

*Andrzej Mitura**

WSTĘPNE BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIĄ WYKORZYSTANIA PRZEPRACOWANYCH OLEJÓW JAKO KOMPONENTÓW DO PRODUKCJI PALIWA

1. Wstęp

Problematyka gospodarki odpadami jest regulowana szeregiem przepisów opisujących dane zagadnienie mniej lub bardziej precyzyjnie. Jednak same przepisy nie wystarczą do prawidłowej gospodarki tymi odpadami. Dopiero połączenie precyzyjnych i dobrze skonstruowanych zapisów prawa z wysoką świadomością ekologiczną społeczeństwa pozwolą na zwiększenie działań prośrodowiskowych. Mam tutaj na myśli między innymi odpowiednie postępowanie ze zużytymi olejami np. samochodowymi które często właściciele pojazdów wymieniają samodzielnie.

2. Zasady postępowania z olejami odpadowymi — regulacje prawne

Corocznie wprowadza się w Polsce do eksploatacji od 300 do 350 tysięcy ton olejów świeżych. Pozostała część po ich okresie eksploatacyjnym jest olejem przetworzonym i stanowi około 60% masy początkowej, co daje od 180 do 210 tysięcy ton odpadu niebezpiecznego, przy czym w stosunku do całości zużywanych olejów ponad 50% stanowią oleje silnikowe [5]. Są to znaczne ilości odpadów które muszą być zagospodarowane w sposób pozwalający je wykorzystać i jednocześnie będący zgodny z prawem.

Przepisami bezpośrednio narzucającymi czy też określającymi sposób postępowania z olejami odpadowymi są:

- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 roku o odpadach (Dz.U. nr 62, poz. 628 z późn. zm.).
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 4 sierpnia 2004 roku w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z olejami odpadowymi (Dz.U. nr 192, poz. 1968).

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Zgodnie z ustawą o odpadach przez oleje odpadowe rozumie się wszelkie oleje smarowe lub przemysłowe, które nie nadają się już do zastosowania, do którego były pierwotnie przeznaczone, a w szczególności zużyte oleje z silników spalinowych i oleje przekładniowe, a także oleje smarowe, oleje do turbin i oleje hydrauliczne.

Zapis artykułu 39 ustawy określa trzy możliwości postępowania z olejami odpadowymi:

- w pierwszej kolejności powinny być poddawane odzyskowi poprzez regenerację,
- poddanie ich innym procesom odzysku jest możliwe w przypadku braku możliwości regeneracji olejów ze względu na ich zanieczyszczenie,
- unieszkodliwianie jest traktowane jako ostateczność.

W związku z powyższym będą miały zastosowanie następujące procesy odzysku zdefiniowane w Załączniku nr 5 ustawy o odpadach:

- priorytetowo proces R9 — powtórna rafinacja oleju lub inne sposoby ponownego wykorzystania oleju;
- R1 — wykorzystanie jako paliwa lub innego środka wytwarzania energii;
- R15 — przetwarzanie odpadów, w celu ich przygotowania do odzysku, w tym do recyklingu.

Zastosowanie procesu R9 jest możliwe jeśli olej odpadowy spełnia kryteria określone w Załączniku nr 2 rozporządzenia z dnia 4 sierpnia 2004 roku w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z olejami odpadowymi:

- zawartość wody i zanieczyszczeń stałych nie przekracza 10% objętościowych,
- jego gęstość w temperaturze 15°C wynosi 870+930 kg/m³,
- nie zawiera więcej niż 25 mg/kg PCB i nie więcej niż 0,2% wagowo chloru,
- zawiera do 1% wagowego siarki,
- sumaryczna zawartość metali wynosi nie więcej niż 0,5% wagowego,
- nie zawiera emulgatorów,
- nie zawiera substancji zmydlających [2].

W przypadku, gdy olej nie spełnia jednego lub więcej z powyższych kryteriów z Załącznika nr 2, należy sprawdzić cechy klasyfikujące olej odpadowy do unieszkodliwiania określone w załączniku nr 3:

- temperatura zapłonu jest niższa niż 56°C,
- sumaryczna zawartość metali wynosi powyżej 0,5% wagowego,
- zawartość PCB jest powyżej 50,0 mg/kg,
- całkowita zawartość chloru jest wyższa niż 0,2% wagowego.

Olej spełniający powyższe warunki poddaje się procesowi D10 to jest termicznemu przekształcaniu odpadów w instalacjach lub urządzeniach zlokalizowanych na lądzie [1].

Jeśli olej nie posiada cech określonych w Załączniku nr 3 i jednocześnie nie spełnia wymagań postawionych w Załączniku nr 2 stosujemy inne metody odzysku jak R1 i R15 [2].

Dopuszczenie oleju do procesu R1 reguluje artykuł 49a, Rozdziału 6 — Termiczne przetwarzanie odpadów ustawy o odpadach.

Olej może być poddany termicznemu przetwarzaniu z odzyskiem energii jeżeli:

- zawartość PCB jest niższa niż 50mg/kg,
- odpady te nie stanowią odpadów niebezpiecznych ze względu na zawartość innych składników wymienionych w załączniku nr 3 do Ustawy o odpadach,
- ich wartość kaloryczna jest nie mniejsza niż 30 MJ/kg,
- nie powodują w gazach odlotowych pochodzących bezpośrednio z ich spalania innych emisji niż emisje powstające w wyniku spalania oleju napędowego [1].

3. Przykładowe właściwości komponentów stosowanych do produkcji paliwa

W poniższych tabelach zostały zebrane wyniki z analiz trzech rodzajów odpadów, celem porównania, wykorzystywanych do badań własnych nad opracowaniem składu paliwa stałego z wykorzystaniem tych komponentów.

W tabeli 1 porównano wartości pierwiastków zawartych w oleju przetworzonym i produkcie pobranym z instalacji Destylacji Olejów Przetworzonych.

TABELA 1

Zawartości pierwiastków ciężkich w oleju przetworzonym i destylacie z DOP [3, 6]

Pierwiastek	Olej przetworzony, [µg/g]	Destylat z DOP, [µg/g]
Zn	166	0,05
P	164	<0,1
Mg	25	<0,1
Ca	324	<0,1
B	90	6,0
Pb	52	<0,1
Fe	250	0,4
Mo	1	<0,1
Sn	5	<0,1
Sr	45	11
V	7	<0,1
Al	78	<0,1
Ti	3	<0,1
Cu	19	<0,1
Ni	5	<0,1

TABELA 2

Właściwości fizykochemiczne biomasy [4]

Właściwości		Jednostka	Słoma pszenno- -żytnia	Słoma rzepakowa	Drewno sosnowe	Drewno topoli	Drewno wierzby Salix
Analiza techniczna	wilgość całkowita W_t^a	%	7,8	9,0	9,8	10,9	28,0
	wilgość analityczna W^a	%	6,0	7,4	2,5	10,2	11,3
	popiół A^a	%	5,9	8,2	0,7	4,6	2,2
	zawartość części lotnych V^a	%	56,8	56,1	59,0	56,32	69,6
Analiza elementarna	węgiel	%	42,0	40,1	50,0	38,6	43,9
	wodór	%	5,31	5,13	5,57	4,36	5,23
	siarka całkowita	%	0,08	0,39	0,10	0,08	0,08
	siarka popiołowa	%	0,06	0,38	0,02	0,04	0,04
	siarka palna	%	0,02	0,01	0,08	0,04	0,59
	azot	%	0,95	0,78	0,02	0,89	-
	chlor	%	0,0101	0,690	0,04	0,110	-
	fluor	%	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-
	H/C		1,52	1,53	1,34	1,35	1,43
Metale	arsen	ppm	11,7	7,4	12,0	–	–
	kadm	ppm	11,1	43,0	49,6	–	–
	kobalt	ppm	0,0	0,5	0,9	–	–
	chrom	ppm	11,1	7,4	14,7	–	–
	miedź	ppm	50,0	6415,0	78,3	–	–
	mangan	ppm	44,4	44,3	86,1	–	–
	nikiel	ppm	17,4	281,5	33,3	–	–
	ołów	ppm	55,9	109,9	430,7	–	–
	antymon	ppm	1,7	2,1	n.o.	–	–
	cyna	ppm	n.o.	n.o.	5,9	–	–
	tytan	ppm	n.o.	2,3	7,6	–	–
	wanad	ppm	1,0	0,7	8,9	–	–
	rtęć	ppm	0,9	1,4	2,7	–	–
Ciepło spalania	kJ/kg	16 640	15 945	20 690	16 732	17 228	
Wartość opałowa	kJ/kg	15 446	14 768	19 487	15 477	15 931	

n.o. — Nie oznaczono.

TABELA 3

Właściwości fizykochemiczne węgla na przykładzie węgla z KWK „Julian” [4]

Właściwości		Jednostka	Węgiel z KWK „Julian”
Analiza techniczna	wilgoć całkowita W_t^r	%	7,9
	wilgoć analityczna W^a	%	6,4
	popiół A^a	%	3,2
	zawartość części lotnych V^a	%	34
Analiza elementarna	węgiel	%	74,1
	wodór	%	4,77
	siarka całkowita	%	0,42
	siarka popiołowa	%	0,21
	siarka palna	%	0,21
	azot	%	1,22
	chlor	%	0,041
	fluor	%	< 0,005
	H/C		0,77
Ciepło spalania		kJ/kg	29 524
Wartość opałowa		kJ/kg	28 301

TABELA 4

Przykładowe właściwości osadów ściekowych [4]

Oznaczenie		Osady ściekowe
Analiza techniczna, %	zawartość wilgoci W^a	6,8
	zawartość popiołu A^a	16,2
	zawartość części lotnych V^a	57,2
Analiza elementarna surowca, %	C ^a	30,33
	H ^a	3,87
	N ^a	4,92
	S _t ^a	1,16
	Cl ^a	0,06
	H/C	1,52
Wartość opałowa Q_i^a , [kJ/kg]		11 836

TABELA 5
Właściwości odpadów wykorzystanych do badań nad PS

Komponent	Wilgoć analityczna W^a , [%]	Zawartość popiołu A^a , [%]	Ciepło spalania Q_s^a , [kJ/kg]	Wartość opałowa Q_f^a , [kJ/kg]	H^a , [%]	C^a , [%]
Trociny	9,7	0,7	19 646	17 809	7,33	46,3
Muł węglowy	9,2	21,3	19 052	18 011	3,74	51,0
Olej przetworzony	0,1	n.b.	43 652	40 157	16,0	83,1
Osad ściekowy	68	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. — Nie badano.

TABELA 6
Właściwości mieszanek

Numer próbki	Wilgoć analityczna W^a , [%]	Zawartość popiołu A^a , [%]	Ciepło spalania Q_s^a , [kJ/kg]	Wartość opałowa Q_f^a , [kJ/kg]	H^a , [%]	C^a , [%]
1	22,8	n.o	20 166	n.o	n.o	n.o
2	26,7	n.o	18 923	n.o	n.o	n.o
3	10,3	n.o	23 219	n.o	n.o	n.o
4	7,1	13,8	25 333	23 590	7,19	57,6

n.o. — Nie oznaczono.

W przeprowadzanych badaniach własnych wykorzystano cztery rodzaje odpadów:

- trociny,
- muł węglowy,
- olej samochodowy przepracowany,
- osady ściekowe.

Badane wybrane właściwości stosowanych komponentów przedstawiono w tabeli 5.

Porównując właściwości wybranych do badań odpadów z wynikami publikowanymi w literaturze można zauważyć iż:

- w przypadku biomasy wilgoć jak i zawartość popiołu są w granicach wartości publikowanych przy wyższej wartości opałowej od drewna wierzby i stosunkowo wysokiej zawartości węgla i wodoru;
- porównując zbadane wybrane właściwości mułu węglowego z przykładowymi wynikami dla węgla widać, że jego zawartość wilgoci jest wyższa o 2,8%, zawartość popiołu wyższa o ponad 18% co ma duży wpływ na obniżenie wartości opałowej o ponad 10 000 kJ/kg.

Stosując te cztery komponenty opracowano cztery różne kombinacje z zastosowaniem ich wszystkich lub tylko wybranych celem sprawdzenia możliwości uzyskania produktu o optymalnych właściwościach fizykochemicznych jak i mechanicznych.

Do dalszych badań została wybrana próbka numer 4. Zastosowany w tej mieszance procentowy udział poszczególnych składników pozwolił uzyskać produkt, który w wyniku mieszania granulacje się co jest pożądane i będzie poddawane optymalizacji. W próbka ta ma również najwyższą wartość ciepła spalania co przy wykorzystaniu energetycznym jest bardzo istotnym parametrem.

4. Wnioski

Reasumując stwierdzam, że należy:

- kontynuować badania z wykorzystaniem olejów spełniających wymagania dla olejów spełniających wymagania przepisów prawa [1, 2];
- zoptymalizować udziały poszczególnych składników ze względów właściwości mechanicznych uzyskanego paliwa — w przypadku produkcji granulatu — przy jednoczesnym zwróceniu uwagi na aspekty ekonomiczne produkcji;
- wykonać badania dla odpadowych olejów i tłuszczu jadalnych.

LITERATURA

- [1] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 roku o odpadach Dz.U. z 2001 nr 62, poz. 628 z późn. zm.
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 4 sierpnia 2004 roku w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z olejami odpadowymi Dz.U. z 2004 nr 192, poz. 1968

- [3] *Wasiak W., Urbaniak W., Rykowska I., Fall J.*: Oleje przetworzone i produkty ich destylacji. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, tom 7, nr 4, 2000
- [4] *Kubica K.*: Przemiany termochemiczne węgla i biomasy, w *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy* pod red. M. Ściążko i H. Zieliński, Wyd. Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze–Kraków, 2003
- [5] *Marciniak-Kowalska J., Mitura A.*: Methods of neutralizing and recycling waste oils, *Materiały konferencyjne the 8th International Conference on Environmental and Mineral Processing — Ostrava 2004*, 41–44
- [6] *Marciniak-Kowalska J., Kurdziel E.*: Research on heavy metal content in used oils. *Mat 10th Conference on Environment and Mineral Processing, part II, Ostrava, 2006*