

Vývoj technológie na regeneráciu odpadových olejov.

Pavel Timár, Ladislav Štibrányi, Pavol Daučík, Katarína Bošmanská*

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

** Konzeko, spol. s r. o. Areál NZP 510, 053 21 Markušovce*

Tel.: +421 2 57294536

Fax: +421 2 57294333

E-mail: pavel.timar@stuba.sk

Súčasný stav v oblasti spracovania odpadových olejov

Regenerácia opotrebovaných olejov na minerálnej báze je nevyhnutná vzhľadom na ich nepriaznivé účinky na životné prostredie. Dôležitá je aj skutočnosť, že neustále stúpa cena ropných produktov a šetrenie primárnych zdrojov sa stáva kľúčovým problémom. Na regeneráciu sú najvhodnejšie oleje, ktoré majú vysoký viskozitný index a nie sú veľmi znečistené. Takéto oleje je možné charakterizovať podľa rozhodnutia komisie EÚ 2000/532/EC ako motorové oleje bez chlóru 13 02 05, hydraulické oleje bez chlóru 13 01 01 a nechlórované minerálne diatermické oleje 13 03 06.

Minerálne oleje predstavujú dôležitú nenahraditeľnú zložku viacerých technologických procesov. V súčasnosti sa používajú vysoko účinné mazacie kompozície v automobiloch. Strata úžitkových vlastností mazacích olejov a ich kompozícií je dôsledkom najmä degradácie špeciálnych aditív a vzniku znečisťujúcich tuhých komponentov z povrchov, s ktorými je olej v styku. Jedná sa o kovové častice z obrusu, korbón z nedokonalého spaľovania, zvyšky palív, vodu a produkty termickej a oxidačnej degradácie. Odhaduje sa že 90 až 95% uhl'ovodíkových zložiek oleja ostáva v odpadových olejoch nezmenených a je ich možné regeneračnými technológiami získať späť. Pri regenerácii sa musia odstrániť tuhé a v oleji rozpustené resp. dispergované kontaminanty a aditíva. Potrebné je zlepšiť farbu a odstrániť zápach regenerátu. Ideálny regeneračný postup je taký, ktorý by odstránil nežiadúce zložky bez toho, aby zmenil pôvodnú uhl'ovodíkovú skladbu. Dôležitou podmienkou regeneračnej technológie je ekonomický faktor a produkcia odpadov, ktoré by nemali mať devastačné dopady na životné prostredie.

Tabuľka 1: Prehľad technológií na spracovanie odpadových olejov

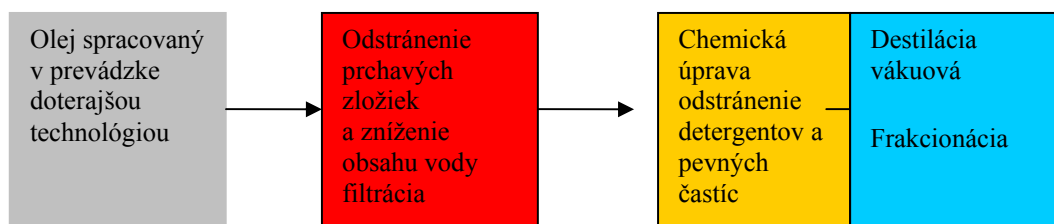
Technológia	Odvodnenie	Deasfaltizácia	Frakcionácia	Finišing
A/C	Atmosfericko vákuové stripovanie	Kys. sírová / ads. hlinka	Destilácia, neutralizácia, filtrácia	-
D/C	Atmosfricko vákuové stripovanie	Adsorbčná hlinka	-	-
D/ch	Dvojstupňová vákuová destilácia	Vákuová destilácia	Vákuová destilácia	Rozpúšťadlová extrakcia, chemická úprava
PDA	Atmosfericko vákuové stripovanie	Kvapalný propán	Vákuová destilácia	Adsorbčná hlinka alebo hydrogenácia
Inter-line	Atmosfericko vákuové stripovanie	Kvapalný propán	Vákuová destilácia	
TFE	Atmosfericko	TFE (vysoký	Vákuová destilácia	Hydrogenácia

	vákuové stripovanie	teplota a tlak)		
TDA	Atmosfericko vákuové stripovanie	Usadzovanie TDA		Adsorbčná hlinka alebo hydrogenácia
TFE+ LRR	Atmosfericko vákuové stripovanie	TFE /Vysoká teplota a tlak		Hydrogenácia
UOP	Atmosfericko vákuové stripovanie	Hydrogenácia pri vysokej teplote	Vákuová destilácia	
Entra	Atmosfericko vákuové stripovanie	Trubkový reaktor		
SCE	Atmosfericko vákuové stripovanie	Superkritické odasfaltovanie	Superkritická frakcionácia	

Spracovanie odpadových olejov v súčasnosti sa stáva stále náročnejšie, nakoľko narastá množstvo používaných aditív, takže po dobe životnosti sú zberom získavané odpadové oleje ťažšie spracovateľné. Regeneračné technológie môžeme pre prehľadnosť roztriediť podľa použitých kľúčových technologických operácií. Najčastejšie sa používajú tri operácie: deasfaltizácia, destilácia a frakcionácia. Následné definitívne dočistenie (finišing) je zamerané na odstránenie zápachu, nenasýtených zložiek, a iných v oleji obsiahnutých komponentov. V závislosti od použitej technológie a druhu spracovaného oleja sa jednotlivé kľúčové operácie kombinujú.

Stručný opis novej technológie na spracovanie odpadových olejov

Nami vyvíjaná technológia používa ako východiskovú surovinu takto predupravený olej. Technológia je dvojstupňová – chemická predúprava s následnou filtráciou tuhej fázy a následná špeciálna vákuová destilácia s možnosťou frakcionácie. Na obrázku 1 je znázornená bloková schéma celého technologického postupu.



Obr. 1: Základné časti technologického postupu na spracovanie odpadových olejov.

Chemická predúprava spočíva v prídavku špeciálneho koagulačného činidla, ktoré spôsobí zmenu náboja na povrchu tuhých častíc tvorených hlavne karbónom. Účinkom tohto činidla dôjde k agregácii častíc do väčších celkov, ktoré sa jednoduchšie oddelia buď sedimentáciou alebo filtráciou za tepla. Vplyv koagulačného činidla je vidieť na obrázkoch 2 a 3.



Obr. 2

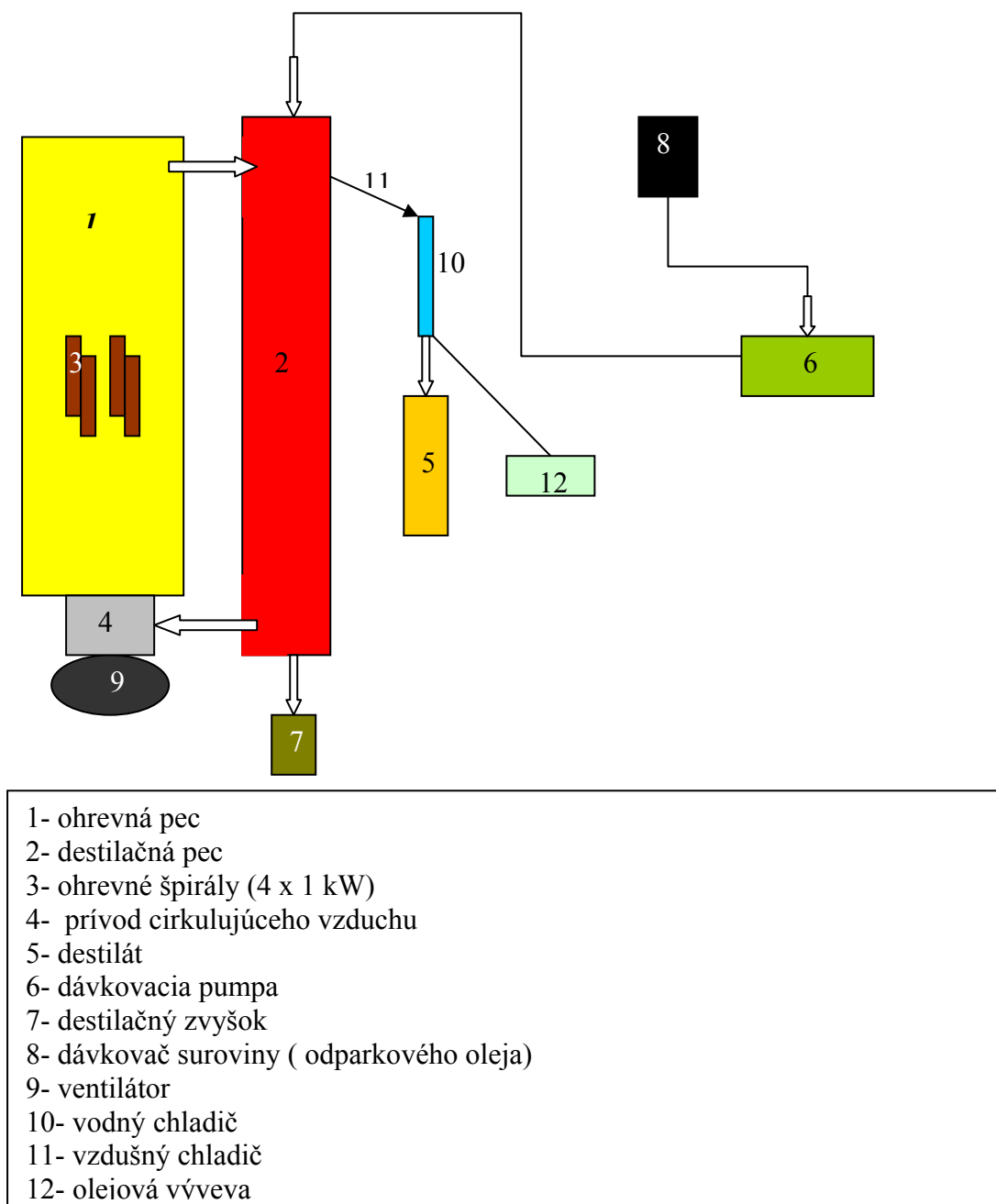
Obr. 3

Na obrázku 2 vidieť zhluky tuhých častíc po prídavku koagulačného činidla. Na obr. 3 sú tieto zhluky častíc už odfiltrované

Odstránenie tuhej fázy zo spracovávaného oleja pred jeho destiláciou je veľmi dôležité, nakoľko pri tepelnej expozícii oleja počas destilácie dochádza pravdepodobne ku katalytickému rozkladu oleja resp. aditív, ktoré potom spôsobujú zápach a zvýšenú farebnosť destilátu. Okrem toho častice vytvárajú vrstvu inkrustov na povrchu teplovýmennej plochy v podobe ťažko odstrániteľného polymérneho filmu, ktorý zhoršuje podmienky pre prestup tepla. K týmto poznatkom sme dospeli pri pokusoch na sklenenej destilačnej aparatúre, kde bolo možné dobre pozorovať tieto javy počas procesu destilácie. Polymérny film sa dal zo sklenenej steny odstrániť len pôsobením horúcej kyseliny sírovej a odolával všetkým bežným rozpúšťadlám.

V laboratórnych podmienkach bola v spolupráci s firmou Konzeko, s.r.o. skonštruovaná kovová destilačná aparatúra, ktorej schéma je znázornená na obrázku 4. Zariadenie na destiláciu odpadových olejov predstavuje špeciálnu vákuovú odparku. Odparka sa skladá z dvoch častí a to z destilačnej pece a z cirkulačného teplovzdušného ohrevu. Destilované oleje stekajú po vyhrievanej trubici ohrievanej protiprúdnou cirkulujúcim vzduchom. Olej sa dávkuje do priestoru v hornej časti destilačnej trubice, kde sa nachádza zásobník oleja, v ktorom sa olej predohrieva a nateká na vnútornú stenu trubice. Rýchlosť nástreku oleja do zariadenia je regulovaná peristaltickým čerpadlom a volí sa tak, aby v závislosti na teplote stien trubice sa dosiahlo oddestilovanie čo najväčšieho množstva oleja na jeden priechod oleja destilačným zariadením. Pary oddestilovaného oleja sa chladia vo vzdušnom chladiči a dochladzujú sa vo vodnom chladiči. Pri použití parciálneho kondenzátora pár je možná frakcionácia destilátu. Spodná časť destilačnej trubice vyčnieva z destilačnej pece a umožňuje zachytávanie destilačného zvyšku .

Ohrev sa realizuje cirkulujúcim vzduchom. Vzduch cirkuluje okolo elektricky vyhrievaných odporových špirál upevnených na keramických nosníkoch, celkový výkon ohrevu je 4 kW. Na spodnej časti ohrevu vzduchu sa nachádza cirkulačný axiálny ventilátor, ktorý umožňuje cirkuláciu vzduchu okolo destilačnej trubice a okolo odporového elektrického ohrevu. Celé zariadenie je tepelne izolované, aby sa minimalizovali straty tepla do okolia. Teplota cirkulujúceho vzduchu pri konštantných otáčkach ventilátora sa mení reguláciou výkonu elektrického ohrevu. Pri maximálnom výkone 4 kW sa dosiahne pri ustálenom stave teplota vzduchu na vstupe do destilačnej pece 400 až 405 °C. Zariadenie teda umožňuje predohriať vzduch až na 410°C. Zariadenie umožňuje na jeden priechod získať destilát vo výťažku 70 až 95% v závislosti od druhu odpadového oleja a zvolených podmienok pri destilácii. Týmto zariadením je možné olej šetrne destilovať a minimalizovať jeho tepelné namáhanie, čo je dôležité pre kvalitatívne parametre regenerátu.



Obr. 4: Schéma laboratórneho experimentálneho zariadenia

Destilát a zvyšok z tohto laboratórneho zariadenia bol analyzovaný nezávislou autorizovanou skúšobňou. V závere jej posudku sa uvádza: Predložené vzorky destilátu a zvyšku z regenerácie odpadových olejov boli hodnotené základnými analytickými testami. Potvrdili, že je možné pripraviť regenerované oleje a zvyšok, ktoré sú použiteľné ako výrobky. Destilát možno charakterizovať ako základový olej SN 100 resp. ako priemyslový olej viskozitnej klasifikácie ISO VG 22. Vzhľadom k tomu, že obsahuje ešte podiel motorovej nafty je jeho použitie obmedzené na veľmi jednoduché aplikácie ako ložiskový olej alebo separačný olej pre odformovanie. Destilačný zvyšok je vhodný ako fluxačné činidlo pre oxidované asfalty resp. ako kvalitný vykurovací olej. Sme presvedčení, že po optimalizácii technologických

podmienok vákuovej odparky bude možné vyrábať kvalitné regenerované oleje aj pre náročnejšie aplikácie.

Transport tepla pri destilácii olejov

Pre transport tepla možno zostaviť tri rovnice charakterizujúce tento proces. Entalpická bilancia horúceho média (2.1), entalpická bilancia studeného média (2.2) a rýchlostná rovnica prechodu tepla (2.3) [3].

$$\dot{Q} = \dot{m}_H \int_{T_H}^{T_{H0}} c_{pH} dT + \dot{m}_H \Delta_{vyp} h_H \quad (1)$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_S \int_{T_{S0}}^{T_S} c_{pS} dT + \dot{m}_S \Delta_{vyp} h_S \quad (2)$$

$$\dot{Q} = k_i A_i \Delta t \quad (3)$$

$$\bar{k}_H = \frac{1}{\frac{1}{\bar{\alpha}_H} + \frac{d_{in}}{2\lambda} \ln \frac{d_{out}}{d_{in}} + \frac{d_{in}}{\bar{\alpha}_S d_{out}}} \quad (4)$$

V testovanom experimentálnom zariadení bol studeným médiom stekajúci kvapalný film, ktorý stekal vnútri vertikálnej železnej rúry. Teplo dodávané horúcim médiom sa spotrebúvalo na ohrev a vyparovanie stekajúcej látky. Výhody takéhoto usporiadania sú diskutované v kapitole 2.2.3.1.

Režimy prestupu tepla pri vare kvapalín

1, Voľné prúdenie (natural convection).

Tok tepla je zabezpečený prirodzeným prúdením smerom od povrchu ohrevného telesa do nasýtenej kvapaliny, pričom sa netvorí bubliny.

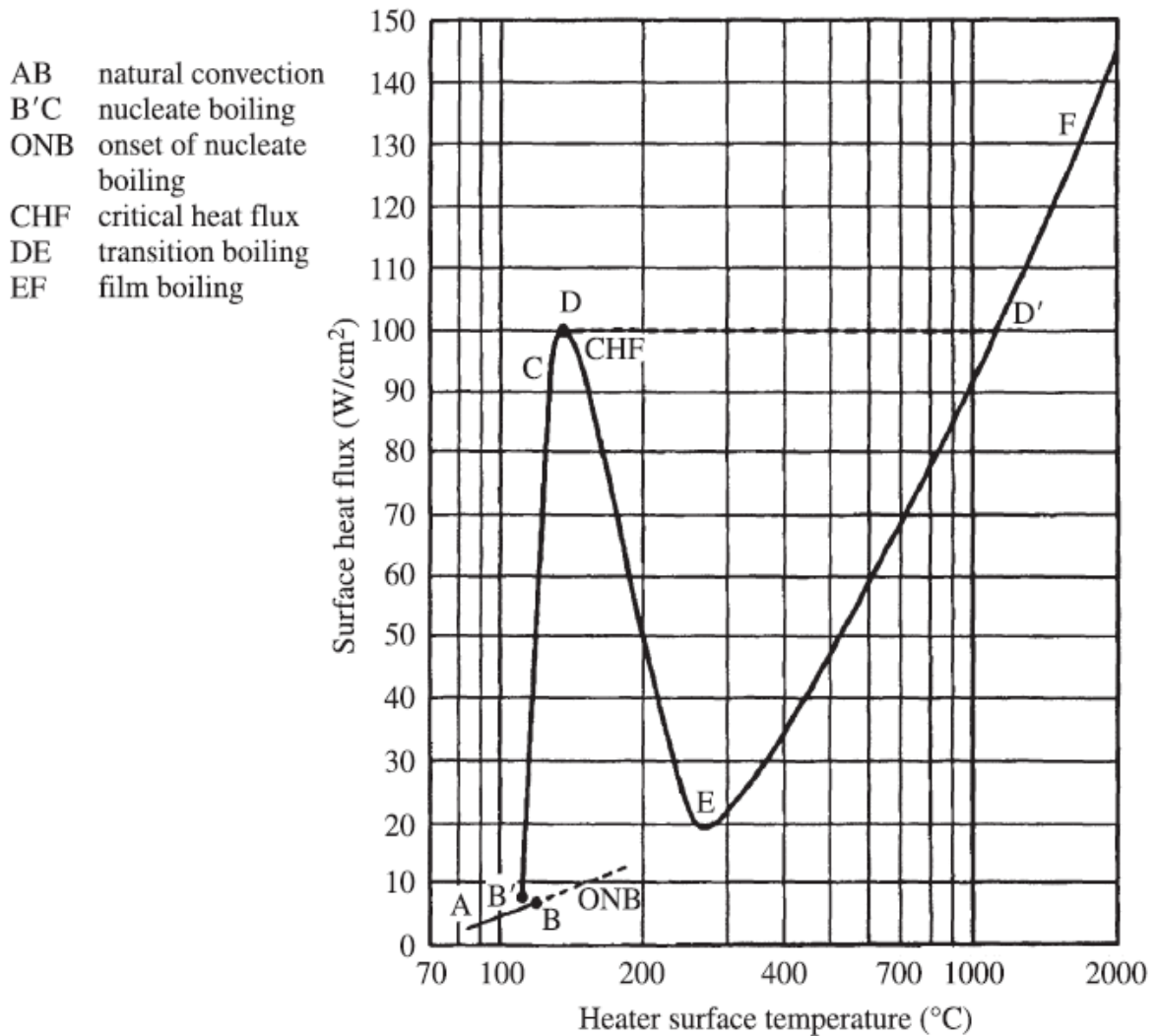
2, Bublinový var (nucleate boiling).

Jedná sa o dvojfázový systém, charakteristický tvorbou, rastom a pohybom bublín, za intenzívneho premiešavania kvapaliny

3, Prechodná oblasť (transition boiling). Prechodná oblasť medzi bublinovým a blanovým varom, na ohrevnom povrchu sa vyskytujú oba javy

4, Blanový var (film boiling).

Táto forma varu je charakteristická stabilnou vrstvou pár medzi kvapalinou a ohrevným povrchom, pričom bubliny sa tvoria na rozhraní kvapalina - parná vrstva a nie na povrchu ohrevného telesa.



Obr. 5: Typický priebeh varnej krivky.

Prestup tepla do stekajúcich filmov

Zariadenia využívajúce stekajúce filmy majú v priemysle pomerne široké využitie. Používajú sa pri odparovaní termolabilných a peniacich látok. V týchto zariadeniach zväčša steká tenký kvapalný film vplyvom gravitácie nadol. Zvyčajne sa využíva stekanie látok po vnútornom povrchu rúrok, pričom sa dajú odlišiť dve situácie :

Prestup tepla v stekajúcich filmoch popisujú tri bezrozmerné kritériá:

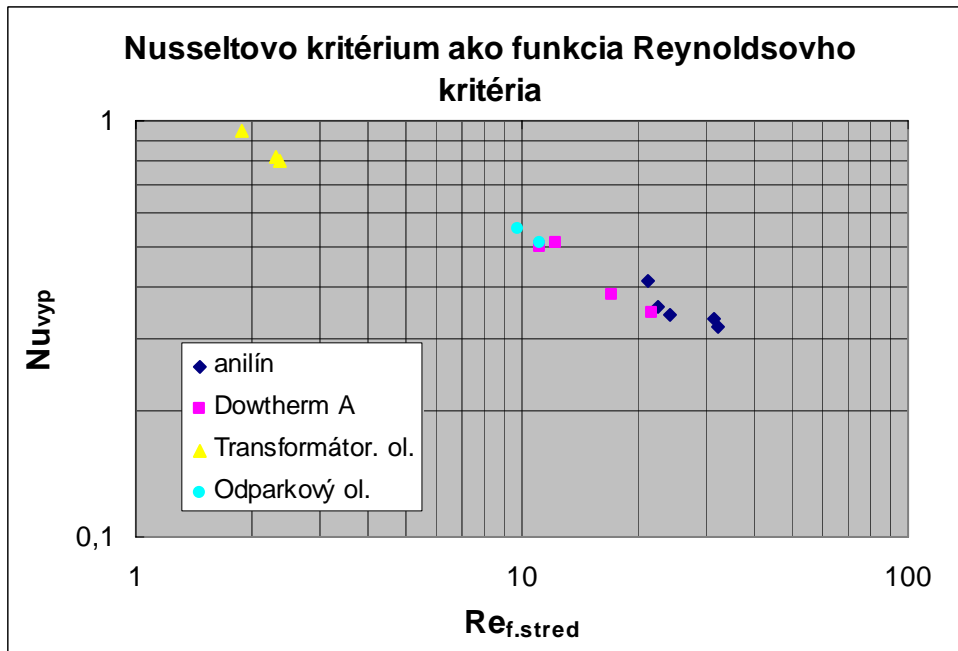
Nusseltovo, Reynoldsovo a Prandtlovo.

$$Nu = \frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{v^2}{g} \right)^{1/3} \quad (5)$$

$$Re_f = \frac{\dot{m}}{\mu_l} \quad (6)$$

$$Pr = \frac{v}{a} = \frac{\mu c_p}{\lambda} \quad (7)$$

Výsledky meraní



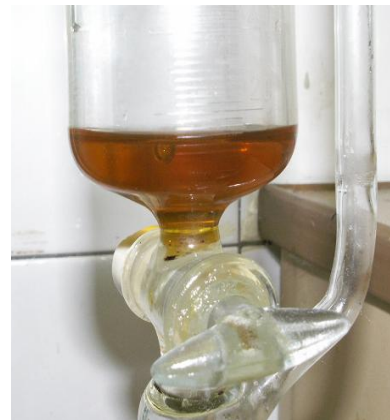
Obr. 6: Závislosť $Nu = f(Re)$ pre stekajúci vriaci film (všetky vzorky)

Údaje vyhodnotené z našich meraní (tab. 11 a 14) vykazujú dobrý súlad s údajmi publikovanými v literatúre (obr. 31). Hodnoty $Re_{f.stred}$ sa pohybovali v intervale 2 až 32, podmienky merania boli hlboko v laminárnej oblasti. So vzrastom Re pozorujeme jasný trend poklesu Nu . Použitá meracia zostava nedovoľovala viesť merania pri vyšších hodnotách Re . Napriek rozdielnym hodnotám Pr pre jednotlivé vzorky nebol pozorovaný vplyv tohto parametra na hodnoty Nu kritéria. Merania boli vykonané v oblasti nízkych hodnôt Re kritéria, ktorá je vzhľadom na Prandtlovo kritérium automodelná. Z experimentálnych údajov bola štatisticky vyhodnotená mocinná závislosť (3.13). Jej platnosť je experimentálne overená na intervale hodnôt $1,8 < Re < 32$, hodnoty Pr sú pre túto oblasť irelevantné.

$$\bar{Nu}_f = 1,166 Re_{f.stred}^{-0,367} \quad (8)$$



Obr. 7 a 8: Odpadové oleje ako surovina pre destiláciu, transformátorový olej (vľavo) a odpadkový olej (vpravo)



Obr. 9 a 10: Zachytávaný destilát, transformátorový (vľavo) a odpadkový olej (vpravo)