

Materijalna i termička oporaba korištenih ulja za podmazivanje

Ule, Damjan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:554342>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Damjan Ule

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Student:

Damjan Ule

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovom prilikom želio bih se zahvaliti:

Voditelju rada, izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na stručnim savjetima i pomoći oko izrade završnog rada.

Goranu Smoljaniću, mag. ing. stroj. na stručnim savjetima i pomoći oko izrade završnog rada.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Damjan Ule**

Mat. br.: 0035182508

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Materijalna i termička oporaba korištenih motornih ulja za podmazivanje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Waste engine oils – material and thermal recovery**

Opis zadatka:

U današnje vrijeme na tržištu se nalazi velik broj proizvođača kao i vrsta mazivih ulja za podmazivanje motora s unutarnjim izgaranjem i većina od korištenih motornih ulja nakon perioda korištenja postaje otpadno ulje. Otpadno ulje definirano je kao svako mineralno ili sintetičko mazivo, industrijsko, izolacijsko i/ili termičko ulje, posebice motorno, strojno, ulje iz mjenjačkih kutija, mineralno i sintetičko mazivo ulje, ulje za prijenos topline, ulje za turbine i hidraulično ulje, osim ulja koja se primješavaju benzinima kod dvotaktnih motora s unutarnjim izgaranjem.

Zbog svojih svojstava otpadna ulja su klasificirana kao opasan otpad. Velike su mogućnosti recikliranja otpadnih ulja i zato je bitno oporabiti što veće količine kako bi se sačuvao okoliš i optimizirala potrošnja prirodnih resursa. Oporaba otpadnih mazivih ulja može biti materijalna (postupak od kojeg nastaje novi proizvod ili ulje koje se može ponovno upotrijebiti) i termička (iskorištavanje otpadnog ulja kao goriva u postrojenjima snage veće od 3 MW).

U ovom radu stoga je potrebno:

- dati pregled vrsta motornih ulja i objasniti procese njihova starenja,
- dati pregled zakonskih zahtjeva u Republici Hrvatskoj vezanih uz skladištenje i prikupljanje otpadnih ulja,
- objasniti mogućnosti današnjih tehnologija oporabe - materijalne i termičke,
- prikupiti podatke i na primjerima za područje grada Zagreba te Republike Hrvatske prikazati nastale količine te projekcije količina otpadnih ulja i postupaka oporabe u budućnosti.

U zaključnom dijelu rada posebnu pažnju potrebno je obratiti na posljedice koje se mogu pojaviti uslijed grešaka ili nepridržavanja zakonskih zahtjeva koji se tiču oporabe motornih ulja.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

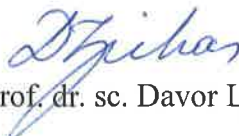
Zadatak zadan:
25. studenog 2014.

Rok predaje rada:
1. rok: 26. veljače 2015.
2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.
2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:


Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas


Prof. dr. sc. Igor Balen

Sadržaj:

| | |
|---|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Klasifikacija i vrste motornih ulja..... | 2 |
| 2.1 Mineralna motorna ulja | 2 |
| 2.2 Sintetička motorna ulja..... | 5 |
| 2.2.1 Ugljikovodična sintetička maziva | 5 |
| 2.2.2 Esterska sintetička maziva..... | 5 |
| 2.3 Klasifikacija motornih ulja prema viskoznosti (SAE klasifikacija) | 6 |
| 2.3.1 Zimska ulja..... | 6 |
| 2.3.2 Ljetna ulja..... | 6 |
| 2.3.3 Multigradna ulja | 6 |
| 2.4 Klasifikacija prema radnim karakteristikama (API klasifikacija) | 7 |
| 2.5 ACEA klasifikacija..... | 7 |
| 2.6 Ostale klasifikacije | 7 |
| 3. Starenje motornih ulja..... | 8 |
| 3.1 Neutralizacija kiselina | 9 |
| 3.2 Kidanje polimernih lanaca pod djelovanjem smičnih sila..... | 9 |
| 3.3 Hidroliza | 9 |
| 3.4 Oksidacija | 10 |
| 3.5 Toplinska degradacija..... | 10 |
| 3.6 Otapanje aditiva u vodi..... | 10 |
| 3.7 Odvajanje čestica | 10 |
| 3.8 Površinska adsorpcija | 11 |
| 3.9 Taloženje onečišćivača | 11 |
| 3.10 Miješanje adsorbiranih tvari | 11 |
| 3.11 Isparavanje | 11 |
| 3.12 Centrifugiranje | 11 |
| 4. Zakonski zahtjevi u Republici Hrvatskoj..... | 12 |
| 5. Tehnologije uporabe otpadnih ulja | 15 |
| 5.1 Materijalna uporaba otpadnih motornih ulja | 15 |
| 5.1.1 Primarne obrade | 16 |
| 5.1.2 Postupci odvajanja..... | 17 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.1.3 | Završna obrada | 20 |
| 5.1.4 | Vodeći procesi materijalne uporabe u industriji..... | 22 |
| 5.2 | Termička uporaba otpadnog motornog ulja..... | 29 |
| 5.2.1 | Otprašivanje dimnih plinova | 33 |
| 5.2.2 | Emisija štetnih plinova | 35 |
| 6. | Prikupljanje i uporaba otpadnog mazivog ulja u Republici Hrvatskoj | 36 |
| 6.1 | Prikupljanje otpadnog mazivog ulja..... | 36 |
| 6.1.1 | Grad Zagreb i Zagrebačka županija..... | 40 |
| 6.2 | Oporaba otpadnog mazivog ulja..... | 41 |
| 6.2.1 | Termička uporaba u industriji cementa | 45 |
| 7. | Zaključak..... | 49 |

Popis slika

| | |
|--|----|
| Slika 2.1. Strukturne formule prvih 5 parafinskih ravno lančanih ugljikovodika u nizu | 2 |
| Slika 2.2. Izobutan (C_4H_{10}) | 3 |
| Slika 2.3. Cikloheksan (C_6H_{12}) | 3 |
| Slika 2.4. Benzen (C_6H_6)..... | 4 |
| Slika 5.1. Materijalna oporaba otpadnih motornih ulja..... | 16 |
| Slika 6.1. Prikupljena i za prikupljanje dostupna količina otpadnog mazivog ulja | 39 |
| Slika 6.2. Prikupljene količine otpadnog mazivog ulja na području grada Zagreba i Zagrebačke županije..... | 41 |
| Slika 6.3. Oporabljene količine otpadnog ulja | 42 |
| Slika 6.4. Kretanje emisija NO_2 u 2010. i 2011. godini [7] | 46 |
| Slika 6.5. Kretanje emisija SO_2 u 2010. i 2011. godini [7]..... | 46 |
| Slika 6.6. Kretanje emisija praškastih tvari u 2010. i 2011. godini [7]..... | 47 |
| Slika 6.7. Kretanje emisija NO_2 i SO_2 tijekom 2012. godine [7]..... | 47 |
| Slika 6.8. Kretanje emisija praškastih tvari tijekom 2012. godine [7]..... | 48 |

Popis tablica

| | |
|---|----|
| Tablica 5.1. Procesi materijalne uporabe otpadnog ulja komercijalizirani u industriji..... | 23 |
| Tablica 5.2. Usporedba sastava otpadnog motornog ulja sa sastavima loživih ulja [5]..... | 30 |
| Tablica 5.3. Produkti izgaranja [5]..... | 31 |
| Tablica 5.4. Dopuštene vrijednosti određenih tvari u dimnim plinovima, prema [6]. | 32 |
| Tablica 6.1. Efikasnost prikupljanja otpadnog mazivog ulja | 36 |
| Tablica 6.2. Prikupljena otpadna maziva ulja od 2007. do 2010. godine po ovlaštenim sakupljačima..... | 37 |
| Tablica 6.3. Prikupljena otpadna maziva ulja od 2011. do 2013. godine po ovlaštenim sakupljačima..... | 38 |
| Tablica 6.4. Ovlašteni oporabitelji u Republici Hrvatskoj..... | 41 |
| Tablica 6.5. Oporabljene količine otpadnog ulja od 2007. do 2009. godine | 43 |
| Tablica 6.6. Oporabljene količine otpadnog ulja od 2010. do 2013. godine | 44 |

Popis oznaka

| Simbol | Jedinica | |
|---------------|--------------------|---|
| F_c | N | Centrifugalna sila koja djeluje na česticu |
| r | m | Polumjer čestice |
| ω | rad/s ² | Kutna ubrzanje |
| m | kg | Masa čestice |
| d_p | m | Promjer čestice |
| K | [-] | Konstanta određena geometrijskim svojstvima ciklona |
| D_C | m | Promjer ciklona |
| ρ_g | kg/m ³ | Gustoća plina |
| ρ_p | kg/m ³ | Gustoća čestica |
| N | [-] | Broj spirala ciklona |
| v_c | m/s | Ulazna brzina dimnog plina |
| μ_g | kg/ms | Viskoznost dimnog plina |

Popis skraćenica

| Skraćenica | Značenje |
|-------------------|---|
| SAE | Society of Automotive Engineers |
| API | American Petroleum Institute |
| ACEA | Association des Constructeurs Européens d'Automobiles |
| PCB | poliklorirani bifenili |
| PCT | poliklorirani terafenili |
| FZOEU | Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost |
| TFE | Thin Film Evaporator |
| TDA | Thermal Deasphalting |
| KTI | Kinetics Technology International |
| CEP | Central European Petroleum |
| SDP | suhi dimni plinovi |
| VDP | vlažni dimni plinovi |
| EEC | European Economic Community |
| PTFE | politetrafluoretilen |
| AZO | Agencija za zaštitu okoliša |
| OMU | otpadno mazivo ulje |
| MU | motorno ulje |

1. Uvod

U današnje se vrijeme na tržištu nalazi velik broj proizvođača kao i vrsta mazivih ulja za podmazivanje motora s unutarnjim izgaranjem. Većina korištenih motornih ulja nakon perioda korištenja postaju otpadna. *Pravilnikom o gospodarenju otpadnim uljima* (NN 124/06, 121/08, 31/09, 156/09, 91/11, 45/12, 86/13), otpadno je ulje definirano kao svako mineralno i sintetičko mazivo koje više nije za uporabu kojoj je prvotno bilo namijenjeno, a može biti industrijsko, izolacijsko (koje se koristi u elektroenergetskim sustavima) i/ili termičko ulje (koje se koristi u sustavima za grijanje i hlađenje), motorno, strojno, ulje iz mjenjačkih kutija, mineralno i sintetičko mazivo ulje, ulje za prijenos topline, ulje za turbine i hidraulično ulje. Ulja koja se dodaju benzinima kod dvotaktnih motora s unutrašnjim izgaranjem ne spadaju u ovu kategoriju. Zbog svojih svojstava otpadna ulja su klasificirana kao opasan otpad te je njihovo pravilno prikupljanje i skladištenje propisano zakonskim zahtjevima u Republici Hrvatskoj. Kako postoje velike mogućnosti recikliranja otpadnih ulja, bitno je operabiti što veće količine kako bi se sačuvao okoliš i optimizirala potrošnja prirodnih resursa

U okviru ovog završnog rada dat će se detaljan pregled vrsta motornih ulja i objasniti će se procesi koji uzrokuju njihovo starenje. Kad je nakon korištenja ulje klasificirano kao otpad, ono se može i mora zbrinuti na pravilan način koji je propisan zakonskim zahtjevima u Republici Hrvatskoj, a koji će također biti obuhvaćeni ovim radom. Bit će objašnjene i dvije osnovne mogućnosti uporabe otpadnih mazivih ulja: materijalna i termička. U poglavlju koje opisuje materijalnu uporabu otpadnog mazivog ulja razmatrat će se komercijalizirani procesi materijalne uporabe u industriji te će ovi procesi biti detaljnije objašnjeni. Kod termičke uporabe opisat će se područja primjene takvog načina uporabe otpadnih mazivih ulja te metode pomoću kojih se emisije štetnih tvari nastalih tijekom uporabe drže ispod graničnih vrijednosti emisija koje su propisane. U zaključnom djelu završnog rada bit će prikazani podaci o prikupljanju i uporabi otpadnih mazivih ulja prikupljeni za područje Republike Hrvatske, grada Zagreba i Zagrebačke županije. Dat će se detaljan pregled prikupljenih količina otpadnih mazivih ulja u vremenskom periodu od 2007. do 2013. godine po ovlaštenim sakupljačima te će se analizirati učinkovitost prikupljanja. Također će se iznijeti podaci o uporabljenim količinama otpadnih ulja po ovlaštenim uporabiteljima. Kako je u Republici Hrvatskoj najzastupljenija termička uporaba otpadnog ulja s primjenom u cementnoj industriji, opisat će se na primjeru tvrtke Našicecement d.o.o. prednosti korištenja otpadnog ulja u kombinaciji s konvencionalnim fosilnim gorivima u svrhu dobivanja potrebne toplinske energije u proizvodnom procesu za dobivanje klinkera. Usporednim dijagramima bit će prikazane vrijednosti emisije štetnih tvari izmjerenih od strane tvrtke i graničnih vrijednosti emisija propisanih *Uredbom o graničnim vrijednostima emisija* (NN 117/12).

2. Klasifikacija i vrste motornih ulja

Motorna ulja se prema načinu dobivanja baznog ulja dijele na mineralna i sintetička [1].

2.1 Mineralna motorna ulja

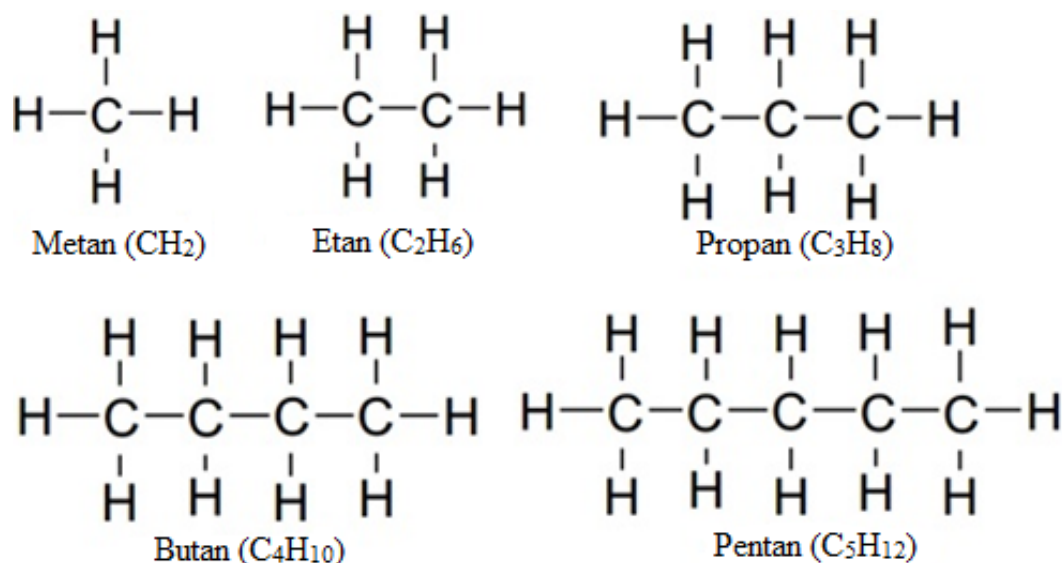
Mineralna motorna ulja se dobivaju tako da se baznom mineralnom ulju, koje je produkt destilacije nafte, dodaju određeni aditivi kako bi postigla njegova željena fizikalna i kemijska svojstva. Najzastupljenija su na tržištu, a razlog tome je njihova povoljna cijena proizvodnje i raspoloživost. Molekulska struktura ugljikovodika prisutnih u nafti iz koje se dobiva bazno mineralno ulje određuje njegova važna svojstva kao što su [1]:

- Viskoznost i viskozno-temperaturna svojstva;
- Agregatno stanje i područje tečenja;
- Oksidacijska i termička stabilnost.

Prema dominirajućoj zastupljenosti pojedinih ugljikovodika u nafti, one se mogu podijeliti na parafinske, naftenske i mješovite [1].

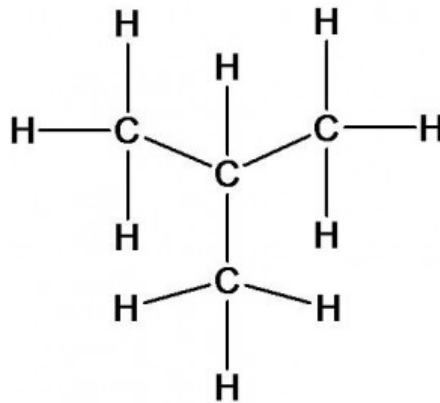
1. PARAFINSKE

U parafinskim naftama prevladavaju parafinski zasićeni ugljikovodici u kojima su ugljikovi atomi međusobno povezani samo jednostrukim vezama. Mogu biti ravno lančani ili razgranati (izoparafini). Opća formula homolognog niza je C_nH_{2n+2} gdje je n broj ugljikovih atoma, a strukturne formule prvih pet parafinskih ravno lančanih ugljikovodika dane su na slici 2.1.



Slika 2.1. Strukturne formule prvih 5 parafinskih ravno lančanih ugljikovodika u nizu

Primjer izoparafina je izobutan, a njegova je strukturna formula:

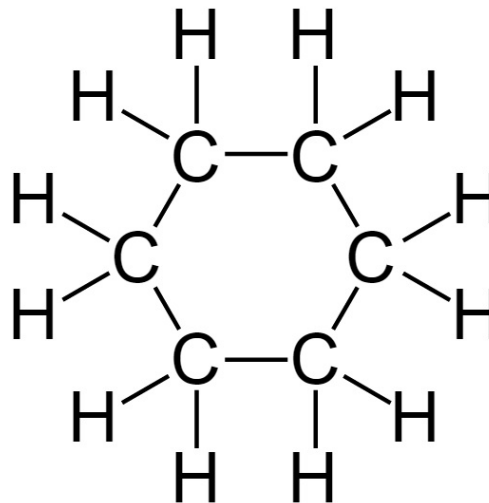


Slika 2.2. Izobutan (C_4H_{10})

Poželjno je da bazna mineralna ulja sadrže izoparafine koji su zaslužni za postizanje veće vrijednosti indeksa viskoznosti, imaju dobra nisko temperaturna svojstva i ulju daju dobru oksidacijsku stabilnost [1].

2. NAFTENSKE

U naftenskim naftama prevladavaju nafteni koji spadaju u cikličke zasićene ugljikovodike kod kojih atomi ugljika čine prstenaste molekule. Opća formula je C_nH_{2n} , gdje je n broj atoma ugljika. Primjer cikličkog ugljikovodika je cikloheksan:

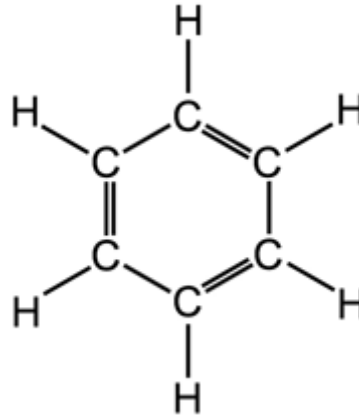


Slika 2.3. Cikloheksan (C_6H_{12})

Nafteni imaju dobra nisko temperaturna svojstva, otporni su na oksidaciju i imaju nizak indeks viskoznosti [1].

3. MJEŠOVITE

U mješovitim naftama su uz obično veće količine parafinskih ugljikovodika sadržane i znatne količine naftena i aromata. Aromati spadaju u nezasićene cikličke ugljikovodike. Opća formula im je C_nH_n gdje je n broj ugljikovih atoma, a najpoznatiji primjer je benzen:



Slika 2.4. Benzen (C_6H_6).

Aromati imaju dobra nisko temperaturna svojstva, lako oksidiraju i baznom ulju snižavaju indeks viskoznosti zbog čega nisu poželjni u njegovom sastavu [1].

Kako bi se baznom mineralnom ulju poboljšala već postojeća fizikalna i kemijska svojstva ili unijela nova, dodaju mu se aditivi. Vrste aditiva su [1]:

- Sredstva za poboljšanje indeksa viskoznosti,
- Sredstva za sniženje stiništa,
- Oksidacijski inhibitori,
- Disperzanti – detergents,
- Visokotlačni aditivi,
- Sredstva protiv pjenjenja,
- Emulgatori i deemulgatori.

2.2 Sintetička motorna ulja

Sintetička motorna ulja se dobivaju od umjetno proizvedenih baznih ulja kojima se dodaju specijalni aditivi s ciljem poboljšavanja njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava [2]. Skupa su zbog procesa kojim se dobivaju i njihova je primjena opravdana samo u područjima gdje postoje problemi s podmazivanjem koji se ne mogu tehnički riješiti primjenom klasičnih maziva i gdje je to propisano normom [1]. Svojstva baznog sintetičkog ulja moguće je unaprijed odrediti sastavom sirovina i uvjetima sinteze [2]. U sintetička maziva spadaju [3]:

- Ugljikovodična;
- Esterska sintetska (neopoliolna i fosfatna esterska);
- Poliglikolna;
- Silikonska.

U proizvodnji motornih ulja najviše su zastupljena ugljikovodična i esterska sintetička maziva.

2.2.1 Ugljikovodična sintetička maziva

Proizvode se polimerizacijom jednostavnijih ili alkilacijom aromatskih ugljikovodika. Odlične su sirovine za proizvodnju multigradnih ulja zbog svojih povoljnih svojstava [3]:

- Visoki indeks viskoznosti,
- Niska točka tečenja,
- Niska viskoznost kod temperatura ispod 30 °C
- Oksidacijska i termička stabilnost,
- Niža isparljivost od mineralnih ulja iste viskoznosti.

2.2.2 Esterska sintetička maziva

Obuhvaćaju diestere dobivene reakcijama dvobazičnih organskih kiselina s monolima. Posjeduju dobra svojstva pri niskim temperaturama i imaju nisku isparljivost zbog čega se često koriste u smjesama s mineralnim uljima za motorna i kompresorska ulja za primjenu pri niskim temperaturama [3].

2.3 Klasifikacija motornih ulja prema viskoznosti (SAE klasifikacija)

Viskoznost je jedno od osnovnih svojstava mazivih ulja, a predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja, koja djeluje kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju tekućina kada na njih djeluje smično naprezanje. Ovo svojstvo uvelike ovisi o temperaturi i pokazatelj je kvalitete motornog ulja – što se viskoznost manje mijenja s promjenom temperature, to je ulje kvalitetnije. Prema SAE klasifikaciji motorna maziva ulja dijele se u dvije osnovne skupine [2]:

- Monogradna, koja se dalje dijele na zimska (W gradacija) i ljetna,
- Multigradna.

Monogradna se ulja koriste isključivo u ono godišnje doba za koje su namijenjena dok se multigradna ulja mogu koristiti tijekom cijele godine, neovisno o godišnjem dobu.

2.3.1 Zimska ulja

Za zimska ulja propisana je maksimalna viskoznost kod niskih temperatura i minimalna viskoznost kod 100°C. Koriste se kod niskih temperatura, a za njih je, uz broj ovisan o viskoznosti, karakteristična oznaka W [2].

2.3.2 Ljetna ulja

Za ljetna ulja propisana je minimalna i maksimalna viskoznost kod 100°C. Ta se ulja koriste kod visokih temperatura. Oznaka prema SAE klasifikaciji za monogradna ljetna ulja je samo broj ovisno o viskoznosti [2].

2.3.3 Multigradna ulja

Multigradna ulja su ona ulja koja zadovoljavaju zahtjeve za zimska i za ljetna ulja. Prednost im je što ih sa smjenama godišnjih doba nije potrebno mijenjati. Prema SAE klasifikaciji označavaju se s dvije oznake za monogradna ulja, primjerice: 5W 40. Navedeno ulje mora zadovoljavati zahtjeve za zimsko monogradno ulje oznake 5W i za ljetno monogradno ulje oznake 40 [2].

2.4 Klasifikacija prema radnim karakteristikama (API klasifikacija)

U ovoj se klasifikaciji ulja dijele prema uvjetima u eksploataciji i to od najblažih prema najoštrijim. U najblaža ulja spadaju ulja sa minimalnom zaštitom od stvaranja depozita, trošenja i korozije. U najoštija spadaju ulja za najoštrije uvjete rada, sa najvećom zaštitom motora. API klasifikacija dijeli motorna ulja u dvije osnovne skupine: S i C. U S skupinu ubrajaju se ulja za benzinske, a u C skupinu ulja za dizelske motore. Svaka od navedenih skupina sadrži i podskupine koje su označene slovima. Za S skupinu podskupine su A, B, C, D, E, F, G i H. Primjerice oznaka SA označava ulje za benzinski motor koji radi u veoma blagim uvjetima i ne zahtijeva neku posebnu zaštitu [1]. Važno je napomenuti kako su gore navedene podskupine zastarjele. Oznake podskupina S skupine koje se koriste u današnje vrijeme su J, L, M i N. Primjerice, oznaka SJ označava ulja za benzinske motore koji su proizvedeni prije 2001. dok oznaka SN označava ulje za benzinske motore proizvedene od 2010. godine do danas [2].

2.5 ACEA klasifikacija

ACEA klasifikacija (*Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*) dijeli motorna ulja u četiri skupine: A, B, C i E. U skupinu A spadaju ulja za benzinske motore, u B skupinu ulja za dizelske motore koji rade u blagim uvjetima (osobni automobili), C skupina obuhvaća ulja za motore s katalizatorom i vozila sa filterom čestica dok se u E skupinu ubrajaju ulja za dizelske motore koji rade u teškim uvjetima (teretna vozila). Svaka od skupina dodatno je podijeljena u podskupine koje se označavaju brojevima ovisno o kvaliteti. Od 2004. godine upotrebljava se i ulje koje kombinira svojstva A i B skupine s ciljem da zadovolji zahtjeve i za benzinske i dizelske motore [2].

2.6 Ostale klasifikacije

Pod ostale klasifikacije ubrajaju se [3]:

- Vojne klasifikacije motornih ulja
- Caterpillar Tractor Co.,
- GB – British Ministry of Defence Specification,
- Industrijske klasifikacije,
- Posebne klasifikacije.

3. Starenje motornih ulja

Glavna je funkcija mazivih sredstava smanjiti trenje između površina koje se dodiruju i u međusobnom su relativnom gibanju. Smanjenjem trenja među površinama smanjuje se i trošenje materijala. Upravo se s tim ciljem u motore s unutarnjim izgaranjem dodaje motorno ulje. Osim što smanjuje trenje i trošenje prilikom eksploatacije motora s unutarnjim izgaranjem, motorno ulje također pomaže pri odvođenju topline s prekomjerno zagrijanih dijelova motora te održava različite dijelove motora čistim. Kako bi motorno ulje moglo obavljati sve ove funkcije, ono mora imati posebna svojstva: stabilnost pri visokim radnim temperaturama, otpornost na oksidiranje, mora biti sposobno neutralizirati spojeve kiselina koje mogu prilikom izgaranja goriva doći u ulje, ne smije se pjeniti i mora pružati dobru antikorozivnu zaštitu. Sva ta svojstva ulje poprima kada mu se dodaju prikladni aditivi u određenim količinama. Kako se vrijeme eksploatacije motora s unutarnjim izgaranjem povećava, upravo se ti aditivi troše i time se mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva motornog ulja i ono prolazi kroz proces starenja. Nakon nekog vremena kada motorno ulje odnosno aditivi koje mu dodajemo više ne mogu obavljati svoju funkciju potrebno ga je zamijeniti novim. Starenje motornog ulja uzrokovano je određenim procesima koji se odvijaju tokom eksploatacije motora s unutarnjim izgaranjem a to su [4]:

- 1) Neutralizacija kiselina,
- 2) Kidanje polimernih lanaca pod djelovanjem smičnih sila,
- 3) Hidroliza,
- 4) Oksidacija,
- 5) Toplinska degradacija,
- 6) Otapanje aditiva u vodi,
- 7) Odvajanje čestica,
- 8) Površinska adsorpcija,
- 9) Taloženje onečišćivača,
- 10) Miješanje adsorbiranih tvari,
- 11) Isparavanje,
- 12) Centrifugiranje.

3.1 Neutralizacija kiselina

Ovaj proces starenja javlja se zbog sumpora sadržanog u gorivu koje izgara u motoru s unutarnjim izgaranjem. Što je razina sumpora u gorivu veća to je ovaj proces izraženiji. Prilikom izgaranja goriva u motoru s unutarnjim izgaranjem, reakcijom nastalih sumporovih oksida i vodene pare sadržanih u dimnim plinovima, nastaju sumporne kiseline koje su štetne za motor i motorno ulje pa ih je potrebno neutralizirati. Za to su zaduženi posebni aditivi koji se dodaju u motorna ulja, a najčešće su to visokobazični sulfonati kalcija i magnezija [4].

3.2 Kidanje polimernih lanaca pod djelovanjem smičnih sila

Indeks viskoznosti motornog ulja je empirijski broj koji opisuje promjenu viskoznosti fluida ovisno o temperaturi. Shodno tome, ukoliko neko motorno ulje ima visok indeks viskoznosti to znači relativno malu promjenu viskoznosti s temperaturom i obrnuto. Kod mineralnih multigradnih motornih ulja postoji zahtjev za visokim indeksom viskoznosti pa im se s tim ciljem dodaju određeni aditivi koji su najčešće polimerni spojevi poput poliizobutena, polimetakrilata i olefin kopolimera. Kod povišenih temperatura polimeri sadržani u aditivima nisu stabilni pod djelovanjem smičnih sila što znači da se lanci tih polimera počnu kidati. Posljedica ovog procesa je trajno smanjenje indeksa viskoznosti motornog ulja. Važno je spomenuti da su ulja koja visoki indeks viskoznosti postižu pri samoj rafinaciji otporna na ovakve procese [4].

3.3 Hidroliza

Hidroliza je kemijska reakcija u kojoj voda reagira s drugom tvari pri čemu nastaju dvije ili više novih tvari. Tim je procesom voda u kemijskoj reakciji s određenim aditivima u motornom ulju što izaziva njihovo cijepanje i promjenu kemijskih svojstava. Najčešće su ovom kemijskom reakcijom zahvaćena esterska sintetička motorna ulja i aditivi koji sprječavaju trošenje i oksidaciju poput cinkovog ditiofosfata [4].

3.4 Oksidacija

Oksidacija motornog ulja je reakcija koja se odvija između motornog ulja i kisika sadržanog u zraku. Bazno ulje je prilikom eksploatacije sklono brzom oksidaciji ukoliko ne sadržava aditive koji sprječavaju odvijanje te kemijske reakcije. Brzina oksidacije uvelike ovisi o temperaturi pri kojoj se ona odvija – što je temperatura viša to će ulje brže oksidirati. Primjerice, ukoliko se radna temperatura ulja povisi za 10°C, oksidacija će se odvijati dvostruko brže što ujedno znači da je životni vijek ulja dvostruko smanjen, no to dolazi do izražaja tek kod temperatura iznad 65°C. Posljedice koje se javljaju nakon oksidacije motornog ulja jesu njegova povećana viskoznost i pojava korozivnih oksidiranih tvari koje se talože. Aditivi koji se najčešće dodaju baznom ulju kako bi se spriječila oksidacija jesu [4]:

- antioksidansi koji djeluju kao inhibitori slobodnih radikala,
- antioksidansi koji uništavaju vodikov peroksid koji može započeti nove oksidacijske reakcije.

3.5 Toplinska degradacija

Pod ovim se procesom starenja motornog ulja podrazumijeva izgaranje male količine ulja na mikroskopskoj razini. To se izgaranje javlja kao posljedica komprimiranja zarobljenog zraka u ulju u obliku mikroskopskih mjehurića. Naime, ti se mjehurići mogu komprimirati na vrlo visoke tlakove pri čemu se oko mjehurića javljaju visoke temperature zbog kojih ulje izgara i tako stvara smole i lakove koje se talože na metalnim stjenkama dijelova motora s unutarnjim izgaranjem [4].

3.6 Otapanje aditiva u vodi

Neki od aditiva koji se dodaju motornom ulju su topljivi u vodi, a voda sama nije topljiva u ulju što znači da, ukoliko se neki aditiv otopi u vodi koja je prisutna u ulju, on više neće pridonositi fizikalnim i kemijskim svojstvima tog ulja [4].

3.7 Odvajanje čestica

Ovaj se proces odnosi na aditive poput EP (engl. *Extreme Pressure*), deaktivatore metala i inhibitore hrđe koji djeluju tako da se vežu na metalne površine koje moraju zaštititi. Ukoliko se na dnu komore s uljem nalazi veća količina metalnih čestica nastalih trošenjem metalnih

dijelova motora tada će se aditivi vezati za te čestice umjesto za metalne površine koje bi trebali zaštititi te tako one ostaju nezaštićene [4].

3.8 Površinska adsorpcija

Proces vrlo sličan prethodno objašnjenom samo što se u ovom slučaju radi o vezivanju aditiva na netaknute metalne površine, točnije, površinski aktivni aditivi se vežu na metalne površine i tako se uklanjaju iz ulja koje je u cirkulaciji [4].

3.9 Taloženje onečišćivača

Neki od aditiva, poput diperzanata, djeluju tako da drže onečišćivače kao što je čađa suspendiranima, no kada se taj aditiv potroši, čađa će se početi nakupljati u ulju. Kada ulje postane zasićeno čađom ona će se nataložiti na metalnim površinama i dnu spremnika s uljem. Osim na disperzante, ovaj proces djeluje i na aditive protiv pjenjenja te na deemulgatore [4].

3.10 Miješanje adsorbiranih tvari

Ulje povezuje nakupine sitnih krhotina koje nastaju uslijed trošenja dijelova motora s unutarnjim izgaranjem, grubih nečistoća, vode i ostataka nafte. Te se nakupine talože na dnu spremnika s uljem i vežu na sebe površinski aktivne aditive koje tako uklanja iz ulja koje je u cirkulaciji [4].

3.11 Isparavanje

Neki su aditivi imaju nisku točku vrelišta, pa je moguće da ispare kod povišenih radnih temperatura koje su karakteristične za motore s unutarnjim izgaranjem. Kada su aditivi u plinovitome stanju oni ne mogu obavljati svoju funkciju. [4]

3.12 Centrifugiranje

Proces je specifičan za motore s unutarnjim izgaranjem koji imaju centrifugalne filtre. Aditivi koji se gube pri centrifugiranju motornog ulja u filtru su većinom aditivi koji pridonose smanjenju trošenja te mrtvi aditivi. [4]

4. Zakonski zahtjevi u Republici Hrvatskoj

Pravilnik o gospodarenju otpadnim uljima (NN 124/06, 121/08, 31/09, 156/09, 91/11, 45/12, 86/13), za cilj je postavio uspostavljanje sustava sakupljanja otpadnih ulja radi uporabe i/ili zbrinjavanja, zaštite okoliša i zdravlja ljudi, a propisuje:

- vrste i iznose naknada koje plaćaju obveznici plaćanja naknada,
- način i rokove obračunavanja i plaćanja naknada,
- način skupljanja otpadnih ulja,
- visine naknada koje se plaćaju ovlaštenim skupljačima za skupljanje otpadnog ulja,
- druga pitanja u svezi gospodarenja s otpadnim uljima.

Odredbe ovog pravilnika se ne odnose na gospodarenje otpadnim uljima koja sadrže PCB i PCT u količinama većim od 30 mg/kg, emulzije, zauljeni tekući otpad koji sadrži u svom sastavu osim otpadnih emulzijskih ulja i ostala otpadna ulja i ostale onečišćujuće tvari i vodu.

U prvom dijelu *Pravilnika* definirana su značenja nekih od bitnijih pojmova koji se u njemu koriste:

- Otpadno ulje je otpadno mazivo ulje i otpadno jestivo ulje,
- Otpadno mazivo ulje je svako mineralno i sintetičko mazivo, industrijsko, izolacijsko (ulje koje se rabi u elektroenergetskim sustavima) i/ili termičko ulje (ulje koje se rabi u sustavima za grijanje ili hlađenje) koje više nije za uporabu kojoj je prvotno bilo namijenjeno, rabljena motorna ulja, strojna ulja, ulja iz mjenjačkih kutija, mineralna i sintetička maziva ulja, ulja za prijenos topline, ulja za turbine i hidraulička ulja osim ulja koja se dodaju benzinima kod dvotaktnih motora s unutrašnjim izgaranjem,
- Oporaba otpadnih ulja označava postupke materijalne uporabe kojima se dobivaju novi proizvodi ili omogućuje ponovna uporaba otpadnih ulja ili postupak termičke obrade odnosno uporaba otpadnih ulja u energetske svrhe,
- Materijalna uporaba otpadnih ulja je svaki postupak uporabe kojim se dobiva novi proizvod ili se procesom pročišćavanja (rafiniranjem) omogućuje njihova ponovna uporaba,
- Termička obrada otpadnih ulja je postupak uporabe koji označava uporabu otpadnih ulja kao goriva,
- Zbrinjavanje otpadnih ulja označava postupak konačnog zbrinjavanja otpadnih ulja nekim drugim odgovarajućim propisanim postupkom osim uporabe otpadnih ulja
- Sakupljanje otpadnih ulja je sakupljanje, privremeno skladištenje, predobrada ili kondicioniranje, razvrstavanje i prijevoz otpadnih ulja od posjednika prema ovlaštenim osobama za uporabu i/ili zbrinjavanje otpadnih ulja.

U drugom dijelu *Pravilnika* propisana su pravila o gospodarenju otpadnim uljima. Gospodarenje otpadnim uljima je skup mjera koje obuhvaćaju sakupljanje otpadnih ulja radi materijalne oporabe ili korištenja u energetske svrhe ili nekog drugog načina konačnog zbrinjavanja kada ih nije moguće oporabiti. Važno je spomenuti kako se pravo obavljanja djelatnosti gospodarenja otpadnim uljima stječe temeljem dozvole koja se pribavlja sukladno *Zakonu o otpadu* (NN 178/04, 153/05, 111/06, 60/08, 87/09) i kako se prava osoba ovlaštenih za sakupljanje otpadnih ulja i obavljanje djelatnosti oporabe i/ili zbrinjavanja stječu koncesijama za sakupljanje otpadnih ulja odnosno koncesijama za oporabu i/ili zbrinjavanje na temelju Zakona o otpadu. Važno je da se osobe ovlaštene za gospodarenje otpadnim uljima pridržavaju *Pravilnika*, pa je tako kod sakupljanja otpadnih ulja zabranjeno miješanje otpadnih ulja različitih kategorija (osim otpadnih ulja 1. i 2. kategorije), miješanje s drugim otpadom kao i miješanje s opasnim otpadom koji sadrži PCB/PCT.

U trećem su dijelu propisane kategorije otpadnih mazivih ulja prema stupnju onečišćenja i sustav gospodarenja otpadnim uljima.

Otpadna maziva ulja se prema stupnju onečišćenja razvrstavaju u četiri kategorije:

1. Kategorija – otpadna ulja mineralnog porijekla sa sadržajem halogena ispod 0,2% i ukupnim polikloriranim bifenilima (PCB) i polikloriranim terafenilima (PCT) ispod 20 mg/kg. Ova se ulja mogu obraditi i ponovno koristiti za proizvodnju svježih ulja.
2. Kategorija – otpadna ulja mineralnog, sintetičkog i biljnog porijekla sa sadržajem halogena ispod 0,2% i ukupnim PCB i PCT iznad 20 mg/kg i ispod 30 mg/kg. Ova se ulja mogu koristiti kao gorivo u energetskim i proizvodnim postrojenjima instalirane snage veće ili jednake 3 MW ili u pećima za proizvodnju klinkera u tvornicama cementa.
3. Kategorija – otpadna ulja nepoznatog porijekla i sva druga otpadna ulja sa sadržajem halogena iznad 0,5%, ukupnim PCB i PCT iznad 30 mg/kg i plamištem ispod 550 °C. Ova s ulja moraju spaljivati u pećima za spaljivanje opasnog otpada minimalne djelotvornosti 99,99%.
4. Kategorija – otpadna ulja na bazi poliglikola/oliglikola koja se radi nemiješanja s ostalim uljima 1. i 2. kategorije i posebnih zahtjeva u postupku odstranjivanja moraju sakupljati i oporabiti i/ili zbrinuti odvojeno.

Uz sustav gospodarenja otpadnim mazivim uljima važno je reći da je prodavatelj koji prodaje svježe ulje dužan obavijestiti kupca o mjestu na kojem može predati svoje otpadno ulje bez naplate naknade. Nadalje, ukoliko unutar Republike Hrvatske ne postoji tvrtka ovlaštena za oporabu i/ili zbrinjavanje prikupljenog otpadnog mazivog ulja, sakupljač je obavezan, uz prethodnu suglasnost FZOEU-a, organizirati oporabu i/ili zbrinjavanje predmetnog otpada izvan Republike Hrvatske i ima pravo na pokriće troškova na teret posjednika. Skladištenje prikupljenih otpadnih mazivih ulja mora biti pravilno izvedeno pa tvrtke ovlaštene za oporabu i/ili zbrinjavanje moraju imati propisano skladište za prihv

sakupljenih otpadnih ulja koje omogućava obavljanje djelatnosti uporabe i/ili zbrinjavanja otpadnih ulja redovito i bez zastoja.

Četvrti dio *Pravilnika* propisuje naknade zbrinjavanja otpadnih mazivih ulja. Obveznici plaćanja naknade zbrinjavanja otpadnih mazivih ulja plaćaju naknadu zbrinjavanja na uvoz odnosno na svježa maziva ulja proizvedena u Republici Hrvatskoj prilikom stavljanja na tržište svježeg mazivog ulja.

U petom su dijelu *Pravilnika* propisana pravila za obračunavanje troškova gospodarenja otpadnim uljima ovlaštenim skupljačima. Svaki ovlašten skopljač ima pravo na naknadu troškova za gospodarenje otpadnim uljima pod čime se podrazumijeva naknada za sakupljanje otpadnih mazivih ulja koja obuhvaća troškove sakupljanja, predobrade/kondicioniranja, privremenog skladištenja i prijevoza otpadnih mazivih ulja do mjesta uporabe ili zbrinjavanja. Naknada iznosi jednu kunu po litri otpadnog mazivog ulja.

5. Tehnologije uporabe odpadnih ulja

Prema *Pravilniku o gospodarenju odpadnim uljima* (NN 124/06, 121/08, 31/09, 156/09, 91/11, 45/12, 86/13) uporaba odpadnih ulja označava postupke materijalne uporabe kojima se dobivaju novi proizvodi ili se omogućuje njegova ponovna uporaba ili postupak termičke obrade odnosno uporaba odpadnih ulja u energetske svrhe. *Pravilnikom* je također definirano da u otpadna ulja spadaju otpadna maziva ulja i otpadna jestiva ulja. U poglavlju koje slijedi objasniti će se mogućnosti današnjih tehnologija uporabe odpadnih motornih ulja – materijalne i termičke.

5.1 Materijalna uporaba odpadnih motornih ulja

Materijalna uporaba odpadnih ulja je svaki postupak uporabe kojim se dobiva novi proizvod ili se procesom pročišćavanja (rafiniranjem) omogućuje njihova ponovna uporaba. Proces se odnosi na uklanjanje nečistoća i aditiva iz korištenih motornih ulja čime se dobiva bazno ulje koje se može koristiti kao sirovina za proizvodnju svježih mazivih ulja, pa je glavni problem materijalne uporabe otpadnog motornog ulja, koje je prošlo proces starenja, njegov sastav. Otpadno motorno ulje sadrži lake derivate sirove nafte koji se odvajaju pri vrhu prve destilacijske kolone, vodu, frakciju dizelskog goriva koja je vrlo pogodna za valorizaciju nakon katalitičkog hidrogeniranja¹, frakciju ulja koju je moguće podijeliti na nekoliko novih frakcija koje se ponovno rafiniraju i talog koji čine nečistoće. Najčešće korišteni postupci obrade otpadnog motornog ulja su većinom preuzeti od standardnih rafinacijskih postupaka a to su [5]:

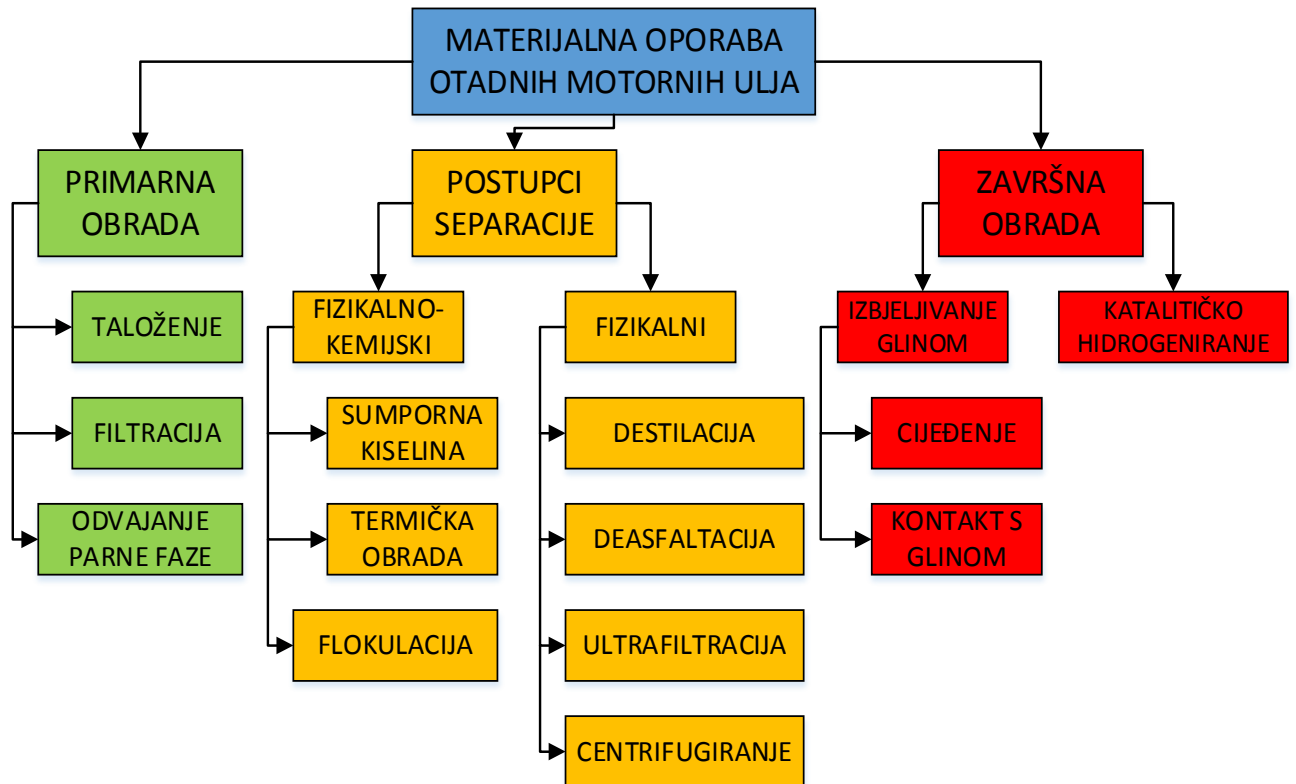
- Filtracija, taloženje i dehidracija ili odvajanje parne faze,
- Dio za izvlačenje dizelskog goriva,
- Vakuum destilacija² za odvajanje frakcija ulja s mogućnošću deasfaltacije vakuum ostatka ukoliko želimo dobiti ulje visoke viskoznosti,
- Kao postupci završne obrade katalitička rafinacija ili obrada glinama za bijeljenje.

Postoji niz procesa koji kombiniraju gore navedene postupke i ujedinjuju ih u procesu uporabe odpadnih motornih ulja i komercijalizirani su u industriji.

¹ Katalitičko hidrogeniranje je uvođenje vodika u nezasićene ili nečiste ugljikovodične spojeve, uz prisutnost katalizator, pri čemu nastaju zasićeni ili očišćeni ugljikovodični spojevi.

² Vakuum destilacija je destilacija pri sniženom tlaku s ciljem snižavanja temperature vrelišta kako bi se omogućila destilacija tvari koje bi se kod povišenih temperatura razgradile.

Općenito se proces materijalne uporabe motornog ulja može podijeliti na sljedeće korake:



Slika 5.1. Materijalna uporaba otpadnih motornih ulja.

5.1.1 Primarne obrade

5.1.1.1 Taloženje

Cilj postupka taloženja ili sedimentacije je odvajanje vode i taloga zbog činjenice da se određena količina vode zadržava u spremniku za taloženje zbog disperzivnog djelovanja aditiva [5].

5.1.1.2 Filtracija

Filtracija otpadnog motornog ulja postiže se uporabom različitih filtara. Filtri mogu biti [5]:

- obični rešetkasti kojima je cilj uklanjanje nečistoća većih dimenzija iz ulja,
- finiji filtri s porama od 150-250 μm .

5.1.1.3 Odvajanje parne faze

Ovim se procesom iz otpadnog motornog ulja uklanjaju svi spojevi koji imaju niže točke vrelišta od dizelskog goriva (destilacijska krivulja dizelskog goriva iznosi od 200-350°C). Temperatura na dnu kolone iznosi od 160 do 180 °C. Proces se u većini slučajeva odvija pri atmosferskom tlaku. [5].

5.1.2 Postupci odvajanja

5.1.2.1 Fizikalno-kemijski postupci odvajanja

5.1.2.1.1 Sumporna kiselina

Otpadno motorno ulje u sebi sadrži polarne oksidirane i kisele spojeve, zaostale aditive, povezane nusprodukte, suspendirane čestice i druge tvari koje ga onečišćuju. Takvo se ulje miješa sa sumpornom kiselinom s ciljem uklanjanja štetnih tvari u obliku kiselog gudrona³, a da se pri tome ne utječe na grupe ugljikovodika kojima se struktura tokom eksploatacije u motoru s unutarnjim izgaranjem nije promijenila. Kako bi se izbjegle reakcije sulfonizacije i oksidacije ugljikovodika, proces se mora odvijati pri kontroliranoj temperaturi od 40 do 50°C. Trajanje procesa je od 15 do 30 minuta. Nakon obrade sumpornom kiselinom, ulje se podvrgava obradi aktivnom glinom⁴. Uloga gline u postupku je sjedinjenje i apsorpiranje sitnih kapljica sumporne kiseline zaostalih u ulju. Dalje slijedi vakuum destilacija kojom se ulje dijeli na više frakcija [5].

Prednosti ovog procesa su niska cijena i pogodnosti za zemlje u kojima se godišnje prikupi do nekoliko tisuća tona otpadnog motornog ulja. S druge strane, nepovoljan je zbog toga što je nusprodukt ovog procesa kiseli gudron koji je štetan za okoliš, loša korisnost procesa (utvrđeno je da se gubi oko 5 % ulja), a pouzdanost procesa je umjerena [5].

5.1.2.1.2 Termička obrada

Kada se u motoru s unutarnjim izgaranjem staro motorno ulje prerano zamijeni svježim, u starome ulju, koje sada spada u otpadno motorno ulje, ima još dosta aktivnih aditiva, među koje spadaju i disperzanti koji se nisu uspjeli potrošiti. Ukoliko se takvo ulje želi rafinirati sumpornom kiselinom i želi se postići dobro odvajanje kiselog gudrona, potrebna je puno

³ Kiseli gudron je zauljena otpadna tvar, koja nastaje prilikom kisele rafinacije međuprodukata nafte odnosno rabljenih ulja.

⁴ Aktivna glina je glina tretirana kiselinom s ciljem povećane mogućnosti adsorpcije i izbjeljivanja.

veća količina kiseline nego kad su disperzanti u ulju potrošeni. Rješenje ovog problema je da se aktivni aditivi u ulju unište a da se viskoznost ulja pri tome ne promijeni. To se postiže termičkom obradom. Prvi se proces, koji se ujedno najviše koristi u praksi, odvija u blažim uvjetima čime se izbjegava taloženje suspendiranih čestica, a viskoznost ulja se ne mijenja. Kod drugog procesa su uvjeti u kojima se odvija puno teži i takav je proces poguban za viskoznost, a cilj je izazvati taloženje čestica koje se žele odstraniti iz ulja [5].

5.1.2.1.3 Flokulacija ⁵ kemijskim sredstvima

Za ovaj je proces karakteristično da se ulje drži u kontaktu s vodenom i organskom fazom s ciljem da se najvećim dijelom iz ulja uklone aditivi disperzanti i detergentsi. Vodena faza sadrži kemijska sredstva koja destabiliziraju disperzirane čestice i reagiraju s metalima na način da tvore soli koje se potom talože. Organska faza sastoji se od smjese polarnih otapala za ekstrakciju ulja koji izazivaju taloženje polarnih spojeva, suspendiranih čestica i raznih oksidiranih materijala [5].

5.1.2.2 Fizikalni postupci odvajanja

5.1.2.2.1 Destilacija

Kod većine tehnologija za materijalnu oporabu otpadnih motornih ulja prvi se korak sadrži dehidracijsku kolonu ili odvajач parne faze pomoću koje se iz ulja uklanjaju voda, laki ugljikovodici i drugi laki spojevi. Uvjeti u kojima se proces odvajanja parne faze odvija su blagi – temperatura na dnu kolone je od 160 do 180°C, a tlak oko jednog bara ili malo ispod. Nakon odvajanja parne faze slijedi vakuum destilacija koja se odvija u vakuum koloni. Kako bi se na vrhu kolone mogla odvojiti frakcija dizelskog goriva, potrebno je vakuum kolonu pravilno konstruirati i to tako da [5]:

- Vrijeme prolaza kroz stupac mora biti što manje zbog vrlo visoke temperature
- Temperatura u vakuum koloni mora se držati čim nižom, što je omogućeno vrlo niskim tlakom (133,3-1333 Pa),
- Potrebna selektivnost kako bi se dobio destilat najveće moguće viskoznosti, očišćen od neželjenih nečistoća s dna stupca.

⁵ Flokulacija je postupak okupljanja destabiliziranih ili koaguliranih čestica da bi se stvorile veće nakupine ili flokule.

U praksi se često koristi vakuum destilacija u kombinaciji s TFE (engl. *Thin Film Evaporator*). Kod ove destilacije se dehidrirano ulje u kolonu dodaje na vrhu cilindrične kolone i to tako da teče niz njezine stjenke koje se griju s vanjske strane. Kako bi ulje niz stjenke teklo ravnomjerno i stvaralo film jednake debljine na svim mjestima, u kolonu se ugrađuju rotirajuće lopatice koje omogućuju regulaciju debljine filma.

5.1.2.2.2 Deasfaltacija

Deasfaltacija je proces uklanjanja asfaltnih tvari iz ostatka vakuumske destilacije. Provodi se postupkom ekstrakcije propanom, butanom ili pentanom. Kao rezultat se dobiva faza ulja s velikim udjelom otapala, kojim se postupak ekstrakcije provodi, i faze asfalta s malim udjelom otapala [5].

Ovaj je proces povoljan za zemlje u kojima se godišnje sakupi više od 30000 tona otpadnog motornog ulja. Njegove dobre strane su pouzdanost procesa zbog velikog afiniteta propana prema ulju i odvijanje na niskim temperaturama pa nema opasnosti od temperaturne degradacije ulja [5].

5.1.2.2.3 Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je fizikalni proces koji se odvija na porama ispunjenoj membrani. Pore su veličine do nekoliko desetaka nanometara. Ulje koje se filtrira prolazi kroz pore na membrani, a čestice nečistoća koje su sadržane u ulju ostaju za površini membrane. Kada se membrana začepi, odčepljivanje se vrši tako da se neki od prikladnih fluida pusti kroz nju u drugome smjeru [5].

5.1.2.2.4 Centrifugiranje

Proces centrifugiranja zasniva se na drugom Newtonovom zakonu prema kojemu je sila jednaka umnošku mase i akceleracije. Prema toj tvrdnji izraz za računanje centrifugalne sile je [5]:

$$F_c = \frac{m \cdot v^2}{r} = m \cdot r \cdot \omega^2, \text{ gdje su:}$$

- m – masa tijela (čestice) na koju sila djeluje,
- r – udaljenost čestice od središta rotacije,
- ω - kutno ubrzanje.

U području materijalne oporabe otpadnih motornih ulja centrifugiranje se primjenjuje u tri različita područja [5]:

- Odvajanje vode i različitih sedimenata,
- Odvajanje nakupina materijala nakon termalne obrade,
- Odvajanje kiselog gudrona i gustog taloga bogatog teškim spojevima nakon rafinacije sumpornom kiselinom.

5.1.3 Završna obrada

5.1.3.1 Gline za bijeljenje

Obrada adsorbentima (boksit, prirodna glina, drveni ugljen) još je uvijek u širokoj primjeni, u nekim zemljama čak i u rastu zbog zabrane rafinacije ulja sumpornom kiselinom. Uloga adsorbenata je da neutraliziraju kiseline u ulju rafiniranim kiselinama, nestabilne oksidne i sumporne spojeve i ostatke sumporne kiseline. Također moraju povećati otpornost ulja na oksidaciju pri visokim temperaturama i stabilnost boje tokom skladištenja. Uglavnom se koriste dvije metode. Prva je cijedenje koje se prije koristilo i trenutno aktualna metoda kontakt s glinom u dvije varijante [5].

5.1.3.1.1 Cijedenje (engl. *percolation*)

Adsorbenti na svojoj graničnoj površini vežu molekule otopljenih tvari iz otopina. Veličina čestica adsorbenata koji se koriste su od 0,25 - 0,50 mm. Glavne karakteristike ove metode su [5]:

- Dugo vrijeme kontakta (i do nekoliko sati),
- Niska temperatura pri kojoj se proces odvija ali dovoljno visoka kako bi ulje bilo tečno,
- Efikasnost adsorpcije nije stalna, tokom procesa je osiguranje konstantne kvalitete proizvodnje otežano,
- Protok se s vremenom smanjuje.

Valorizacija adsorbenta se vrši čišćenjem lakim otapalima nakon čega slijedi sušenje i kalcinacija na temperaturi od 500 do 900°C ovisno o svojstvima adsorbenta.

5.1.3.1.2 Kontakt s glinom

Kod ove metode se ulje i glina kontinuirano miješaju i zagrijavaju u posudi određeno vrijeme, a potom se odvajaju filtracijom. Karakteristike ove metode su [5]:

- Visoka temperatura (150-330°C) koja pojačava katalitičko djelovanje aktivne gline,
- Vrijeme kontakta 15-30 minuta,
- Ujednačena kvaliteta proizvodnje.

5.1.3.1.3 Katalitičko hidrogeniranje

Katalitičko hidrogeniranje se već dugi niz godina smatra modernim i uspješnim procesom rafinacije sa stajališta prinosa i kvalitete završnih proizvoda. Proces se sastoji od dovođenja frakcija ulja u kontakt s temeljnim katalizatorima u prisustvu vodika pri visokom tlaku. Katalitička hidrogenacija može se primjenjivati na širok spektar proizvoda, od najlakših pa do najtežih spojeva, pravilnim odabirom katalizatora i uvjeta u kojima se proces odvija. Dvije su glavne reakcije koje se mogu odvijati [5]:

- Hidrorefinacija (engl. *hydrotreating*) kojoj je cilj uklanjanje sumpora, dušika ili metala i hidrogeniranje olefinskih i aromatskih ugljikovodika,
- Hidrokonverzija (engl. *hydroconversion*) s ciljem izmjene strukture ugljikovodika kreiranjem i izomerizacijom.

Ovim se reakcijama formiraju zasićeni ugljikovodici, a eliminiraju se sumpor, kisik i dušik u obliku H₂S, H₂O i NH₃ spojeva [5].

5.1.4 Vodeći procesi materijalne oporabe u industriji

Ovdje će se opisati vodeći industrijski procesi materijalne oporabe otpadnih motornih ulja. Većina se procesa sastoji od nekoliko koraka u kojima se primjenjuju različite metode obrade poput termičke, vakuum destilacije, deasfaltacije, ultrafiltracije, katalitičkog hidrogeniranja i izbjeljivanja glinom. Ulazna sirovina u procesima je otpadno ulje ujednačene kvalitete, ukoliko je sakupljanje ulja provedeno prema propisima, a konačni proizvod su bazna ulja podijeljena u frakcije različitih viskoznosti. U tablici 5.1. dan je pregled komercijaliziranih procesa u industriji oporabe otpadnih ulja i koraci od kojih se pojedini procesi sastoje [5].

Tablica 5.1. Procesi materijalne uporabe otpadnog ulja komercijalizirani u industriji

| KORACI PROCESA | NAZIV PROCESA MATERIJALNE OPORABE OTPADNOG ULJA | | | | | | | | | |
|--|---|-----------|--------------------------------|-----|---------------------|--------------|-------|---------|---------|-----------|
| | MEINKEN | ECO-HUILE | REVIVOIL- VISCOLUBE/ IFP | KTI | MOHAWK EVERGREEN | SNAMPROGETTI | VAXON | SOTULUB | BECHTEL | INTERLINE |
| FIZIKALNO-KEMIJSKA PREDOBRADA | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| ATMOSFERSKA DESTILACIJA | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| TERMIČKA PREDOBRADA | ✓ | | | | | | | | | ✓ |
| DEASFALTACIJA SMJESE ULJA | | | | | | ✓ | | | | ✓ |
| FRAKCIONIRANJE | | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| VAKUUM DESTILACIJA S TFE | | | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | |
| KEMIJSKO ILI KATALITIČKO RAFINIRANJE | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ |
| KONTAKT GLINOM | ✓ | | | | | | | | | |
| FRAKCIONIRANJE | ✓ | | | ✓ | ✓ | | | ✓ | | |
| DEASFALTACIJA VAKUUM OSTATKA | | | ✓ | | | | | | | |

5.1.4.1 Meinkenov proces

Meinkenov proces je globalno najrašireniji proces materijalne oporabe otpadnog ulja, no s vremenom mu se primjena smanjuje zbog strožih ekoloških ograničenja. Proces započinje grubom filtracijom kojom se iz ulja uklanjaju čestice veće od 3 mm. Nakon toga slijede atmosferska destilacija, rafinacija kiselinom i adsorpcija glinom. Otpad koji se generira provođenjem ovog procesa je [5]:

- Otpadne vode: oko 140 kg/t otpadnog motornog ulja,
- Plinovi: 40 mN³/t,
- Gudron: oko 170 kg/t
- Korištena glina: 31 kg/t.

Količina kiseline koja se koristi pri rafinaciji ulja kiselinom ovisi o količini aditiva, prvenstveno disperzanta, u ulju koje se rafinira. S vremenom je količina aditiva porasla što je za posljedicu imalo povećanje količine kiseline koja je bila potrebna za rafinaciju. Ovaj se problem uspio riješiti uvođenjem termičke predobrade ulja u proces, kojom se destabiliziraju disperzanti u ulju. Rezultat uvedene predobrade je smanjenje potrebne količine gline za oko 50%. Drugo poboljšanje procesa je uvođenje destilacije padajućim filmom (eng *The Falling Film Destillation*) koje također pridonosi smanjenju potrebne količine kiseline [5].

Prednost procesa je njegova jednostavnost, a nedostaci su ograničenost primjene na zemlje koje godišnje skupe manje od 5000 tona otpadnog ulja i što se provođenjem ovog procesa generira velika količina gudrona koji je štetan za okoliš [5].

5.1.4.2 Eco-Huile proces

Ovaj se proces odvija u sljedećim koracima [5]:

- 1) Taloženje otpadnog ulja i tretiranje emulzijom;
- 2) Dodavanje aditiva prije atmosferske destilacije ili odvajanja parne faze,
- 3) Uklanjanje vode i lakših ugljikovodika,
- 4) Destilacija u vakuumu,
- 5) Odvajanje dizelskog goriva na vrhu, tri frakcije ulja sa strane i ostatka vakuum destilacije na dnu kolone za vakuum destilaciju,
- 6) Adsorpcija glinom.

5.1.4.3 Revivoil-Viscolube proces

U ovom su procesu objedinjena znanja tvrtke Viscolube SpA, o metodi toplinske deasfaltacije i IFP-a (fr. *Institut Français du Pétrole*) na području katalitičkog hidrogeniranja. Proces započinje dodavanjem aditiva protiv taloženja ulju koje potom ide na destilaciju kojom se iz ulja uklanjaju voda i laki ugljikovodici. Nakon toga se destilirano ulje odvodi u spremnik gdje dolazi do taloženja u sljedeća 2 do 3 dana. Dalje slijedi termalna deasfaltacija (TDA). Ulje se prije TDA zagrijava i šalje u pretkomoru u kojoj se od ulja odvaja srednje teško i teško ulje. Lakši spojevi se s vrha odvođe u komoru za TDA. Na dnu komore dobiva se asfalt a pri vrhu laki ugljikovodici i dizelsko gorivo.

Prednosti procesa su [5]:

- Ulju se prije atmosferske destilacije dodaju aditivi protiv taloženja,
- U završnoj obradi se adsorpcija glinom koristi kod postrojenja manjih kapaciteta (do 10000 t godišnje), a hidrogeniranje u postrojenjima kapaciteta preko 30000 t godišnje,
- Ukoliko otpadno ulje sadrži velike količine sirovine za bazno ulje (engl. *bright stock*)⁶, destilacijska kolona se konstruira tako da se dobiva vakuum ostatak masenog udjela 15-20% koji se kasnije pročišćava pomoću propana kako bi se ta sirovina dobila natrag,
- Izborom uvjeta u kojima se odvija hidrogeniranje i izborom katalizatora koji u njemu sudjeluju omogućava moguća dodatna redukcija cikličkih aromatskih ugljikovodika.

5.1.4.4 KTI (Kinetics Technology International) proces

Proces se sastoji od sljedećih koraka [5]:

- 1) Atmosferska destilacija kojom se iz otpadnog ulja uklanjaju voda, benzin, otapala, fenola i glikola. Neutralizacija otrovnih elemenata i otpadnih procesnih plinova koji pri destilaciji nastaju vrši se termalnom oksidacijom tj. njihovim spaljivanjem.
- 2) Predestilacija u vakuumu kod koje se na vrhu destilacijske kolone uklanja dizelskog gorivo. Sadržaj s dna kolone se zagrijava i šalje u TFE (engl. *Thin Film Evaporator*) na daljnju destilaciju.
- 3) Poslije TFE je moguće dodatno ugraditi vakuum kolonu kojom se uklanjaju lakše frakcije ulja i povećava se vakuum u isparivaču. Time je omogućeno dobivanje veće količine težih frakcija ulja. Alternativa ovakvoj konfiguraciji je spajanje dva isparivača u seriju i destilacija ulja u dva stupnja.

⁶Bright stock (eng.) – sirovina za bazno ulje najveće viskoznosti, najčešće dobivena pročišćavanjem ostatka destilacije.

- 4) Ulje destilirano u isparivaču se kondenzira i šalje u taložni reaktor visoke temperature (180 °C). Talog s dna reaktora se vraća u isparivač.
- 5) Ulje iz kojeg su uklonjene nečistoće se miješa s dizelskim gorivom i vodi u reaktor za hidrofiniširanje.
- 6) Reaktor smanjuje sadržaj sumpora, klora, dušika i kisika u smjesi na željenu razinu.
- 7) Nakon reaktora slijedi postizanje željene viskoznosti i točke plamišta prolaskom ulja kroz separator i nakon toga frakcioniranje.

5.1.4.5 Mohawk Evergreen proces

Mohawk proces razvile su tvrtka „Mohawk Oil Company“ u suradnji s „CEP⁷-om“. Kasnije je taj proces usvojila tvrtka „Evergreen Oil“, koja je na njemu napravila neke preinake pa se zato zove „Mohawk Evergreen“ proces. Karakteristično za ovaj proces je to što se prije atmosferske destilacije ulju dodaju aditivi koji sprječavaju taloženje i trošenje. Dizelsko gorivo, benzin i voda se uklanjaju iz ulja u istoj koloni. Zatim se ulje koje je očišćeno od lakih spojeva podvrgava obradi koja olakšava zadržavanje mogućih otrovnih spojeva u vakuum ostatku. Smjesa ulja koju dobivamo nakon vakuum destilacije se hidrogenira prije završnog frakcioniranja. Procesom je moguće dobiti širok spektar frakcija ulja različitih viskoznosti ovisno o potrebi tržišta što je njegova glavna prednost [5].

5.1.4.6 Snamprogetti proces

Proces započinje standardnom atmosferskom destilacijom nakon koje se smjesa ulja pročišćava propanom. Iz ulja koje je prošlo ekstrakciju je uklonjeno oko 90% nečistoća što uvelike olakšava destilaciju u vakuumu koja slijedi. Kako je učinkovitost ekstrakcije metala oko 90-92%, u ulju ostaje oko 400-500 ppm (engl. *parts per million*) nakupljenih na dnu vakuum kolone. Kako bi se ostvarilo efikasnije uklanjanje metala iz ulja, u procesu se provodi još jedna ekstrakcija propanom. Nakon toga slijedi pohrana ulja u spremnike i završna obrada hidrofiniširanje. Prednost procesa je što su znanja o pročišćavanju propanom i o katalitičkoj hidrogenaciji primijenjena u njemu s ciljem zadovoljavanja strogih ekoloških zahtjeva [5].

⁷ CEP – Central European Petroleum

5.1.4.7 Vaxon proces

Ovaj se proces zasniva na tehnici destilacije u ciklonu kod koje se ne upotrebljavaju nikakvi rotirajući dijelovi što uvelike olakšava održavanje opreme. Kako bi se smjesa ulja mogla podijeliti u različite frakcije, potrebno je u seriju spojiti tri do četiri stupnja frakcioniranja. Jedan takav stupanj odvija se na način da se ulje koje je potrebno frakcionirati zagrijava i ubrizgava tangencijalno u cilindričnu vakuum posudu kako bi se na njenim stjenkama stvorio film. To olakšava isparavanje ulja uz kratko vrijeme zadržavanja. U unutrašnjosti posude složeni su koncentrični stošci jedan na drugi koji poboljšavaju kontakt između tekućine i pare. Ispareni se dio djelomično kondenzira u kondenzatoru u kojem se mlaz kondenzirane tekućine recirkulira. Zaostala frakcija ulja na dnu odvodi se u izmjenjivač topline u kojemu se zagrijava radi povećanja brzine strujanja i boljeg prijenosa topline te se ponovno se ubrizgava u vakuum posudu. Na taj način se sprječava stvaranje taloga u opremi. Laki spojevi izvlače se na vrhu posude i kasnije se razdvajaju kako bi se dobile dvije lake frakcije poput benzina i dizelskog goriva. Produkti ovakvog stupnja jesu [5]:

- Tekućina na dnu isparivača koja odgovara najtežim frakcijama (vakuum ostatak),
- Kondenzirana i recirkulirana frakcija koja odgovara destilatu vakuum destilacije,
- Ispareni dio s vrha posude koji nakon kondenzacije daje lake spojeve.

U praksi se, kako je ranije rečeno, u seriju spajaju tri ili četiri takva stupnja kako bi se proizvele različite frakcije ulja koje se kasnije izbjeljuju glinom ili katalitički hidrogeniraju. Nedostatak procesa je što je za njegovo uspješno provođenje potrebno spojiti u seriju više stupnjeva u kojima se ulje frakcionira [5].

5.1.4.8 Sotulub proces

Postupak se odvija sljedećim koracima [5]:

- 1) Atmosferska destilacija tijekom koje se ulje predgrijava na 150 °C, potom se miješa s posebnim aditivom (*Antipoll*) te se smjesa uvodi u posudu. Na vrhu posude se uklanjaju voda i laki ugljikovodici.
- 2) Uklanjanje dizelskog goriva vrši se tako da se dehidrirano ulje zagrijava na temperaturu 280 °C u vakuum posudi. Na vrhu posude uklanja se dizelsko gorivo.
- 3) Destilacija u vakuumu započinje dovođenjem ulja u vakuum kolonu spojenu s TFE isparivačem. U ovom se koraku ulje odvaja od zaostalog djela koji se skuplja na dnu kolone i valorizira kao loživo ulje ili komponenta asfalta. Prije ponovnog miješanja s aditivom *Antipollom*, ulje prikupljeno na vrhu vakuum kolone se podvrgava oksidaciji. Tako tretirano ulje se dalje šalje u završnu vakuum kolonu u kojoj se dijeli na frakcije različitih viskoznosti.

5.1.4.9 Bechtel proces

Prvi korak procesa je reakcija ulja s otapalom u ekstrakcijskoj koloni. Kontroliraju se temperatura u koloni i protok za optimalnu protustrujnu ekstrakciju tekućina-tekućina. Ekstrakt i većina otapala izlazi na dnu kolone te se odvode u dio za ponovno dobivanje otapala. Otapalo se od ekstrakta odvaja isparivanjem u više stupnjeva pri različitim tlakovima nakon čega slijedi isparivanje u vakuumu i destilacija parom. Ulje se odvaja na vrhu ekstrakcijske kolone i odvodi se do dijela za regeneraciju. Pare iz uređaja za destilaciju parom se kondenziraju i miješaju s otapalom kondenziranim u dijelu za regeneraciju. Nakon miješanja se destiliraju pri niskome tlaku radi uklanjanja vode iz otapala. Voda se odvodi u spremnik za taloženje dok se otapalo hladi i ponovno vraća u dio za ekstrakciju . [5]

5.1.4.10 Interline proces

Proces započinje predobradom otpadnog ulja koja se sastoji od miješanja ulja pri umjerenoj temperaturi s otopinom natrijevog hidroksida i katalizatorom promjene faze. Katalizator potpomaže reakciju pri kojoj se uklanjaju nečistoće iz smjese. Nakon predobrade, ulje se hladi i miješa s propanom. Potom se smjesa vodi u posudu za ekstrakciju pri uvjetima okoline. Time se izbjegava mogućnost kokinga i korozije tokom provođenja destilacije. Nakon toga se voda, netopivi nusprodukti i aditivi odvajaju iz smjese ulja i otapala. Potom se smjesa ulja i otapala pumpa i zagrijava kako bi propan ispario u posudi za isparivanje. Tako ispareni propan se kondenzira i ponovno vraća u posudu za miješanje propana i predobrađenog ulja. Ulje, iz kojeg je uklonjena većina propana odvodi se u kolonu za uklanjanje lakih ugljikovodika i ostatka propana. Ulje se potom frakcionira u vakuum koloni [5].

5.2 Termička uporaba otpadnog motornog ulja

Termička uporaba otpadnih ulja označava postupak uporabe u kojemu se otpadna ulja koriste kao goriva. Termičku uporabu moguće je provesti na dva načina i to tako da se otpadno ulje samo koristi kao gorivo ili da se otpadno ulje miješa s nekim standardnim gorivom pa se ta smjesa koristi kao gorivo [5].

Otpadno motorno ulje sastoji se od ugljikovodika te ga to čini pogodnim za korištenje kao gorivo. Uz to, ne sadrži karakteristike zaostale frakcije poput teških loživih ulja pa zbog toga u svojim dimnim plinovima ne sadrži cenosfere⁸ (engl. *cenospheres*) ugljika [5]. Za razliku od teškog loživog ulja, otpadno motorno ulje ima nisku viskoznost pa ga je moguće u komoru za izgaranje ubrizgavati pri gotovo dvostruko nižoj temperaturi od oko 70 °C. Nadalje, otpadno motorno ulje dovoljno je tečno pa ga je moguće pumpati i skladištiti pri temperaturi od 10 °C, dok se teško loživo ulje mora prije pumpanja zagrijati na temperaturu od 50-70 °C. Uz sve to, otpadno motorno ulje ima nizak udio sumpora, što ga čini konkurentnim ostalim gorivima s niskim udjelom sumpora, te ogrjevnu vrijednost od 39,7 MJ/kg [5].

Glavni nedostatak termičke uporabe otpadnog motornog ulja je taj što je potrebno smanjiti emisiju štetnih tvari u dimnim plinovima nastalih njegovim izgaranjem. Također, prije početka postupka uporabe, potrebno je iz otpadnog motornog ulja ukloniti gotovo sve čestice metala jer u protivnome dolazi do pojačanog trošenja brizgaljki, niskotlačnih pumpi za dobavu i visokotlačnih pumpi. Metalne čestice su odgovorne i za stvaranje lebdećeg pepela u dimnim plinovima [5].

Primjenu u industriji termička uporaba otpadnih ulja našla je ponajviše u cementarama, ciglanama i postrojenjima za proizvodnju asfalta.

U sljedećoj tablici je dana usporedba sastava otpadnog motornog ulja s loživim uljem za kućanstva i teškim loživim uljima različitih udjela sumpora:

⁸ Cenosphere ugljika su neizgorjele čestice ugljika koje se nalaze u dimnim plinovima nastalima pri izgaranju.

Tablica 5.2. Usporedba sastava otpadnog motornog ulja sa sastavima loživih ulja [5].

| Konstituenti | Otpadno motorno ulje | Loživo ulje za kućanstva | Teško loživo ulje (standardno) | Teško loživo ulje (nizak udio sumpora) | Teško loživo ulje (vrlo nizak udio sumpora) |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|--|---|
| Nemetali [maseni udio u %] | | | | | |
| Ugljik | 83,95 | 86,77 | 86,46 | 87,1 | 87,78 |
| Vodik | 12,55 | 13 | 9,8 | 10,46 | 10,8 |
| Sumpor | 0,8 | 0,2 | 3,2 | 1,9 | 0,9 |
| Dušik | 0,085 | 0,01 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Klor | 1,28 | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Pepeo | 0,07 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Metali [ppm] | | | | | |
| Ba | 30 | | - | - | - |
| Ca | 1966 | | - | - | - |
| Mg | 224 | | - | - | - |
| B | 110 | | - | - | - |
| Zn | 1090 | | - | - | - |
| P | 900 | | - | - | - |
| Fe | 92 | | 30 | 30 | 30 |
| Cr | 4 | | - | - | - |
| Al | 8 | | - | - | - |
| Cu | 24 | | - | - | - |
| Sn | 6 | | - | - | - |
| Pb | 222 | | - | - | - |
| Mo | 15 | | - | - | - |
| Si | 99 | | - | - | - |
| Na | 65 | | 30 | 30 | 30 |
| Ni | 2 | | 60 | 40 | 20 |

U tablici 5.3. dani su usporedni podaci dobiveni proračunom izgaranja za otpadno motorno ulje i teško loživo ulje s niskim udjelom sumpora (<1% masenog udjela).

Tablica 5.3. Produkti izgaranja [5].

| | Otpadno motorno ulje | | | Teško loživo ulje s niskim udjelom sumpora | | |
|---|----------------------|---------------|--------------|--|---------------|---------------|
| | 3 | 10 | 17 | 3 | 10 | 17 |
| Kisik u SDP ⁹ [volumni udio, %] | 3 | 10 | 17 | 3 | 10 | 17 |
| Pretičak zraka [%] | 16 | 85 | 400 | 16 | 86 | 420 |
| Potrebna količina zraka [mN ³ /kg] | 12,59 | 20,09 | 54,31 | 12,5 | 20,05 | 56,05 |
| Vlažni dimni plinovi [mN ³ /kg] | 13,25 | 20,71 | 54,74 | 13,06 | 20,56 | 56,38 |
| Suhi dimni plinovi [mN ³ /kg] | 11,84 | 19,3 | 53,33 | 11,84 | 19,35 | 55,17 |
| CO ₂ [volumni udio u SDP, %] | 13,22 | 8,11 | 2,93 | 13,83 | 8,46 | 2,96 |
| H ₂ O [volumni udio u VDP ¹⁰ , %] | 10,6 | 6,78 | 2,56 | 9,26 | 5,88 | 2,14 |
| SO ₂ [volumni udio u SDP, %] | 0,047 | 0,029 | 0,01 | 0,053 | 0,032 | 0,011 |
| N ₂ [volumni udio u SDP, %] | 83,68 | 81,91 | 80,12 | 83,09 | 81,54 | 79,96 |
| O ₂ [volumni udio u SDP, %] | 3,04 | 9,93 | 16,92 | 3,02 | 9,95 | 17,05 |
| SO ₂ [mg/mN ³ u SDP] | 1340 | 829 | 286 | 1515 | 915 | 314 |
| HCl [mg/mN ³ u SDP] | 61 | 37 | 13 | - | - | - |
| NO _x [mg/mN ³ u SDP] | 300 do 400 | 200 do 260 | 75 do 100 | 600 do 700 | 350 do 420 | 130 do 160 |
| Praškaste tvari [mg/mN ³ u SDP] | 820 | 455 | 165 | 17 | 10,3 | 3,6 |
| Metali [mg/mn³] | | | | | | |
| Ba | 2,5 | 2 | 1 | | | |
| Ca | 166 | 101 | 37 | | | |
| Mg | 19 | 12 | 4 | | | |
| B | 9,3 | 6 | 2 | | | |
| Zn | 92 | 56 | 20 | | | |
| P | 76 | 46 | 17 | | | |
| Fe | 7,8 | 5 | 2 | | | |
| Cr | 0,34 | 0 | 0 | | | |
| Al | 0,67 | 0 | 0 | | | |
| Cu | 2 | 1 | 0 | | | |
| Sn | 0,5 | 0 | 0 | | | |
| Pb | 19 | 12 | 4 | | | |
| Mo | 1,3 | 1 | 0 | | | |
| Si | 8,3 | 5 | 2 | | | |
| Na | 5,5 | 3 | 1 | | | |
| Ni | 0,17 | 0 | 0 | | | |

⁹ SDP – suhi dimni plinovi

¹⁰ VDP – vlažni dimni plinovi

U tablici 5.4. dani su zahtjevi koji su propisani EEC (engl. *European Economy Community*) normama.

Tablica 5.4. Dopuštene vrijednosti određenih tvari u dimnim plinovima, prema [6].

| | Dopuštene vrijednosti [mg/mN ³] |
|-----------------|---|
| SO ₂ | 50 |
| HCl | 10 |
| NO _x | 200 do 400 |
| Praškaste tvari | 10 |
| Metali | 0,5 |

Usporedbom tablica 5.3. i 5.4. vidimo kako količina štetnih spojeva u dimnim plinovima nastalima pri izgaranju otpadnog motornog ulja premašuje vrijednosti propisane normom. Kako bi se zadovoljili standardi norme, potrebno je reducirati te spojeve u dimnim plinovima:

- SO₂ za 96,3%,
- HCl za 83,6%,
- NO_x za 30%,
- Praškaste tvari za 98,9%,
- Metali za 97,6%.

U sljedećim poglavljima razmatrat će se postupci kojima se smanjuje udio štetnih spojeva u dimnim plinovima kako bi se zadovoljile norme.

5.2.1 Otprašivanje dimnih plinova

Praškaste tvari u dimnim plinovima obuhvaćaju čestice nastale pri izgaranju (lebdeći pepeo, čestice ugljika i čađa). Njihova je veličina uglavnom veća od 10 mikrometara, osim čestica čađe, čija je veličina do jednog mikrometra [5].

Opremu za otprašivanje dimnih plinova moguće je podijeliti prema načinu djelovanja na [5]:

- Mehaničke odstranjivače prašine kojima se princip rada zasniva na gravitacijskim, inercijskim ili centrifugalnim silama,
- Električni odstranjivači prašine u komorama koji ioniziraju čestice prašine koje se kasnije navlače na površine čiji je polaritet suprotan njihovom,
- Porozni odstranjivači prašine,
- Hidraulički odstranjivači prašine koji mogu raditi na tri principa: ispiranje mjehurićima, prskalicama i u venturijevoj cijevi.

5.2.1.1 Cikloni

Dimni plinovi u kojima su sadržane čestice tangencijalno ulaze u cilindričnu ili konusnu komoru. Potom ulazi u vanjski vrtlog koji se stvara djelovanjem tangencijalnih napojnih struja. Na čestice u dimnim plinovima tada djeluje centrifugalna sila i počinju se taložiti po unutarnjim stjenkama uređaja tijekom strujanja prema izlazu na dnu. Dimni plinovi potom iz vanjskog vrtloga prelaze u unutarnji koji ih diže prema gornjem izlazu iz ciklona. Stvaranje vanjskog vrtloga prema dolje i unutarnjeg vrtloga prema gore omogućava geometrija samog uređaja [5].

Učinkovitost ciklona određena je formulom kojom se izračunava minimalni promjer čestica koje je moguće ovom metodom ukloniti iz dimnih plinova [5]:

$$d_p = K \cdot \sqrt{\mu_g \cdot \frac{D_c}{(\rho_p - \rho_g)} \cdot N \cdot V_e},$$

gdje su: K - konstanta određena geometrijskim karakteristikama ciklona,

μ_g - viskoznost dimnog plina,

D_c - promjer ciklona,

ρ_p i ρ_g - gustoća čestica i gustoća plina,

N - broj spirala

V_c - ulazna brzina dimnog plina (10-30 m/s).

Prednosti ciklona su njegova jednostavna konstrukcija, niska potrošnja energije, mogućnost reguliranja uvjeta u kojima se proces odvija (tlak i temperatura), odvajanje čestica je kontinuirano bez gomilanja i mogućnost odvajanja pri visokim koncentracijama čestica u plinu. Nedostaci su ti što se za povećanje kapaciteta odvajanja moraju cikloni spojiti u seriju ili paralelno i što ovom metodom nije moguće odvajati čestice manje od 10 μm [5].

Kod izgaranja otpadnog motornog ulja potrebna je visoka učinkovitost uklanjanja praškastih tvari iz dimnih plinova te se stoga ponajviše koristi multi-ciklonski uređaj u kombinaciji s vrećastim otprašivačem.

5.2.1.2 Vrećasti otprašivač

Ovaj se uređaj primjenjuje kada je potrebno odstranjivanje čestica manjih od 10 μm iz plinova. Princip rada mu se zasniva na začepeljivanju i odčepeljivanju pomoću obrnutog strujanja. Karakteristično za ovaj uređaj je da su pore na materijalu za filtriranje veće od čestica koje je potrebno ukloniti. Efikasnost mu je slaba sve dok na materijalu za filtriranje čestice ne formiraju sloj za filtraciju za što je potrebno nekoliko sekundi nakon početka filtracije. Kada je sloj formiran, efikasnost pročišćavanja poraste na više od 99%. Brzina strujanja plina je do nekoliko centimetara u sekundi.

Postoji mnogo različitih materijala za filtriranje, a izbor ovisi o temperaturi plina koji se filtrira, količini sadržane vode i zraka u plinu. Vrste materijala su [5]:

- Pamuk (80 °C),
- Vuna (95 °C),
- Akrilna poliesterska vlakna (120-130 °C),
- Ryton (prijevod) (160-180 °C),
- Aramidna vlakna (200 °C),
- P 84 (230 °C),
- PTFE (260°C),
- Staklena vlakna (260 °C),
- Keramička vlakna (760 °C).

Dimni plinovi nastali izgaranjem otpadnog motornog ulja mogu doseći temperature i do 1000 °C pa se u tom slučaju za filtriranje preporučaju posebni filtri od keramičkih uložaka niske gustoće. Osim što ovi uređaji mogu raditi pri visokim temperaturama, također mogu raditi i pod tlakom [5].

5.2.2 Emisija štetnih plinova

5.2.2.1 Suspaljivanje

Suspaljivanje je postupak termičke oporabe otpadnog motornog ulja kod kojeg se otpadno motorno ulje miješa sa standardnim gorivom i to u takvom omjeru da je udio energije dobivene spaljivanjem otpadnog ulja manji od 40% u ukupnoj proizvedenoj energiji ovim postupkom. Tada više ne vrijede norme za emisije štetnih tvari pri izgaranju otpadnog ulja, već na snagu stupaju nove norme koje propisuju dozvoljene emisije štetnih tvari kod suspaljivanja otpada [5]. Ukoliko granične vrijednosti emisije štetnih tvari nisu dane u tablici EEC 2010/75 norme, računamo ih prema formuli [6]:

$$\frac{V_{waste} \cdot C_{waste} + V_{process} \cdot C_{process}}{V_{waste} + V_{process}} = C,$$

- gdje su:
- C – dopuštena vrijednost emisije štetnih tvari
 - V_{waste} – volumen dimnih plinova nastalih izgaranjem otpada
 - $V_{process}$ – volumen dimnih plinova nastalih standardnim izgaranjem
 - C_{waste} – granične vrijednosti prema EEC 2010/75 za spaljivanje otpadnog ulja
 - $C_{process}$ – vrijednosti emisija dobivene u izvještajima od postojećih postrojenja.

6. Prikupljanje i uporaba otpadnog mazivog ulja u Republici Hrvatskoj

U ovome poglavlju analiziraju se podaci o prikupljanju otpadnih mazivih ulja na području Republike Hrvatske, te mogućnosti uporabe otpadnih ulja.

6.1 Prikupljanje otpadnog mazivog ulja

Analiziraju se dostupni podaci o prikupljenim otpadnim mazivim uljima za razdoblje od 2007. do 2013. godine. Izvori podataka su AZO i FZOEU. U tablicama 6.2. i 6.3. dani su podaci o prikupljenim otpadnim mazivim uljima na području Republike Hrvatske po ovlaštenim sakupljačima.

Kako bi se ocijenila efikasnost prikupljanja otpadnog mazivog ulja važno je znati koja je količina otpadnog mazivog ulja zapravo dostupna za prikupljanje. Količina otpadnog mazivog ulja dostupna za prikupljanje procjenjuje se na temelju količine svježeg mazivog ulja stavljenog na tržište i ona iznosi 50% ukupne količine svježeg mazivog ulja. Može se reći da je efikasnost prikupljanja zadovoljavajuća ukoliko se prikupi barem 70% otpadnog mazivog ulja od ukupne dostupne količine otpadnog mazivog ulja za prikupljanje. U tablici 6.1. mogu se vidjeti količine svježeg ulja stavljene na tržište, procijenjene količine otpadnog mazivog ulja dostupne za prikupljanje i ukupne prikupljene količine otpadnog mazivog ulja u tonama za razdoblje od 2007. do 2013. godine.

Tablica 6.1. Efikasnost prikupljanja otpadnog mazivog ulja

| Godina | 2007. | 2008. | 2009. | 2010. | 2011. | 2012. | 2013. |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Količina sakupljenog OMU [t] | 6.115 | 7.068 | 6.784 | 6.639 | 6.391 | 5.834 | 5.678 |
| Svježe MU na tržištu [t] | 31.477 | 35.575 | 24.061 | 20.488 | 24.667 | 21.219 | 31.125 |
| OMU dostupno za prikupljanje [t] | 15.750 | 17.787 | 12.030 | 10.244 | 12.333 | 10.609 | 15.562 |
| Efikasnost prikupljanja [%] | 38,8 | 39,7 | 56,4 | 64,8 | 51,8 | 55,0 | 36,5 |

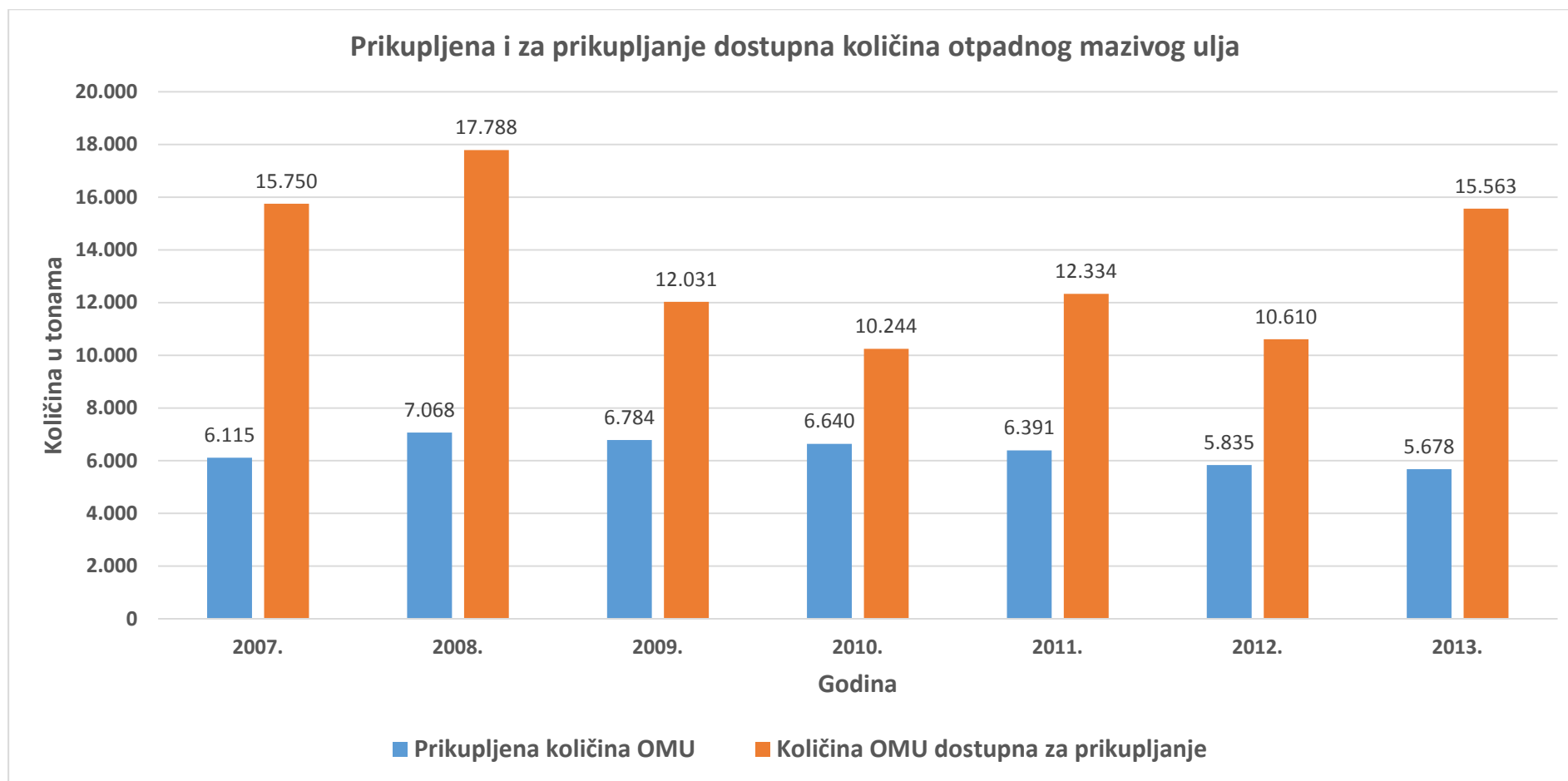
Dijagramom na slici 6.1. prikazane su prikupljene količine otpadnog mazivog ulja i količine otpadnog mazivog ulja dostupne za prikupljanje u razdoblju od 2007. do 2013. godine.

Tablica 6.2. Prikupljena otpadna maziva ulja od 2007. do 2010. godine po ovlaštenim sakupljačima

| GODINE | PRIKUPLJENA OTPADNA MAZIVA ULJA PO OVLAŠTENIM SAKUPLJAČIMA | | | | | | | |
|-----------------------------|--|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | 2007. | | 2008. | | 2009. | | 2010. | |
| OVLAŠTENI SAKUPLJAČI | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama |
| AEKS d.o.o. | 11.650 | 10 | 4.060 | 4 | 1.650 | 1 | 5.920 | 5 |
| APO d.o.o. | 82.450 | 74 | 153.247 | 138 | 237.865 | 214 | 61.960 | 56 |
| C.I.A.K. d.o.o. | 505.576 | 455 | 727.494 | 655 | 761.439 | 685 | 1.248.711 | 1.124 |
| CIAN d.o.o. | 1.052.881 | 948 | 1.092.996 | 984 | 897.494 | 808 | 900.741 | 811 |
| DEZINSEKCIJA d.o.o. | 132.210 | 119 | 43.955 | 40 | 17.165 | 15 | 77.376 | 70 |
| EKOL d.o.o. | 106.120 | 96 | 48.340 | 44 | 57.435 | 52 | 67.275 | 61 |
| FLORA VTC d.o.o. | 43.429 | 39 | 73.506 | 66 | 93.784 | 84 | 82.735 | 74 |
| IND-EKO d.o.o. | 140.836 | 127 | 227.805 | 205 | 206.791 | 186 | 285.631 | 257 |
| JADRAN-METAL d.d. | 1.984 | 2 | 57.257 | 52 | 84.511 | 76 | 46.150 | 42 |
| KEMIS-TERMOCLEAN d.o.o. | 1.723.472 | 1.551 | 2.179.206 | 1.961 | 1.987.775 | 1.789 | 1.697.981 | 1.528 |
| KOMUNALIJE HRGOVČIĆ d.o.o. | 64.352 | 58 | 33.018 | 30 | 15.811 | 14 | - | - |
| MAZIVA ZAGREB d.o.o. | 552.578 | 497 | 472.107 | 425 | 468.883 | 422 | 601.259 | 541 |
| MC ČIŠĆENJE | - | - | 74.293 | 67 | 29.590 | 27 | 63.619 | 57 |
| METIS d.d. | 57.990 | 52 | 145.797 | 131 | 190.239 | 171 | 171.829 | 155 |
| MI-VI MAZIVA d.o.o. | 74.093 | 67 | 76.574 | 69 | 66.666 | 60 | 55.889 | 50 |
| NACIONAL d.o.o. | 121.054 | 109 | 176.480 | 159 | 165.725 | 149 | 138.876 | 125 |
| PATTING d.o.o. | 355.582 | 320 | 345.959 | 311 | 231.465 | 208 | 236.207 | 213 |
| SIROVINA ODLAGALIŠTE d.o.o. | 2.088 | 2 | 8.790 | 8 | 23.614 | 21 | 15.819 | 14 |
| UNIVERZAL d.o.o. | 132.323 | 119 | 82.587 | 74 | 99.768 | 90 | 71.135 | 64 |
| VAL-INT d.o.o. | 942.755 | 848 | 1.369.614 | 1.233 | 1.535.575 | 1.382 | 1.209.452 | 1.089 |
| ZAGREBPETROL d.o.o. | 289.449 | 261 | 460.494 | 414 | 365.054 | 329 | 338.934 | 305 |

Tablica 6.3. Prikupljena otpadna maziva ulja od 2011. do 2013. godine po ovlaštenim sakupljačima

| GODINE | PRIKUPLJENA OTPADNA MAZIVA ULJA PO OVLAŠTENIM SAKUPLJAČIMA | | | | | |
|------------------------------------|--|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | 2011. | | 2012. | | 2013. | |
| | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama |
| AEKS d.o.o. | 10.886 | 10 | 42.334 | 38 | 18.600 | 17 |
| APO d.o.o. | 112.975 | 102 | 54.981 | 49 | - | - |
| C.I.A.K. d.o.o. | 1.589.723 | 1.431 | 1.527.919 | 1.375 | 1.725.111 | 1.553 |
| CIAN d.o.o. | 1.019.478 | 918 | 1.023.723 | 921 | 993.210 | 894 |
| DEZINSEKCIJA d.o.o. | 136.138 | 123 | 141.654 | 127 | 86.221 | 78 |
| EKOL d.o.o. | 25.872 | 23 | 9.068 | 8 | - | - |
| FLORA VTC d.o.o. | 66.756 | 60 | 66.109 | 59 | 55.014 | 50 |
| IND-EKO d.o.o. | 244.808 | 220 | 196.410 | 177 | 246.872 | 222 |
| JADRAN-METAL d.d. | 84 | 0 | - | - | - | - |
| KEMIS-TERMOCLEAN d.o.o. | 1.109.999 | 999 | 878.151 | 790 | 724.473 | 652 |
| KOMUNALIJE HRGOVČIĆ d.o.o. | - | - | - | - | - | - |
| MAZIVA ZAGREB d.o.o. | 383.600 | 345 | 326.987 | 294 | 617.730 | 556 |
| MC ČIŠĆENJE | 53.796 | 48 | 195.511 | 176 | 113.014 | 102 |
| METIS d.d. | 145.297 | 131 | 211.598 | 190 | 183.036 | 165 |
| MI-VI MAZIVA d.o.o. | 43.084 | 39 | 22.779 | 21 | - | - |
| NACIONAL d.o.o. | 173.381 | 156 | 94.914 | 85 | 131.961 | 119 |
| PATTING d.o.o. | 583.143 | 525 | 494.332 | 445 | 258.480 | 233 |
| SIROVINA ODLAGALIŠTE d.o.o. | 11.123 | 10 | 9.199 | 8 | 14.789 | 13 |
| UNIVERZAL d.o.o. | 63.512 | 57 | 70.337 | 63 | 168.286 | 151 |
| VAL-INT d.o.o. | 993.829 | 894 | 819.564 | 738 | 638.008 | 574 |
| ZAGREBPETROL d.o.o. | 333.628 | 300 | 297.255 | 268 | 357.673 | 322 |



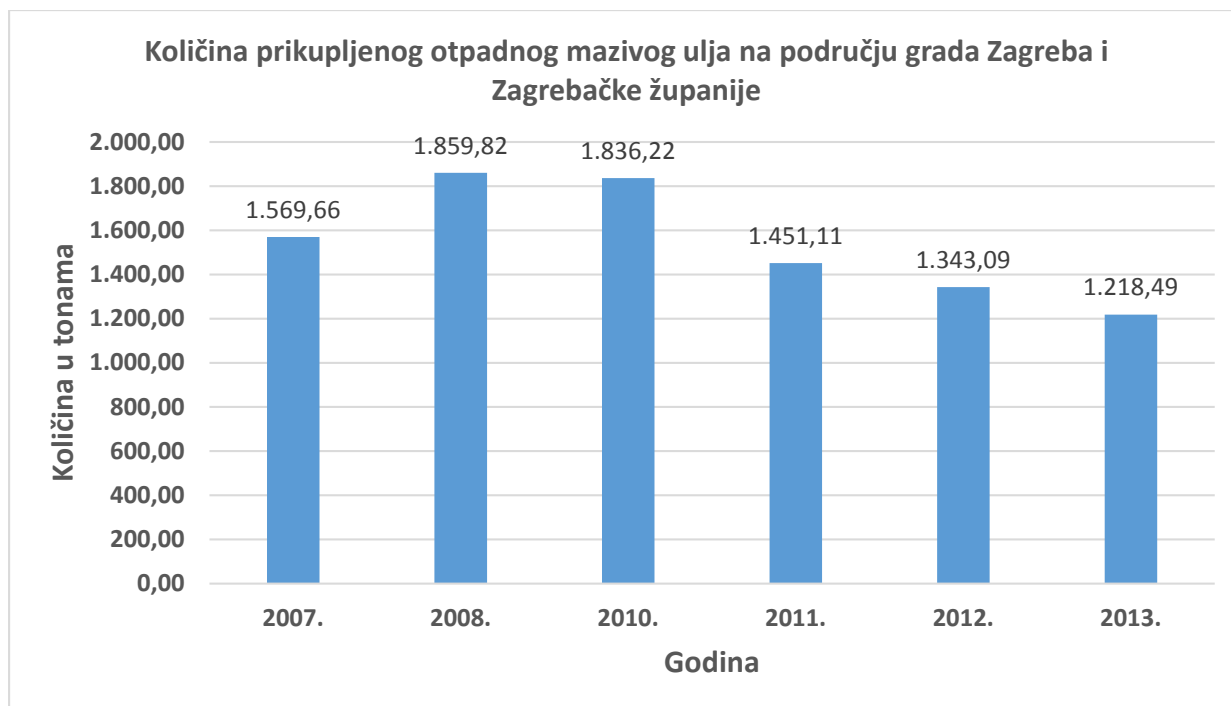
Slika 6.1. Prikupljena i za prikupljanje dostupna količina otpadnog mazivog ulja

Iz dijagrama na slici 6.1. vidljivo je da količina prikupljenog otpadnog mazivog ulja na području Republike Hrvatske od 2008. godine ima tendenciju pada. Najmanja zabilježena količina prikupljenog otpadnog mazivog ulja bila je 2013. godine. Uzrok tome može biti do tada zabilježeni najmanji broj ovlaštenih sakupljača, njih 16, koji su sudjelovali u prikupljanju otpadnih mazivih ulja.

U tablici 6.1. može se uočiti kako je najveća efikasnost prikupljanja otpadnog mazivog ulja bila 2010. godine kada se uspjelo od procijenjenih 10.244,5 tona otpadnih mazivih ulja dostupnih za prikupljanje prikupiti 6.639,8 tona ili 64,8%. Ovom visokom postotku je doprinijela manja količina svježih mazivih ulja plasirana na tržište 2010. godine, dok je količina prikupljenog otpadnog mazivog ulja manja nego prijašnjih godina. U 2013. godini je efikasnost prikupljanja bila najmanja. Od ukupne količine otpadnog mazivog ulja dostupnog za prikupljanje prikupljeno je svega 36,5%. Primjerice u Irskoj, koja je količinski najsličnija Republici Hrvatskoj, 2000. godine je za prikupljanje bilo dostupno 19.839 tona otpadnog mazivog ulja od čega je uspješno prikupljeno 17.062 tone ili 86% [5]. Od iznimne je važnosti povećati ovaj postotak u Republici Hrvatskoj jer se sve otpadno mazivo ulje, koje se ne uspije prikupiti, odlaže u našu okolinu na neprimjerene načine štetne za okoliš. Kako je ranije objašnjeno, povećanje postotka može biti uzrokovano smanjenom količinom svježeg mazivog ulja plasiranog na tržište ili povećanjem količine prikupljenih otpadnih mazivih ulja. Jasno je da je s ekološkog aspekta bitnije povećati količinu prikupljenih otpadnih mazivih ulja i na taj način spriječiti njegovo odlaganje u okoliš. Usporedbu količina prikupljenih i za prikupljanje dostupnih otpadnih mazivih ulja moguće je vidjeti iz dijagrama na slici 6.1.

6.1.1 Grad Zagreb i Zagrebačka županija

Na području grada Zagreba i Zagrebačke županije godišnje se prikupljaju najveće količine otpadnih mazivih ulja. Dijagramom na slici 6.2. prikazan je trend kretanja prikupljenih količina otpadnih mazivih ulja u razdoblju od 2007. do 2013. godine. Podaci za 2009. godinu nažalost nisu dostupni. Moguće je uočiti tendenciju pada prikupljenih količina ulja od 2008. godine što je slučaj i za cjelokupno područje Republike Hrvatske.



Slika 6.2. Prikupljene količine otpadnog mazivog ulja na području grada Zagreba i Zagrebačke županije

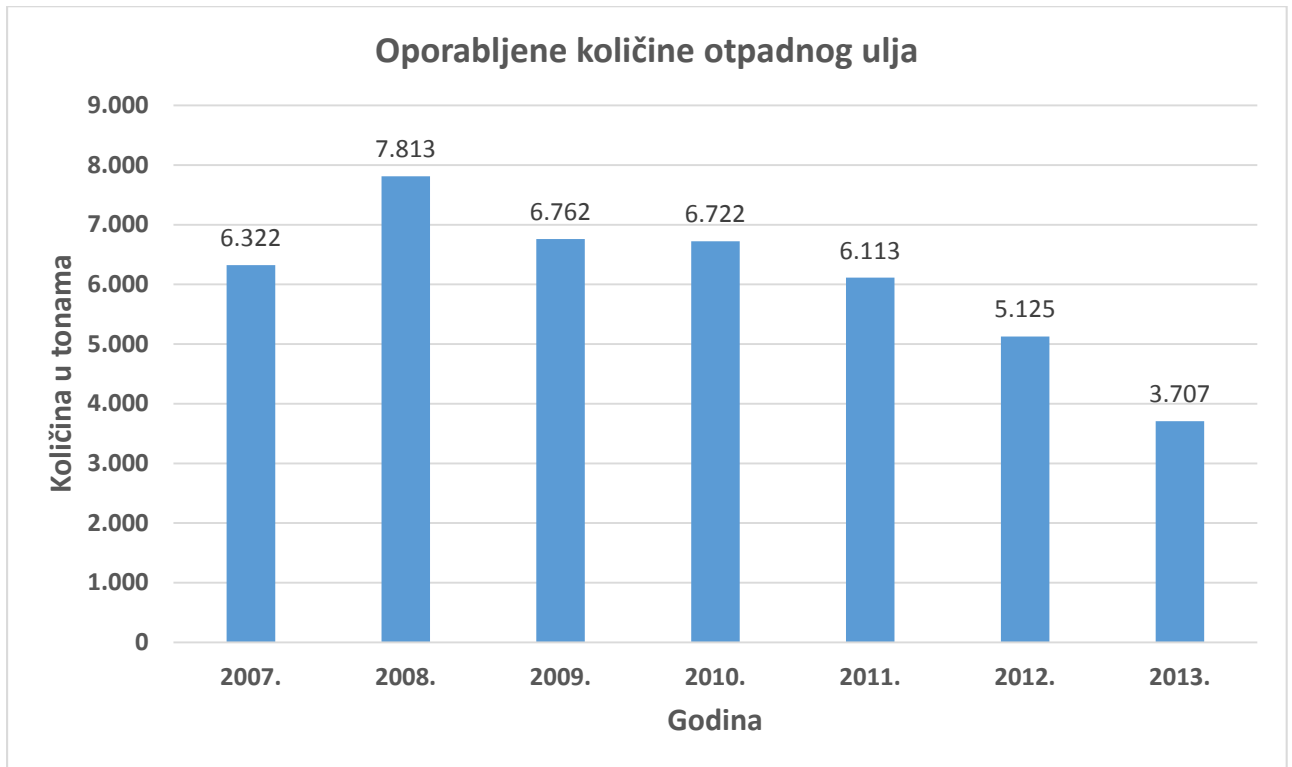
6.2 Oporaba otpadnog mazivog ulja

Na području Republike Hrvatske najzastupljenija je termička oporaba otpadnih ulja u cementnoj industriji, dok materijalnu oporabu provodi samo jedan ovlaštenu oporabitelj. Popis ovlaštenih oporabitelja za termičku i materijalnu oporabu dan je u tablici 6.21.

Tablica 6.4. Ovlaštenu oporabitelji u Republici Hrvatskoj

| OVLAŠTENI OPORABITELJI | |
|-----------------------------|---------------------|
| TERMIČKA OPORABA | MATERIJALNA OPORABA |
| AGROPROTEINKA d.d. | KEMO d.o.o. |
| GIRK KALUN d.d. | |
| HOLCIM d.o.o. | |
| INA RAFINERIJA NAFTE RIJEKA | |
| IND-EKO d.o.o. | |
| MAZIVA ZAGREB d.o.o. | |
| NAŠICECEMENT d.d. | |
| SAŠA PROMET CIGLANA BLATUŠA | |
| T7 VIS d.o.o. | |
| CEMEX Hrvatska d.d. | |

Podaci o godišnjim oporabljenim količinama otpadnih ulja po oporabiteljima za razdoblje od 2007. do 2013. godine dostupni su u tablicama 6.5. i 6.6., a izvori podataka su AZO i FZOEU. Na temelju ukupnih oporabljenih količina otpadnih ulja izrađen je dijagram na slici 6.3. iz kojeg je vidljiv trend kretanja oporabljenih količina u razdoblju od 2007. do 2013. godine.



Slika 6.3. Oporabljene količine otpadnog ulja

Tablica 6.5. Oporabljene količine otpadnog ulja od 2007. do 2009. godine

| OPORABITELJ | 2007. | | 2008. | | 2009. | |
|-----------------------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama |
| AGROPROTEINKA d.d. | 4.238 | 4 | 2.155 | 2 | 0 | 0 |
| DALMACIJACEMENT d.d. | 1.967.234 | 1.771 | 1.949.057 | 1.754 | 1.710.743 | 1.540 |
| GIRK KALUN d.d. | 27.078 | 24 | 85.069 | 77 | 153.029 | 138 |
| HOLCIM d.o.o. | 561.211 | 505 | 1.230.380 | 1.107 | 1.153.367 | 1.038 |
| INA RAFINERIJA NAFTE RIJEKA | 193.500 | 174 | 46.395 | 42 | 5.750 | 5 |
| IND-EKO d.o.o. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| KEMO d.o.o. | 8.500 | 8 | 73.600 | 66 | 63.577 | 57 |
| MAZIVA ZAGREB d.o.o. | 431.767 | 389 | 464.162 | 418 | 468.883 | 422 |
| NAŠICECEMENT d.d. | 296.534 | 267 | 872.954 | 786 | 945.823 | 851 |
| SAŠA PROMET CIGLANA BLATUŠA | 2.541.163 | 2.287 | 2.763.893 | 2.488 | 2.273.166 | 2.046 |
| T7 VIS d.o.o. | 993.689 | 894 | 1.193.031 | 1.074 | 738.735 | 665 |
| CEMEX Hrvatska d.d. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| UKUPNO | 7.024.915 | 6.322 | 8.680.696 | 7.813 | 7.513.074 | 6.762 |

Tablica 6.6. Oporabljene količine otpadnog ulja od 2010. do 2013. godine

| OPORABITELJ | 2010. | | 2011. | | 2012. | | 2013. | |
|-----------------------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama | U litrama | U tonama |
| AGROPROTEINKA d.d. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| DALMACIJACEMENT d.d. | 1.719.525 | 1.548 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| GIRK KALUN d.d. | 173.688 | 156 | 109.702 | 99 | 128.749 | 116 | 1.242.871 | 1.119 |
| HOLCIM d.o.o. | 939.167 | 845 | 358.996 | 323 | 331.745 | 299 | 0 | 0 |
| INA RAFINERIJA NAFTE RIJEKA | 1.620 | 1 | 50.778 | 46 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| IND-EKO d.o.o. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| KEMO d.o.o. | 52.000 | 47 | 70.889 | 64 | 49.300 | 44 | 49.000 | 44 |
| MAZIVA ZAGREB d.o.o. | 411.237 | 370 | 403.698 | 363 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NAŠICECEMENT d.d. | 866.893 | 780 | 762.203 | 686 | 1.740.733 | 1.567 | 1.996.000 | 1.796 |
| SAŠA PROMET CIGLANA BLATUŠA | 2.277.303 | 2.050 | 2.272.604 | 2.045 | 1.538.517 | 1.385 | 0 | 0 |
| T7 VIS d.o.o. | 1.027.896 | 925 | 1.156.929 | 1.041 | 312.797 | 282 | 0 | 0 |
| CEMEX Hrvatska d.d. | 0 | 0 | 1.606.921 | 1.446 | 1.592.965 | 1.434 | 831.354 | 748 |
| UKUPNO | 7.469.328 | 6.722 | 6.792.721 | 6.113 | 5.694.805 | 5.125 | 4.119.225 | 3.707 |

6.2.1 Termička uporaba u industriji cementa

Republika Hrvatska je potpisnica Sporazuma iz Kyota čime je preuzela obavezu smanjenja emisija stakleničkih plinova. Cementna industrija doprinosi smanjenju emisija ugljičnog dioksida zamjenom fosilnih goriva različitim vrstama zamjenskog goriva, u koje spada i otpadno ulje.

Zbog posebnosti tehnološkog procesa proizvodnje cementa, moguće je otpadno ulje 1. i 2. kategorije suspaljivati u rotacijskoj peći. Cjelokupna masa goriva i pepeo se tada apsorbiraju u klinker. Prednost toga je što nije potrebno dodatno zbrinjavati pepeo, a zbog visoke temperature u peći od 1450 do 2000 °C štetne supstance iz otpada, poput teških metala, stapaju se u molekularnu strukturu klinkera i na taj način postaju inertni i nije ih moguće ponovno aktivirati nikakvim mehaničkim djelovanjem [7].

Sve su tvrtke koje termičku uporabu otpadnog ulja provode na način da ga suspaljuju dužne kontrolirati svoje emisije štetnih tvari upravljanjem procesnim parametrima na način da su emisije ispod propisanih graničnih vrijednosti propisanih *Uredbom o graničnim vrijednostima emisija* (NN 117/12). Uz to, prema *Pravilniku o praćenju emisija* (NN 129/12) tvrtke moraju bilježiti stvarne emisije štetnih tvari u okoliš pomoću AMS¹¹ uređaja.

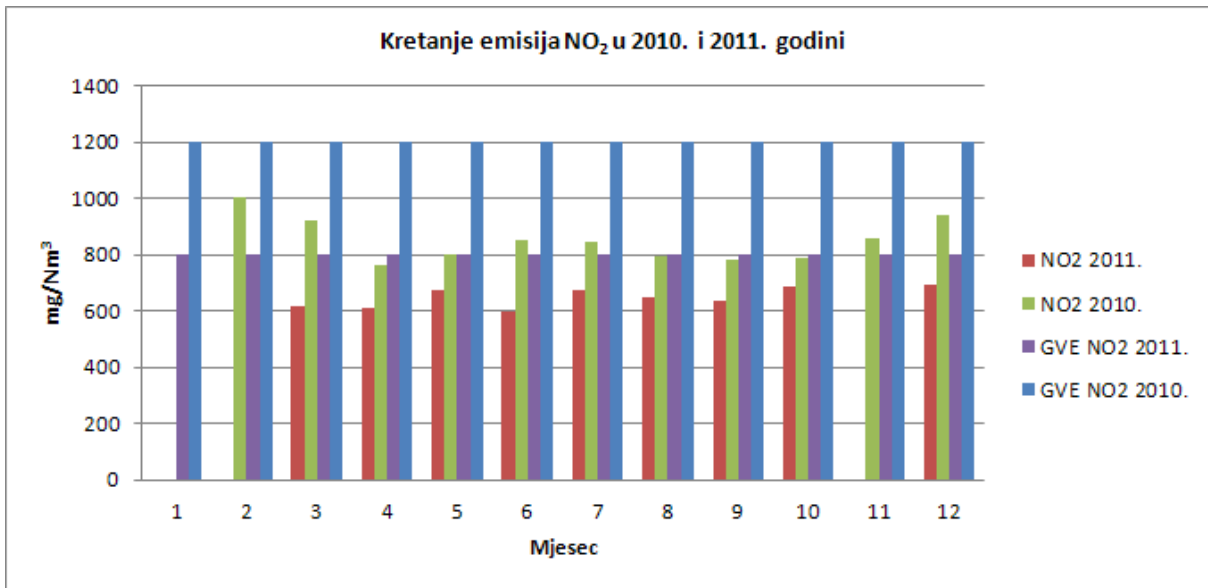
6.2.1.1 Našicecement d.o.o.

Na primjeru tvrtke Našicecement d.o.o. dat će se usporedba *Uredbom* propisanih graničnih vrijednosti emisija i stvarnih emisija štetnih tvari izmjerenih pomoću automatskog mjernog sustava.

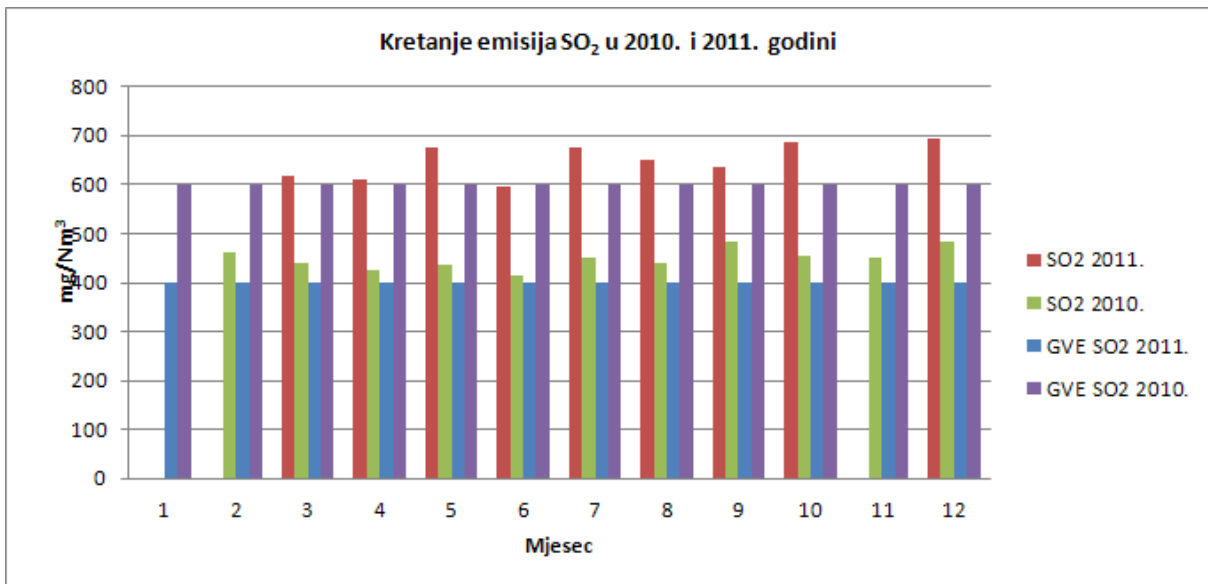
Tvrtka Našicecement je 2013. godine bila vodeća u oporabljenoj količini otpadnog ulja. U postrojenju se toplinska energija potrebna za proizvodnju klinkera dobiva suspaljivanjem otpadnih ulja i standardnih fosilnih goriva. U svrhu zadovoljavanja graničnih vrijednosti emisija praškastih tvari, tvrtka koristi vrećaste otprašivače visoke učinkovitosti ugrađene na izlaze rotacijskih peći za dobivanje klinkera. Kontrolu vrijednosti emisija štetnih tvari vrše automatskim mjernim sustavima postavljenim na ispust vrećastih otprašivača. Na taj se način osigurava stalan nadzor nad emisijama dušikovih oksida, sumporovog dioksida i praškastih tvari (PT) u cijelom periodu rada rotacijske peći [7].

Na slikama koje slijede dani su usporedni dijagrami s vrijednostima emisija štetnih tvari, koje su zabilježene automatskim mjernim sustavima na izlazu iz vrećastog otprašivača, i graničnim vrijednostima emisija propisanih *Uredbom o graničnim vrijednostima emisija* (NN 117/12) tijekom 2010., 2011. i 2012. godine.

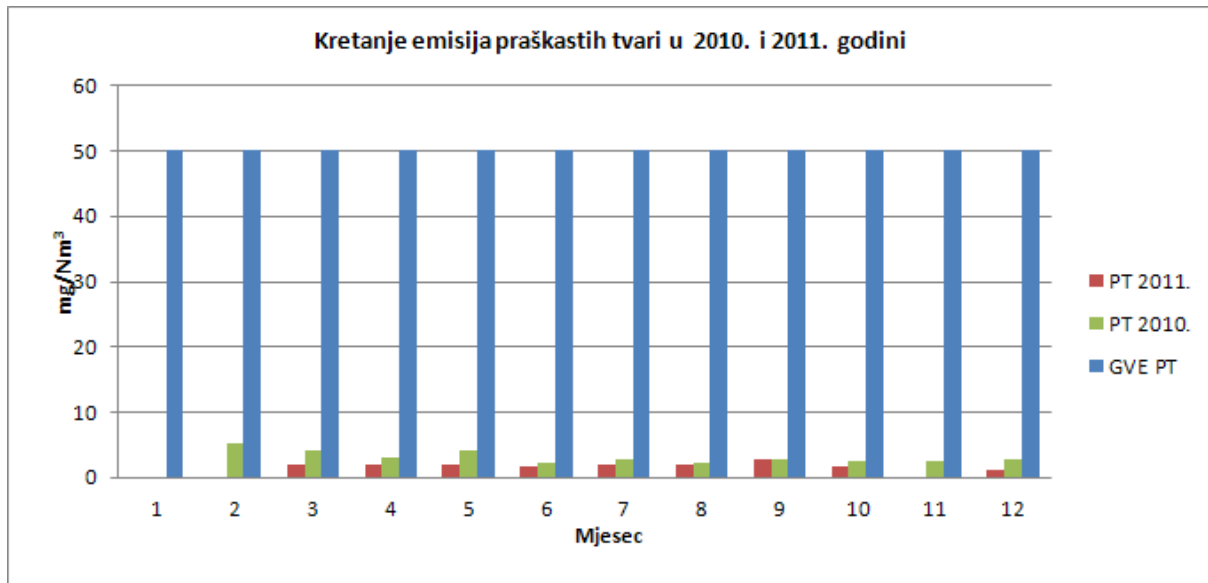
¹¹ AMS – automatski mjerni sustav



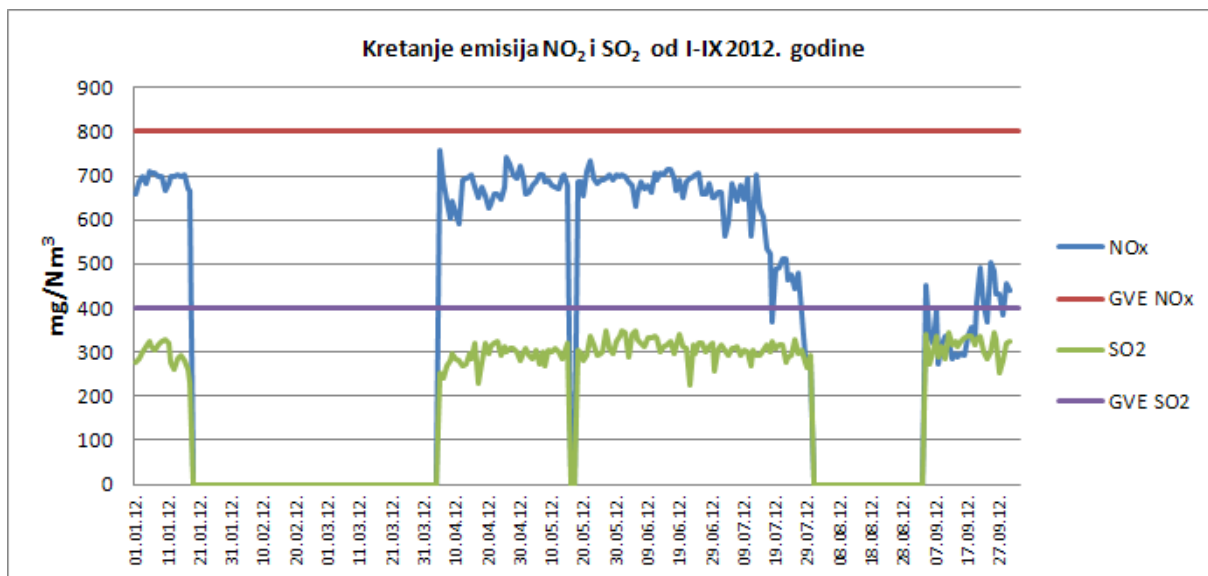
Slika 6.4. Kretanje emisija NO₂ u 2010. i 2011. godini [7]



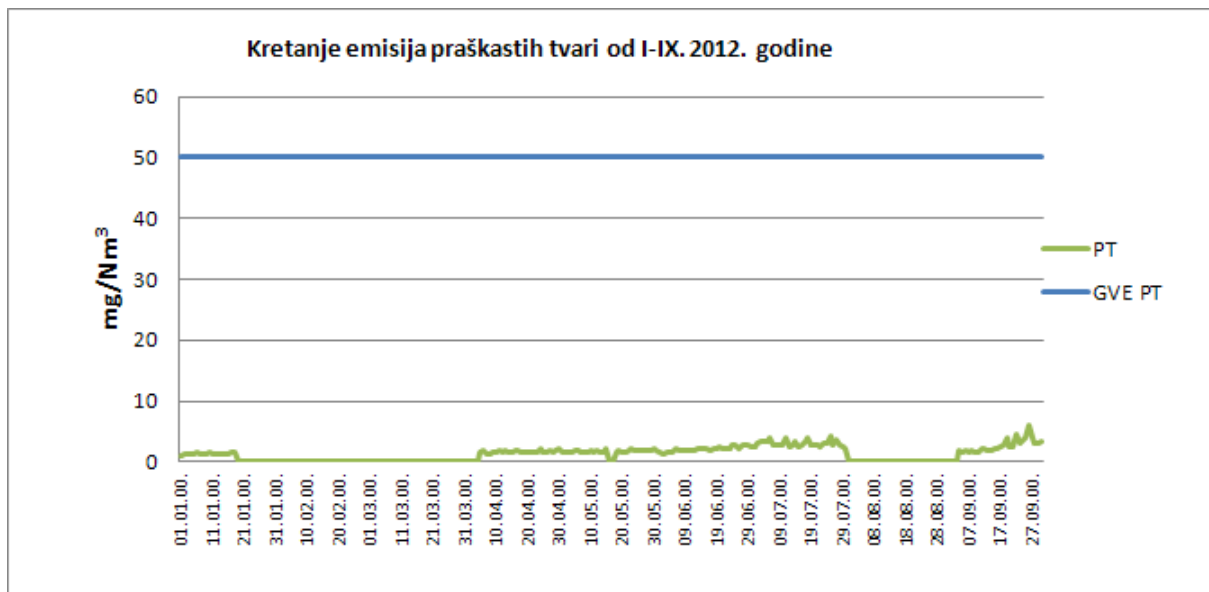
Slika 6.5. Kretanje emisija SO₂ u 2010. i 2011. godini [7]



Slika 6.6. Kretanje emisija praškastih tvari u 2010. i 2011. godini [7]



Slika 6.7. Kretanje emisija NO₂ i SO₂ tijekom 2012. godine [7]



Slika 6.8. Kretanje emisija praškastih tvari tijekom 2012. godine [7]

7. Zaključak

Najvažnija faza koja pokazuje kvalitetu uspostavljenog sustava gospodarenja pojedinom posebnom kategorijom otpada je prikupljanje. Kako su otpadna ulja zbog svojih svojstava kategorizirana kao opasan otpad, važno je uspostaviti kvalitetan sustav njihovog prikupljanja s ciljem da se količina otpadnih ulja koja na kraju ipak završi u našoj okolini svede na minimum. Iz analiziranih podataka može se zaključiti da uspostavljeni sustav prikupljanja otpadnih ulja u Republici Hrvatskoj ne pokazuje napredak i da je efikasnost prikupljanja iznimno niska obzirom na ostale države Europe.

Uz funkcionalan i efikasan sustav prikupljanja otpadnih ulja, važno je uspostaviti i sustav njihove uporabe – termičke ili materijalne. Na području Republike Hrvatske otpadna ulja se oporabljaju uglavnom termičkim postupcima i to u tvornicama za proizvodnju klinkera. Iz analiziranih podataka o oporabljenim količinama otpadnih ulja u Republici Hrvatskoj može se zaključiti kako je uspostavljeni sustav uporabe funkcionalan jer se godišnje uspije uporabiti većina otpadnog ulja koje je prikupljeno.

Sustav gospodarenja otpadnim uljima propisan je *Pravilnikom o gospodarenju otpadnim uljima* (NN 124/06, 121/08, 31/09, 156/09, 91/11, 45/12, 86/13). Kako bi se efikasnost prikupljanja povećala, potrebno je osigurati da se svi ovlaštene sakupljači i uporabitelji pa i krajnji korisnici pridržavaju *Pravilnika*. Efikasnost prikupljanja izražava se u postocima i pokazuje koliko se otpadnog mazivog ulja uspjelo prikupiti od procijenjene, za prikupljanje dostupne količine. Količina otpadnog mazivog ulja dostupna za prikupljanje procjenjuje se na temelju količine svježih mazivih ulja stavljenih na tržište i ona iznosi 50% ukupne količine svježih mazivih ulja. Iz analiziranih podataka vidljivo je da od 2008. godine količine prikupljenih otpadnih mazivih ulja imaju tendenciju pada, a 2013. dosežu minimum. Bilo bi logično zaključiti da pada i postotak efikasnosti prikupljanja, no to nije slučaj. Razlog tome je što se nakon 2008. godine količina svježeg mazivog ulja koja se stavlja na tržište uvelike smanjila, pa je to pridonijelo porastu efikasnosti prikupljanja. Ukoliko ne uzmemo u obzir godine sa smanjenim količinama svježih mazivih ulja plasiranih na tržište, može se vidjeti kako postotak efikasnosti stalno pada iz razloga što su i ukupne količine prikupljenih otpadnih mazivih ulja u stalnome padu. Može se zaključiti da je potrebno uvesti promjene i poboljšanja u *Pravilniku* s ciljem poboljšanja sustava gospodarenja otpadnim uljima.

Primjerice, krajnje korisnike se mora bolje informirati o ovlaštenim sakupljačima kod kojih mogu svoja otpadna ulja predati bez ikakve naknade. Ovlaštene sakupljači moraju pokriti čim veće područje Republike Hrvatske pa je potrebno povećati njihov broj. Ukoliko bi promjene rezultirale povećanjem količine prikupljenih otpadnih ulja, bilo bi potrebno unaprijediti sustav uporabe i povećati mu kapacitet. To bi bilo moguće uvođenjem procesa suspaljivanja otpadnih ulja sa standardnim fosilnim gorivima u toplanama koje trenutno energiju dobivaju samo iz standardnih fosilnih goriva. S ciljem daljnjeg povećanja kapaciteta sustava uporabe otpadnih ulja i zaštite okoliša, mogla bi se izgraditi i postrojenja za njihovu materijalnu uporabu.

Literatura:

- [1] Savez jugoslavenskih društava za primjenu goriva i maziva, Maziva i podmazivanje, Jugoma, Zagreb, 1986.
- [2] Richard Michell, Which oil?, Veloce Publishing, 2012.
- [3] Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas, Gorivo i mazivo – Bilješke s predavanja, Zagreb, 2012.
- [4] http://www.wearcheck.co.za/shared/Tech_Bulletin_52_lowres.pdf (14.02.2015.)
- [5] Francois Audibert, Waste Engine Oils Rerefining and Energy Recovery, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 2006.
- [6] EEC norma 2010/75
(<http://eur-ex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:0119:en:PDF>)
(14.02.2015)
- [7] <http://www.nexe.hr/default.aspx?id=85> (14.02.2015.)