

**Jarosław MOLENDĄ**

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

**Janusz HOJDA**

Politechnika Radomska, Radom

## **OCENA EFEKTYWNOŚCI USUWANIA WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z RERAFINATÓW MINERALNYCH OLEJÓW PRZEPRACOWANYCH ZA POMOCĄ NATURALNEGO SORBENTU NIEORGANICZNEGO**

### **Słowa kluczowe**

Oleje przetworzone, rerafinacja, recykling, kancerogenność, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), sorpcja.

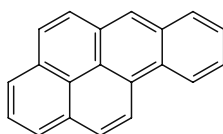
### **Streszczenie**

Celem pracy było zbadanie efektywności usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z rerafinatów mineralnych olejów przetworzonych, które oczyszczano za pomocą naturalnego sorbentu typu Jeltar 100. W artykule przedstawiono wyniki badań analitycznych, przeprowadzonych za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, w odwróconym układzie faz z detekcją w ultrafiolecie. Na podstawie oznaczonych stężeń poszczególnych związków z grupy WWA w próbkach przed sorpcją i po sorpcji oceniano efektywność usuwania tych związków z rerafinatu. Stwierdzono, że adsorpcja przy pomocy Jeltaru 100 umożliwia wysoko efektywną redukcję zawartości WWA w zakresie od 40 do 90%, co jest zależne od rodzaju związku. W przypadku benzo(a)pirenu możliwe było obniżenie jego stężenia w rerafinacie o ponad 78%.

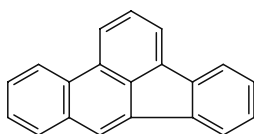
## Wprowadzenie

Rozwój maszyn i urządzeń technicznych, a także motoryzacji, wynikający z ogromnego postępu cywilizacyjnego, spowodował jednak nasilenie szeregu zjawisk negatywnych, wpływających na stan środowiska naturalnego. Jednym z nich jest zwiększenie ilości olejów smarowych (szczególnie silnikowych i przekładniowych) wycofanych z użycia na skutek granicznego pogorszenia ich właściwości eksploatacyjnych. Ilość tego typu odpadów jest kształtowana przez poziom technologiczny i stan liczebny parku samochodów i maszyn oraz jakość stosowanych środków smarowych [1, 2].

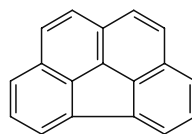
W czasie eksploatacji oleju, w wyniku różnego rodzaju przemian chemicznych (termooksydacji, polimeryzacji, kondensacji), wzrasta jego toksyczność, która wynika m.in. z powstawania w nim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [3, 4]. Niektóre z tych związków, zawierające od trzech do siedmiu skondensowanych pierścieni aromatycznych, znane są jako rakotwórcze, a Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska wytypowała szesnaście związków z tej grupy, których zawartość w środowisku naturalnym powinna być monitorowana. Wśród tych związków: benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten i benzo(k)fluoranten uznane zostały jako związki o najwyższej kancerogenności. Ich wzory chemiczne przedstawiono na rys. 1.



benzo(a)piren



benzo(b)fluoranten



benzo(k)fluoranten

Rys. 1. Struktury cząsteczkowe WWA o najwyższej kancerogenności

Zawartość WWA w olejach przepracowanych uzależniona jest od czasu ich użytkowania. Przykładowo, w oleju silnikowym eksploatowanym na dystansie 9800 km obserwowany jest ponad dwudziestokrotny wzrost zawartości benzo(k)fluorantenu w odniesieniu do zawartości tego związku w oleju świeżym. Natomiast dla benzo(a)pirenu, stężenie którego uznawane jest jako wskaźnik kancerogenności, możliwe jest blisko czterdziestokrotne podwyższenie jego zawartości w oleju, tj. z 0,5  $\mu\text{g/g}$  w badanym oleju świeżym do 19,5  $\mu\text{g/g}$  w oleju eksploatowanym na dystansie 9800 km [5, 6].

Oleje przepracowane, m.in. ze względu na obecność w nich rakotwórczych WWA, stanowią więc jeden z najbardziej masowych odpadów niebezpiecznych, zarówno w skali globalnej, jak i lokalnej. Odpowiednio zebrane i przetworzone mogą jednak stać się cennym surowcem, pod warunkiem zminimalizowania podczas ich przeróbki, zawartości związków kancerogennych, a przede wszystkim WWA [7–10].

Celem pracy było zbadanie efektywności usuwania WWA z produktów rerafinacji olejów przepracowanych za pomocą naturalnego sorbentu nieorganicznego typu Jeltar.

## 1. Obiekty i metodyka badań

Obiektem badań był produkt rerafinacji przepracowanych olejów mineralnych, przeprowadzonej według technologii Viscolube, bez poddawania go hydrorafinacyjnemu oczyszczaniu. Rerafinat poddano pięciokrotnej obróbce sorpcyjnej, metodą kontaktowania, z dostępnym komercyjnie sorbentem naturalnym typu Jeltar 100 (prod. Siarkopol, Tarnobrzeg), który był zastosowany w ilości ok. 5% w stosunku do masy każdej partii oleju. Następnie przeprowadzono oznaczenia ilościowe WWA za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej zarówno dla odpowiednio przygotowanych próbek, pozyskanych z rerafinatu przed sorpcją oraz po sorpcji i oddzieleniu sorbentu stałego od oleju metodą dekantacji.

Węglowodory aromatyczne ekstrahowano z próbek rerafinaru w postaci kompleksów typu *charge-transfer*, za pomocą 15-procentowego roztworu kofeiny w stężonym kwasie mrówkowym. Na uzyskany kompleks działano następnie silnym elektrolitem, w postaci 2-procentowego wodnego roztworu chlorku sodowego, co umożliwiło wydzielenie związków aromatycznych na drodze ekstrakcji cykloheksanem. Dalszą ekstrakcję WWA z otrzymanego roztworu prowadzono w układzie ciało stałe-ciecz, stosując jako eluent cykloheksan oraz żel krzemionkowy jako sorbent wypełniający kolumnienkę. Następnie cykloheksan odparowano, a analizę rozpuszczono w 1 cm<sup>3</sup> acetonitrylu i poddano badaniom chromatograficznym.

Analizy chromatograficzne prowadzono w odwróconym układzie faz, w następujących warunkach: kolumna: LiChrospher PAH (25 cm), objętość nastrzyku: 20 µl, temp. pracy kolumny: 30° C, rozpuszczalniki: woda/acetonitryl (odgazowane za pomocą ultradźwięków), przepływ rozpuszczalników: 1 ml/min, detekcja: UV przy długości fali 254 nm.

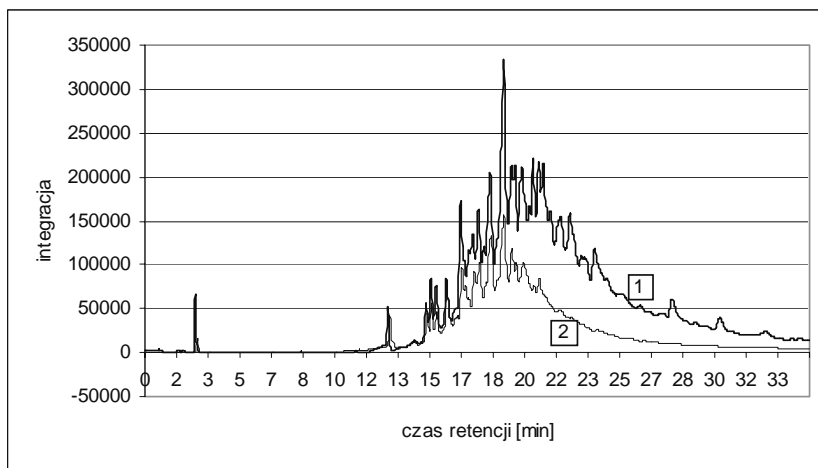
Optymalne parametry prowadzenia rozdziału chromatograficznego dobrano eksperymentalnie, ustalając następujący gradient eluentów:

- 0 min – woda (40%) : acetonitryl (60%),
- 3 min – woda (40%) : acetonitryl (60%),
- 15 min – woda (0%) : acetonitryl (100%),
- 35 min – woda (0%) : acetonitryl (100%).

Do identyfikacji czasów retencji poszczególnych związków i sporządzenia krzywych kalibracyjnych zastosowano wzorce chromatograficzne firmy Baker.

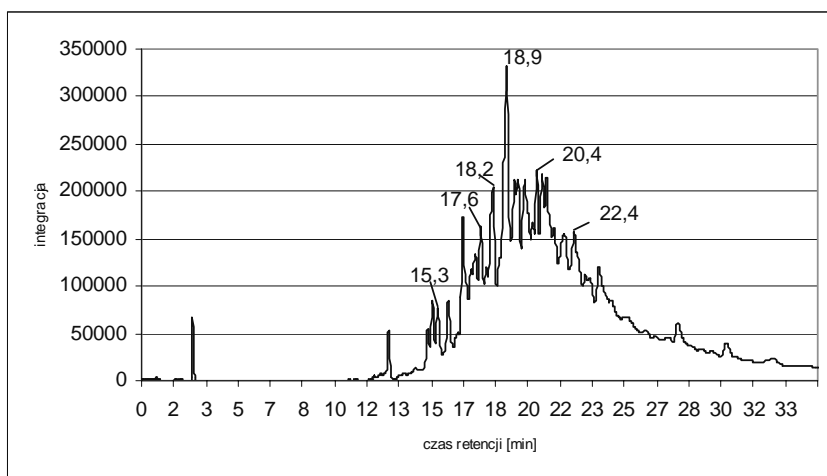
## 2. Wyniki badań i ich dyskusja

Zestawienie chromatogramów próbek, otrzymanych z wyjściowego produktu rerafinacji oraz po sorpcji z wykorzystaniem Jeltaru 100, przedstawiono na rys. 2.

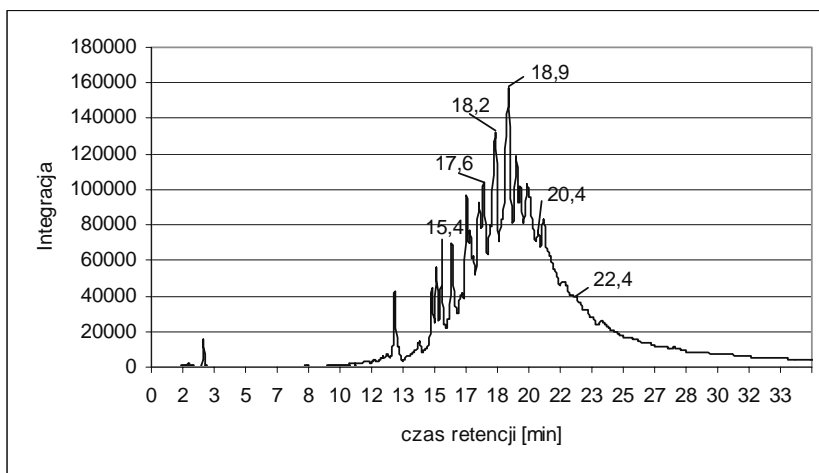


Rys. 2. Porównanie chromatogramów ekstraktów z oleju rafinowanego przed sorpcją (1) i po sorpcji za pomocą sorbentu Jeltar 100 (2)

Analiza chromatogramów wskazuje jednoznacznie na usunięcie podczas sorpcji cięższych związków organicznych, prawdopodobnie żywic, które eluowane były w czasie retencji dłuższym niż 20 minut. Ponadto obserwuje się obniżenie intensywności poszczególnych sygnałów chromatogramu próbki po sorpcji w porównaniu do chromatogramu wyjściowego. Wskazuje to również na obniżenie zawartości innych niż żywicznych związków organicznych struktury aromatycznej. W badanych próbkach zidentyfikowano obecność pięciu związków spośród 16 poszukiwanych substancji z grupy WWA, które wyeluowane zostały przy czasach retencji: benzo(a)antracen – 15,3 min, benzo(b)fluoranten – 17,6 min, chryzen – 18,2 min, piren – 20,4 min, benzo(a)piren – 22,4 min (rys. 3 i 4).

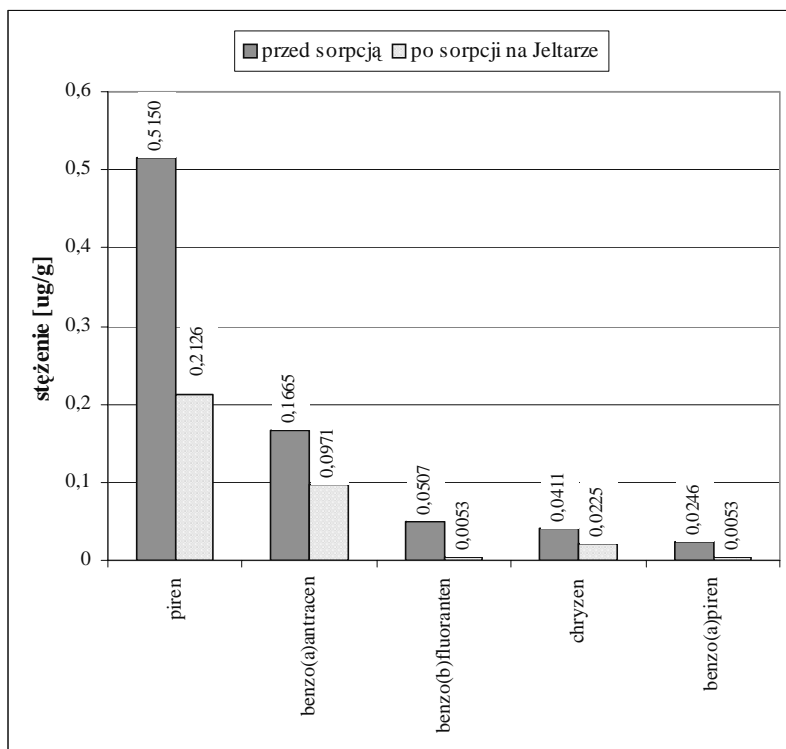


Rys. 3. Chromatogram ekstraktu z rafinowanego oleju przed sorpcją



Rys. 4. Chromatogram ekstraktu z rafinowanego oleju po sorpcji

Na podstawie wyznaczonych wcześniej krzywych kalibracyjnych określono zawartość zidentyfikowanych WWA w badanych próbkach. Porównanie uzyskanych wyników badań ilościowych przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Wpływ procesu sorpcji na zawartość WWA w rafinatach

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że stężenie pirenu w rerafinacie maleje na skutek przeprowadzonej sorpcji i w badanych próbkach wynoszą odpowiednio: przed sorpcją 0,5150 ug/g, natomiast po sorpcji – 0,2126 ug/g. W przypadku benzo(a)antracenu i chryzenu również stwierdzono spadek ich zawartości w próbce, a stężenia po sorpcji kształtują się na poziomie 0,0694 ug/g dla benzo(a)antracenu przy wartości w rerafinacie wyjściowym wynoszącej 0,1665 ug/g i 0,0186 ug/g dla chryzenu w stosunku do rerafinatu wyjściowego, w którym zawartość wynosiła 0,0411 ug/g. Stwierdzono także, iż zawartości benzo(a)pirenu, przyjmowane jako wskaźnik toksyczności i kancerogenności oleju, wyraźnie maleją i kształtują się na poziomie 0,0053 ug/g po sorpcji w porównaniu do 0,0246 ug/g oleju przed sorpcją. W przypadku benzo(b)fluorantenu jego zawartość w rerafinacie po sorpcji wynosi 0,0454 ug/g, a w rerafinacie przed sorpcją 0,0507 ug/g. Oznaczenia ilościowe wskazują, iż obróbka rerafinatu za pomocą sorbentu Jeltar 100 pozwala na redukcję zawartości związków chemicznych z grupy WWA nawet o 90%, co zaobserwowano dla benzo(b)fluorantenu. W przypadku najbardziej kancerogennego związku spośród oznaczanych WWA, tj. benzo(a)pirenu stwierdzono redukcję jego zawartości w rerafinacie, na skutek przeprowadzonej sorpcji o ponad 78%. Natomiast najłagodniejszy efekt adsorpcyjny stwierdzono w przypadku benzo(a)antracenu, którego zawartość w rerafinacie po sorpcji zmniejszyła się o około 40% w odniesieniu do stężenia w próbce przed obróbką sorpcyjną.

## Podsumowanie

Przeprowadzone prace eksperymentalne wskazują na wysoką efektywność usuwania wielopierścieniowych związków aromatycznych z produktów rerafinacji olejów przepracowanych za pomocą sorbentu typu Jeltar 100. W wyniku zastosowania wytypowanego materiału sorpcyjnego istnieje możliwość obniżenia zawartości szkodliwych WWA maksymalnie o 90%, co jest jednak ściśle uzależnione od struktury chemicznej adsorbowanego związku. W przypadku najbardziej szkodliwego benzo(a)pirenu efektywność jego usuwania adsorpcyjnego kształtuje się na poziomie 78%.

## Bibliografia

1. Magiera J., Markiewicz M., Komorowicz T., Głuszek A.: Oleje przepracowane – odpad niebezpieczny. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, 1–2, 49–66.
2. Syrek H.: Trendy w recyklingu olejów odpadowych w UE. Systemy zbiórki oraz metody przemysłowego wykorzystania olejów odpadowych. *Recykling*, 2005, 2, 13–15.

3. Kluska M.: Wpływ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na zachorowalność na choroby nowotworowe. *Chemia i Inżynieria Środowiska*, 2006, 13, S4, 555–565.
4. Matuszewska A., Mazurkiewicz A., Molenda J.: Mechanizm powstawania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w mineralnych olejach silnikowych. *Problemy Eksploatacji*, 2002, 3, 167–178.
5. Korzysta E., Grądkowski M., Molenda J.: Wpływ utleniania oleju mineralnego na zawartość w nim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. *Problemy Eksploatacji*, 1999, 4, 37–46.
6. Mazurkiewicz A., Matuszewska A., Molenda J.: Wpływ czasu eksploatacji mineralnego oleju silnikowego na zawartość w nim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Materiały konferencyjne „Pojazd a środowisko”, Radom, 2003, 291–298.
7. Magiera J.: Rerafinacja olejów przetworzonych. WNT, Warszawa, 2006.
8. Molenda J., Grądkowski M., Makowska M.: Ocena sposobów zagospodarowania odpadowych środków smarowych. *Mat. konf. „Problemy unieszkodliwiania odpadów”*, Warszawa, 2003, 128–131.
9. Syrek H.: Recykling olejów odpadowych – nowoczesne procesy przeróbki. *Recykling*, 2005, 3, 19–21.
10. Wasiaś W., Urbaniak W., Rykowska I., Fall J.: Oleje przetworzone i produkty ich destylacji. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2000, 4, 357–364.

Recenzent:  
**Andrzej KULCZYCKI**

**An evaluation of the effectiveness of polycyclic aromatic hydrocarbons removal from the reraffinates of used mineral oils by means of natural inorganic sorbent**

**Key words**

Used oils, reraffination, cancerogenity, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sorption.

**Summary**

This work aims at the investigation of the effectiveness of PAH removal from reraffinates of used mineral oils by means of natural sorbent (Jeltar 100). The paper presents the results of the research realized by reverse-phase high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection. Based on the determined concentrations of individual PAHs in specimens before and after sorption, the effectiveness of such compounds removal has been evaluated.

The conclusion is that adsorption on Jeltar 100 enables a highly effective reduction of PAH content in the range of 40–90%, depending on the type of compound. In the case benzo(a)pyrene, it was possible to reduce its concentration in reraffinate by more than 78%.