

UDK: 543.42:628.4.038(045)=163.41

DOI: 10.5937/bakar2302015S

NAUČNI RAD

Oblast: Hemijske tehnologije

Primljen: 09.10.2023.

Prerađen: 14.11.2023.

Prihvaćen: 21.11.2023.

GC/MS ANALIZA OTPADNIH ULJA I NJIHOVA KARAKTERIZACIJA

GC/MS ANALYSIS OF WASTE OILS AND THEIR CHARACTERIZATION

Zorica Sovrlić^{1a}, Lidija Kalinović^{1b}, Sanela Vasiljević^{1c},
Vojka Gardić^{1d}, Miloš Đukić^{1e}

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor
e-mail: zorica.sovrljic@irmbor.co.rs

Orcid:

^{1a} <https://orcid.org/0000-0002-3715-1924>; ^{1b} <https://orcid.org/0009-0009-8889-1832>;

^{1c} <https://orcid.org/0000-0001-6478-5335>; ^{1d} <https://orcid.org/0000-0001-9865-3939>;

^{1e} <https://orcid.org/0000-0002-3307-4669>

Izvod

Otpadna ulja predstavljaju opasan otpad, jer mogu da sadrže visoke koncentracije metala, ugljovodonika, PAH-ova, hlorovanih jedinjenja, fenola i druge materije koje potiču od aditiva a nastaju kao rezultat rada različitih tipova motora. Ova vrsta otpada može da izazove velike probleme i kontaminaciju životne sredine kako zemljišta tako i vode ukoliko se ne tretiraju na pravi način i dođe do njihovog rasipanja. Jako je bitna njihova identifikacija i dalja karakterizacija kao opasnog otpada po regulativi za otpad Republike Srbije – Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik RS” br. 56/2010, 93/2019, 39/2021) i Pravilniku o uslovima, načinu i postupku upravljanja otpadnim uljima („Službeni glasnik RS”, br. 71/2010). U ovom radu rađena je GC/MS analiza različitih tipova otpadnih ulja (motorno, hidraulično, mašinsko, mineralno nehlorovano ulje, sintetičko ulje). Dobijeni hromatogrami su upoređeni sa hromatogramom standarda (Dr. Ehrenstorfer) koji sadrži isti odnos dizel ulja i mineralnog ulja bez aditiva. Na ovaj način izvršena je analiza tzv. „otisak prsta“ i karakterizacija za različite tipove otpadnih ulja što je jako bitno za upoređivanje sa analizom ulja u prirodnim uzorcima (voda, zemljište) kako bi se utvrdio originalni izvor zagađenja.

Ključne reči: Otpadna ulja, karakterizacija otpada, GC/MS analiza, ugljovodonici

Abstract

Waste oils are dangerous waste, because they can contain high concentrations of metals, hydrocarbons, PAHs, chlorinated compounds, phenols and other substances that come from additives and are created as a result of the operation of different types of engines. This type of waste can cause major problems and contamination of the environment, both soil and water, if they are not treated in the right way and they are wasted. Their identification and further characterization as hazardous waste according to the waste regulations of the Republic of Serbia - Rulebook on categories, testing and classification of waste (“Official Gazette of the RS” no. 56/2010, 93/2019,

39/2021) and Rulebook on the conditions, method and procedure of waste oil management ("Official Gazette of the RS", no. 71/2010). In this paper, GC/MS analysis of different types of waste oils (engine, hydraulic, machine, mineral non-chlorinated oil, synthetic oil) was performed. The obtained chromatograms were compared with the chromatogram of the standard (Dr. Ehrenstorfer) which contains the same ratio of diesel oil and mineral oil without additives. In this way, the analysis of the so-called "fingerprint" and characterization for different types of waste oils was performed, which is very important for comparison with analysis of oil in natural samples (water, soil) in order to determine the original source of pollution.

Keywords: Waste oils, waste characterization, GC/MS analysis, hydrocarbons

1. UVOD

Tretman otpada jedan je od najvažnijih postupka brige savremenog društva u pogledu očuvanja životne sredine. Korišćena, otpadna ulja za podmazivanje su nusproizvodi upotrebe ulja za podmazivanje u vozilima i mašinama koja se koriste za njihov adekvatan rad. Ulja se moraju redovno menjati, jer usled rada motora dolazi do različite kontaminacije vodom, suspendovanim materijama, metalima, solima i drugim česticama. Ovo za posledicu ima sve veću upotrebu ulja, jer dolazi do povećanog rasta kako industrije tako i broja vozila po domaćinstvu [1].

Smatra se da je svetska potrošnja ulja oko 40 miliona tona godišnje, a otpadna ulja koja nakon tretmana nastanu dostižu vrednost od čak 24 miliona tona na godišnjem nivou. Ovakava ulja predstavljaju štetan i opasan otpad pošto je veoma spor proces degradacije, a u njihov sastav ulazi veliki broj zagađujućih materija kao što su fenoli, jedinjenja cinka, hlora i fosfora, policiklični aromatični ugljovodonici PAH, razna hlorovana jedinjenja (PCB, PCDD/F, PCT), naftni ugljovodonici i druga jedinjenja koja potiču od aditiva. Za razliku od zagađenja naftom koje može da nastane usled izlivanja na lokalnom nivou, zagađenje korišćenim motornim uljem dešava se u celom svetu, jer su glavni izvori automobili - saobraćaj i industrija [2].

Osim motornih ulja, postoje i mnoga druga ulja za podmazivanje: industrijska transmisiona ulja, hidraulična ulja, ulja za termičku obradu, ulja za prenos toplote, ulja za sečenje, električna ulja, ulja za podmazivanje prehrambenih mašina, itd. Od 1930. godine skoro sva ulja za podmazivanje su dobijena iz nafte. Hemijski sastav ulja za podmazivanje, kao i svih ostalih naftnih derivata, varira u zavisnosti od izvora sirove nafte, procesa rafinacije i prisutnih aditiva. Proces proizvodnje ulja za podmazivanje značajno se promenio poslednjih godina kako bi se eliminisala nepoželjna jedinjenja, kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH-ovi). Alifatična jedinjenja (ciklična i aciklična) predstavljaju između 73 i 80% ukupne težine ulja. Ova frakcija se sastoji od alkana i cikloalkana od 1 do 6 prstenova. Mono-aromatični ugljovodonici čine 11-15% mase, di-aromati 2-5%, a poli-aromatične i polarne frakcije 4-8%. Polarna frakcija se sastoji od aromatičnih jedinjenja koja sadrže heteroatome poput sumpora, azota ili kiseonika. U određenim slučajevima, kada

ulje nije dobro rafinisano, aromatična jedinjenja mogu predstavljati 37-50% ulja. Frakciju aromatičnih ugljovodonika čine jedinjenja od 1 do 5 aromatičnih prstenova [3,4]. Ova varijabilnost u hemijskom sastavu rezultira jedinstvenim hemijskim „otiscima prstiju“ za svako ulje i pruža osnovu za identifikaciju izvora prosutog ulja. Tokom rada motora, ulje za podmazivanje se hemijski transformiše oksidacijom, pucanjem polimera, razgradnjom organometalnih jedinjenja, itd. Ova promena je posledica visoke temperature i velikih mehaničkih naprezanja kojima je ulje izloženo tokom rada motora [5-7].

Postoji širok spektar instrumentalnih i neinstrumentalnih metoda za analizu naftnih ugljovodonika, koje uključuju gasnu hromatografiju (GC), gasnu hromatografiju-masenu spektrometriju (GC-MS), tečnu hromatografiju visokih performansi (HPLC), infracrvenu spektroskopiju (IR), superkričnu fluidnu hromatografiju (SFC), tankoslojnu hromatografiju (TLC), ultraljubičastu (UV) i fluorescentnu spektroskopiju, masenu spektrometriju odnosa izotopa i gravimetrijske metode. Od svih ovih tehnika, GC tehnike se najviše koriste [5-14].

Zagađenje otpadnim uljima može imati negativan uticaj na tlo, vodenu sredinu i ljude, ali i na atmosferu, kada dođe do njihovog sagorevanja [3]. Zbog toga je jako bitna karakterizacija izlivenih otpadnih ulja i njihovo povezivanje sa poznatim prvobitnim izvorima, predvideti potencijalno dugoročni uticaj, odabrati odgovarajući tretman i skladištenje tog ulja kao opasnog otpada, a sve sa ciljem zaštite životne sredine [6].

2. KARAKTERIZACIJA OTPADNIH ULJA

Svako ulje nakon upotrebe postaje otpad i sa njim se postupa u skladu sa Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik RS“, br. 56/2010, 93/2019, 39/2021) [15] i Pravilnikom o uslovima, načinu i postupku upravljanja otpadnim uljima („Službeni glasnik RS“, br. 71/2010) [16]. Upravljanje otpadnim uljima obuhvata više faza: sakupljanje, razvrstavanje, transport, skladištenje i tretman otpadnih ulja ili odlaganje otpadaka, odnosno ostataka posle tretmana. Postupak razvrstavanja je postupak selektivnog prikupljanja i međusobnog nemešanja različitih vrsta otpadnih ulja, tj. obezbeđivanje da se otpadna ulja ne mešaju sa drugim tečnostima i zagađujućim materijama, takođe se tom prilikom vrši i dodela indeksnog broja otpada u skladu sa važećim pravilnikom. Pred-tretman jeste postupak otklanjanja fizičkih nečistoća i vode uz primenu najbolje dostupnih tehnika [16].

Tretman otpadnih ulja predstavlja ponovno iskorišćenje i obuhvata postupke kojima se dobijaju novi proizvodi procesima regeneracije i drugim procesima i/ili se omogućuje ponovna upotreba i/ili direktno sagorevanje u postrojenjima za insineraciju ili za dobijanje toplotne energije. On se odvija u postrojenjima za

tretman na način i po postupku kojim se obezbeđuje zaštita zdravlja ljudi i životne sredine, u skladu sa Zakonom i posebnim propisima [15,16].

Termički tretman otpadnih ulja vrši se u energetske i industrijskim postrojenjima. Otpadna ulja koja sadrže najviše 15% vode u ukupnoj mešavini ulja i vode, najviše 10 mg PCB/kg ulja, imaju tačku paljenja iznad 55°C i toplotnu moć koja je veća od 30 MJ/kg, mogu se su-spaljivati i koristiti kao gorivo u energetske i industrijskim postrojenjima. Termički tretman otpadnih ulja, odnosno korišćenje otpadnih ulja u energetske svrhe se obavlja na način i po postupku tako da se poštuju granične vrednosti emisija u vazduh, u skladu sa posebnim propisom. Ako se u industrijskom postrojenju obavlja su-spaljivanje otpadnih ulja koja nemaju zahtevane karakteristike, primenjuju se posebni uslovi u skladu sa propisima koji uređuju spaljivanje opasnog otpada. Takođe se pepeo, mulj i drugi otpaci, odnosno ostaci koji nastaju u postupku tretmana otpadnih ulja smatraju opasnim otpadom i sa istima se postupa u skladu sa Zakonom i propisima kojima se uređuje upravljanje opasnim otpadom [16].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Za analizu su korišćena 6 otpadna ulja koja su imala različito poreklo, analizirana su kao otpad po standardu „Karakterizacija otpada-određivanje sadržaja ugljovodonika u opsegu od C₁₀ do C₄₀ gasnom hromatografijom EN 14039:2004“.

Za kalibraciju i upoređivanje hromatograma korišćen je standard Dizel i Mineralnog ulja bez aditiva (Dr. Ehrenstorfer).

Za pripremu uzoraka ulja korišćen je heksan (95% N-hexane, Fisher Scientific UK).

Analiza pripremljenih uzoraka rađena je na Agilent 7890B GC hromatografu sa Agilent 5977 MSD Masenim spektrometrom. GC razdvajanje je vršeno na: Agilent HP-5MS; prečnik: 0,25 mm; dužina: 30 m; debljina filma: 0,25 µm (5%-fenil)-metilpoliksilosan koloni. Korišćen je Agilent G4513A Autoinjektor, a injektovana je zapremina od 1µl pripremljenog uzorka u splitless modu, sa podešenom temperaturom Inleta i GC/MS transfer linije od 280°C.

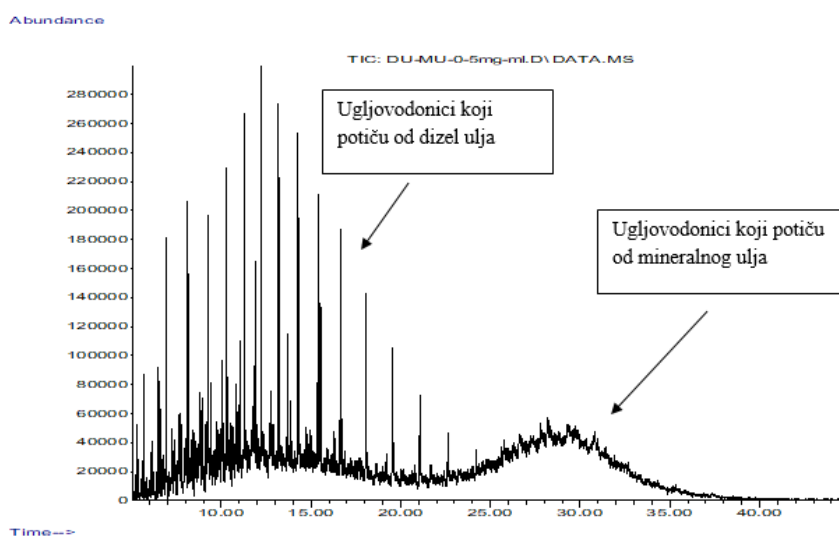
Kao noseći gas koristi se helijum čistoće 99.9999%.

Temperaturni program počinje sa temperaturom od 40°C (održava 2 min), a nakon toga porast temperature ide u dva nivoa. Prvi 15°C/min do temperature 190°C, a drugi 5°C/min do 280°C (održava 15min). Ukupno vreme trajanja analize je 45 minuta.

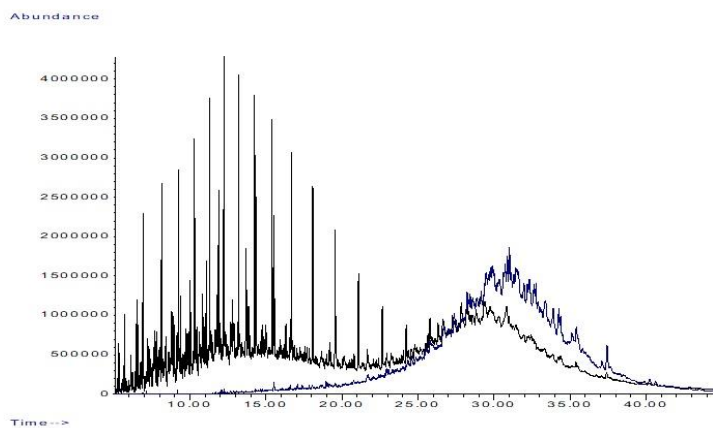
Za prikupljanje i obradu podataka korišćen je softver Mass Hunter.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

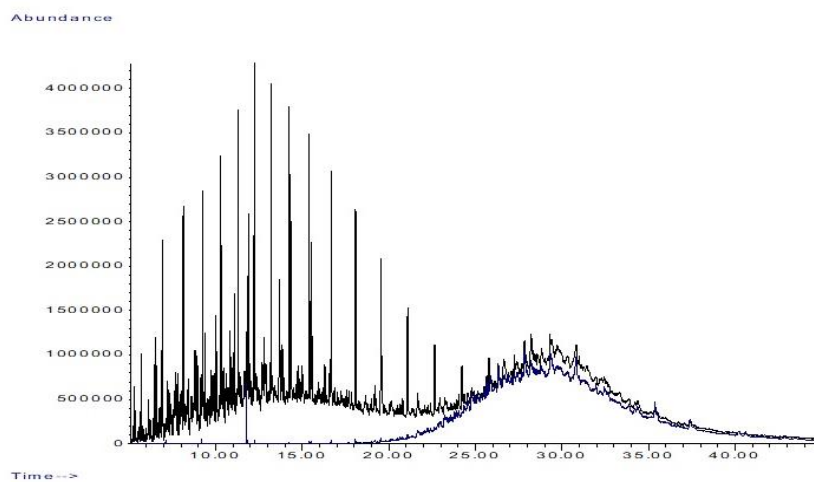
GC/MS ukupni jonski hromatogrami (TIC) analiziranih ulja su vizuelno upoređeni sa GC/MS ukupnim jonskim hromatogramom (TIC) standarda dizel i mineralnog ulja uz pomoć softvera 5977A MSD Data Analysis-opcija Overlay chromatograms. Dobijeni rezultati predstavljeni su slikama 1-7.



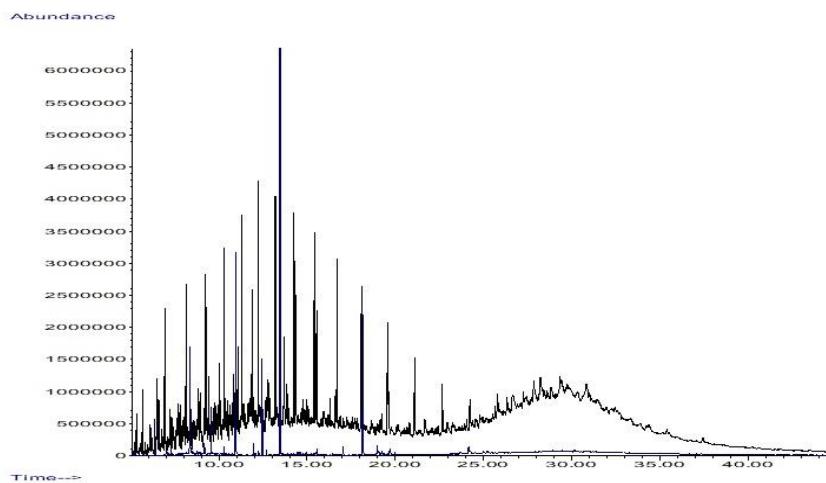
Sl. 1. GC/MS-Hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja bez aditiva



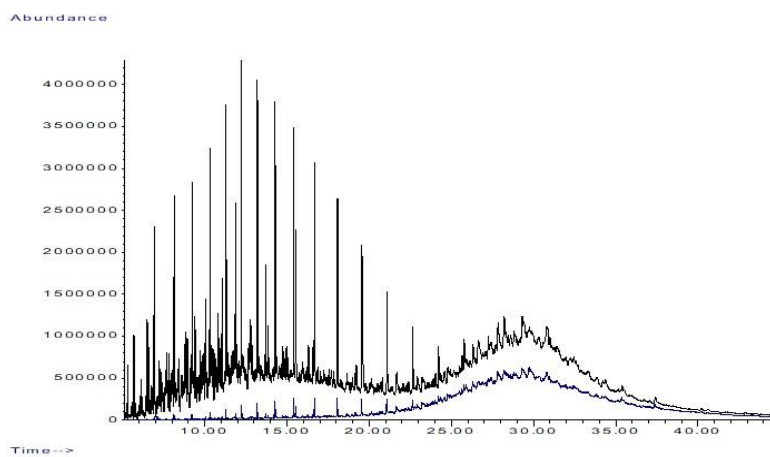
Sl. 2. GC/MS-preklopljen hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja sa realnim uzorkom otpadnog procesnog mašinskog ulja



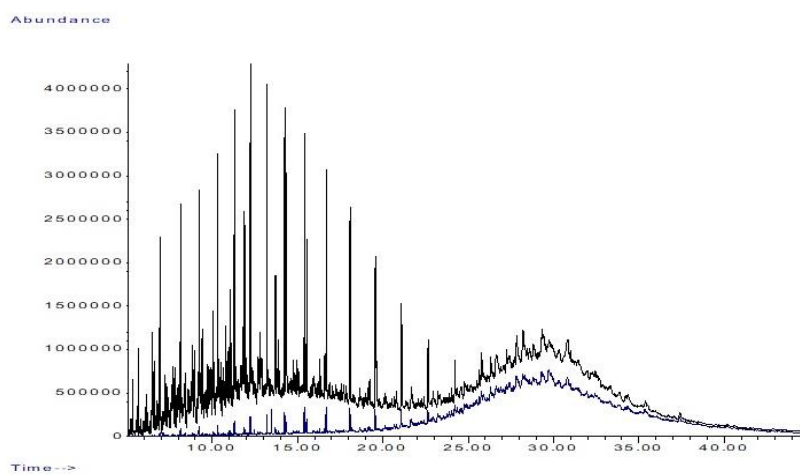
Sl. 3. GC/MS-preklopljen hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja sa realnim uzorkom otpadnog mineralnog nehlorovanog hidrauličnog ulja



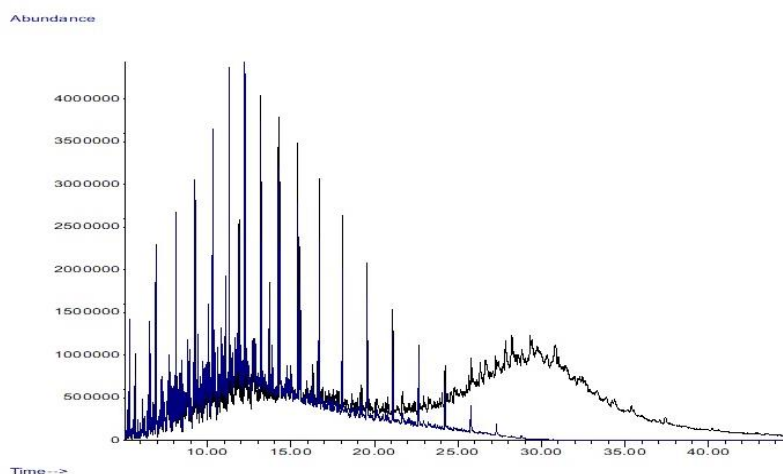
Sl. 4. GC/MS-preklopljen hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja sa realnim uzorkom sintetičkog motornog ulja



Sl. 5. GC/MS-preklopljen hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja sa realnim uzorkom nehlorovanog motornog ulja



Sl. 6. GC/MS-preklopljen hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja sa realnim uzorkom otpadnog motornog ulja



Sl. 7. GC/MS-preklopljen hromatogram standarda dizel i mineralnog ulja sa realnim uzorkom pogonskog i dizel ulja

Na slikama od 1 do 7 crnom bojom je prikazan hromatogram standarda poznatog porekla dizel i mineralnog ulja, a plavom bojom prikazani su hromatogrami realnih uzoraka otpadnih ulja.

Na slici 1, u rasponu retencionog vremena od 5-25 min, nalaze se pikovi koji potiču od ugljovodonika koji se nalaze u dizel ulju opsega C_{10} - C_{28} . Na većim retencionim vremenima od 25 min nalaze se ugljovodonici koji potiču od mineralnog motornog ulja sa sadržem ugljovodonika $>C_{28}$.

Na slici 2, vidi se iz priloženih hromatograma da se u otpadnom mašinskom ulju nalaze ugljovodonici sa većim sadržajem C atoma.

Na slici 3, takođe kod otpadnog mineralnog nehlorovanog hidrauličnog ulja, postoje ugljovodonici sa većim sadržajem C atoma, a tzv. grba koja se javlja je identična kao i ona koja nastaje kod analize standarda mineralnog ulja.

Na slici 4, kod sintetičkog ulja, vide se samo karakteristični pikovi određenih jedinjenja koji potiču od aditiva.

Na slikama 5 i 6 prikazani su hromatogrami otpadnog motornog ulja i na njima se uočavaju pikovi koji potiču od ugljovodonika sa nižim brojem C-atoma, ali i grba poreklom od mineralnog ulja.

Na slici 7 prikazan je hromatogram otpadnog pogonskog i dizel ulja sa karakterističnim pikovima do retencionog vremena do 27 min. Na ovaj način je moguće odrediti primarni izvor zagađenja uljima u kontaminiranim uzorcima zemljišta ili vode.

4. ZAKLJUČAK

Zaključuje se da ulja za podmazivanje, koja se emituju ili potencijalno emituju u životnu sredinu, treba da sadrže samo biorazgradive sastojke kako bi se eliminisali negativni uticaji kako na životnu sredinu tako i na zdravlje ljudi. Sve više su u upotrebi sintetička ulja koja ne sadrže ugljovodonike. Automobilska industrija je u stalnom napretku proizvodnje i izrade motora koji koriste sve manju količinu ulja, a takođe i industrija modernizuje svoje mašine i pogone. Ali i dalje ostaje velika količina otpadnog ulja koja mora da se na pravi način skladišti i dalje preradi. Postupci prerade otpadnih ulja radi ponovne upotrebe i regeneracije imaju prednost u odnosu na korišćenje u energetske svrhe ili druge odgovarajuće postupke tretmana. Ako otpadna ulja ne mogu da se ponovno iskoriste, ponovno upotrebe ili upotrebe kao gorivo, tretiraju se kao opasan otpad i sa istim se postupa u skladu sa Zakonom, i drugim propisima.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije za finansijsku podršku naznačenu Ugovorom o realizaciji i finansiranju naučnoistraživačkog rada u 2023. godini za Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, br. 451-03-47/2023-01/200052.

LITERATURA

- [1] A.M. Elkhaleefa, Waste Engine Oil Characterization and Atmospheric Distillation to Produce Gas Oil, *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, 5 (2016) 2249-8958.
- [2] M.J. Fuentes, R. Font, M.F. Gomez-Rico, I.M. Gullon, Pyrolysis and Combustion of Waste Lubricant Oil from Diesel Cars: Decomposition and Pollutants, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79 (2007) 215-226.
- [3] R.Vazquez-Duhalt, Environmental Impact of Used Motor Oil, 79 (1989) 1-23.
- [4] P. Nowak, K. Kucharska, M. Kaminski, Ecological and Health Effects of Lubricant Oils Emitted into the Environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16 (2019) 1-13.
- [5] C.C. Chua, P. Brunswick, H. Kwok, J. Yan, D. Cuthbertson, G. van Aggelen, D. Shang, Tiered Approach to Long-Term Weathered Lubricating Oil Analysis: GC/FID, GC/MS Diagnostic Ratios, and Multivariate Statistics, *Anal. Methods*, 12 (2020) 5236-5246.

-
- [6] Z. Wang, M. F. Fingas, Development of Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Identification Techniques, *Marine Pollution Bulletin*, 47 (2003) 423-452.
- [7] J. Manheima, K. Wehdea, W.T.J. Zhanga, P. Vozkab, M. Romanczyka, G. Kilazb, H.I. Kenttämaaa, Identification and Quantitation of Linear Alkanes in Lubricant Base Oils by Using GC×GC/EI TOF Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 30 (12) (2019) 2670-2677.
- [8] W. Krasodowski, M. Krasodowski, GC/MS Application in the Structural Group Analysis of Basic Lubricant Oils. Part I – State of Knowledge, *Nafta-Gaz*, 8 (2010) 711-718.
- [9] Z. Liang, L. Chen, M.S. Alam, S.Z. Rezaei, C. Stark, H. Xu, R.M. Harrison, Comprehensive Chemical Characterization of Lubricating Oils used in Modern Vehicular Engines Utilizing GC × GC-TOFMS, *Fuel*, 220 (2018) 792-799.
- [10] P. Kusch, Application of Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS) in Failure Analysis in the Automotive Industry, *Engineering Failure Analysis*, 82 (2017) 726-732.
- [11] C. Yang, Z. Yang, G. Zhang, B. Hollebone, M. Landriault, Z. Wang, P. Lambert, C.E. Brown, Characterization and Differentiation of Chemical Fingerprints of Virgin and used Lubricating Oils for Identification of Contamination or Adulteration Sources, *Fuel*, 163 (2016) 271-281.
- [12] E. Dominguez-Rosado, J. Pichtel, Chemical Characterization of Fresh, Used and Weathered Motor Oil via GC/MS, NMR and FTIR Techniques, *Proceedings of the Indiana Academy of Science*, 1, 12(2) (2003) 109-116.
- [13] G.S. Douglas, S.D. Emsbo-Mattingly, S.A. Stout, A.D. Uhler, K.J. McCarthy, Introduction to Environmental Forensics, 8. Hydrocarbon Fingerprinting Methods, (2015), 201-309.
- [14] D. Jokić, T. Cvijanović, P. Dugić, Metode za odvajanje sadržaja ukupnih naftnih ugljovodonika u uzorcima zemljišta, *Zbornik radova, III Simpozijum biologa i ekologa Republike Srpske*, 2 (2015) 227-239.
- [15] Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik RS”, br. 56/2010, 93/2019, 39/2021).
- [16] Pravilnik o uslovima, načinu i postupku upravljanja otpadnim uljima („Službeni glasnik RS”, br. 71/2010).