepla	440	[ml]	oznaczenie Cl, Br,
OC1	Olej popirolityczny- frakcja	5,0	[g]	chromatograficzne
KC1	karbonizat	0,98	[g]	oznaczenie C
AlC1	aluminium	5,13	[g]	oznaczenie Al.
CuC1	miedź	5,13	[g]	oznaczenie Cu

Próba C2 – piroliza kabli żelowych

Badanie zostało wykonane na badanych materiałach. Udział każdego z kabli wynosił 25% masy próbki.

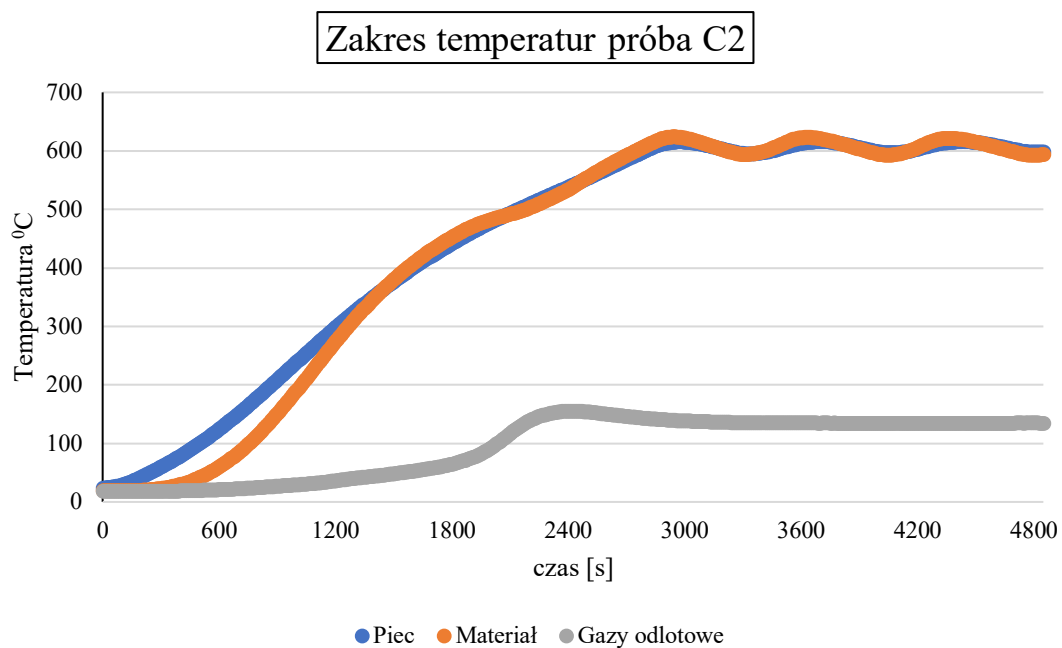
Podczas prób zarejestrowano:

- stan gazomierza, pobór energii (Tab. 80 Tab. 80. Dane techniczne próby C2.),
- zakres temperatury próby (Rys. 70),
- rozkład temperatury w trakcie procesu (Tab. 81),
- analizę CO, CO₂, O₂ [%] (Rys. 71),
- analizę CO [ppm] (Rys. 72),
- bilans masowy próbki (Tab. 82).

Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w Tab. 83.

Tab. 80. Dane techniczne próby C2.

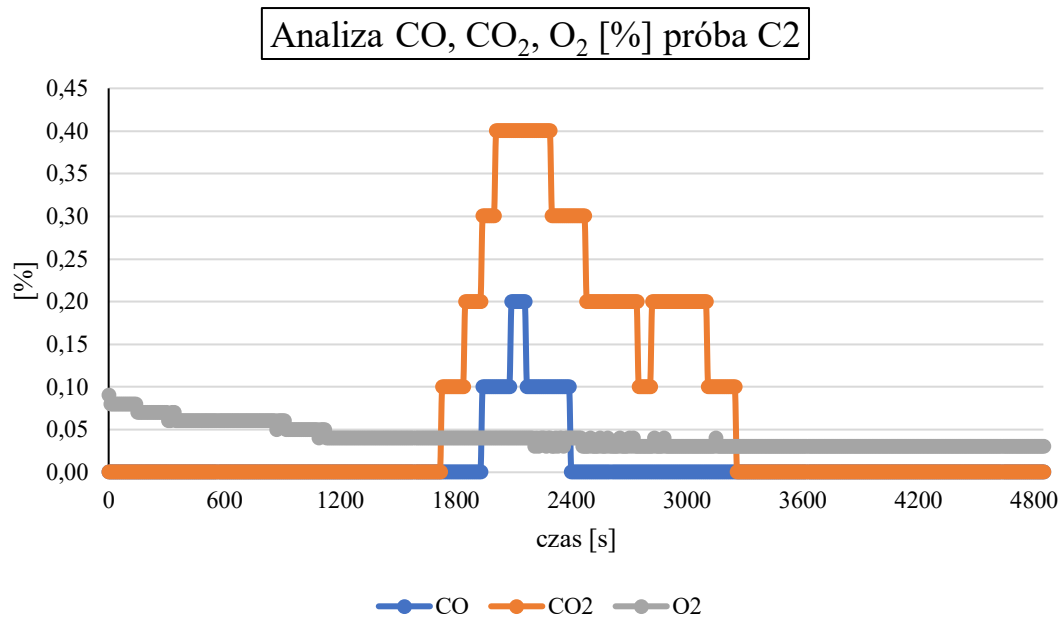
Dane techniczne próby C2	
Materiał badawczy	Kable żelowe
Masa materiału:	143,0 g
Temperatura nastawy pieca:	600°C
Stan gazomierza	przed pirolizą: 15,863; pirolizie: 15,944; różnica: 0,081 m ³
Temperatura gazomierza:	21°C
Pobór energii:	3,64 kWh
Uwagi:	brak



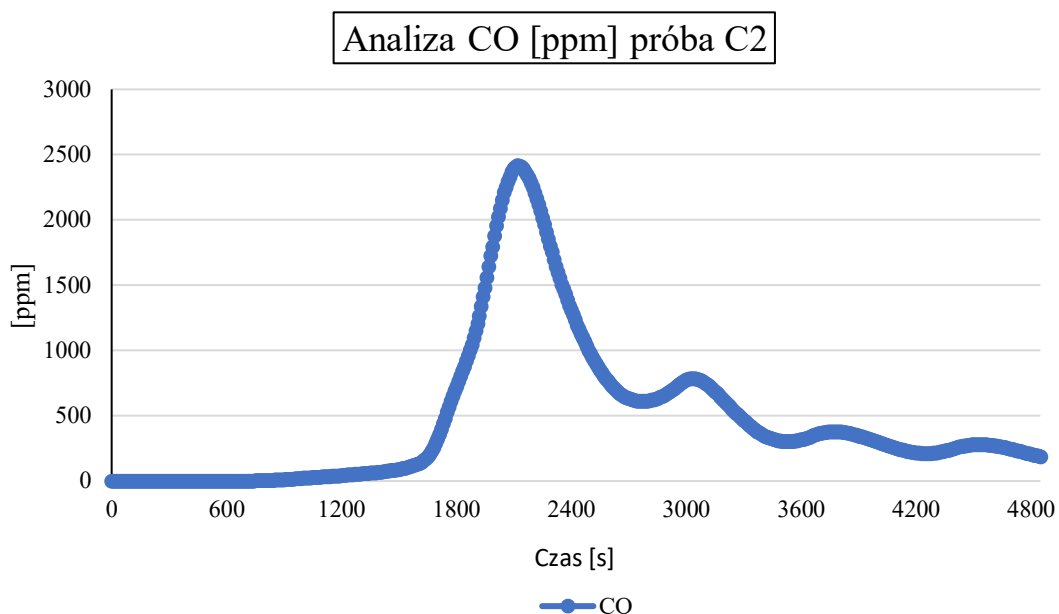
Rys. 70. Zakres temperatur próba C2.

Tab. 81. Rozkład temperatur w trakcie próby C2.

Rodzaj materiału	Miejsce	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	piec	24,0	616,0	443,99
	materiał	19,0	623,9	434,31
	gaz	17,7	155,4	95,34



Rys. 71. Analiza stężeń CO, CO₂, O₂ [%] podczas próby C2.



Rys. 72. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C2.

Tab. 82. Bilans masowy produktów pirolizy próby C2.

Rodzaj materiału	Masa próbki próbą [g]	Masa próbki próbie [g]				
		Fracja stała			Fracja cieka	Fracja gazowa
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	143,0	Karbonizat	Miedź	Aluminium		
		0,75	86,12	6,14	3,0	46,99
SUMA	143,0	143,0				

Tab. 83. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki	Próbki do analiz		Rodzaj badania
CC2	Rurka adsorpcyjna z węglem aktywnym- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
BC2	Rurka adsorpcyjna z XAD2- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
PC2	Woda z płuczki – frakcja cieka	465,0	[ml]	oznaczenie Cl, Br, F
OC2	Olej popirolityczny- frakcja cieka	3,0	[g]	chromatograficzne
KC2	karbonizat	0,75	[g]	oznaczenie C
AlC2	aluminium	5,36	[g]	oznaczenie Al.
CuC2	miedź	5,1	[g]	oznaczenie Cu

Próba C3 – piroliza kabli żelowych

Badanie zostało wykonane na badanych materiałach. Udział każdego z kabli wynosił 25% masy próbki.

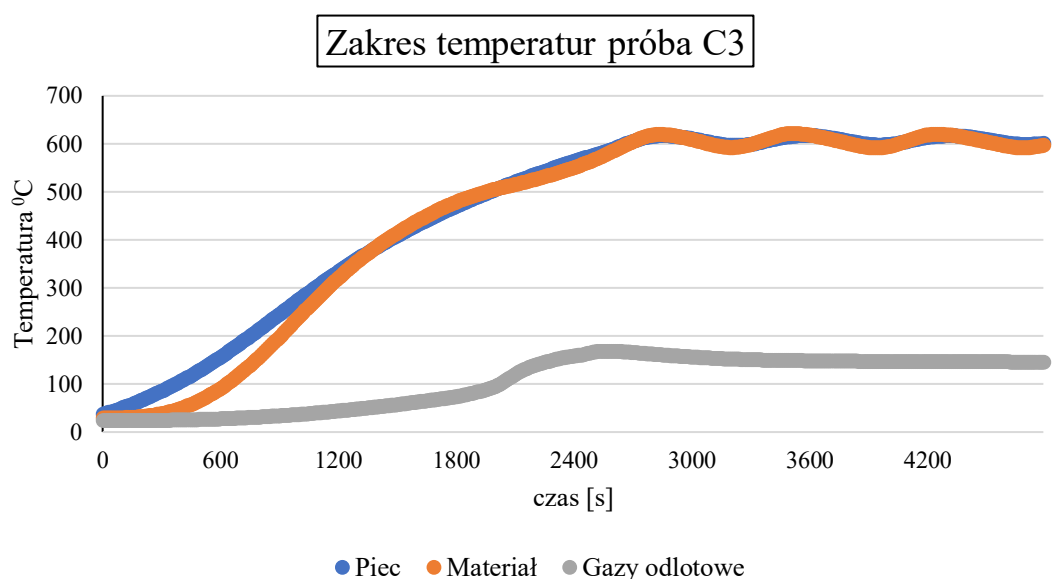
Podczas prób zarejestrowano:

- stan gazomierza, pobór energii (Tab. 84),
- zakres temperatury próby (Rys. 73),
- rozkład temperatury w trakcie procesu (Tab. 85),
- analizę CO, CO₂, O₂ [%] (Rys. 74),
- analizę CO [ppm] (Rys. 75),
- bilans masowy próbki (Tab. 86).

Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w Tab. 87.

Tab. 84. Dane techniczne próby C3.

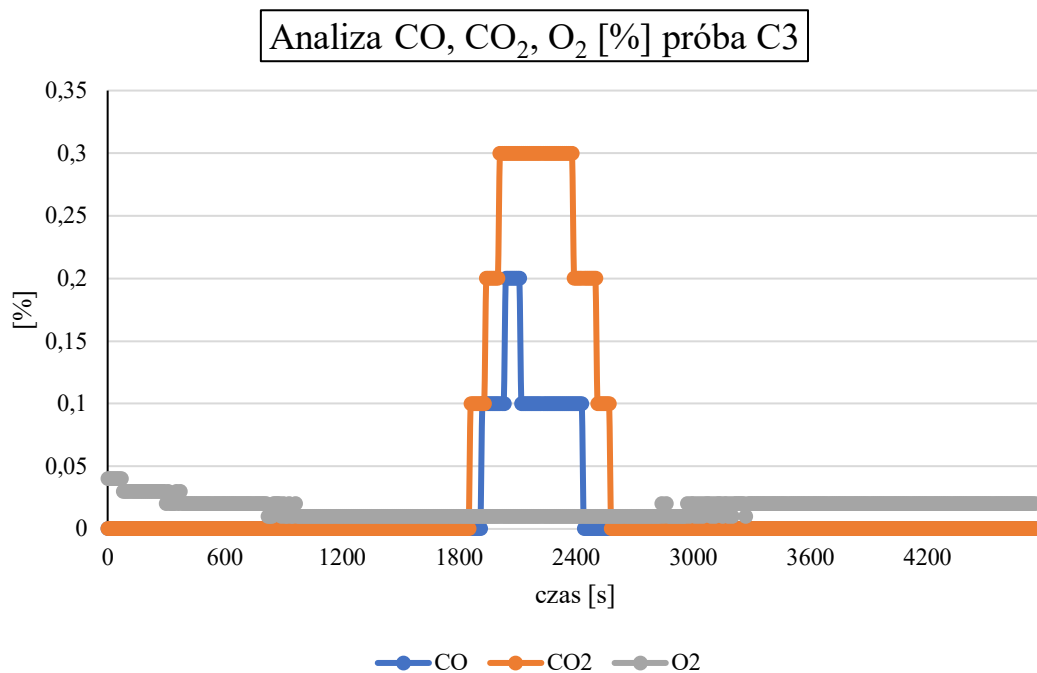
Dane techniczne próby C3	
Materiał badawczy	Kable żelowe
Masa materiału:	142,0 g
Temperatura nastawy pieca:	600°C
Stan gazomierza	przed pirolizą: 15,810; pirolizie: 15,867, różnica: 0,057 m ³
Temperatura gazomierza:	17,0°C
Pobór energii:	3,47 kWh
Uwagi:	Awaria gazomierza



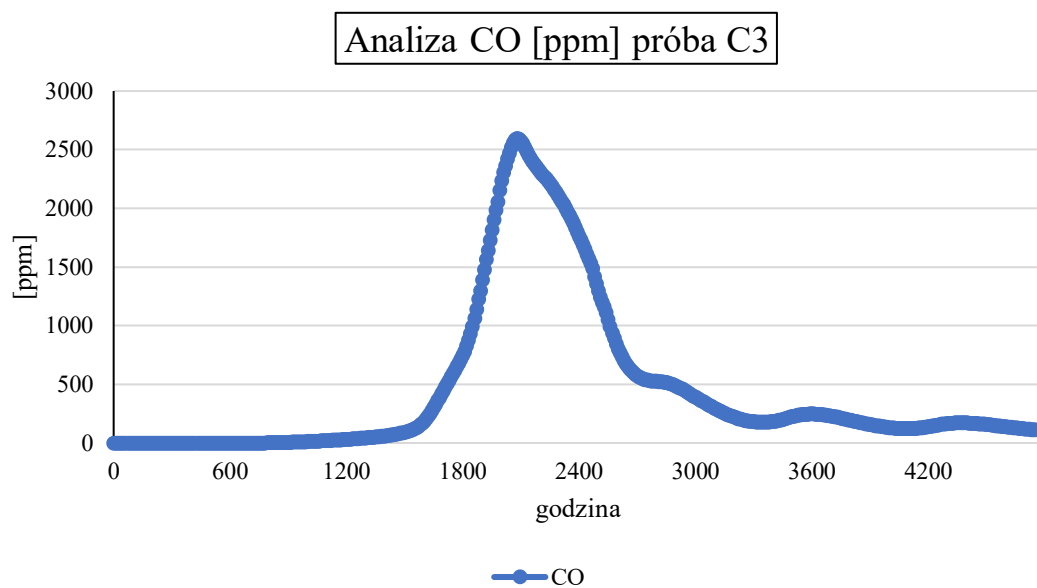
Rys. 73. Zakres temperatur próba C3.

Tab. 85. Rozkład temperatur w trakcie próby C3.

Rodzaj materiału	Miejsce	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner	piec	37,4	617,2	458,86
	materiał	28,8	621,0	446,73
	gaz	23,4	168,1	104,66



Rys. 74. Analiza stężeń CO, CO₂, O₂ [%] podczas próby C3.



Rys. 75. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C3.

Tab. 86. Bilans masowy produktów pirolizy próby C3.

Rodzaj materiału	Masa próbki próbą [g]	Masa próbki próbie [g]				
		Fracja stała			Fracja ciekła	Fracja gazowa
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	142,0	Karbonizat	Miedź	Aluminium		
		0,94	86,2	6,28	4,0	44,58
SUMA	142,0	142,0				

Tab. 87. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki	Próbki do analiz		Rodzaj badania
CC3	Rurka adsorpcyjna z węglem aktywnym- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
BC3	Rurka adsorpcyjna z XAD2- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
PC3	Woda z płuczki – frakcja ciekła	455,0	[ml]	oznaczenie Cl, Br, F
OC3	Olej popirolityczny- frakcja ciekła	4,0	[g]	chromatograficzne
KC3	karbonizat	0,94	[g]	oznaczenie C
AlC3	aluminium	5,38	[g]	oznaczenie Al.
CuC3	miedź	5,04	[g]	oznaczenie Cu

Próba C4 – piroliza kabli żelowych

Badanie zostało wykonane na badanych materiałach. Udział każdego z kabli wynosił 25% masy próbki.

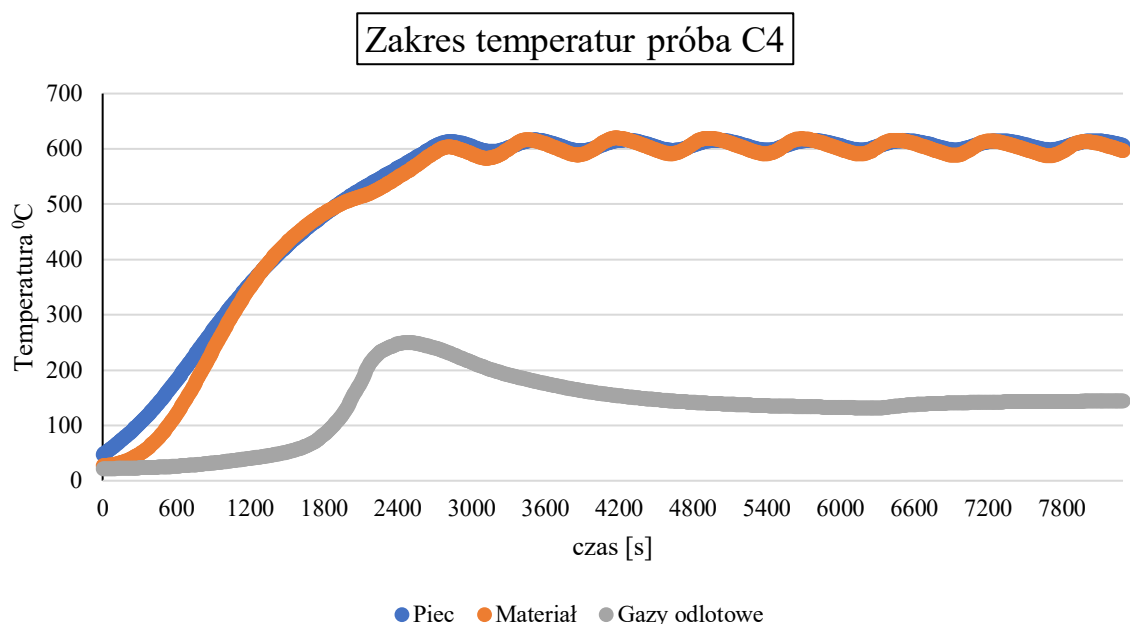
Podczas prób zarejestrowano:

- stan gazomierza, pobór energii (Tab. 88),
- zakres temperatury próby (Rys. 76 Rys. 76. Zakres temperatur próba C4.),
- rozkład temperatury w trakcie procesu (Tab. 33),
- analizę CO, CO₂, O₂ [%] (Rys. 77),
- analizę CO [ppm] (Rys. 78),
- bilans masowy próbki (Tab. 90).

Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w Tab. 91.

.Tab. 88. Dane techniczne próby C4.

Dane techniczne próby C4	
Materiał badawczy	Kable żelowe
Masa materiału:	443,09 g
Temperatura nastawy pieca:	600°C
Stan gazomierza	Brak poboru próbek gazu
Temperatura gazomierza:	17,0°C
Pobór energii:	3,47 kWh
Uwagi:	Zwiększona ilość materiału

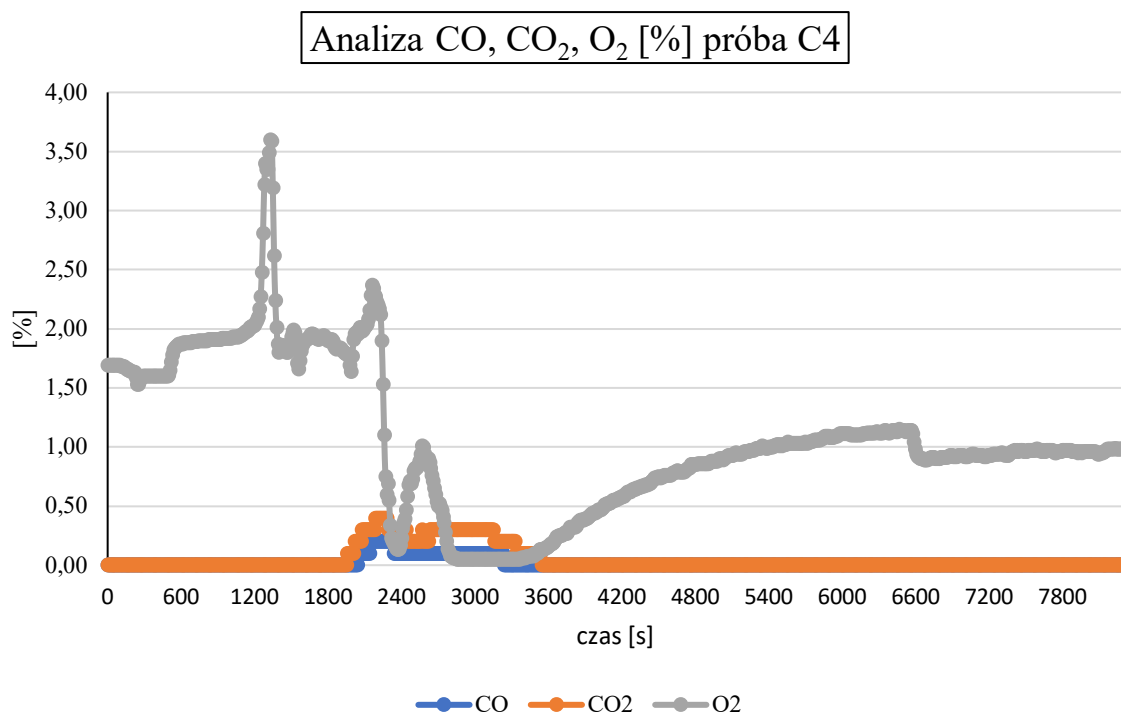


Rys. 76. Zakres temperatur próba C4.

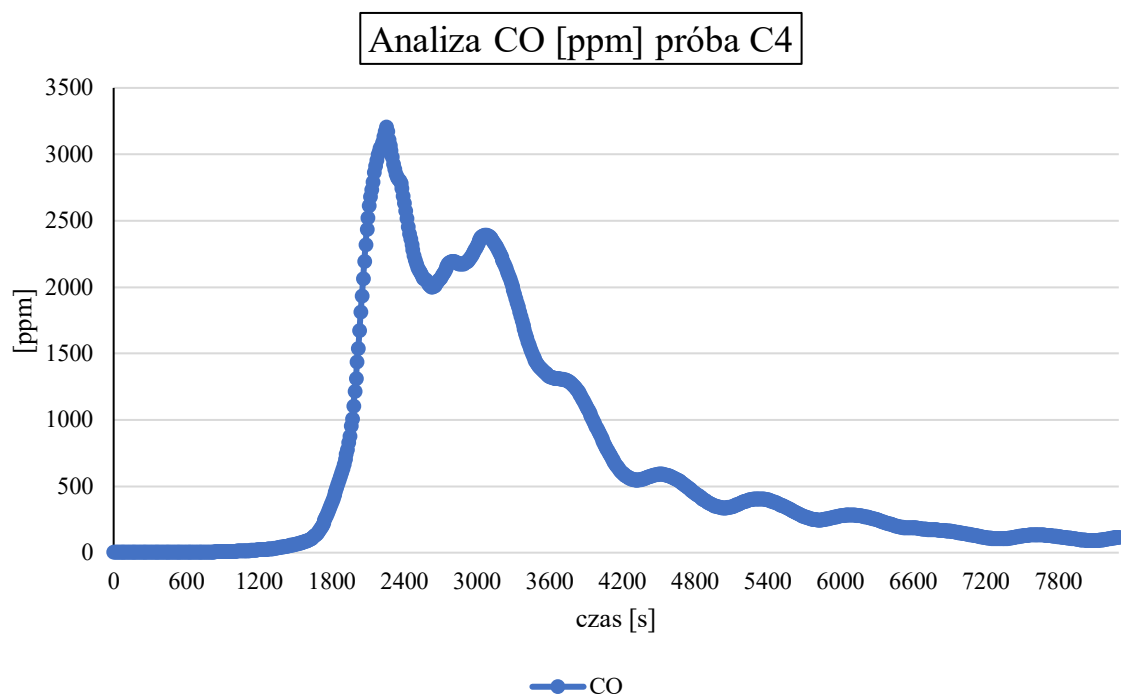
Tab. 89. Rozkład temperatur w trakcie próby C4.

Rodzaj materiału	Miejsce pomiaru	Temperatura minimalna [°C]	Temperatura maksymalna [°C]	Temperatura średnia [°C]
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	piec	47,8	616,4	526,81
	materiał	27,0	619,9	516,91
	gaz	22,0	250,2	132,84

Podczas próby zaobserwowano wzrost zawartości tlenu w odczytach analizatora. Ingerencja w układ pomiarowy w celu jego uszczelnienia poskutkowała obniżeniem zawartości tlenu w gazach procesowych.



Rys. 77. Analiza stężeń CO, CO₂, O₂ [%] podczas próby C4.



Rys. 78. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C4.

Tab. 90. Bilans masowy produktów pirolizy próby C4.

Rodzaj materiału	Masa próbki próbą [g]	Masa próbki próbie [g]				
		Fracja stała			Fracja cieka	Fracja gazowa
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	443,09	Karbonizat	Miedź	Aluminium		
		3,24	268,99	18,61	17,0	135,25
SUMA	443,09	443,09				

Tab. 91 Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki	Próbki do analiz		Rodzaj badania
CC4	Rurka adsorpcyjna z węglem aktywnym- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
BC4	Rurka adsorpcyjna z XAD2- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
PC4	Woda z płuczki – frakcja cieka	465,0	[ml]	oznaczenie Cl, Br, F
OC4	Olej popirolityczny- frakcja cieka	3,0	[g]	chromatograficzne
KC4	karbonizat	0,75	[g]	oznaczenie C
AlC4	aluminium	5,36	[g]	oznaczenie Al.
CuC4	miedź	5,1	[g]	oznaczenie Cu

Próba C5 – piroliza kabli żelowych

Badanie zostało wykonane na badanych materiałach. Udział każdego z kabli wynosił 25% masy próbki.

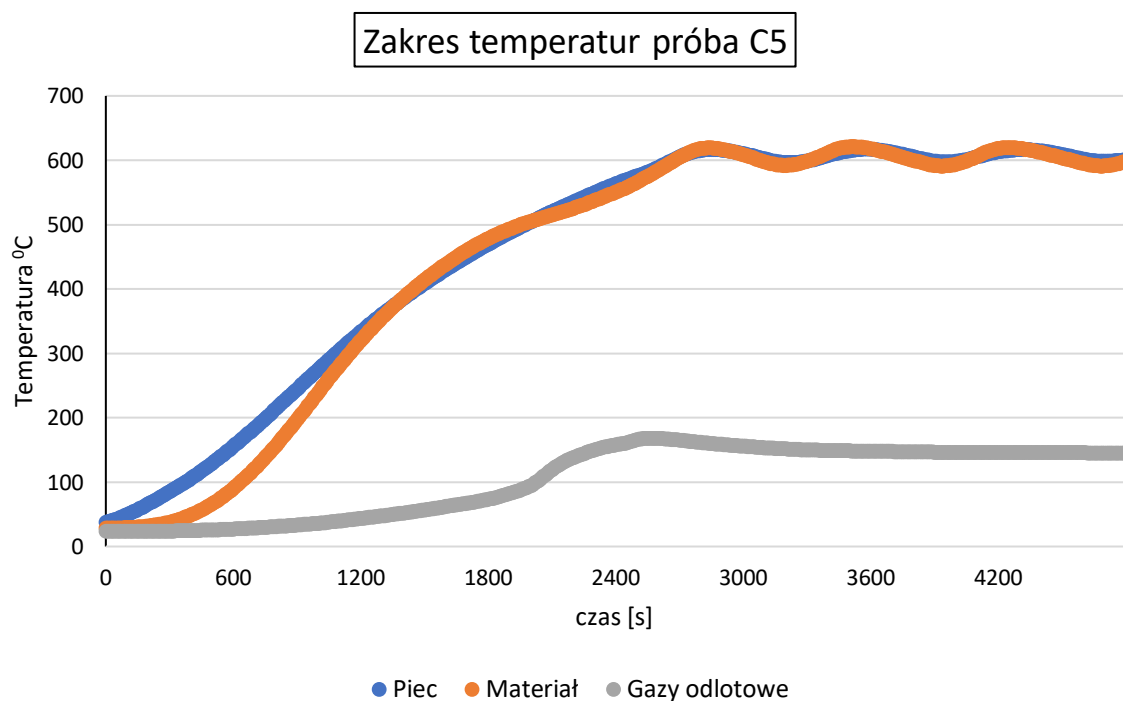
Podczas prób zarejestrowano:

- stan gazomierza, pobór energii (Tab. 92),
- zakres temperatury próby (Rys. 79),
- rozkład temperatury w trakcie procesu (Tab. 93),
- analizę CO, CO₂, O₂ [%] (Rys. 80),
- analizę CO [ppm] (Rys. 81),
- bilans masowy próbki (Tab. 94).

Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w Tab. 95.

Tab. 92. Dane techniczne próby C5.

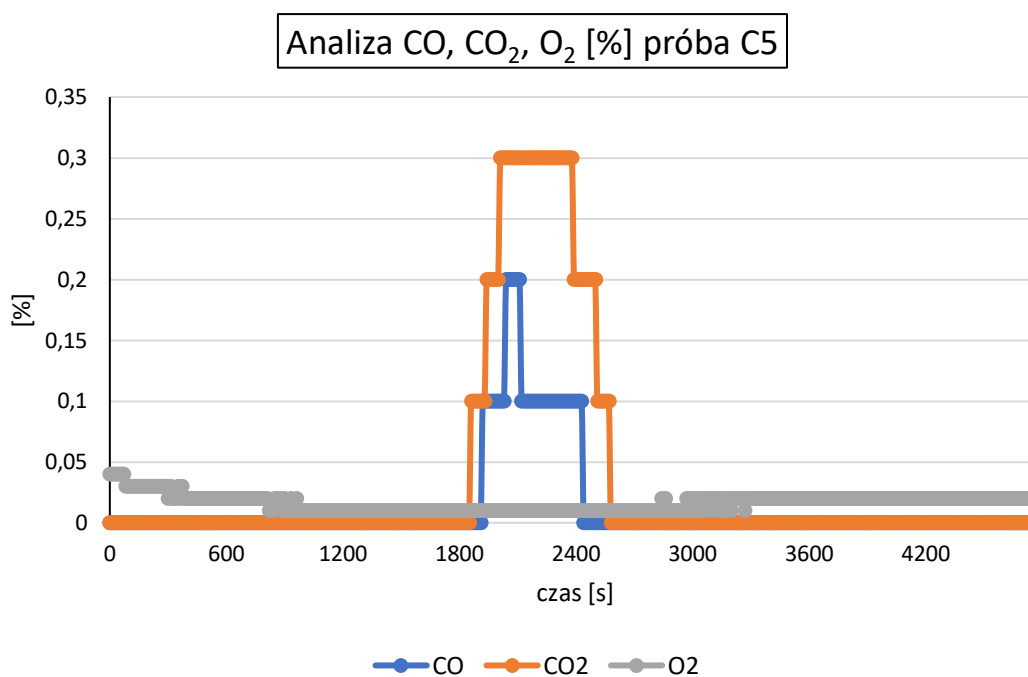
Dane techniczne próby C5	
Materiał badawczy	Kable żelowe
Masa materiału:	142,0 g
Temperatura nastawy pieca:	600°C
Stan gazomierza	przed pirolizą: 15,810; pirolizie: 15,867, Różnica: 0,057 m ³
Temperatura gazomierza:	17,0°C
Pobór energii:	3,47 kWh
Uwagi:	Awaria gazomierza



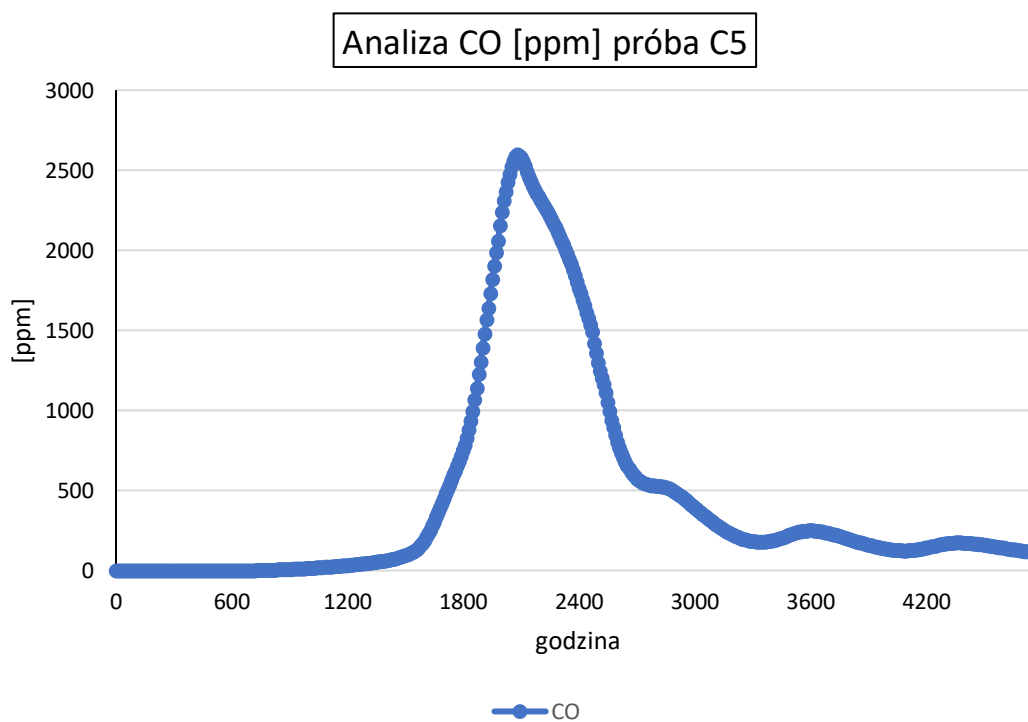
Rys. 79. Zakres temperatur próba C5.

Tab. 93. Rozkład temperatur w trakcie próby C5.

Rodzaj materiału	Miejsce pomiaru	Temperatura minimalna [°C]	Temperatura maksymalna [°C]	Temperatura średnia [°C]
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	piec	37,4	617,2	458,86
	materiał	28,8	621,0	446,73
	gaz	23,4	168,1	104,66



Rys. 80. Analiza stężeń CO, CO₂, O₂ [%] podczas próby C5.



Rys. 81. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C5.

Tab. 94. Bilans masowy produktów pirolizy próby C5.

Rodzaj materiału	Masa próbki próbą [g]	Masa próbki próbie [g]				
		Frakcja stała			Frakcja ciekała	Frakcja gazowa
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	142,0	Karbonizat	Miedź	Aluminium		
		0,94	86,2	6,28	4,0	44,58
SUMA	142,0	142,0				

Tab. 95. Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej.

Oznaczenie	Rodzaj próbki	Próbki do analiz		Rodzaj badania
CC5	Rurka adsorpcyjna z węglem aktywnym- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
BC5	Rurka adsorpcyjna z XAD2- gaz pirolityczny	1	[szt]	chromatograficzne
PC5	Woda z płuczki – frakcja ciekała	455,0	[ml]	oznaczenie Cl, Br, F
OC5	Olej popirolityczny- frakcja ciekała	4,0	[g]	chromatograficzne
KC5	karbonizat	0,94	[g]	oznaczenie C
AlC5	aluminium	5,38	[g]	oznaczenie Al.
CuC5	miedź	5,04	[g]	oznaczenie Cu

Próba C6 – piroliza kabli żelowych

Badanie zostało wykonane na badanych materiałach. Udział każdego z kabli wynosił 25% masy próbki.

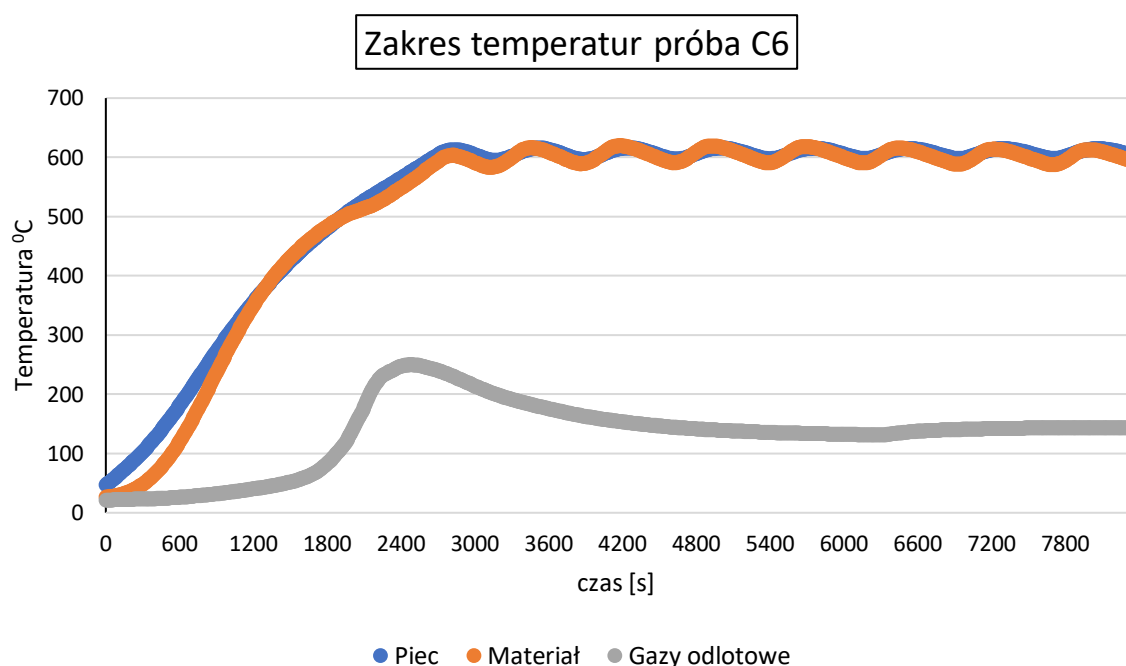
Podczas prób zarejestrowano:

- stan gazomierza, pobór energii (Tab. 96),
- zakres temperatury próby (Rys. 82),
- rozkład temperatury w trakcie procesu (Tab. 97),
- analizę CO, CO₂, O₂ [%] (Rys. 83),
- analizę CO [ppm] (Rys. 84),
- bilans masowy próbki (Tab. 98).

Opis próbek przekazanych do analizy chemicznej przedstawiono w Tab. 99.

Tab. 96. Dane techniczne próby C6.

Dane techniczne próby C6	
Materiał badawczy	Kable żelowe
Masa materiału:	443,09 g
Temperatura nastawy pieca:	600°C
Stan gazomierza	Brak poboru próbek gazu
Temperatura gazomierza:	17,0°C
Pobór energii:	3,47 kWh
Uwagi:	Zwiększona ilość materiału

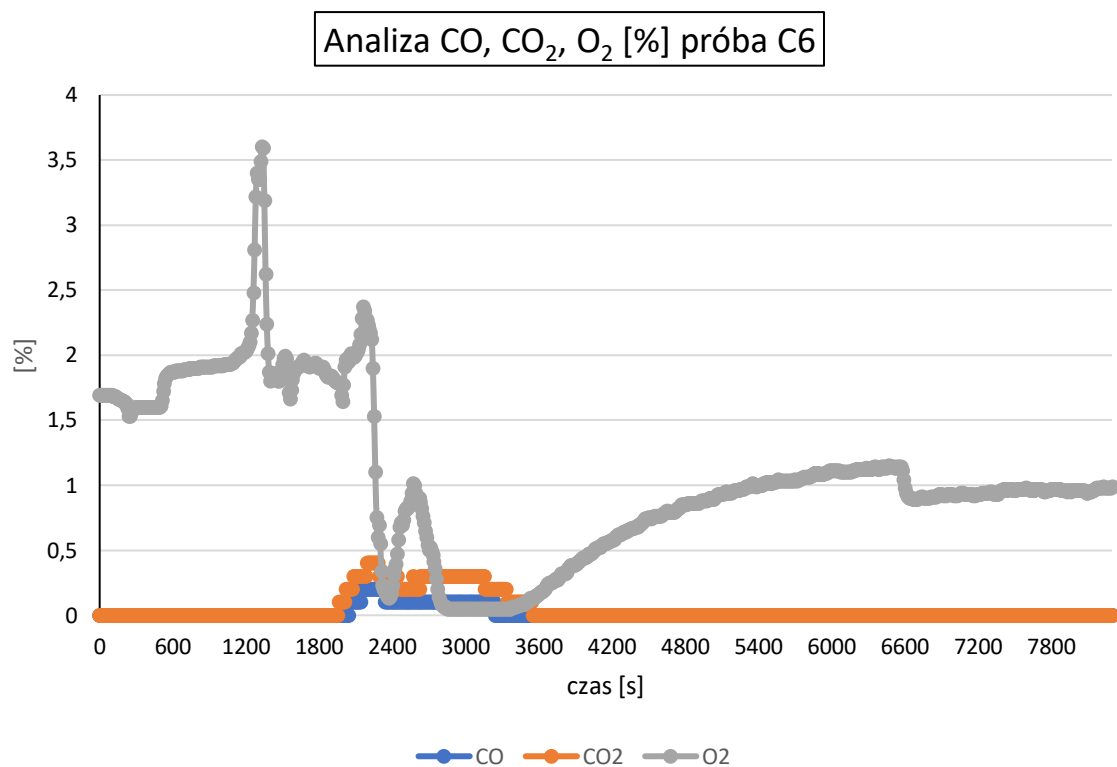


Rys. 82. Zakres temperatur próba C6.

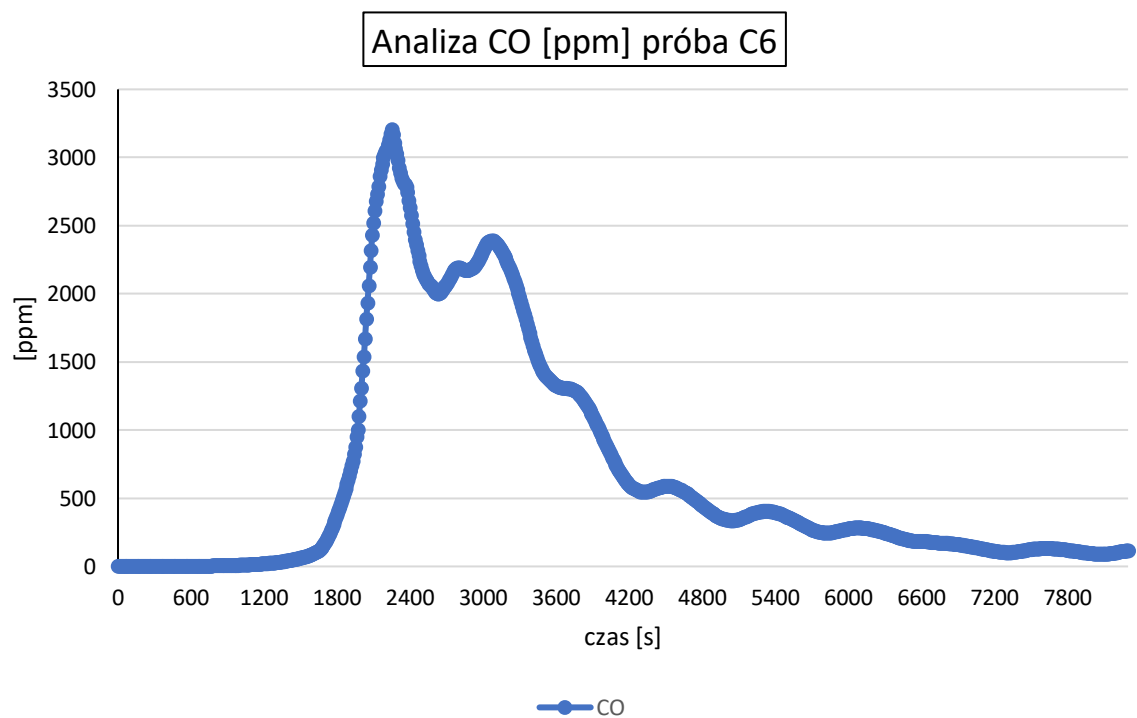
Tab. 97. Rozkład temperatur w trakcie próby C6.

Rodzaj materiału	Miejsce pomiaru	Temperatura minimalna [°C]	Temperatura maksymalna [°C]	Temperatura średnia [°C]
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	piec	47,8	616,4	526,81
	materiał	27,0	619,9	516,91
	gaz	22,0	250,2	132,84

Podczas próby zaobserwowano wzrost zawartości tlenu w odczytach analizatora. Ingerencja w układ pomiarowy w celu jego uszczelnienia, skutkowała obniżeniem zawartości tlenu.



Rys. 83. Analiza stężeń CO, CO₂, O₂ [%] podczas próby C6.



Rys. 84. Analiza stężeń CO [ppm] podczas próby C6.

Tab. 98. Bilans masowy produktów pirolizy próby C6.

Rodzaj materiału	Masa próbki próbą [g]	Masa próbki próbie [g]				
		Fracja stała			Fracja ciekła	Fracja gazowa
Kable żelowe pochodzące z firmy Bitner i Tele-Fonika	443,09	Karbonizat	Miedź	Aluminium		
		3,24	268,99	18,61	17,0	135,25
SUMA	443,09	443,09				

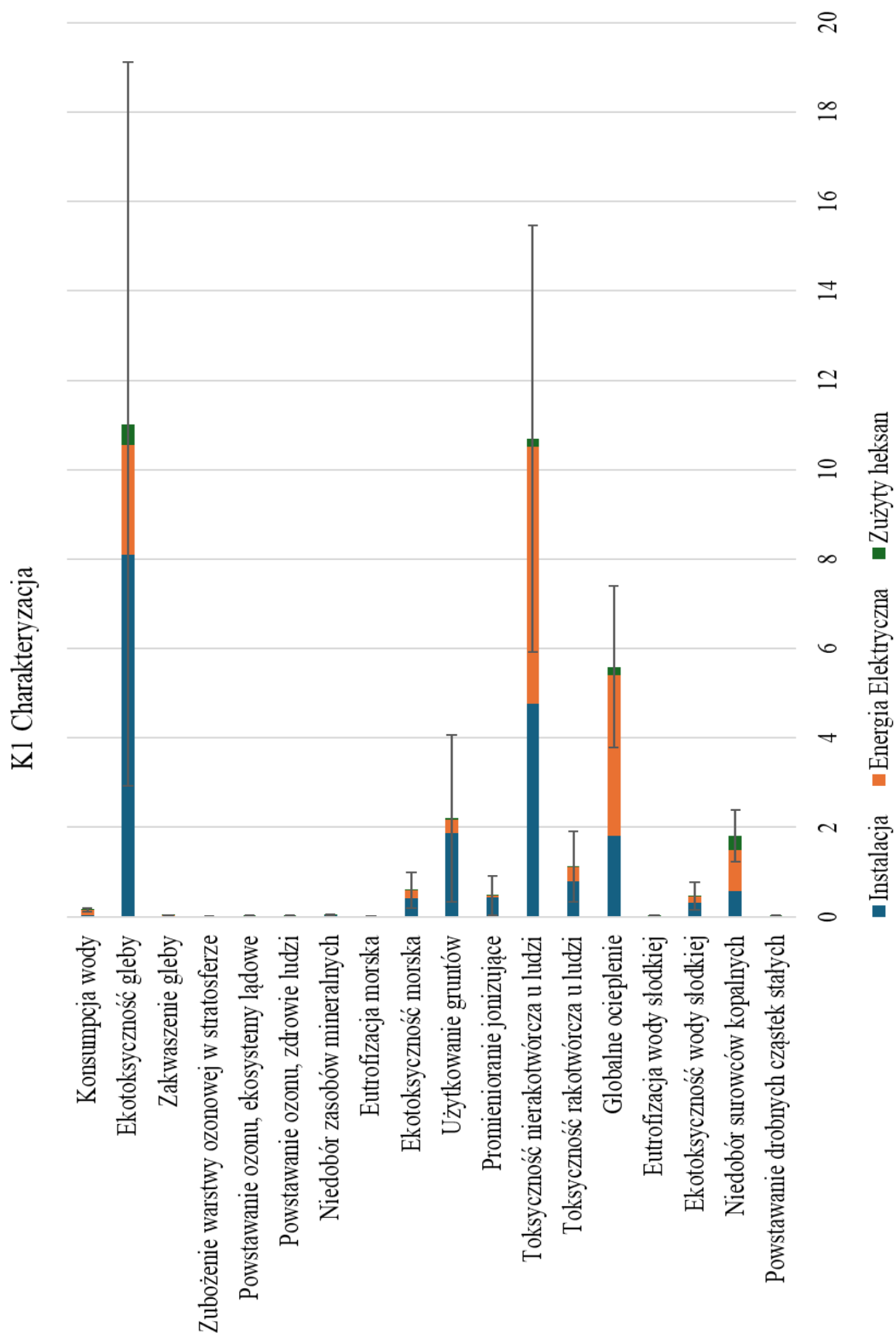
Tab. 99. Opis próbek przekazanych do analizy.

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki	Próbki do analiz [g]	Rodzaj badania
OC6	Olej popirolityczny- frakcja ciekła	17,0	Pomiar ciepła spalania
KC6	karbonizat	3,24	oznaczenie C
AlC6	aluminium	5,16	oznaczenie Al.
CuC6	miedź	5,53	oznaczenie Cu

Załącznik 2

Tab. 100. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

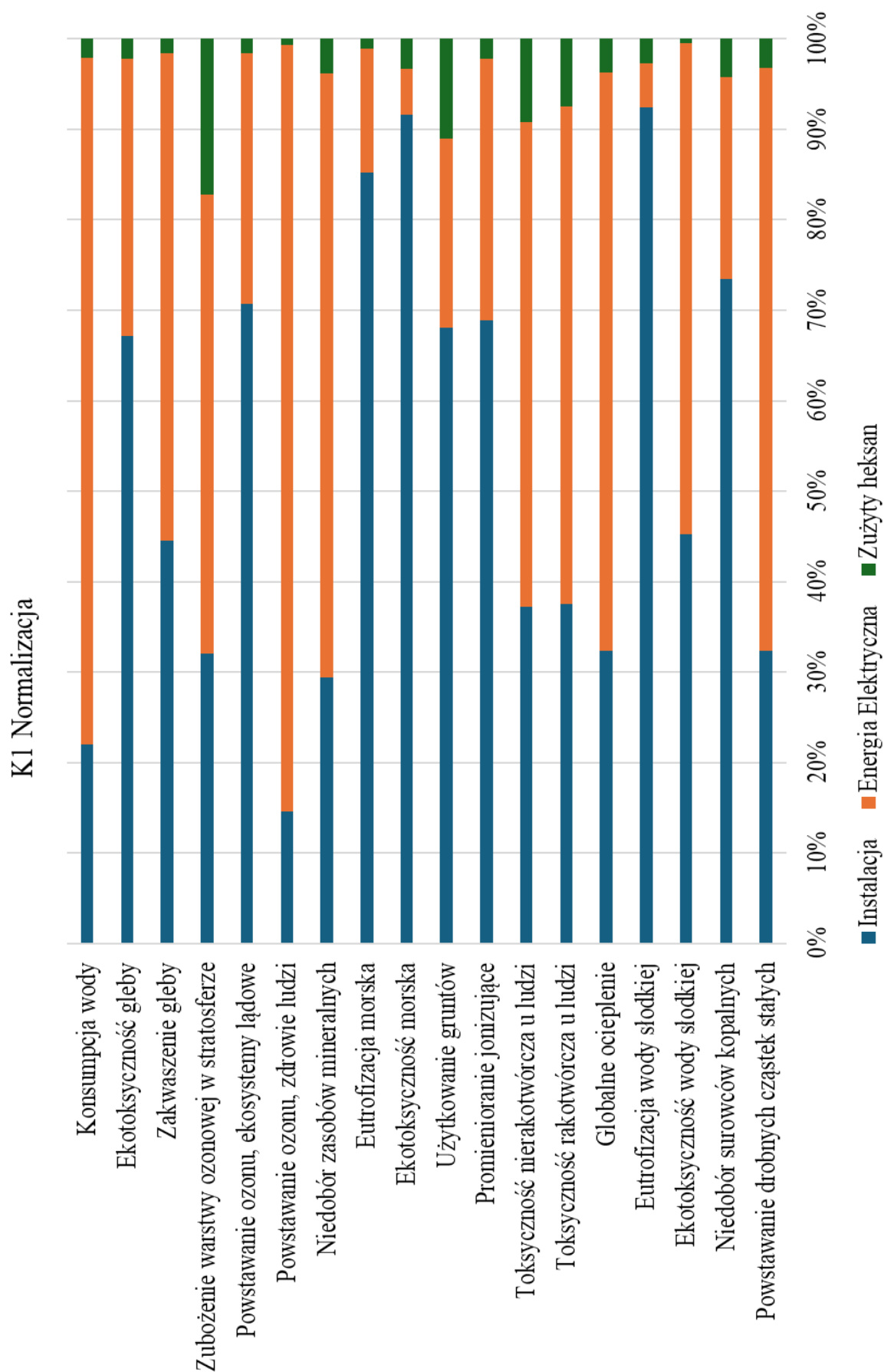
K1 Charakteryzacja						
Wskaźnik	Jednostka	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	kg PM2.5 eq	0,0033	0,0066	0,0004	0,0103	0,0033
Niedobór surowców	kg oil eq	0,5777	0,9155	0,3100	1,8032	0,5778
Ekotoksyczność wody słodkiej	kg 1,4-	0,3145	0,1324	0,0100	0,4568	0,3144
Eutrofizacja wody słodkiej	kg P eq	0,0008	0,0047	0,0000	0,0056	0,0008
Globalne ocieplenie	kg CO2 eq	1,8042	3,6031	0,1785	5,5858	1,8033
Toksyczność rakotwórcza	kg 1,4-	0,7896	0,3101	0,0172	1,1170	0,7900
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	4,7597	5,7615	0,1704	10,6916	4,7650
Promienioranie jonizujące	kBq Co-60	0,4398	0,0229	0,0129	0,4756	0,4349
Użytkowanie gruntów	m2a crop	1,8729	0,3027	0,0226	2,1982	1,8715
Ekotoksyczność morska	kg 1,4-	0,4015	0,1826	0,0134	0,5975	0,4014
Eutrofizacja morska	kg N eq	0,0002	0,0003	0,0000	0,0005	0,0002
Niedobór zasobów mineralnych	kg Cu eq	0,0229	0,0013	0,0008	0,0250	0,0229
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	kg NOx eq	0,0050	0,0073	0,0010	0,0133	0,0050
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	kg NOx eq	0,0051	0,0074	0,0013	0,0137	0,0051
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	kg CFC11 eq	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Zakwaszenie gleby	kg SO2 eq	0,0085	0,0192	0,0011	0,0287	0,0085
Ekotoksyczność gleby	kg 1,4-	8,0876	2,4616	0,4662	11,015	8,0944
Konsumpcja wody	m3	0,0327	0,1130	0,0030	0,1488	0,0358



Rys. 85. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

Tab. 101. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

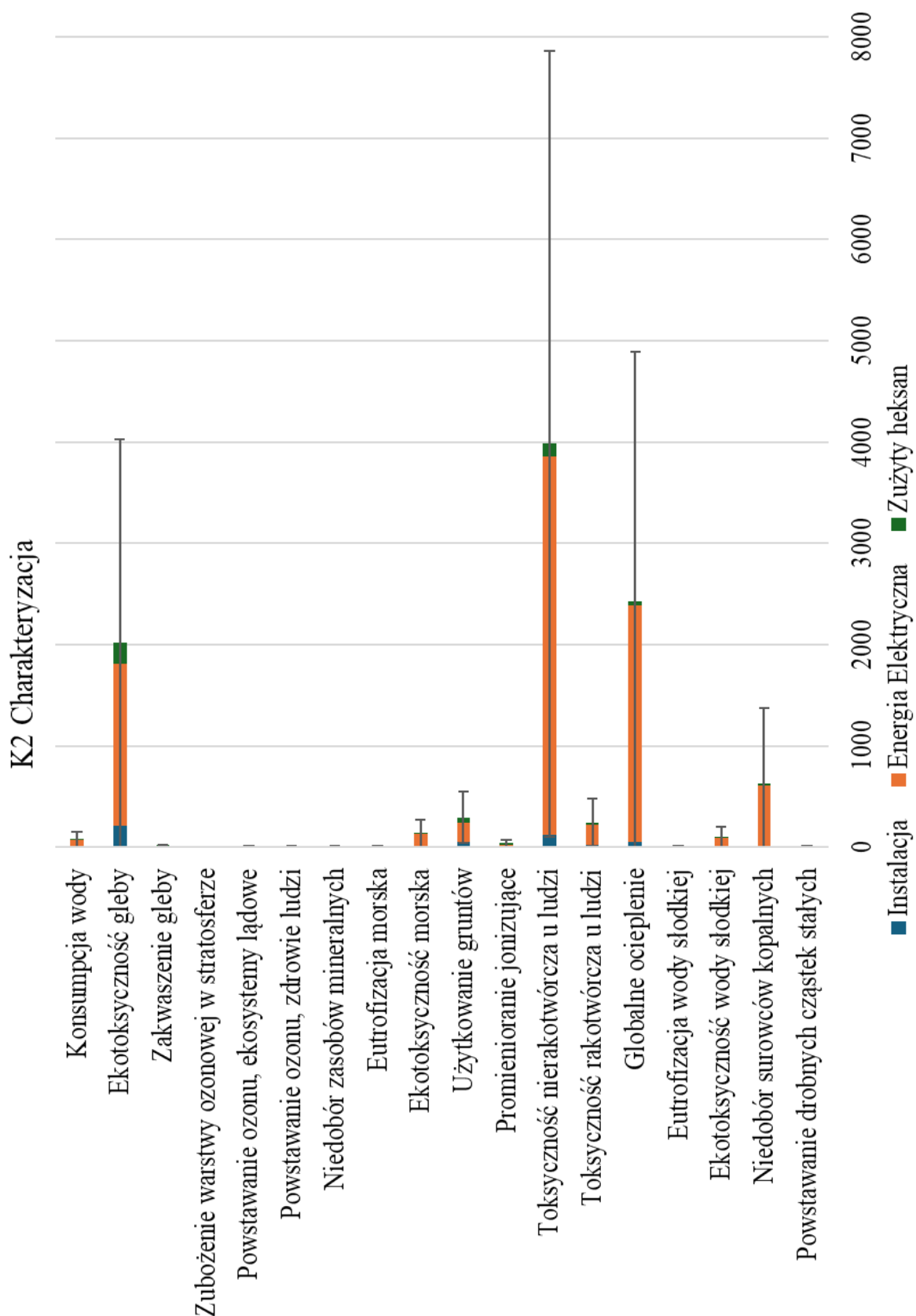
K1 Normalizacja					
Wskaźnik	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	0,0002	0,0005	0,0000	0,0007	0,0001
Niedobór surowców kopalnych	0,0005	0,0002	0,0000	0,0007	0,0006
Ekotoksyczność wody słodkiej	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0125
Eutrofizacja wody słodkiej	0,0009	0,0000	0,0000	0,0010	0,0013
Globalne ocieplenie	0,0001	0,0003	0,0000	0,0004	0,0002
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	0,0002	0,0004	0,0000	0,0006	0,0767
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	0,0003	0,0004	0,0001	0,0008	0,0002
Promienioranie jonizujące	0,0125	0,0053	0,0004	0,0181	0,0009
Użytkowanie gruntów	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003
Ekotoksyczność morska	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0092
Eutrofizacja morska	0,0003	0,0000	0,0000	0,0004	0,0001
Niedobór zasobów mineralnych	0,0002	0,0005	0,0000	0,0007	0,0000
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	0,0013	0,0073	0,0001	0,0086	0,0002
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	0,0767	0,0301	0,0017	0,1085	0,0003
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	0,0006	0,0009	0,0003	0,0018	0,0000
Zakwaszenie gleby	0,0002	0,0002	0,0000	0,0003	0,0002
Ekotoksyczność gleby	0,0092	0,0042	0,0003	0,0137	0,0005
Konsumpcja wody	0,0001	0,0004	0,0000	0,0006	0,0001



Rys. 86. K1 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

Tab. 102. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

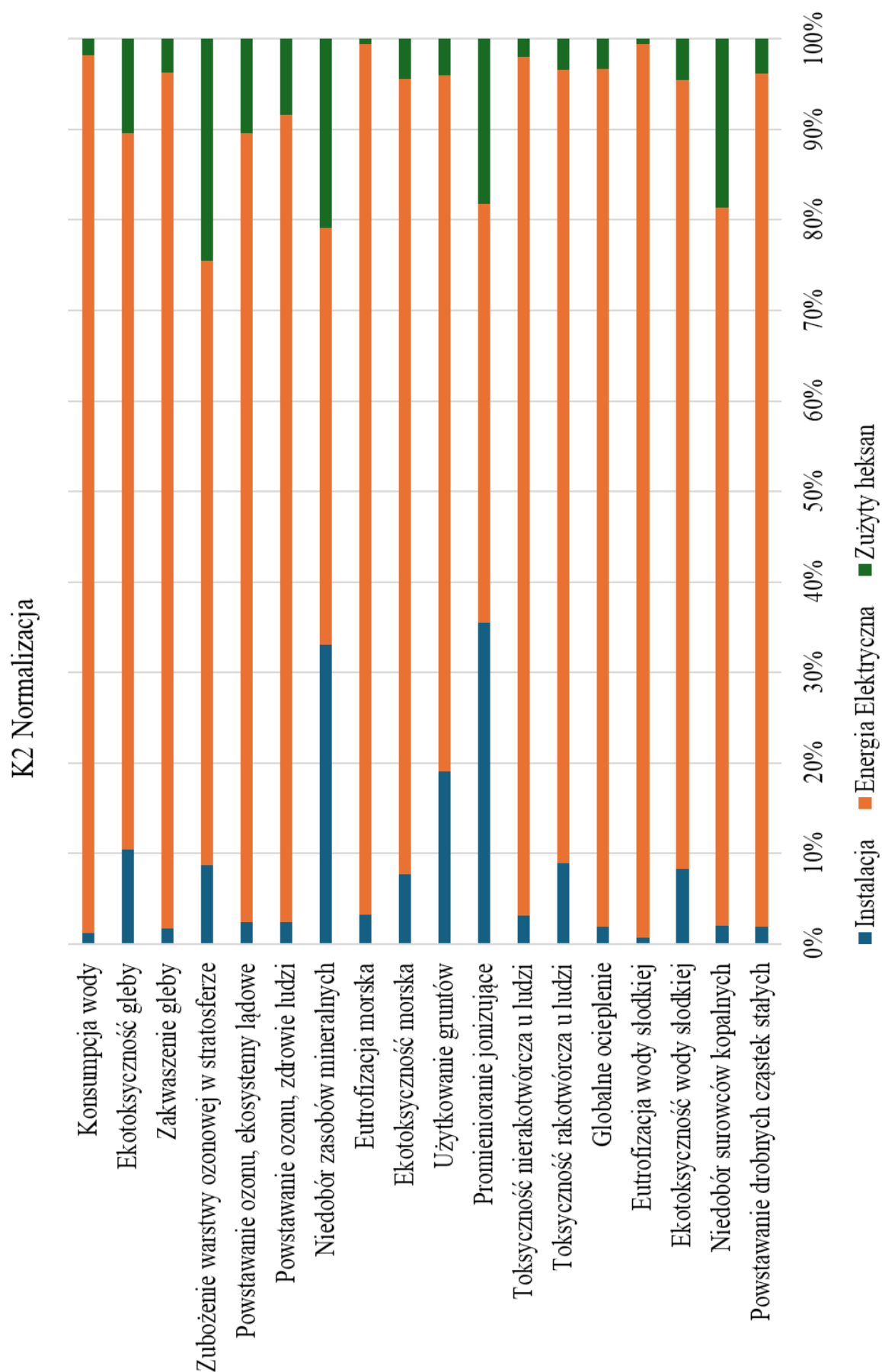
K2 Charakteryzacja						
Wskaźnik	Jednostka	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	kg PM2.5 eq	0,0859	4,2565	0,1708	4,5132	4,5040
Niedobór surowców	kg oil eq	14,9526	593,491	139,61	748,05	750,32
Ekotoksyczność wody słodkiej	kg 1,4-	8,1398	85,8120	4,4867	98,438	97,144
Eutrofizacja wody słodkiej	kg P eq	0,0211	3,0702	0,0161	3,1074	3,1195
Globalne ocieplenie	kg CO2 eq	46,6965	2335,78	80,388	2462,8	2463,1
Toksyczność rakotwórcza	kg 1,4-	20,4376	201,051	7,7682	229,25	234,27
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	123,1931	3734,9545	76,7314	3934,8791	3884,2729
Promienioranie jonizujące	kBq Co-60	11,3827	14,8226	5,8285	32,033	31,699
Użytkowanie gruntów	m2a crop	48,4747	196,233	10,193	254,90	255,72
Ekotoksyczność morska	kg 1,4-	10,3927	118,351	6,0140	134,75	132,93
Eutrofizacja morska	kg N eq	0,0064	0,1911	0,0012	0,1986	0,1986
Niedobór zasobów mineralnych	kg Cu eq	0,5935	0,8256	0,3741	1,7931	1,7968
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	kg NOx eq	0,1293	4,7450	0,4480	5,3222	5,3221
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	kg NOx eq	0,1323	4,7723	0,5688	5,4734	5,4732
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	kg CFC11 eq	0,0000	0,0003	0,0001	0,0004	0,0004
Zakwaszenie gleby	kg SO2 eq	0,2189	12,4451	0,4916	13,155	13,149
Ekotoksyczność gleby	kg 1,4-	209,3265	1595,76	209,93	2015,0	2008,9
Konsumpcja wody	m3	0,8470	73,2787	1,3636	75,489	74,504



Rys. 87. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

Tab. 103. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

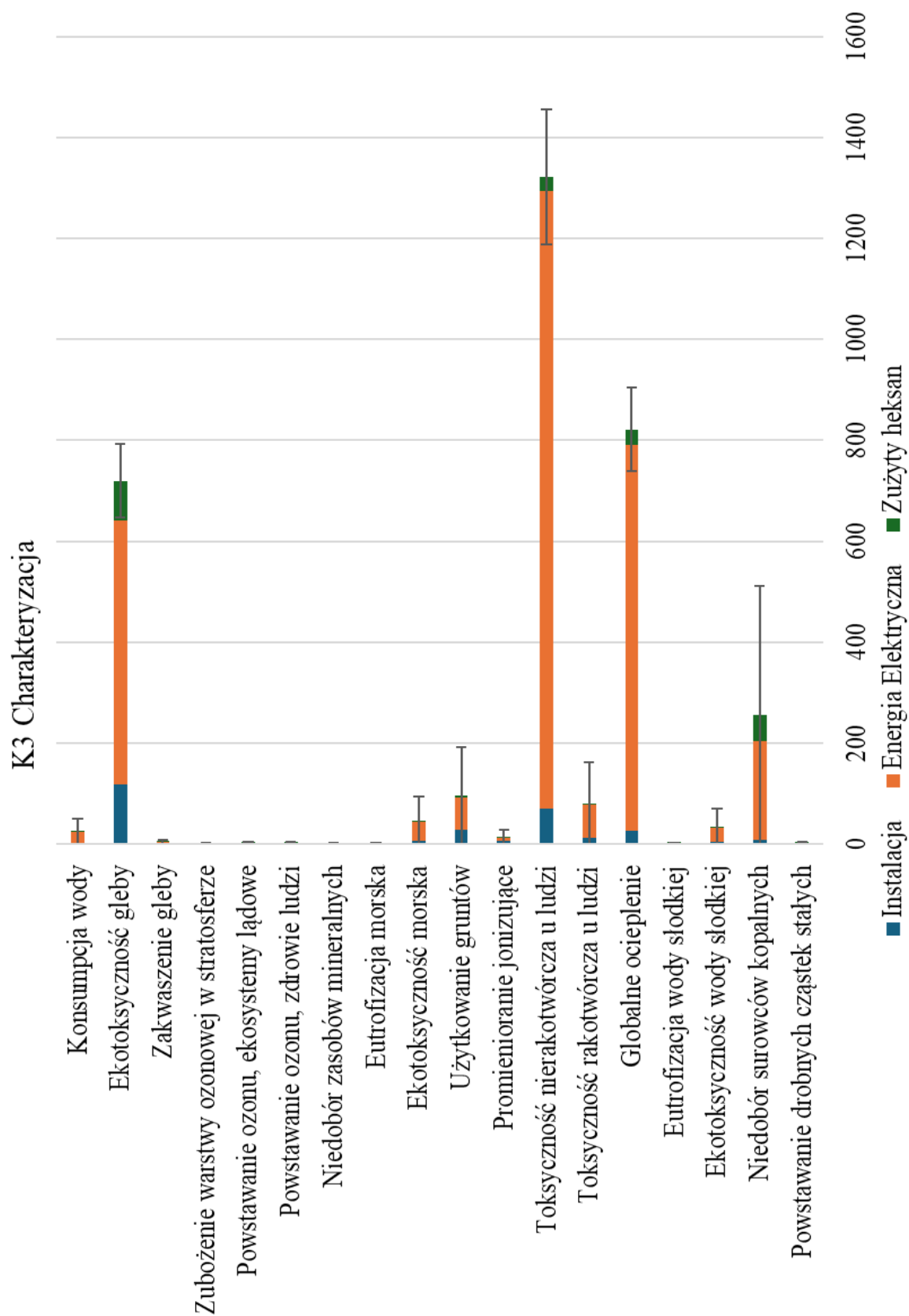
K2 Normalizacja					
Wskaźnik	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	0,0034	0,1664	0,0067	0,1765	0,1761
Niedobór surowców kopalnych	0,0153	0,6054	0,1424	0,7630	0,7653
Ekotoksyczność wody słodkiej	0,3232	3,4067	0,1781	3,9080	3,8567
Eutrofizacja wody słodkiej	0,0326	4,7281	0,0248	4,7855	4,8041
Globalne ocieplenie	0,0058	0,2924	0,0101	0,3084	0,3084
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	1,9845	19,5220	0,7543	22,2608	22,7478
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	0,0039	0,1195	0,0025	0,1259	0,1243
Promienianie jonizujące	0,0237	0,0308	0,0121	0,0666	0,0659
Użytkowanie gruntów	0,0079	0,0318	0,0017	0,0413	0,0414
Ekotoksyczność morska	0,2390	2,7221	0,1383	3,0994	3,0575
Eutrofizacja morska	0,0014	0,0415	0,0003	0,0431	0,0431
Niedobór zasobów mineralnych	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	0,0063	0,2306	0,0218	0,2587	0,2587
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	0,0074	0,2687	0,0320	0,3082	0,3081
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	0,0006	0,0049	0,0018	0,0073	0,0073
Zakwaszenie gleby	0,0053	0,3037	0,0120	0,3210	0,3208
Ekotoksyczność gleby	0,0138	0,1050	0,0138	0,1326	0,1322
Konsumpcja wody	0,0032	0,2748	0,0051	0,2831	0,2794



Rys. 88. K2 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

Tab. 104. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

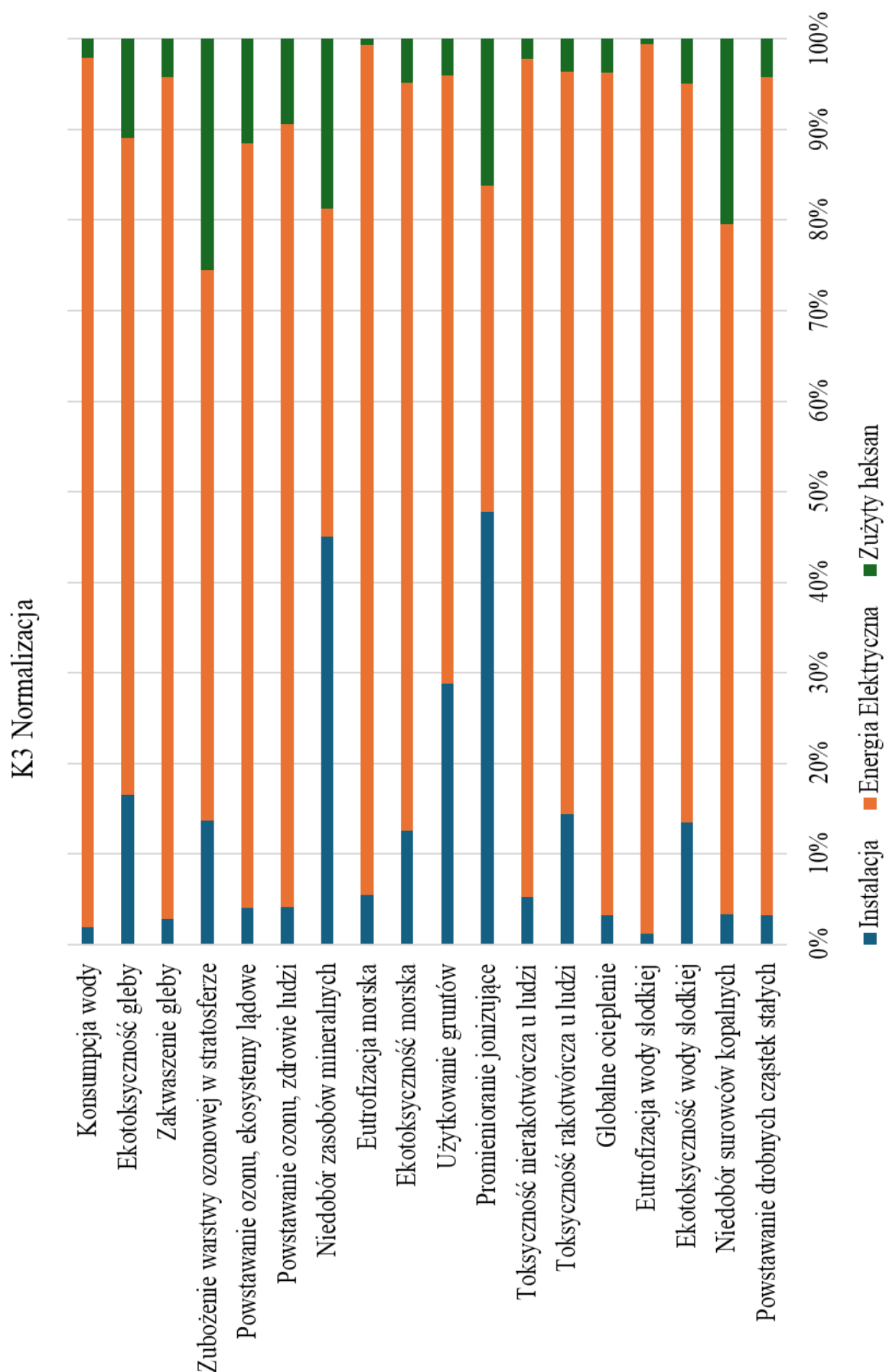
K3 Charakteryzacja						
Wskaźnik	Jednostka	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	kg PM2.5 eq	0,0487	1,3945	0,0640	1,5072	1,5062
Niedobór surowców kopalnych	kg oil eq	8,4731	194,441	52,29	255,213	256,89
Ekotoksyczność wody słodkiej	kg 1,4-	4,6126	28,1140	1,680	34,4073	34,971
Eutrofizacja wody słodkiej	kg P eq	0,0120	1,0059	0,006	1,0239	1,0144
Globalne ocieplenie	kg CO2 eq	26,461	765,256	30,11	821,831	83,050
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-	11,581	65,8689	2,910	80,3602	81,887
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	69,8094	1223,6572	28,7436	1322,2102	134,1408
Promienioranie jonizujące	kBq Co-60	6,4502	4,8562	2,183	13,4898	13,515
Użytkowanie gruntów	m2a crop	27,469	64,2905	3,818	95,5779	95,881
Ekotoksyczność morska	kg 1,4-	5,8892	38,7748	2,252	46,9169	47,715
Eutrofizacja morska	kg N eq	0,0036	0,0626	0,000	0,0666	0,0667
Niedobór zasobów mineralnych	kg Cu eq	0,3363	0,2705	0,1401	0,7469	0,7469
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	kg NOx eq	0,0733	1,5546	0,1678	1,7956	1,8019
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	kg NOx eq	0,0750	1,5635	0,2131	1,8516	1,8580
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	kg CFC11 eq	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002
Zakwaszenie gleby	kg SO2 eq	0,1241	4,0773	0,184	4,3855	4,3844
Ekotoksyczność gleby	kg 1,4-	118,61	522,810	78,64	720,069	72,808
Konsumpcja wody	m3	0,4800	24,0078	0,510	24,9986	24,392



Rys. 89. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

Tab. 105. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

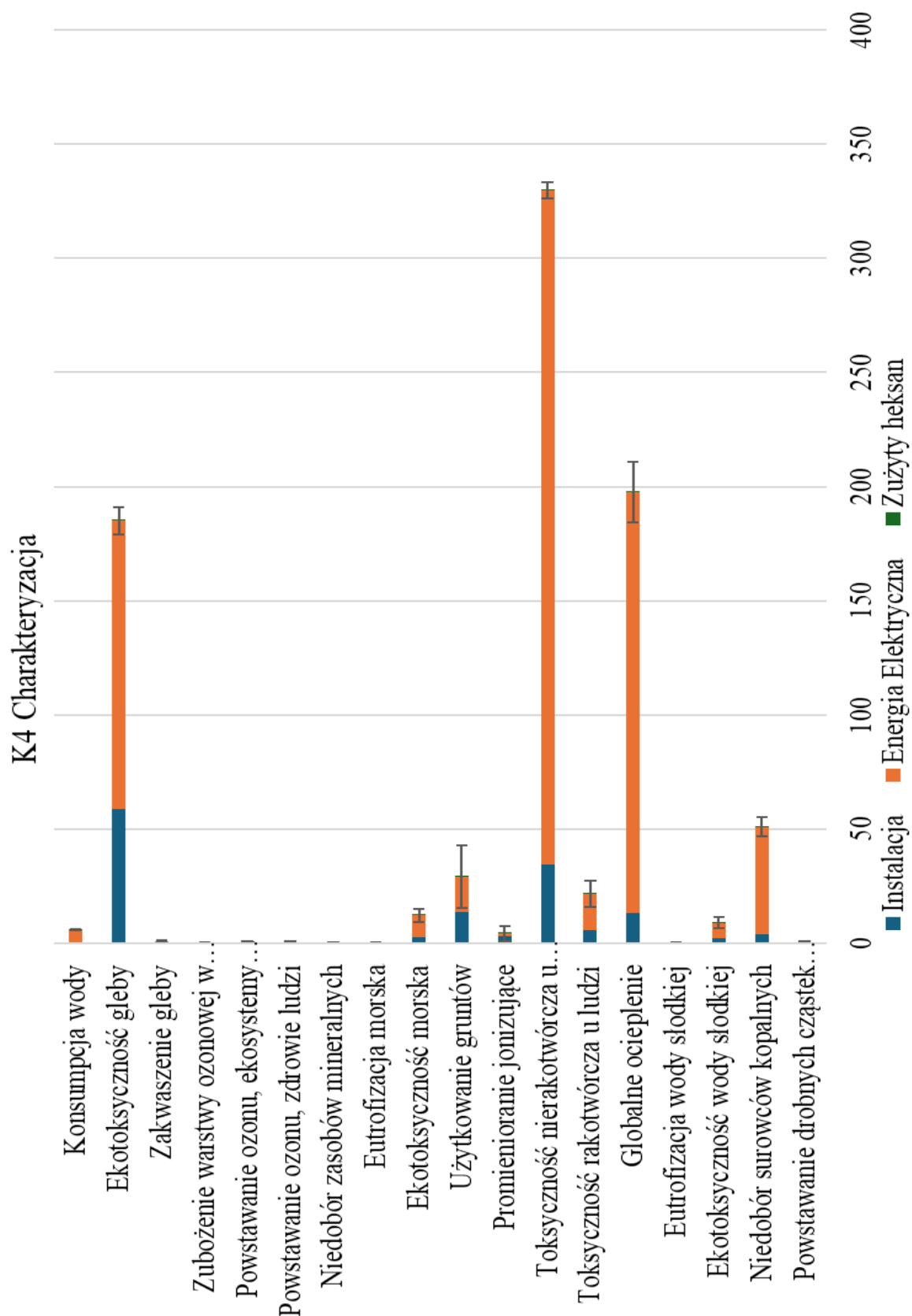
K3 Normalizacja					
Wskaźnik	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	0,0019	0,0545	0,0025	0,0589	0,0589
Niedobór surowców kopalnych	0,0086	0,1983	0,0533	0,2603	0,2620
Ekotoksyczność wody słodkiej	0,1831	1,1161	0,0667	1,3660	1,3884
Eutrofizacja wody słodkiej	0,0185	1,5490	0,0093	1,5768	1,5621
Globalne ocieplenie	0,0033	0,0958	0,0038	0,1029	0,1030
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	1,1245	6,3959	0,2826	7,8030	7,9513
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	0,0022	0,0392	0,0009	0,0423	0,0430
Promienioranie jonizujące	0,0134	0,0101	0,0045	0,0281	0,0281
Użytkowanie gruntów	0,0044	0,0104	0,0006	0,0155	0,0155
Ekotoksyczność morska	0,1355	0,8918	0,0518	1,0791	1,0975
Eutrofizacja morska	0,0008	0,0136	0,0001	0,0145	0,0145
Niedobór zasobów mineralnych	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	0,0036	0,0756	0,0082	0,0873	0,0876
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	0,0042	0,0880	0,0120	0,1042	0,1046
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	0,0004	0,0016	0,0007	0,0026	0,0027
Zakwaszenie gleby	0,0030	0,0995	0,0045	0,1070	0,1070
Ekotoksyczność gleby	0,0078	0,0344	0,0052	0,0474	0,0476
Konsumpcja wody	0,0018	0,0900	0,0019	0,0937	0,0915



Rys. 90. K3 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

Tab. 106. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

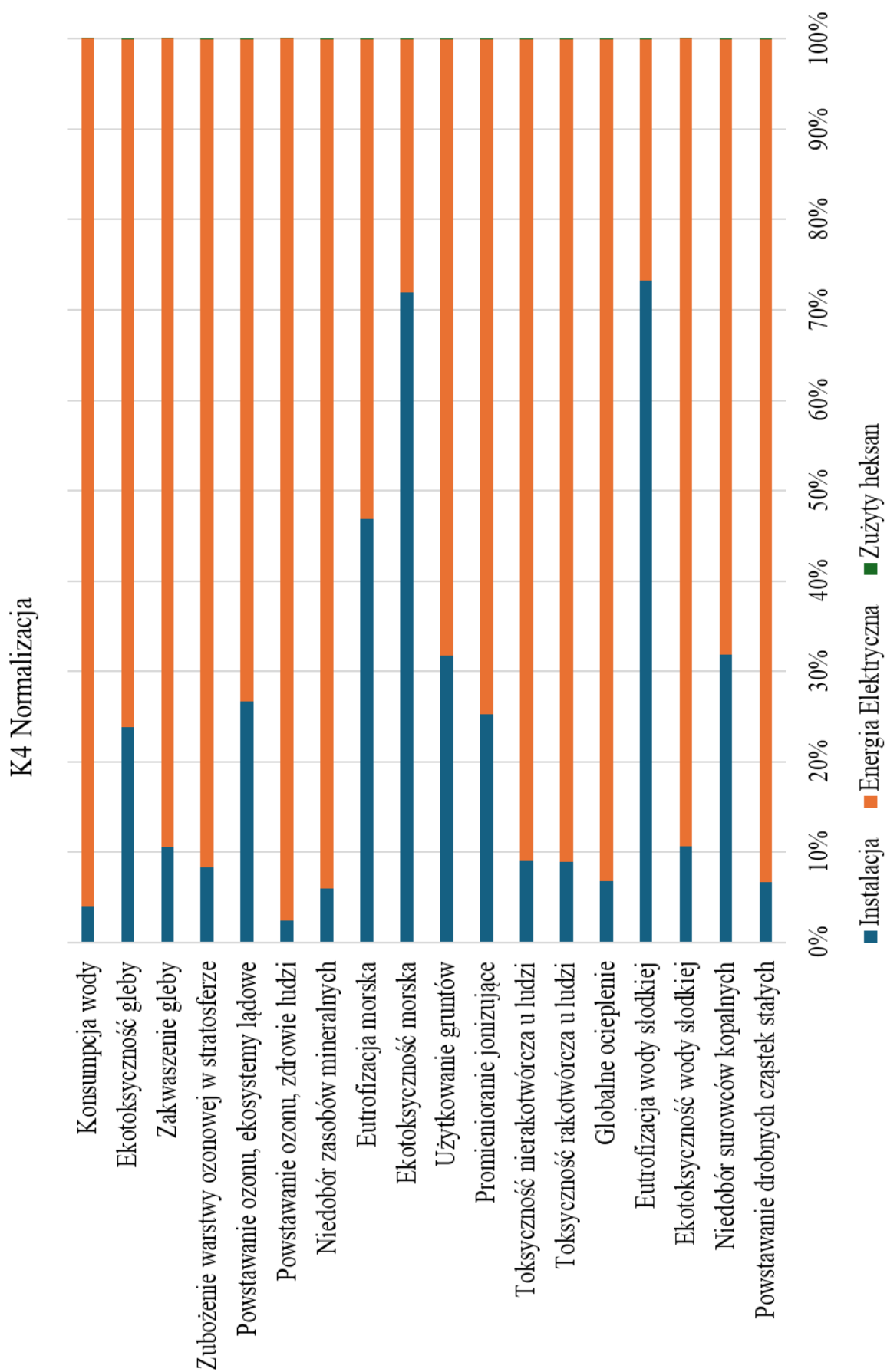
K4 Charakteryzacja						
Wskaźnik	Jednostka	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	kg PM2.5 eq	0,024 2	0,3362	0,000 0	0,3604	0,024 2
Niedobór surowców kopalnych	kg oil eq	4,213	46,879	0,013	51,106	4,2115
Ekotoksyczność wody słodkiej	kg 1,4-	2,293	6,7783	0,000	9,0722	2,292
Eutrofizacja wody słodkiej	kg P eq	0,006	0,2425	0,000	0,2485	0,005
Globalne ocieplenie	kg CO2 eq	13,15	184,50	0,007	197,66	13,16
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-	5,758	15,880	0,000	21,640	5,777
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	34,711 9	295,02 23	0,007 6	329,74 18	3,730 5
Promienioranie jonizujące	kBq Co-60	3,207	1,1708	0,000	4,3787	3,277
Użytkowanie gruntów	m2a crop	13,65	15,500	0,001	29,160	13,66
Ekotoksyczność morska	kg 1,4-	2,928	9,3486	0,000	12,277	2,927
Eutrofizacja morska	kg N eq	0,001	0,0151	0,000	0,0169	0,001
Niedobór zasobów mineralnych	kg Cu eq	0,167 2	0,0652	0,000 0	0,2325	0,167 2
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	kg NOx eq	0,036 4	0,3748	0,000 0	0,4113	0,036 4
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	kg NOx eq	0,037 3	0,3770	0,000 1	0,4143	0,037 3
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	kg CFC11 eq	0,000 0	0,0000	0,000 0	0,0000	0,000 0
Zakwaszenie gleby	kg SO2 eq	0,061	0,9830	0,000	1,0448	0,061
Ekotoksyczność gleby	kg 1,4-	58,98	126,04	0,020	185,05	5,949
Konsumpcja wody	m3	0,238	5,7883	0,000	6,0270	0,222



Rys. 91. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, charakteryzacja.

Tab. 107. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

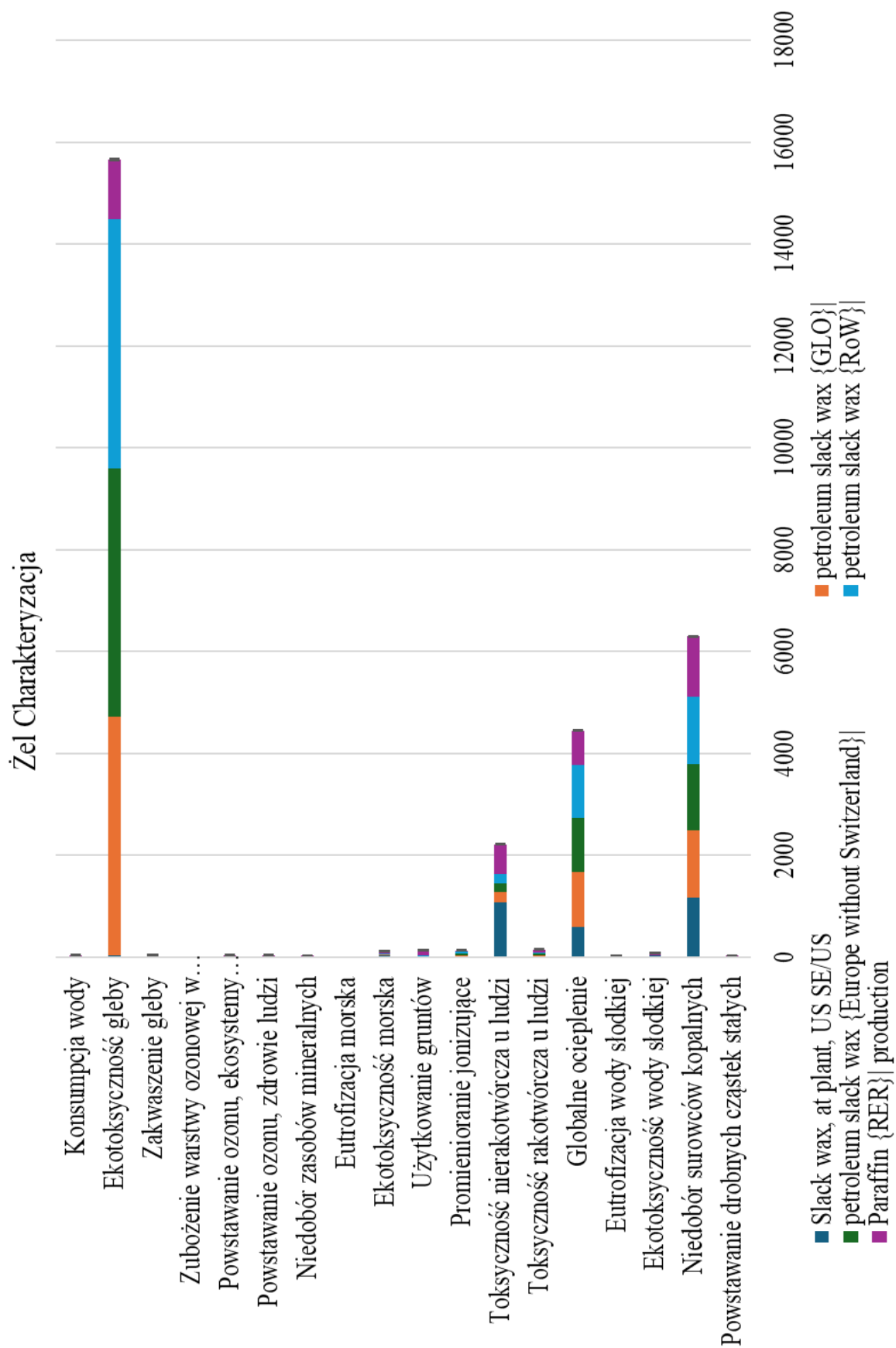
K4 Normalizacja					
Wskaźnik	Instalacja	Energia Elektryczna	Zużyty heksan	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	0,0016	0,0231	0,0000	0,0247	0,0009
Niedobór surowców kopalnych	0,0039	0,0083	0,0000	0,0122	0,0043
Ekotoksyczność wody słodkiej	0,0004	0,0033	0,0000	0,0037	0,0910
Eutrofizacja wody słodkiej	0,0067	0,0024	0,0000	0,0091	0,0092
Globalne ocieplenie	0,0009	0,0131	0,0000	0,0141	0,0016
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	0,0018	0,0182	0,0000	0,0200	0,5610
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	0,0021	0,0212	0,0000	0,0233	0,0011
Promienioranie jonizujące	0,0911	0,2691	0,0000	0,3602	0,0068
Użytkowanie gruntów	0,0002	0,0004	0,0000	0,0006	0,0022
Ekotoksyczność morska	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0673
Eutrofizacja morska	0,0022	0,0025	0,0000	0,0047	0,0004
Niedobór zasobów mineralnych	0,0015	0,0240	0,0000	0,0255	0,0000
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	0,0092	0,3735	0,0000	0,3826	0,0018
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	0,5592	1,5420	0,0001	2,1013	0,0021
Zubożenie warstwy ozonowej w stratosferze	0,0043	0,0478	0,0000	0,0521	0,0002
Zakwaszenie gleby	0,0011	0,0094	0,0000	0,0106	0,0015
Ekotoksyczność gleby	0,0674	0,2150	0,0000	0,2824	0,0039
Konsumpcja wody	0,0009	0,0217	0,0000	0,0226	0,0008



Rys. 92. K4 analiza LCA Metoda III, seria 4, normalizacja.

Tab. 108. Żel analiza LCA, charakteryzacja.

Żel Charakteryzacja								
Wskaźnik	Jednostka	Slack wax, at plant,	petroleum slack wax {GLO} market for petroleum slack wax	petroleum slack wax {Europe without Switzerland}	petroleum slack wax {RoW}	Paraffin {RER} production	Suma	Niepewność
Powstawanie drobnych cząstek stałych	kg PM2.5 eq	1,26	2,50	2,57	2,56	1,18	10,07	10,06
Niedobór surowców kopalnych	kg oil eq	1160,98	1320,46	1312,72	1313,13	1185,56	6292,85	6,28
Ekotoksyczność wody słodkiej	kg 1,4-DCB	19,97	5,34	4,84	4,83	36,71	71,68	0,07
Eutrofizacja wody słodkiej	kg P eq	0,00	0,04	0,04	0,04	0,12	0,23	0,00
Globalne ocieplenie	kg CO2	580,91	1081,68	1055,57	1057,87	669,59	4445,62	4,44
Toksyczność rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	0,65	30,58	28,71	28,82	42,75	131,51	0,13
Toksyczność nie rakotwórcza u ludzi	kg 1,4-DCB	1077,28	189,85	180,34	179,41	585,74	2212,62	2,21
Promienianie jonizujące	kBq Co-60 eq	0,00	35,83	35,52	35,34	17,24	123,92	0,12
Użytkowanie gruntów	m2a crop eq	0,00	8,96	8,41	8,04	104,05	129,46	0,13
Ekotoksyczność morska	kg 1,4-DCB	26,89	11,82	11,28	11,26	47,44	108,69	0,11
Eutrofizacja morska	kg N eq	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00
Niedobór zasobów mineralnych	kg Cu eq	0,00	0,62	0,57	0,57	2,64	4,40	0,00
Powstawanie ozonu, zdrowie ludzi	kg NOx eq	7,76	2,98	2,82	2,83	2,57	18,96	0,02
Powstawanie ozonu, ekosystemy lądowe	kg NOx eq	7,79	3,13	2,97	2,98	2,67	19,53	0,02
Zubożenie warstwy ozonowej	kg CFC11 eq	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zakwaszenie gleby	kg SO2 eq	4,21	7,38	7,59	7,57	3,49	30,25	0,03
Ekotoksyczność gleby	kg 1,4-DCB	19,28	4703,82	4873,70	4882,31	1184,01	15663,12	15,61
Konsumpcja wody	m3	0,00	6,97	2,31	2,32	12,84	24,43	0,02



Rys. 93 Żel analiza LCA, charakteryzacja.