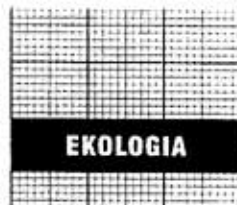


Recykling przepracowanych olejów



Dr inż. Janusz Jakóbiec
mgr inż. Grzegorz Wysopal
Instytut Technologii Nafty Kraków

Artykuł zawiera informacje na temat utylizacji olejów przepracowanych i wynikające z tego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Ponadto przedstawiono mechanizm zmian zachodzących w czasie pracy oleju smarowego w silniku spalinowym i podstawowe właściwości samochodowych olejów przepracowanych, w tym analizę porównawczą właściwości oleju przepracowanego i otrzymanego produktu. Przedstawiono różne koncepcje zagospodarowania olejów przepracowanych (odpadowych) z uwzględnieniem zagrożenia środowiska naturalnego, oraz techniczno-ekonomiczne aspekty technologii regeneracji olejów przepracowanych.

Zagadnienia ekologiczne wywierają coraz większy wpływ na działalność przemysłu rafineryjnego. Ciągłe utrzymuje się duży nacisk na obniżenie zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery przez przemysł rafineryjny i producentów samochodów. Rozwój motoryzacji, maszyn i urządzeń technicznych spowodował nasilenie wielu negatywnych zjawisk. Jednym z nich jest zwiększenie ilości olejów smarowych (silnikowych i przekładniowych) wycofanych z eksploatacji na skutek utraty zdolności eksploatacyjnych. Noszą one nazwę olejów przepracowanych i stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Oleje przepracowane zaliczane są przez „Ustawę o odpadach” (Dz.U. nr 96/1997) do grupy odpadów niebezpiecznych. Zbieranie i unieszkodliwienie olejów przepracowanych jest koniecznością zarówno z uwagi na ochronę środowiska, jak i ze względów ekonomicznych, gdyż stanowią one niezwykle cenne źródło wysokowartościowych surowców. Znamienną cechą tego odpadu jest ogromne rozproszenie terytorialne źródeł jego emisji. W stosunku do całości olejów zużywanych w Polsce ponad 50 % stanowią oleje silnikowe.

Szacuje się, że corocznie poza systemem zagospodarowania pozostaje w Polsce około 100 tys. Mg przepracowanych olejów smarowych. Dużym zagrożeniem dla środowiska jest niekontrolowane pozbywanie się olejów przepracowanych. Rozlany na ziemię wnika w nią głęboko, powodując zatrucie warstwy ziemi, skażenie wód gruntowych, migrację poprzez wody podskórne i ciekły wodne do rzek i zbiorników wodnych.

Uwaga: 1 kg oleju czyni niezdane do picia 5 mln litrów wody!

Dlatego też jednym z podstawowych problemów wynikających z użytkowania produktów pochodzenia naftowego jest ich utylizacja, zwłaszcza gdy w procesie eksploatacji nie ulegają one całkowitemu przekształceniu.

Zmiany zachodzące w czasie pracy oleju smarowego

Mineralne oleje smarowe są produktami użytkowanymi z przerobu ropy naftowej. W porównaniu do innych produktów przerobu ropy naftowej, które będąc paliwami z natury rzeczy są „produktami jednorazowego użytku”, oleje smarowe w procesie eksploatacji nie zużywają się. Są one „gubione” przez nieszczelne układy smarowania silnika, podlegają starzeniu, wobec czego ilość ich w układzie jest okresowo uzupełniana i wymieniana na olej świeży. Oleje smarowe w czasie pracy w miejscu ich przeznaczenia ulegają działaniom przede wszystkim dwóch czynników jakim jest podwyższona (lub wysoka) temperatura, a także obecność powietrza, które niesie ze sobą tlen i inne składniki, będące najczęściej zanieczyszczeniem powietrza w danym środowisku, w którym maszyna lub urządzenie pracuje. W czasie pracy silnika następuje zanieczyszczenie oleju smarowego gazami spalinowymi, a zatem w tymże oleju silnikowym gromadzą się produkty spalania paliwa silnikowego. W okresie użytkowania oleju smarowego w silniku następują zmiany prowadzące do powstawania laków, żywic oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a także przekształceń chemicznych podlegają dodatki uszlachetniające. Powstają węglany wapnia, magnezu i baru, siarczki, tlenofosforany oraz tlenki metali. Obecne są również produkty rozpadu termicznego i mechanicznego polimerów oraz metale pochodzące z zużycia ruchomych elementów silnika.

O możliwości wykorzystania olejów przepracowanych

Niekontrolowane pozbywanie się olejów przepracowanych przez wylewanie do otoczenia stanowi przede wszystkim zagrożenie dla środowiska wodnego, zarówno wód podziemnych, jak i powierzchniowych oraz systemów oczyszczania wód. Względny ekologiczny nakazują więc zbieranie olejów przepracowanych i kontrolowanie ich usuwania lub utylizację w sposób jak najmniej szkodliwy dla środowiska naturalnego. Oleje przepracowane należą do tego typu odpadów, które można i należy utylizować. Jeżeli metodą utylizacji będzie ich regeneracja, to nie może to być proces stwarzający wtórne uciążliwości ekologiczne (np. nie zagospodarowane odpady, uciążliwe ścieki itp.). Jeżeli zaś metodą utylizacji olejów przepracowanych będzie ich spalanie, to nie może się to odbywać sposobem „przenoszącym” uciążliwości ekologiczne do powietrza (np. emisja tlenków metali ciężkich, duże koncentracje SO_2 , chloru, HCl).

Problem ten powinien znaleźć właściwe miejsce w polityce gospodarczej każdego państwa. Z jednej tony ropy można uzyskać ok. 100-150 kg olejów smarowych, zaś z jednej tony oleju przepracowanego - drogą n-krotnych regeneracji - 600-700 kg wtórnych olejów smarowych.

Rozróżnia się trzy sposoby wykorzystania olejów przepracowanych:

- ▶ użycie olejów wprost jako paliwo
- ▶ rafinacja, czyli przetworzenie i pozyskiwanie z nich surowców petrochemicznych, które mogą być użyte do produkcji nowych olejów smarowych lub np. lekkich olejów opałowych
- ▶ poddanie procesom oczyszczania i przywrócenie olejom ich pierwotnych właściwości

Wykorzystanie olejów przepracowanych jako paliwo kotłowe jest metodą najtańszą, ale stwarzającą znaczne zagrożenie dla środowiska naturalnego, zwłaszcza gdy oleje spala się w nieodpowiednich to tego celu piecach. Z tego względu, często wykorzystuje się oleje przepracowane jako paliwo dodatkowe, niezbędne w instalacjach do spalania odpadów. Instalacje takie są wyposażone w bardzo sprawne urządzenia oczyszczające. Opracowano także specjalistyczne piece do spalania olejów przepracowanych; przykładem może być firma Clean Burn.

Znikomy poziom emisji, nieadekwatny do wartości tych metali w olejach, świadczy o tym, że zasadnicza ich ilość pozostaje na ceramicznym wychwytywaczu popiołu wewnątrz komory spalania. Duże ilości olejów przepracowanych zużywa się także jako paliwo w cementowniach. Uwalniane w procesie spalania metale ciężkie są wiązane w cemencie i nie stanowią zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Oczyszczanie olejów przepracowanych może odbywać się także metodą ekstrakcji - flokulacji przy użyciu alkoholi. Wyniki wskazują, że najlepsze efekty uzyskuje się przy użyciu butanolu-1 z dodatkiem KOH w ilości 0,15%. Uzyskuje się z wydajnością 94% olej oczyszczony nie zawierający zanieczyszczeń stałych, a także obniżenie o 64% zawartości składników popiołotwórczych.

Rafinacja (regeneracja) olejów przepracowanych jest najkorzystniejszym sposobem ich zagospodarowania, ponieważ nie stwarza zagrożenia dla środowiska naturalnego. Proces ten umożliwia otrzymanie olejów silnikowych po kosztach niższych niż klasyczną drogą z ropy naftowej i ogranicza zależność od źródeł ropy.

Regeneracja polega na usunięciu z olejów substancji powstałych w trakcie eksploatacji, rozdestylowaniu oczyszczonego oleju na frakcje i nadaniu im właściwości fizykochemicznych, analogicznych do olejów świeżych. W nowoczesnych instalacjach uzyskuje się wydajność ok. 55% oleju w stosunku do poddanego przeróbce surowca.

Rerafinacja oleju przepracowanego

Utylizowany olej smarowy może stanowić do-datek do paliwa lub pozyskanie rerafinowanego oleju bazowego. Jest to związane zarówno z zasobami naturalnymi, jak i ochroną środowiska. Ważniejszym problemem ekologicznym w spalaniu oleju przepracowanego (odpadowego) jest kontrola emisji metalicznej i cząstkowej w dopuszczalnych granicach. Kluczowym problemem ekologicznym rerafinacji jest pozbywanie się produktów ubocznych procesu.

W kategoriach oszczędności energii i ekonomii oba te sposoby różnią się pod względem atrakcyjności w zależności od szczególnych czynników przeważających w danym kraju. Zatem ogólna polityka co do oleju przepracowanego powinna przede wszystkim być określona przez czynniki związane w importem ropy surowej i olejów bazowych lub gotowych produktów smarowych. Inne czynniki, mające wpływ na politykę utylizacji oleju przepracowanego (odpadowego), to:

- obecny (aktualny) aparat legislacyjny związany z ochroną środowiska i recyklingiem oleju przepracowanego
- ilość i jakość powstającego oleju przepracowanego
- dostępny system zbiórki oleju przepracowanego wraz z kosztami zbiórki
- dostępność jednostek rerafinacyjnych
- koszt oleju opałowego (paliwowego) w stosunku do oleju bazowego

Badania przepracowanych olejów silnikowych

W celu porównania zmian właściwości i składu surowca, jakim jest olej przepracowany i otrzymany z niego produkt (po procesie destylacji), przeprowadzono wiele badań obu substancji w Instytucie Technologii Nafty w Krakowie. Średnie masy cząsteczkowe wynosiły: $406^{±8}$ dla oleju i $269^{±5}$ dla destylatu. Uwzględniając procentowy udział masy destylatu w oleju (który wynosi 55%) oraz założenie, że wszystkie substancje o charakterze kwasowym przeszły do destylatu, wtedy wartość liczby kwasowej oleju powinna wynosić $1,77 \cdot 0,55 = 0,97$ [mg KOH/g].

Ponieważ dla oleju liczba kwasowa kształtuje się na poziomie 1,50, świadczy to, że część substancji kwasowych jest w pozostałości podestyla-

cyjnej. Podobnie jest dla związków o charakterze zasadowym, z których znaczna część nie przeszła do destylatu.

W przypadku liczby bromowej mówiącej o zawartości związków nienasyconych po uwzględnieniu procentowego udziału masy destylatu (55%) liczba bromowa dla oleju powinna wynosić $13 \times 0,55 = 7,15$ (a więc jest ona większa niż oznaczona dla oleju – 5,4). Różnica ta jest spowodowana faktem występowania krakingu termicznego, jakiemu częściowo ulega olej w trakcie destylacji. Może on powodować pojawienie się w produkcie substancji chemicznych o wiązaniach nienasyconych (olefiny).

Można wnioskować, że proces destylacji nie spowodował istotnych zmian w charakterze chemicznym otrzymanego destylatu. Jego charakter jest parafinowy, natomiast należy zwrócić uwagę na ilość (ok. 8%) substancji o niskiej temperaturze wrzenia - do ok. 190°C , które to substancje nie występowały w oleju wyjściowym. Otrzymane widma w zakresie IR potwierdzają, że proces destylacji nie wpłynął w istotny sposób na charakter chemiczny otrzymanego destylatu w porównaniu z surowcem (rys.).

Obecność węglowodorów aromatycznych i benzo(a)pirenu w olejach przepracowanych

Z prowadzonych w ITN badań laboratoryjnych przepracowanych olejów silnikowych półsyntetycznych SG/CD SAE 10W/40 (zasilanie benzyną) i SG SAE 10W/40 (zasilanie LPG) uzyskano informacje o zmianach, jakim ulegają oleje silnikowe w czasie pracy w tłokowych silnikach spalinowych zasilanych benzyną lub gazem płynnym propan-butan (LPG).

W miarę wzrostu przebiegu eksploatacyjnego pracy oleju smarowego w silniku, tj. po 5 tys. km, obserwuje się obecność benzo(a)pirenu (B(a)P) i ilość jego wzrasta do przebiegu eksploatacyjnego 20 tys. km. Powtarzalność oznaczeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wynosiła 0,01 [%_(m/m)], a B(a)P 0,1 [mg/kg]. Wyniki zamieszczone w tabelicy 2 wskazują na ok. 20-krotny spadek zawartości B(A)P (miernika działania kancerogenego) w oleju przepracowanym SG SAE 10W/40 w przypadku zasilania gazem propan-butan w porównaniu z zasilaniem benzyną bezołowiową. Zaobserwowano również trzykrotne

obniżenie WWA w oleju przepracowanym SG SAE 10W/40, którego pobrano z silnika zasilanego gazem płynnym propan-butan w porównaniu z olejem SG/CD SAE 10W/40 służącym do smarowania silnika zasilanego benzyną bezołowiową. Należy podkreślić, że badanie prowadzono również na silnikach z zapłonem samoczynnym (ZS), gdzie nie zaobserwowano wzrostu benzo(a)pirenu. Trzeba dodać, że silnik diesla pracuje na innym paliwie, którego destrukcja pod wpływem temperatury i procesu utleniania przebiega innym układem związków niż ma to miejsce w benzynach. W zakresie obecności związków WWA, a także B(a)P w olejach smarowych, prowadzone są już od kilku lat dyskusje na temat oznaczenia obecności tych związków w olejach smarowych. Znaczenie tego problemu jest tak wielkie, że zajęła się tym CONTAWA (Europejska Organizacja Zdrowia i Ochrony Środowiska Przemysłu Rafineryjnego). Należy zwrócić uwagę, że badania biologiczne i medyczne prowadzone w Europie i USA przypisują tym związkowi właściwości rakotwórcze.

Jak wynika z badań podanych przez Mineral-oel Technik nr 9/92, a także badań prowadzonych w Instytucie Technologii Nafty w Krakowie benzo(a)piren tworzy się w olejach pracujących w silnikach z zapłonem iskrowym (ZI). W olejach bazowych świeżych, tj. nie zawierających dodatków uszlachetniających, nie ma benzo(a)pirenu B(a)P.

Wnioski

1. Obniżenie poziomu skażenia środowiska naturalnego można upatrywać m.in. w skutecznej akcji zbiórki przepracowanych olejów smarowych. Do realizacji tego celu konieczne jest współdziałanie instytucji i służb ochrony środowiska, zbierających oraz przerabiających oleje przepracowane.

2. Należy dążyć do tego aby oleje smarowe przepracowane były składowane w odpowiednich warunkach i właściwie selekcyjonowane.

3. Dla zdyscyplinowania gospodarki olejowej konieczne jest wprowadzenie obowiązku ewidencji kupowanych olejów świeżych i sposobu zagospodarowania powstających z nich odpadów niebezpiecznych jakimi są oleje przepracowane.

4. Badania biologiczne i medyczne prowadzone w Europie i USA przypisują związkowi wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz benzo(a)pirenu właściwości rakotwórcze dla organizmów ludzkich. ■

Widma w podczerwieni oleju przepracowanego (A) i destylatu (B)

