

Alicja GACKOWSKA¹, Waldemar STUDZIŃSKI¹, Jerzy GACA¹, Michał DADZIBÓG²

¹ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Analizy Żywności i Ochrony Środowiska, ul. Seminaryjna 3, 85-325 Bydgoszcz

² TELE-FONIKA Kable Sp. z o.o. S.K.A. o. Bydgoszcz, ul. Fordońska 152, 85-197 Bydgoszcz

Badanie nad możliwością zagospodarowania odpadu powstającego podczas wytwarzania izolacji kabli

Przedmiotem badań był ciekły odpad organiczny powstający przy wytwarzaniu izolacji kabli. Dokonano analizy odpadu pod kątem jego składu chemicznego. Analizę przeprowadzono metodą chromatografii gazowej przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) i spektrometrii mas (MS). Stwierdzono, że odpad zawiera produkty rozkładu nadtlenu dikumylu, stosowanego podczas sieciowania polietylenu. Głównymi składnikami odpadu są acetofenon, *o*-metylostyren i alkohol kumylowy. Wykazano, że acetofenon może być odzyskiwany w procesie destylacji odpadu (uzyskanie załężonej frakcji acetofenonu). Przedstawiono sposób utylizacji pozostałych frakcji (warstwa wodna i pozostałość poddestylacyjna). Zaproponowany sposób zagospodarowania odpadu stanowi alternatywną metodę w odniesieniu do termicznej destrukcji, która jest obecnie stosowana.

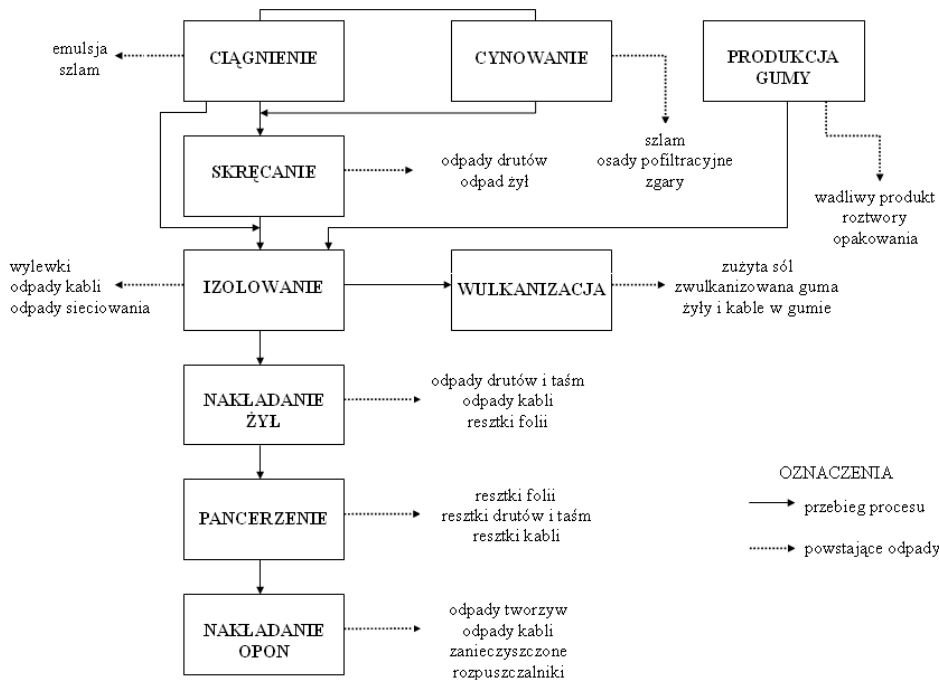
Słowa kluczowe: odpad organiczny, frakcjonowanie, analiza chromatograficzna, zagospodarowanie odpadu

Wprowadzenie

Problemy związane z zagospodarowaniem odpadów przemysłowych stanowią obecnie jedno z najbardziej istotnych zagadnień współczesnej technologii chemicznej. Przekształcenie odpadu, doprowadzenie do postaci bezpiecznej dla środowiska lub działanie mające na celu ograniczenie jego ilości wymagają stosowania wielu technik i technologii. Ze względu na obowiązujące przepisy prawne [1, 2], dotyczące postępowania z odpadami, które kładą silny nacisk na odzysk, prowadzone są na dużą skalę badania nad poszukiwaniem metod rozdziału substancji o wysokim współczynniku separacji, przy możliwie jak najmniejszych kosztach, szczególnie wtedy, gdy z odpadu można wyodrębnić wartościowe składniki [3-5]. Sposób wydzielania przydatnych związków uzależniony jest od ich właściwości. Dlatego ważnym etapem opracowywania procedury zagospodarowania odpadu jest analiza jego matrycy. Ponadto niezbędna jest wiedza na temat warunków wytwarzania odpadu, jego właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych oraz ekotoksykologicznego zagrożenia i możliwości przekształcenia odpadu do postaci o mniejszej szkodliwości [6]. Szkodliwy wpływ odpadu na środowisko może wynikać nie tylko z jego pierwotnego składu, ale także z obecności produk-

tów pośrednich, powstających w wyniku zachodzenia niekontrolowanych reakcji chemicznych w mieszaninie odpadowej.

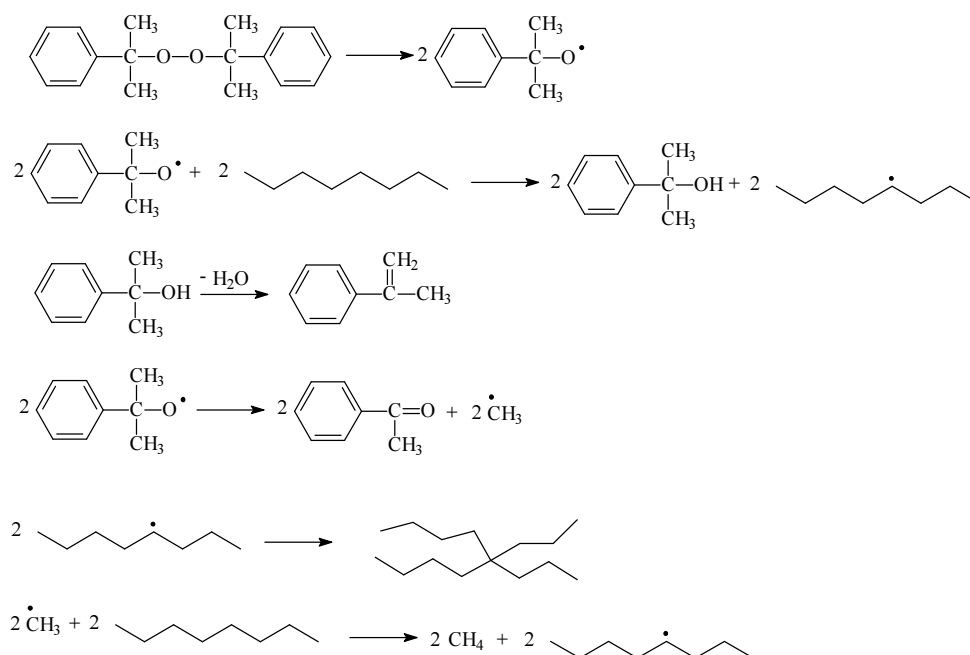
Jedną z gałęzi przemysłu, generującą powstawanie odpadów, jest przemysł kablowy. Produkcja kabli składa się z szeregu operacji i procesów jednostkowych. Każdy z tych etapów wiąże się z powstawaniem charakterystycznych dla danego etapu odpadów (rys. 1). Głównie zaliczyć do nich można fragmenty drutów, żył i kabli, szlamy związane z obróbką drutów, folie lub materiały opakowaniowe oraz produkty uboczne wytwarzania izolacji.



Rys. 1. Schemat blokowy produkcji [7]

Fig. 1. Block diagram of production

Odpady drutów miedzianych stanowią cenny surowiec i są one zawracane do hut. Usuwana ze ścinków kabli izolacja może być wykorzystywana jako paliwo alternatywne. Szlamy z obróbki drutów miedzianych można poddać zestaleniu. Po obróbce zestalone granulaty szlamów wykorzystuje się do uzupełniania wyrobisk w kopalniach [8]. Inną metodą zagospodarowania szlamów miedzianych jest wykorzystanie ich do produkcji nanoproszków [9]. Interesujący pod kątem składu jest ciekły odpad powstający podczas wytwarzania izolacji kabli. Odpad ten powstaje w procesie sieciowania polietylenu w obecności nadtlenu dikumylu. Proces (rys. 2) przebiega na drodze reakcji rodnikowych z utworzeniem w pierwszym etapie rodnika kumylowego, następnie przeniesienie protonu z łańcucha polimerowego na rodnik i powstanie centra aktywnego na cząsteczce polimeru, ostatnim etapem jest połączenie rodników polimerowych [10].



Rys. 2. Schemat sieciowania polietylenu metodą nadtlenkową [10]

Fig. 2. Diagram of polyethylene cross-linking with peroxide

W wyniku reakcji sieciowania, obok pożądanego usieciowanego polietylenu (XLPE), powstaje uboczny produkt uznawany za odpad. Obecnie odpad ten jest w całości termicznie unieszkodliwiany. Należy podkreślić, że podczas tego procesu bezpowrotnie tracone są często cenne surowce, które po odpowiedniej obróbce mogą być powtórnie wykorzystane.

Celem pracy jest sprawdzenie, czy odpad powstający podczas wytwarzania izolacji kabli można zagospodarować w inny sposób niż termiczna destrukcja.

1. Materiały i metody

Do badań użyto ciekłego odpadu organicznego. Przeprowadzono następujące analizy odpadu:

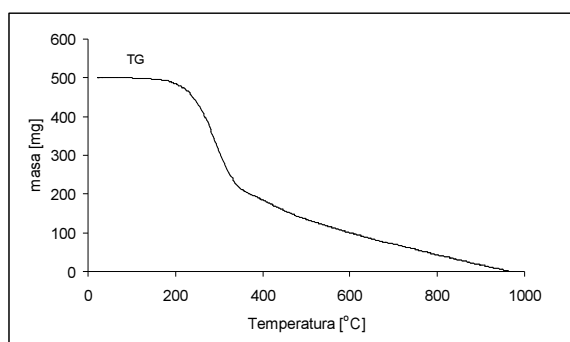
- 1) oznaczenie pozostałości po spaleniu: próbkę o masie 1,0 g umieszczono w piecu muflowym firmy Czylok FCF 5SHM na 3 godziny, w temperaturze 850°C; po tym czasie oznaczono ubytek masy,
- 2) analizę termogravimetryczną z użyciem aparatu Derivatograph Q 1500 D MOM Budapeszt; do badań użyto 500 mg próbki; próbka była podgrzewana do 1000°C z prędkością 5°C/min, w atmosferze powietrza,
- 3) analizę chromatograficzną: do tego celu wykorzystano chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard 6890 sprzężony z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

(FID) oraz chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard 5890 wyposażony w detektor spektrometrii mas (MS). Warunki analityczne metody GC-FID on-column: program temperaturowy: od 50 do 200°C - 10°C/1 min, od 200 do 250°C - 25°C/1 min, temperatura dozownika 250°C, temperatura detektora 250°C, kolumna ZB-5 (30 m x 0,53 mm x 1,5 µm), objętość nastrzykiwanej próbki 1 µl. Warunki analityczne metody GC-MS: program temperaturowy: od 50 do 250°C - 10°C/1 min, temperatura dozownika 250°C, temperatura detektora kolumna HP-1 (25m x 0,2 mm x 0,1 µm), objętość nastrzykiwanej próbki 1 µl.

2. Wyniki i ich dyskusja

Realizacja założonego celu wymagała w pierwszej kolejności przeprowadzenia wstępnej analizy odpadu. Odpad to substancja oleista barwy czarnobrunatnej. Wyniki analizy chromatograficznej i pozostałość po spaleniu (rzędu 5%) wskazują, że głównymi składnikami badanego odpadu są związki organiczne. Ponieważ proces sieciowania polietylenu przeprowadzany jest w obecności nadtlenu dikumylu, można przypuszczać, że odpad stanowi mieszaninę związków organicznych powstających między innymi w wyniku rozkładu nadtlenu. Zgodnie z danymi literaturowymi, produktami rozkładu nadtlenu dikumylu mogą być α -metylostyren i acetofenon [11, 12]. Biorąc pod uwagę powyższe informacje, jak również wstępne dane o rodzaju odpadu przeprowadzono destylację mieszaniny celem sprawdzenia, czy można z odpadu wydzielić frakcję zawierającą głównie produkty rozkładu nadtlenu dikumylu. W pierwszym etapie przeprowadzono destylację w trzech zakresach temperatur: do 105°C, od 105°C do 250°C i powyżej 250°C. Otrzymano frakcję bezbarwną (do 105°C), stanowiącą 6% masowych mieszaniny odpadowej, blisko 60% stanowiła frakcja żółta (105÷250°C), a 36% - pozostałość podestylacyjna (powyżej 250°C). Frakcję bezbarwną stanowiła głównie warstwa wodna (powyżej 90%) oraz bezbarwna emulsja. Z uwagi na dużą zawartość wody frakcja bezbarwna może być oczyszczana znanymi metodami chemiczno-biologicznymi razem z innymi ściekami powstającymi w zakładzie produkującym kable. Pozostałość podestylacyjna (o brunatnym zabarwieniu, silnym, intensywnym, nieprzyjemnym, nieco drażniącym zapachu), przypominająca konsystencją smołę, w temperaturze pokojowej przyjmowała postać stałą. Analiza tej frakcji wykazała, że pozostałość po spaleniu jest na poziomie 5%. Podobne wyniki uzyskano w analizie termogravimetrycznej (rys. 3), wykazano, że w temperaturze 815°C próbka została spalona w 93%. Otrzymane wyniki wskazują, że pozostałość podestylacyjna może być współspalana na przykład w cementowniach jako paliwo alternatywne.

Interesującym obiektem badań była frakcja żółta (105÷250°C), która stanowiła znaczną część odpadu. Analiza chromatograficzna tej frakcji wykazała obecność związków o zróżnicowanych temperaturach wrzenia. Dlatego frakcję żółtą poddano kolejnej destylacji w celu rozdzielenia składników frakcji przed dokonaniem szczegółowej analizy jej składu. W wyniku destylacji otrzymano 11 frakcji (tab. 1).



Rys. 3. Analiza termogravimetryczna (TG) pozostałości podestylacyjnej

Fig. 3. Thermogravimetric analysis (TG) of distillation residue

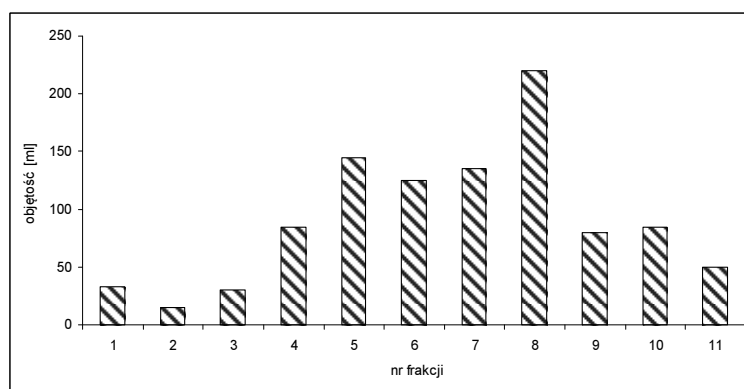
Tabela 1. Frakcje otrzymane w wyniku destylacji frakcji żółtej

Table 1. Fractions obtained from distillation of yellow fraction

| Numer frakcji | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Przedział temperaturowy °C | 105÷110 | 111÷150 | 151÷170 | 171÷180 | 181÷190 | 191÷194 | 195÷205 | 205÷210 | 211÷215 | 216÷235 | 236÷250 |

Otrzymane frakcje były klarowne i różniły się zabarwieniem. Pierwszych pięć frakcji było bezbarwnych (105÷190°C), następne cztery miały zabarwienie zielonkawe (191÷215°C), a ostatnie dwie charakteryzowały się barwą zielonożółtą. Świadczy to o zmianie składu chemicznego następujących po sobie destylatów.

Wykazano (rys. 4), że najwięcej destylatu powstaje w przedziale temperaturowym 205÷210°C (frakcja nr 8) i 181÷190°C (frakcja nr 5).

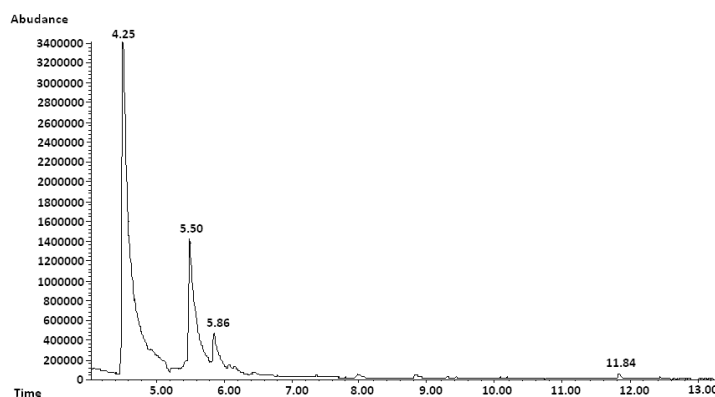


Rys. 4. Zestawienie objętości zebranych frakcji

Fig. 4. Volumes of obtained fractions

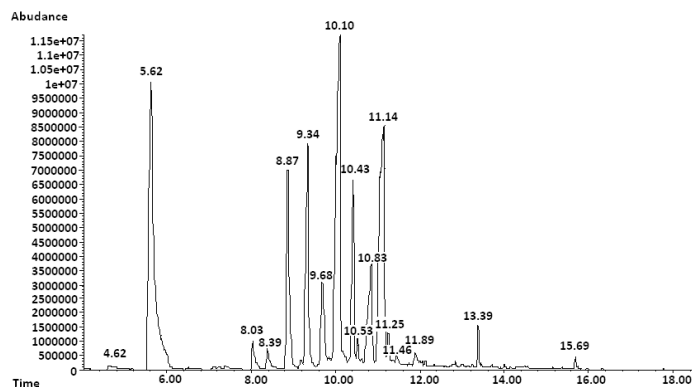
W celu sprawdzenia składu otrzymanych frakcji przeprowadzono badania wstępne, które obejmowały oznaczanie gęstości i współczynnika załamania światła. Uzyskane dane wykorzystano do obliczenia refrakcji molowej, a otrzymane

dane porównano z danymi literaturowymi [13]. Zbliżone wyniki refrakcji addytywnej i obliczeniowej stwierdzono dla α -metylostyrenu we frakcji nr 3 ($151\div 170^\circ\text{C}$), dla acetofenonu we frakcji nr 7 ($195\div 205^\circ\text{C}$) oraz dla alkoholu kumylowego we frakcji nr 10 ($216\div 235^\circ\text{C}$). Innymi związkami, które uzyskały niewiele różniące się wyniki, są: kumen we frakcji nr 3 ($151\div 170^\circ\text{C}$), dietylobenzen we frakcji nr 5 ($181\div 190^\circ\text{C}$), alkohol benzytowy we frakcji nr 7 ($195\div 205^\circ\text{C}$). Uzyskane wyniki wstępne zostały potwierdzone metodą chromatograficzną. W wyniku analizy metodą GC-MS stwierdzono obecność α -metylostyrenu, acetofenonu i alkoholu kumylowego (rys. 5) oraz ich pochodnych (np. p-izopropenyloacetofenon, p-izopropiło- α -metylostyren, 1,3-diizopropilenobenzen) (rys. 6).



Rys. 5. Chromatogram GC-MS frakcji nr 4: α -metylostyren $t_R = 4,52$; acetofenon $t_R = 5,50$; alkohol kumylowy $t_R = 5,86$

Fig. 5. Chromatogram GC-MS of fraction No. 4: α -methylstyrene $t_R = 4.52$; acetophenone $t_R = 5.50$; cumyl alcohol $t_R = 5.86$



Rys. 6. Chromatogram GC-MS frakcji nr 11: α -metylostyren $t_R = 4,62$; acetofenon $t_R = 5,62$; 1,3-diizopropilenobenzen $t_R = 8,87$; 2',4',6'-trimetyloacetofenon $t_R = 9,34$; p-izopropiłoacetofenon $t_R = 9,68$; p-izopropenoacetofenon $t_R = 10,10$; 1,4-diacetylobenzen $t_R = 11,14$

Fig. 6. Chromatogram GC-MS of fraction No. 11: α -methylstyrene $t_R = 4.62$; acetophenone $t_R = 5.62$; 1,3-diisopropylbenzene $t_R = 8.87$; 2',4',6'-trimethyl acetophenone $t_R = 9.34$; p-isopropyl acetophenone $t_R = 9.68$; p-isoprene acetophenone $t_R = 10.10$; 1,4-diacetylbenzene $t_R = 11.14$

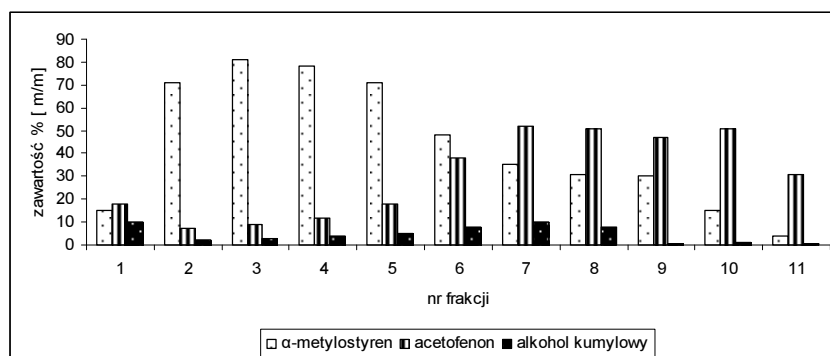
W dalszym etapie badań oznaczano ilościowo zawartość α -metylostyrenu, acetofenonu i alkoholu kumylowego (produktów rozkładu nadtlenu dikumylu) w 11 frakcjach będących składowymi frakcji żółtej. W tym celu wykorzystano opracowaną przez autorów metodę oznaczania wyżej wymienionych związków przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego z detektorami płomieniowo-jonizującymi (FID). Metoda została zwalidowana (tab. 2), wykazano, że jest liniowa i powtarzalna.

Tabela 2. Wyniki uzyskane podczas sprawdzania liniowości i powtarzalności metody

Table 2. Results obtained from verification of linearity and repeatability of the method

| Lp. | Nazwa związku | LOQ mg/cm ³ | LOD mg/cm ³ | RSD | Zakres mg/cm ³ | R ² |
|-----|------------------------|---------------------------|---------------------------|------|------------------------------|----------------|
| 1 | acetofenon | 0,01 | 0,005 | 2,46 | 0,05÷15,0 | 0,997 |
| 2 | alkohol kumylowy | 0,001 | 0,0006 | 2,59 | 0,001÷10,0 | 0,994 |
| 3 | α -metylostyren | $1 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | 4,87 | 0,00001÷20,0 | 0,996 |

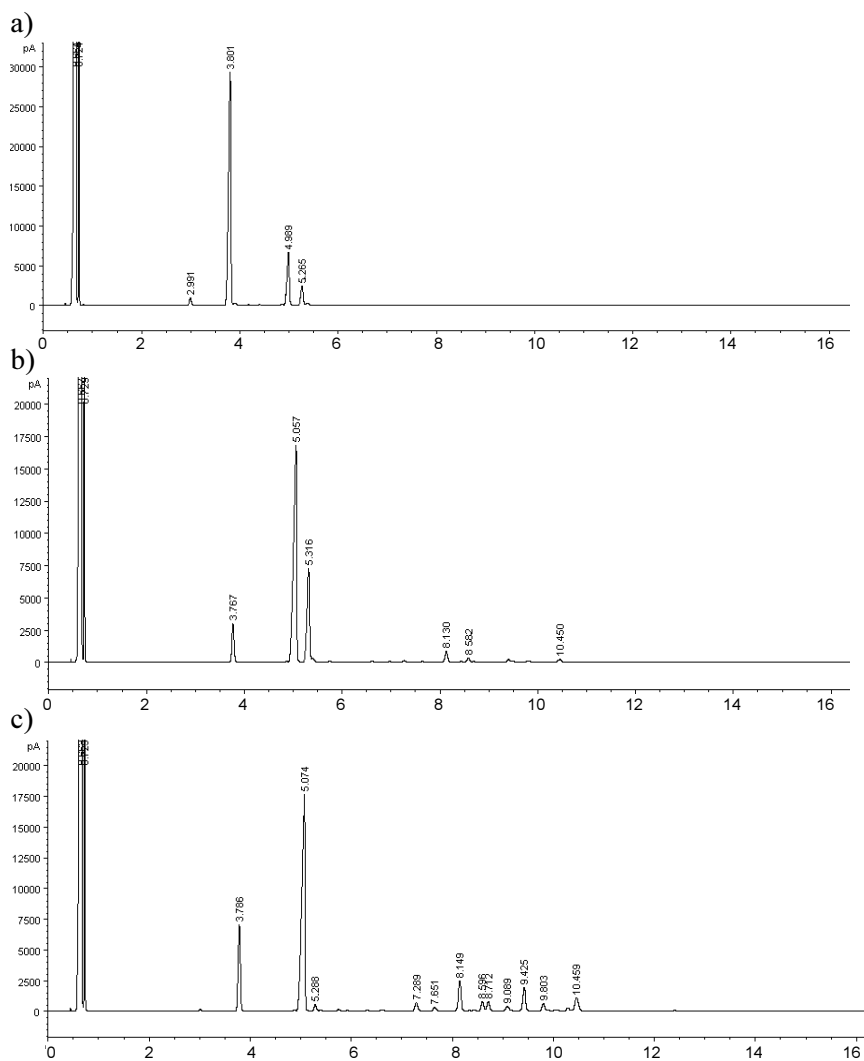
Wykazano (rys. 7), że acetofenon jest związkiem dominującym w badanych frakcjach. Najwyższe stężenie acetofenonu odnotowano we frakcjach 6÷10 (zakres temperatury od 191 do 235°C). Natomiast głównym składnikiem frakcji nr 2, 3, 4 i 5 był α -metylostyren. Najmniej powstawało alkoholu kumylowego (głównie występował we frakcjach nr 1, 6, 7 i 8).

Rys. 7. Procentowa zawartość α -metylostyrenu acetofenonu i alkoholu kumylowego w poszczególnych frakcjachFig. 7. The percentage of α -methylstyrene, acetophenone and cumyl alcohol in selected fractions

Na rysunku 8 przedstawiono chromatogramy wybranych frakcji otrzymane w wyniku analizy GC-FID.

Przeprowadzone badania wskazują, że z odpadu, który obecnie w całości jest unieszkodliwiany termicznie, można odzyskać składniki, które mogłyby znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (rys. 9). Acetofenon stosowany jest w przemyśle kosmetycznym jako składnik bazy zapachowej (dodatek do mydła, kremów, perfum czy detergentów), a także wykorzystywany jest jako katalizator

w procesie polimeryzacji olefin, w syntezie organicznej jako fotoutleniacz [14]. α -metylostyren może być stosowany jako dodatek do benzyn lub po uwodornieniu do kumenu - do produkcji fenolu [15]. Z kolei alkohol kumylowy wykorzystywany jest do wytwarzania kompozycji polimerowych [16] i przy produkcji specyficznych polimerów i żywic [15].

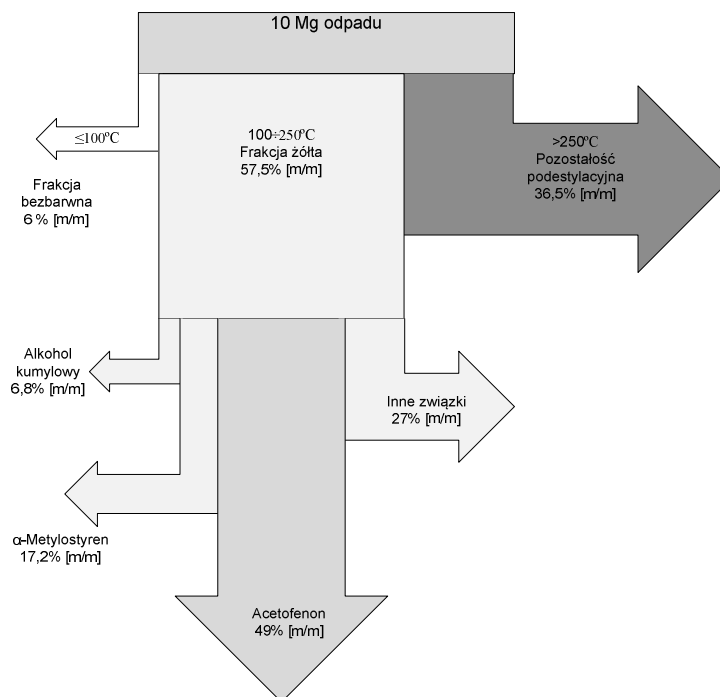


Rys. 8. Chromatogramy GC-FID: α -metylostyren $t_R = 3,8$; acetofenon $t_R = 5,0$; alkohol kumylowy $t_R = 5,3$, a) frakcja nr 3, b) frakcja nr 7, c) frakcja nr 9

Fig. 8. Chromatogram GC-FID: α -methylstyrene $t_R = 3.8$; acetophenone $t_R = 5.0$; cumyl alcohol $t_R = 5.3$; a) fraction No. 3, b) fraction No. 7, c) fraction No. 9

W ciągu roku podczas wytwarzania izolacji kabli powstaje ok. 10 Mg ciekłego odpadu organicznego. W wyniku rozdestylowania odpadu na frakcję $\leq 100^\circ\text{C}$,

100÷250°C i > 250°C otrzymuje się żółtą frakcję o zateżonej zawartości acetofenonu. Wykazano, że frakcja żółta zawiera ok. 50% [m/m] acetofenonu, 17% [m/m] α -metylostyrenu, 7% [m/m] alkoholu kumylowego i niecałe 30% [m/m] innych substancji organicznych. Wydzielenie acetofenonu z frakcji żółtej można prowadzić znanymi metodami, np. z wykorzystaniem destylacji pod obniżonym ciśnieniem.



Rys. 9. Odzysk acetofenonu z odpadu powstającego w procesie wytwarzania izolacji kabli

Fig. 9. Recovery rate of acetophenone from waste generated during production of cable insulation

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że z odpadu powstającego podczas wytwarzania izolacji kabli można odzyskać frakcję, która zawiera cenny surowiec, jakim jest acetofenon. Pozostałe frakcje odpadu można zagospodarować w stosunkowo prosty sposób. Wydzielona frakcja bezbarwna zawiera głównie wodę z niewielką ilością związków, które łatwo można usunąć ze ścieków. Natomiast frakcja podestylacyjna bogata w związki węgla może stanowić cenne źródło energii. Istotnym elementem przyjęcia nowej koncepcji unieszkodliwiania odpadu będzie uwzględnienie czynnika ekonomicznego. Niniejsza praca przedstawia analityczne aspekty możliwości zagospodarowania odpadu, który obecnie w całości jest poddawany termicznej destrukcji.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE.
- [2] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 roku (DzU 2013.0.21).
- [3] Nowak M., Zatężanie rozcieńczonych roztworów odpadowych metodą destylacji membranowej, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 1998, 547, 201-204.
- [4] Cable systems for high and extra-high voltage, Publicis MDC Verlag, Germany, Peschke, E. von Olshausen, 1999.
- [5] Rudzińska Z.B., Wykorzystanie odpadów wełny mineralnej do produkcji kompozytów cementowych i ocena ich trwałości, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2004, 7, 1, 93-106.
- [6] Pyssa J., Zasady i kryteria doboru technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, *Przemysł Chemiczny* 2010, 89/7, 927-934.
- [7] Informacje uzyskane z firmy TELE-FONIKA Kable Sp. z o.o. S.K.A. Oddział Bydgoszcz.
- [8] Paszek A., Badania nad utylizacją szlamu zawierającego metale ciężkie, *Chemik* 2007, 60, 10, 488-490.
- [9] Łoś P., Lukomska A., Plewka, A., Wilson-Polit, D., Technologia odzyskiwania srebra, miedzi i innych metali w postaci nanoproszków z odpadów flotacyjnych i elektrolitów odpadowych przemysłu miedziowego, *Cuprum: Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud* 2009, 1, 2, 60-74.
- [10] Andrewa T., Hampton R. N., Smedberg A., Wald D., Waschk V., Weissenberg W., The role of degassing in XLPE power cable manufacture, *Dielectrics and Electrical Insulation Society* 2006, 22, 6, 5-16.
- [11] Hideaki Sato, Toru Shimizu, Marked effects of alcohols and imidazoles on the cumyl hydroperoxide reaction with the wild-type cytochrome P450 i A2, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 1995, 322, 1, 277-283.
- [12] Qing-cai Zhu, Ben-xian Shen, Effect of various supports on the catalytic activity of Pd for cumene hydroperoxide hydrogenation, *Catal. Lett.* 2009, 132, 464-471.
- [13] *Poradnik Fizykochemiczny, praca zbiorowa, Wyd. 2, WNT, Warszawa 1974.*
- [14] <http://www.ciop.pl/8670.html#rs1> [9.06.12 r.]
- [15] <http://www.ciop.pl/8522.html> [9.06.12 r.]
- [16] Boström J.-O., Nylander P., Nilsson U., Lindbom L., Dammert R., Smedberg A., Broman C., Gustafsson B., Hampton N., Kompozycje polimerowe z opóźnionym powstawaniem skaz, 2006, PL/EP 1695996.

Studies on the Management of Waste Formed during Production of Cable Insulation

The object of study was waste material from production of cable insulation. Analysis of waste in terms of its chemical composition was performed. Waste analysis was performed by gas chromatography using a flame ionization detector (FID) and mass spectrometer (MS). Qualitative and quantitative analysis of waste was performed. It was found that the waste contains acetophenone, α -methylstyrene and cumyl alcohol, among other substances. These compounds are products of decomposition of dicumyl peroxide, which is used in cross-linking of polyethylene. Since acetophenone was the main compound in waste, therefore studies were conducted in order to separate acetophenone fraction. Process of waste distillation was proposed in order to dispose of the waste aqueous layer and to obtain concentrated acetophenone fraction. Method of disposal of water fraction and bottoms was presented. The proposed method of waste management is an alternative method for thermal destruction, which is used at present.

Keywords: organic waste, fractionation, chromatographic analysis, management of waste