

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **205868**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **373058**

(51) Int.Cl.
B09B 3/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.02.2005**

(54) **Sposób odzysku warystorów tlenkowych ze zużytych
lub wadliwych ochronników przepięciowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.09.2006 BUP 18/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.2010 WUP 06/10

(73) Uprawniony z patentu:
**ABB SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**ROBERT SEKUŁA, Kraków, PL
SŁAWOMIR LESZCZYŃSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Chochorowska-Winiarska Krystyna
ABB Sp.z o.o.**

PL 205868 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku warystorów tlenkowych ze zużytych lub wadliwych ochronników przepięciowych, wykonanych w izolacyjnych obudowach z elastomerów silikonowych.

W przemyśle energetycznym ochronniki przepięciowe, również nazywane ogranicznikami przepięć, stosowane są do celów pomiarowych, ochronnych lub do sterowania. Włączone do instalacji średniego i wysokiego napięcia, powodują zabezpieczenie urządzeń elektrycznych przed prądami udarowymi. Konwencjonalny ochronnik przepięciowy zawiera umieszczony w obudowie izolacyjnej element czynny, zaopatrzone w co najmniej jeden warystor na bazie tlenku cynku, domieszkowanego celowo dobranymi pierwiastkami, takimi jak Bi, Sb, Co i Mn. W praktyce element czynny najczęściej składa się ze stosu cylindrycznych warystorów ułożonych w kolumnę, która zamknięta jest wewnątrz obudowy izolacyjnej. Kolumna warystorów umieszczona jest pomiędzy dwoma oprawami przyłączeniowymi. Pomiędzy czołowymi powierzchniami warystorów umieszczone są metalowe elementy przewodzące. Obudowa izolacyjna w postaci odlewu ceramicznego lub odpornego na warunki atmosferyczne tworzywa sztucznego otacza warystory, metalowe elementy przewodzące, w niektórych przypadkach pętle spinające, które utrzymują warystory w kolumnie, a także większą część opraw przyłączeniowych. W obecnych czasach coraz rzadziej stosuje się obudowy ceramiczne, wykonane z porcelany. Obudowy ochronników przepięciowych wykonuje się z polimerów, które są tańsze w wytwarzaniu, a w porównaniu z osłonami porcelanowymi, charakteryzują się lepszymi własnościami eksploatacyjnymi, ponieważ są mniej podatne na uszkodzenia i podczas eksplozji ochronnika nie stanowią tak dużego zagrożenia dla otoczenia, jak rozbite porcelanowe części. Obudowy polimerowe wykonuje się albo oddzielnie dla każdego ochronnika, albo ochronnik przepięciowy umieszcza się w formie odlewniczej i obudowę kształtuje się metodą wtrysku. W takim przypadku, izolacyjna obudowa ochronnika stanowi z ochronnikiem nierozłączną całość. Przykładowe ochronniki przepięciowe i ich elementy przedstawione są w polskich opisach patentowych nr 183048, 183077, 183 828. W opisie patentowym USA nr 6396679 przedstawiony jest ochronnik przepięciowy w obudowie z silikonowej gumy oraz sposób kształtowania tej obudowy za pomocą zalewania wtryskowego.

Wykorzystanie urządzeń elektrycznych, które kształtuje się przez zalewanie wtryskowe części metalowych i innych za pomocą zwłaszcza elastomeru silikonowego, ze względu na swoje zalety stale wzrasta, co powoduje też wzrost produkcji takich urządzeń. Z kolei wzrost produkcji oraz zwiększone zastosowanie powoduje powstawanie większej ilości odpadów, zarówno w fazie produkcyjnej tych urządzeń jak i fazy ich eksploatacji. W przypadku odpadów powstałych podczas produkcji lub po zużyciu ochronników przepięciowych, dodatkowym problemem jest utylizacja elementów warystorowych. Ze względu na zawartość metali ciężkich w tych elementach, istnieje prawdopodobieństwo ich wymywania i zanieczyszczenia gleby oraz wód w przypadku ich deponowania na składowiskach odpadów przemysłowych lub wysypiskach odpadów komunalnych. Odzyskanie elementów warystorowych w postaci nieuszkodzonych, funkcjonalnych części wewnętrznych nadających się do ich ponownego wykorzystania przy wytwarzaniu nowych produktów, z jednoczesnym zastosowaniem skutecznego sposobu utylizacji i recyklingu silikonowej masy odpadowej jest ważnym problemem, który dotychczas nie został rozwiązany.

Z tego względu istnieje potrzeba znalezienia skutecznego sposobu utylizacji i recyklingu takich odpadów, który pozwalałby nie tylko na przetworzenie silikonowej masy odpadowej, ale i jednoczesne odzyskanie elementów warystorowych i metalowych, zatopionych w tej masie, a zwłaszcza odzyskanie elementów warystorowych w postaci nieuszkodzonych, funkcjonalnych części wewnętrznych. Części te mogłyby nadawać się do ponownego wykorzystania przy wytwarzaniu nowych produktów.

Z opisu patentowego USA 5110972 znany jest proces recyklingu silikonowych odpadów, który polega na rozpuszczeniu tych odpadów w odpowiednim roztworze i następnie na chemicznym ich przetworzeniu w różne związki chemiczne podczas dwu etapowego, kwasowo-zasadowego procesu katalicznego krakowania. Sposób ten dotyczy jedynie recyklingu odpadów silikonowych i nie nadaje się do odzyskiwania warystorów tlenkowych zatopionych w materiale silikonowym, ze względu na możliwość ich zniszczenia podczas prowadzenia procesu.

Z opisu patentowego USA nr 5064487 znany jest sposób usuwania materiału polimerowego wysokotopliwych komponentów metalowych lub ceramicznych, z którymi materiał ten jest trwale związany. W sposobie tym materiał, który ma zostać usunięty poddaje się działaniu płynu reagującego chemicznie z materiałem usuwanym w celu rozdrobnienia cząsteczek i częściowego ich rozpuszczenia. Następnie rozpuszczony materiał oddziela się od odzyskiwanych komponentów, które poddaje się

pirolizie w temperaturze 400-530°C, korzystnie w obecności czynnika tworzącego rodniki. Również ten sposób nie nadaje się do odzyskiwania warystorów tlenkowych zatopionych w materiale silikonowym, ze względu na możliwość ich zniszczenia podczas prowadzenia procesu.

W przedstawionych opisach patentowych utylizacji materiałów polimerowych, w tym silikonów, wykorzystuje się najpierw chemiczny proces rozpuszczania materiału polimerowego a następnie termiczną utylizację odpadów.

Znane są termiczne sposoby utylizacji odpadów, które polegają na spalaniu (spopieleniu), zgazowaniu i pirolizie.

Z europejskiego opisu patentowego EPO 0274059 B1 znany jest sposób recyklingu elektrycznych baterii, płytek obwodów drukowanych oraz elementów elektronicznych. Sposób ten przeprowadzany jest w trzech etapach, przy czym etap pierwszy realizowany jest poprzez proces pirolizy nie sortowanych elementów w temperaturze pomiędzy 450°C a 650°C, etap drugi przez elektrolizę popirolitycznej stałej pozostałości metalowej w obecności borofluorowego kwasu i jego soli, a etap trzeci polega na odseparowaniu i usunięciu produktów elektrolizy, zgromadzonych na elektrodach. W procesie pirolizy dokonuje się oddzielenia gazowych produktów pirolizy, które po przejściu przez chłodnicę i wypłukaniu w przeciwnym kierunku 5-10% kwasu borofluorowego, są podczyszczane i ostatecznie spalane. Z kolei stałą metalową pozostałość popirolityczną przepłukuje się roztworem wodnym kwasu borofluorowego, filtruje się przed przeprowadzeniem procesu elektrolizy, zaś po zakończeniu tego procesu sole skryształizowane w układzie precedza się. Metale zgromadzone na katodzie następnie oddziela się metalurgicznie, elektrochemicznie lub chemicznie, a otrzymany elektrolit korzystnie zwraca się do producenta baterii.

W opisie patentowym PL nr 201203 przedstawiony jest sposób odzysku metalowych części zatopionych w materiale wytworzonym na bazie żywic epoksydowych. W zgłoszeniu PL 359302 przedstawiony jest sposób odzysku metalowych części zatopionych w materiale termoplastycznym lub jego kombinacji z materiałem termoutwardzalnym. Przedstawione sposoby charakteryzują się tym, że przeprowadza się pirolizę materiału wsadowego w zakresach temperatur 360-450°C albo 680-750°C, a stałą resztę poprocesową powstałą w procesie pirolizy poddaje się procesowi zgazowania, a następnie wypalania. Ostateczną stałą pozostałość po procesie zgazowania i wypalania poddaje się mechanicznej separacji.

Przedstawione metody termicznej utylizacji nie znajdują zastosowania do odzysku warystorów tlenkowych, zatopionych w obudowie z elastomeru silikonowego, ponieważ w trakcie przeprowadzania procesu odzyskiwania części metalowych według tych sposobów, wystąpi szereg przemian termicznych, które w tych warunkach spowodują odgazowanie osłony silikonowej, zeszklenie pozostałości krzemowej i stopienie warystorów tlenkowych, z jednoczesnym wydzieleniem części składników metalicznych w postaci oparów. Jest to wynikiem złożoności termicznych przemian poszczególnych składników w unieszkodliwianej masie odpadów i związane jest z wydzielaniem się w podwyższonej temperaturze kwasu krzemowego w trakcie rozpadu materiału silikonowego. Uniemożliwia to odzysk warystorów w postaci pierwotnej i powoduje, że stała pozostałość nie występuje w postaci czystej krzemionki. Ponadto emisja gazowa składników metalicznych ze stopionych warystorów tlenkowych stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Istotą sposobu odzyskiwania warystorów tlenkowych ze zużytych lub wadliwych ochronników przepięciowych według wynalazku, wykorzystującego procesy pirolizy i zgazowania do termicznego rozpadu materiału wsadowego, przeprowadzane w reaktorze pirolitycznym oraz wykorzystujący proces separacji mechanicznej do oddzielenia części odzyskiwanych, jest to, że:

- proces pirolizy jest procesem wylewania wsadu w postaci ochronników przepięciowych w obudowie silikonowej w temperaturze 270-330°C, który prowadzi się w celu uzyskania fazy lotnej i stałej reszty poprocesowej, przy czym w trakcie prowadzenia procesu wylewania uzyskiwaną fazę lotną rozdziela się na gaz pirolityczny i kondensat, a gaz pirolityczny poddaje się procesowi dopalania, który prowadzi się tak długo, aż gazy powstałe z rozkładu materiału silikonowego w procesie wylewania ulegną całkowitemu spalaniu, zaś kondensat wydziela się w układzie oczyszczania gazów pirolitycznych i gromadzi w zbiorniku usytuowanym poza reaktorem pirolitycznym,

- proces zgazowania jest procesem usuwania pozostałości frakcji węglowej ze stałej reszty poprocesowej, uzyskanej podczas wylewania, który prowadzi się w przedziale temperatur 250-330°C, w ten sposób temperaturę zgazowania obniża się w trakcie prowadzenia procesu.

Korzystnie ostateczną stałą pozostałość po procesach wylewania i zgazowania usuwa się z komory reaktora pirolitycznego i poddaje się mechanicznej separacji, podczas której rozdziela się

warystory tlenkowe oraz części metalowe ochronników przepięciowych od wypełniacza materiału silikonowego.

Korzystnie mechaniczną separację przeprowadza się za pomocą wstrząsarki sitowej.

Korzystnie gazowe produkty wylewania i zgazowania dopala się w temperaturze 850-900° C.

Korzystnie gazowe produkty wylewania i zgazowania dopala się w wydzielonej komorze z możliwością wykorzystania ciepła poprocesowego do procesów pirolizy i zgazowania.

Przedstawione rozwiązanie polega na termicznym rozpadzie materiału silikonowego w procesach niskotemperaturowej pirolizy (wylewania) i zgazowania, oraz dopalenia produktów gazowych. W wyniku tak skompilowanego procesu utylizacji przedmiotowych odpadów otrzymuje się produkty w postaci gazu pirolitycznego, kondensatu oraz stałej pozostałości zawierającej wypełniacz, warystory tlenkowe i metalowe części wewnętrzne.

Podstawową zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość odzysku w całości warystorów tlenkowych, będących funkcjonalnymi częściami składowymi ochronnika przepięciowego, bez ich mechanicznego uszkodzenia eliminującego powtórne ich zastosowanie. Dodatkową zaletą jest odzysk innych metalowych części składowych ochronnika przepięciowego. Poprzez zastosowanie sposobu według wynalazku zapobiega się emisji gazowej składników metalicznych ze stopionych warystorów tlenkowych, która wystąpiłaby podczas termicznej utylizacji prowadzonej według znanych sposobów. Poprzez powtórne wykorzystanie warystorów tlenkowych w nowych urządzeniach zapobiega się degradacji środowiska naturalnego w przypadku składowania tego typu elementów na składowiskach odpadów przemysłowych i wysypiskach śmieci.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony na podstawie jego realizacji, w oparciu o rysunek przedstawiający schemat instalacji do wykonania procesu.

Instalacja do przeprowadzenia procesu według wynalazku odzysku części metalowych z odpadowych produktów lub półproduktów, które umieszczone są w elementach korpusów, powstałych przez zalanie części metalowych mieszankami silikonowymi zawiera klasyczny pirolityczny reaktor 1, wewnątrz którego umieszczony jest wsad 2, stanowiący zużyte ograniczniki przepięć, przeznaczone do przeróbki. Górna część reaktora 1 połączona jest poprzez zawór 3, odpowiednimi przewodami 4, przeznaczonymi do przesyłu gazu pirolitycznego z układem oczyszczania gazu, zawierającym chłodnicę 5, wykrapalacz 6 oraz cyklon 7 oraz z przewodem zasilającym reaktor w powietrze lub tlen użyte w etapie zgazowania. Gazy pirolityczne po oczyszczeniu poddaje się procesowi spalania w komorze spalania 8 lub komorze spalania 9. Komora spalania 9 usytuowana jest poza reaktorem i połączona z nim przewodami do przesyłu gazu pirolitycznego 10. Gazy te mogą być przesyłane przewodami 11 do komory spalania 8, gdzie ich energia ze spalania może być wykorzystywana jako dodatkowe źródło energii zasilającej. Kondensat wydzielony w układzie oczyszczania gazu 5, 6, 7, dostarczany jest przewodami odprowadzającymi 12 do zbiornika kondensatu 13 a stąd do komory spalania 8 lub 9.

Dolna część reaktora 1 połączona jest za pomocą odpowiedniego urządzenia zsykowego 14 i podajnika taśmowego 15 z urządzeniem separacyjnym 16. Dolna część reaktora 1 może stanowić komorę z odrębną cyrkulacją gazów spalinowych, co nie jest uwidocznione na rysunku. Wówczas urządzenie zsykowe zainstalowane jest bezpośrednio w reaktorze pirolitycznym 1. W komorze tej przeprowadza się proces dopalenia produktów gazowych, pochodzących z procesu pirolizy. Komora spalania 8 zasilana jest gazem ziemnym, poprzez układ palników 17 oraz wyposażona jest w przewody 18, odprowadzające gazy spalinowe. Komora wypalania 10 połączona jest poprzez taśmociąg 19, służący do transportu ostatecznej stałej pozostałości procesu wylewania, zgazowania do urządzenia separacyjnego w postaci wstrząsarki 16, gdzie na odpowiednich sitach tej wstrząsarki, następuje odzielenie wypełniacza i metalowych części wewnętrznych, znajdujących się w przereagowanym wsadzie, w postaci stałej pozostałości poprocesowej.

W przeprowadzonym eksperymencie wsad stanowiły uszkodzone ograniczniki przepięć typu POLIM, których korpusy wykonane były z materiału opartego na elastomerach silikonowych. Wsad ten w ilości 820 g poddano procesowi wylewania w pirolitycznym reaktorze, w temperaturze 270°C przez 1 godzinę a następnie w temperaturze 330°C przez 4 godziny. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 795 g stałej reszty poprocesowej, którą następnie poddano procesowi zgazowania w komorze reaktora pirolitycznego w temperaturze 330°C przez 2.5 godziny a następnie w temperaturze 250°C w czasie 0.5 godziny. W wyniku przeprowadzenia zgazowania otrzymano stałą pozostałość w ilości 760 g, którą następnie poddano wstrząsom na sicie o wymiarach oczek 5 mm, w czasie 3 minut. W ten sposób odzyskano 110 g pozostałości silikonowej, oraz 2 obejmy z włókna szklanego około 11 g, oraz 650 g części metalowych w postaci: warystor ok. 227 g, metalowe kadłuby ok. 290 g, podkładki

aluminowe ok. 112 g. Prowadząc proces z masy silikonowej odzyskano ok. 70 g mączki wypełniacza, będącej składnikiem mieszanki silikonowej. Gazowe produkty wylewania i zgazowania dopalono w komorze spalania przy pomocy zestawu palnikowego zasilanego w paliwo dodatkowe (gaz ziemny).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposobu odzysku warystorów tlenkowych ze zużytych lub wadliwych ochronników przepięciowych, wykorzystujący procesy pirolizy i zgazowania do termicznego rozpadu materiału wsadowego, przeprowadzane w komorze reaktora pirolitycznego oraz proces separacji mechanicznej do oddzielenia części odzyskiwanych, **znamienny tym**, że:

- proces pirolizy jest procesem wylewania wsadu w postaci ochronników przepięciowych w obudowie silikonowej w temperaturze 270-330°C, który prowadzi się w celu uzyskania fazy lotnej i stałej reszty poprocesowej, przy czym w trakcie prowadzenia procesu wylewania uzyskiwaną fazę lotną rozdziela się na gaz pirolityczny i kondensat, a gaz pirolityczny poddaje się procesowi dopalania, który prowadzi się tak długo, aż gazy powstałe z rozkładu materiału silikonowego w procesie wylewania ulegną całkowitemu spalaniu, zaś kondensat wydziela się w układzie oczyszczania gazów pirolitycznych i gromadzi w zbiorniku usytuowanym poza reaktorem pirolitycznym,

- proces zgazowania jest procesem usuwania pozostałości frakcji węglowej ze stałej reszty poprocesowej, uzyskanej podczas wylewania, który prowadzi się w przedziale temperatur 250-330°C, w ten sposób temperaturę zgazowania obniża się w trakcie prowadzenia procesu.

2. Sposób według zastrz, 1, **znamienny tym**, że ostateczną stałą pozostałość po procesach wylewania i zgazowania usuwa się z komory reaktora pirolitycznego i poddaje się mechanicznej separacji, podczas której rozdziela się warystory tlenkowe oraz części metalowe ochronników przepięciowych od wypełniacza materiału silikonowego.

3. Sposób według zastrz, 2, **znamienny tym**, że mechaniczną separację przeprowadza się za pomocą wstrząsarki sitowej.

4. Sposób według zastrz, 1, **znamienny tym**, że ostateczną gazową pozostałość po procesach wylewania i zgazowania dopala się w temperaturze 850-900°C.

5. Sposób według zastrz, 1, **znamienny tym**, że gazowe produkty wylewania i zgazowania dopala się w wydzielonej komorze z możliwością wykorzystania ciepła poprocesowego do procesów pirolizy i zgazowania.

Rysunek

