

Mile Stojilković, Mirjana Pavlović

ISSN 0350-350X

GOMABN 48, 1, 75-81

Stručni rad/Professional Paper

UDK 621.892 : 620.26 : 502.7 : .003.1 : 614.7

UTJECAJ MAZIVA NA OKOLIŠ

Sažetak

Sve vrste maziva smatraju se zagađivačima okoliša. Otpadna maziva svrstana su među opasne, toksične i kancerogene otpadne materijale, zagađivače zemljišta, vode i atmosfere. Nositelji toksičnosti i kancerogenosti su, prije svega, produkti oksidacijske i termičke razgradnje maziva. Procesi oksidacije maziva odvijaju se konstantno, ne samo tijekom eksploatacije, već i tijekom skladištenja, pri čemu nastaju kiseli produkti, smole i asfalteni. Pod utjecajem visokih temperatura, uz katalitičko djelovanje vrućih metalnih površina klipova i cilindara, nastaju štetni produkti koji sadrže policikličke arome (PCA) različitih potencijala kancerogenosti. U nekim otpadnim uljima otkrivena je prisutnost polikloriranih bifenila (PCB), vrlo toksičnog i kancerogenog djelovanja, koji razara imunološki sustav organizma. Osim toga, otpadna ulja sadrže dušikove i sumporne okside, kao produkte izgaranja goriva s kojima dolaze u dodir.

Nekontrolirano razlijevanje otpadnih ulja opasno ugrožava okoliš narušavajući prirodnu ravnotežu. Posljedice zagađenja okoliša su danas očigledne: globalno zagrijavanje našeg planeta je uzrok učestalih uragana, poplava, tsunamija, suša itd. Uvođenje precizno definirane zakonske regulative u oblasti upravljanja otpadnim mazivima i jačanje ekološke svijesti pomaže spoznaji da je zaštita okoliša, ma kako se činila skupom, još uvijek jeftinija od cijene sanacija nastalih šteta. Osim toga, planet Zemlja nije dat samo nama na korištenje i zato imamo obvezu sačuvati ga i za buduće generacije, naše potomke.

IMPACT OF LUBRICANTS ON THE ENVIRONMENT

Abstract

All types of lubricants are considered as harmful contaminants to the environment. Waste lubricants are classified as dangerous, toxic and cancerogenic waste materials and soil, water and air contaminants. Toxicity and cancerogenicity are, primarily, based on the products of oxidation and thermal degradation of lubricants. Oxidation processes of lubricants are continuous, not only during exploitation, but also during storage. These processes produce acid products, resins and

asphaltenes. Under the influence of high temperatures and along with the catalytic effect of hot metal surfaces of pistons and cylinders, harmful products containing polycyclic aromatics (PCA) of various cancerogenic potential are generated. In some waste oils the presence of polychlorinated biphenyls (PCB) has been identified with high toxicity and cancerogenic impact which destroys the immune system. Besides, waste oils contain nitrogen and sulfur oxides, as products of fuel oxidation with which they are in contact.

Uncontrolled spilling of waste oils is a serious threat to the environment because it destroys natural balance. Consequences of the environment contamination are obvious: global warming of our planet is the cause of frequent hurricanes, floods, tsunamis, droughts etc.

By introducing accurately defined legal regulation in the field of waste oil management and by improving the environmental awareness contributes to the conclusion that the environment protection, regardless of its costs, is less expensive than the remediation of damages. Besides, the Earth was not given only to us to use it and therefore we are obliged to protect it for the sake of future generations, our descendants.

Uvod

Nafta i njezini derivati su osnova modernog industrijskog razvoja, ali nažalost, istovremeno i osnovni zagađivači okoliša. Zagađivanje okoliša naftom i derivatima je najmasovnije i najšire rasprostranjeno, počevši od individualnih utjecaja čovjeka kao korisnika motornih vozila i drugih mehaničkih sustava do kontinuiranog utjecaja svih grana industrije i svih oblika privrednih djelatnosti. Suglasno svim dosadašnjim rezultatima istraživanja, sve vrste maziva, svježa, rabljena ili otpadna, smatraju se zagađivačima okoliša.

Sva maziva, a naročito otpadna, uništavaju mikrofloru zemljišta i čine ga neplodnim za duže vrijeme, jer se biološki teško i sporo razgrađuju. I u vrlo malim koncentracijama vodu čine neupotrebljivom za piće, zbog mirisa i okusa te zbog opasnosti za zdravlje. Produkti izgaranja predstavljaju opasne zagađivače atmosfere.

Kada se radi o otpadnim uljima, stupanj opasnosti povećava se u ovisnosti o dužini uporabe i težini uvjeta rada.

Sirova nafta i glavni tehnološki procesi prerade

Sirova nafta predstavlja mješavinu:

- ugljikovodika – parafina, naftena i aromata (više od 75 %)
- organskih spojeva (S, N, O)
- metala (V, Ni, Fe...)
- organskih i anorganskih soli
- vode

Elementarni sastav sirove nafte:

- ugljik (C) 83,9 – 86,8 %
- vodik (H) 11,0 – 14,0 %
- sumpor (S) 0,06 – 8,00 %
- dušik (N) 0,02 – 1,70 %
- kisik (O) 0,08 – 1,82 %
- metali 0,00 – 0,14 %

U skladu sa sadržajem ugljikovodika sirove nafte su podijeljene u tri osnovne grupe:

1. PARAFINSKE – Sadrže preko 75 % parafina. To su lake nafte (gustoće kod $15\text{ }^{\circ}\text{C} < 870\text{ kg/m}^3$) bogate lakim i srednjim destilatima. Ostatak od atmosferske destilacije pogodan je za proizvodnju baznih ulja visokog indeksa viskoznosti.
2. NAFTENSKE – Sadrže preko 70 % naftena. To su srednje nafte (gustoće kod $15\text{ }^{\circ}\text{C}$: $870 - 920\text{ kg/m}^3$) siromašne lakim frakcijama. Atmosferski ostatak (do 80 %) pogodan je za proizvodnju baznih ulja naftenskog tipa koja karakterizira nisko tećište i nizak indeks viskoznosti.
3. AROMATSKE/ASFALTNE – Sadrže više od 60 % aromatskih prstena. To su teške nafte (gustoća kod $15\text{ }^{\circ}\text{C}$: $920 - 1000\text{ kg/m}^3$) i vrlo teške nafte (gustoća kod $15\text{ }^{\circ}\text{C} > 1000\text{ kg/m}^3$) s visokim sadržajem visokomolekularnih smolastih materija i asfaltena.

Prema sadržaju sumpora sirove nafte dijele se na:

- niskosumporne $\leq 0,5\text{ } \% \text{ S}$
- srednjosumporne $0,51 - 1,0\text{ } \% \text{ S}$
- visokosumporne $1,01 - 3,0\text{ } \% \text{ S}$
- vrlo visokosumporne $> 3,0\text{ } \% \text{ S}$

Od vrste sirove nafte ovisi izbor tehnologije prerade. Glavni tehnološki procesi jesu:

- destilacija (atmosferska destilacija, vakuumska destilacija)
- krekiranje (prevođenje viših ugljikovodika u niže različitim postupcima: termičko krekiranje, katalitičko krekiranje, hidrokrekiranje)
- reformiranje (proizvodnja visokooktanskog iz primarnog benzina)
- polimerizacija (katalitički postupak za dobivanje visokooktanskih komponenti za benzin)
- izomerizacija (katalitički proces za dobivanje visokooktanskih proizvoda)
- hidrodosulfurizacija (prethodi svim katalitičkim procesima za odvajanje sumpora)

Iz sirove nafte se atmosferskom destilacijom odvajaju frakcije različitih vrelišta bez strukturalnih promjena. Proizvodi koji se dobivaju ovim procesom prerade su: naftni plinovi ($C_1 - C_4$), laki benzin, primarni benzin, dizelsko gorivo i atmosferski ostatak. Atmosferski ostatak je sirovina za proces vakuumske destilacije pri čemu se kao produkti dobivaju: vakuumsko plinsko ulje, uljni destilati i vakuumski ostatak.

Uljni destilati su sirovina za proizvodnju baznih ulja, koja se odgovarajućom formulacijom namješavaju s aditivima pri čemu se dobivaju maziva ulja.

Utjecaj baznih ulja na okoliš

Bazna ulja se dobivaju različitim tehnološkim postupcima:

- Kisela rafinacija – zastarjela, napuštena tehnologija uz korištenje H_2SO_4 . Veliki zagađivač.
- Solventna rafinacija – najčešće zastupljena primjenom N-metil-pirolidona, dok se ekstrakcija furfuralom napušta zbog velikog zagađenja.
- Hidrorafinacija – katalitički proces kojim se smanjuje sadržaj aromata, poboljšava oksidacijska stabilnost, indeks viskoznosti i dr. Tehnologija koja je sve zastupljenija.
- Deparafinacija – poboljšava tećište ulja.

Neželjeni sastojci baznih ulja koji štetno utječu na okoliš su:

- Sumporni spojevi koji su prisutni u sirovoj nafti, a nastaju i tijekom prerade.
- Dušikovi oksidi koji nastaju termičkom i katalitičkom razgradnjom mnogih kompleksnih dušikovih spojeva.
- Naftenske kiseline koje postoje u naftama, a nastaju razgradnjom kisikovih spojeva u nekim rafinerijskim procesima.
- Aromati koji postoje u naftama i nastaju tijekom procesa prerade.

Najviše problema stvaraju spojevi sumpora. Sve štetne sastojke treba u što većoj mjeri odvojiti u rafinerijskoj preradi modernim tehnološkim procesima kako bi se izbjegla njihova prisutnost u baznom ulju i finalnom mazivom ulju čijom se primjenom zagađuje okoliš.

Kada se radi o rijetkim i kratkotrajnim kontaktima s dobro rafiniranim baznim uljima (solventna ili hidrorafinacija), ne bi trebalo doći do bilo kakvih posljedica toksičnog djelovanja. Međutim, pri čestim i dugotrajnim kontaktima one se ne mogu potpuno isključiti. Mogu se pojaviti nadražaji kože i dermatitis, što ovisi o stupnju rafiniranosti.

Utjecaj aditiva na okoliš

Aditivi koji se danas koriste za proizvodnju maziva ne predstavljaju veliku opasnost za zdravlje korisnika. Međutim, ne isključuje se mogućnost toksičnog ponašanja aditiva, osobito kada se radi o većim koncentracijama i dužem kontaktu s njima ili mazivima. To posebno vrijedi ako se ne koristi zaštitna oprema i ne vodi računa o higijeni. Veliki broj štetnih aditiva je izbačen iz uporabe:

- spojevi olova zbog toksičnosti
- fenil-2-naftilamin (antioksidant) zbog kancerogenosti
- natrijev nitrit (inhibitor korozije) zbog kancerogenosti
- triaril fosfat (zaštita od trošenja) zbog štetnog utjecaja na živčani sustav
- klorirani ugljikovodici zbog toksičnog utjecaja na jetru i bubrege

Utjecaj komercijalnih maziva na okoliš

Toksičnost i kancerogenost komercijalnih maziva, kao što se može zaključiti, ovisi o osobinama baznih ulja, koncentraciji i karakteru aditiva. Maziva, proizvedena od dobro rafiniranih baznih ulja i suvremenih paketa aditiva ne pokazuju neko primjetno toksično svojstvo, ali se ne isključuje mogućnost da u slučaju dužeg i češćeg kontakta dođe do nadražaja kože, alergije ili dermatitisa. Ako sadrže lako ispariva ugljovodikova otapala, može se pojaviti problem s dišnim organima.

Vrlo male koncentracije ulja u pitkoj vodi izazivaju akutne smetnje kod ljudi kao što su mučnina, povraćanje i dijareja. Negativan utjecaj je prisutan i na floru i faunu. Vrlo male količine ulja u organizmu ptice dovode do negativnih procesa u aktivnosti enzima, promjeni strukture vezivnog tkiva i drugo. Ulje i emulzije u vodi mogu praktično uništiti produkciju algi i planktona, čime se direktno smanjuje količina hrane za ribe. Uljne mrlje na površini vode remete režim razmjene kisika (aeracije), smanjuju utjecaj svjetlosti i time ometaju proces fotosinteze.

Sadržaj štetnih spojeva (policiklički aromati, sumpor i dr.) smanjuje se i ograničava modernizacijom tehnoloških postupaka prerade nafte.

Toksičnost i kancerogenost rabljenih (otpadnih) mazivih ulja

Bez obzira na stupanj rafinacije baznih ulja od kojih se proizvode i bez obzira na koncentraciju i karakter aditiva koje sadrže, otpadna maziva ulja često karakteriziraju toksičnost i kancerogenost. Nositelji takvih osobina su različiti zagađivači i degradacijski produkti koji nastaju tijekom uporabe ulja. Stupanj toksičnosti i potencijal kancerogenosti ovise o koncentraciji i karakteru zagađivača, odnosno degradacijskih produkata. Koncentracije zagađivača i degradacijskih produkata ovise o dužini uporabe ulja, uvjetima rada i nekim karakteristikama motora ili industrijskih sustava.

Od vanjskih zagađivača registrirani su:

- spojevi olova i drugi produkti izgaranja goriva, te policiklički aromati porijeklom iz goriva – kod motornih ulja,
- poliklorirani bifenili i poliklorirani terfenili,
- različita otapala, klorirani ugljikovodici,
- strugotine metala kod ulja za rezanje,
- mikroorganizmi kod otpadnih emulzija

Tijekom jednog intervala zamjene ulja u ulju za dizelove motore koncentracija policikličkih aromata poraste deset, a u ulju za benzinske motore sto puta. To znači da su otpadna ulja iz benzinskih motora veći ekološki problem od ulja iz dizelovih motora. Međutim, kod dizelovih motora ekološki problem predstavljaju i krute čestice u ispušnim plinovima. Na njima se adsorbiraju ugljikovodici neizgorjelog goriva i neizgorjelog ulja.

Tretman otpadnih mazivih ulja

Pored sve veće brige o prikupljanju otpadnih ulja, ogromna ih se količina izgubi na različite načine. Postoje mnoge mogućnosti, a najčešće se spominju slijedeće:

- prolijevanje prilikom manipuliranja,
- curenje zbog neispravnosti ambalaže, industrijskih sustava i motora,
- izgaranje tijekom uporabe,
- prolijevanje prilikom zamjene i nekontrolirano bacanje u smeće, zemljište, kanalizaciju, vodotokove.

Najveći ekološki problem predstavljaju osobna vozila, odnosno vozači koji ulje mijenjaju sami i najčešće ga bacaju gdje stignu.

Metode obrade otpadnih ulja su slijedeće:

- spaljivanje
- rerafinacija
- regeneracija

Otpadno ulje može biti direktno spaljeno u odgovarajućem postrojenju. U tom slučaju neophodna je precizna i pouzdana kontrola emisije štetnih tvari koje se stvaraju kao produkti izgaranja kao npr: Pb, Ba, Ca, Mg, Zn, Al, Cr, Cu, Fe, Si i Sn koji potječu od metalno-organskih spojeva – aditiva. Od drugih anorganskih elemenata čija je prisutnost značajna treba posebno izdvojiti: S, N, P, Cl i Br. Mora se voditi precizna kontrola svih prisutnih nepoželjnih primjesa kako bi se spriječilo nekontrolirano izdvajanje vrlo štetnih kiselih oksida NO_x , N_2O , SO_2 , P_2O_5 , kao i nekih halogenih kiselina, policikličkih organskih spojeva koji nastaju iz odgovarajućih policikličkih aromatskih spojeva.

Rerafinacijom se proizvode rerafinirana bazna ulja, koja se koriste za proizvodnju novih maziva. Nakon izdvajanja grubih mehaničkih nečistoća kombiniraju se postupci kao što su atmosferska i vakuum destilacija, solventna ili hidrorafinacija i druge. Sve veći je broj kompanija u svijetu koje se bave rerafinacijom, odnosno proizvodnjom rerafiniranih baznih ulja.

Regeneracija je relativno jednostavan postupak. Od postupaka se koriste gravitacijsko taloženje vode i drugih grubih zagađivača, odvajanje ulja dekantiranjem, te filtriranje i centrifugiranje. Može se obavljati na lokaciji korisnika, a primjenjuje se na hidraulička, zupčanička, turbinska i kompresorska ulja, kod kojih nije došlo do degradacijskih promjena kemijske prirode.

Motorna ulja se ne mogu regenerirati. Ona su zagađena produktima oksidacije i termičke razgradnje ugljikovodika, degradacijskim produktima aditiva, vodom, gorivom, česticama ugljika i metala te različitim vanjskim zagađivačima. Ova ulja se usmjeravaju na rerafinaciju, ukoliko zadovoljavaju uvjete u pogledu sadržaja klora i polikloriranih bifenila.

Zaključci

Sve vrste maziva su opasni zagađivači okoliša. Utvrđena je toksičnost i kancerogenost vakuumskih destilata i svih ulja koja sadrže policikličke arome. Nije utvrđena kancerogenost dobro rafiniranih baznih ulja i maziva proizvedenih od njih. Konstatirano je da većina aditiva koji se u novije vrijeme koriste za proizvodnju maziva ne pokazuje visoku toksičnost.

Otpadna maziva ulja, bez obzira na kvalitetu baznih ulja i aditiva, pokazuju određenu toksičnost i kancerogenost. Nositelji takvih osobina su različiti zagađivači i degradacijski produkti ulja što nastaju tijekom uporabe. Stupanj zagađenja i degradacije u korelaciji je s dužinom uporabe. Ekološki najopasnija su motorna otpadna ulja, posebice iz benzinskih motora.

Utvrđena je kancerogenost polikloriranih bifenila i polifluorotriphenila, te toksičnost produkata njihovog nepotpunog izgaranja – dioksina. Halogeni derivati i produkti njihovog izgaranja su također toksični i opasni za zdravlje ljudi.

Zakonskim propisima reguliraju se: kategorizacija, skupljanje, selekcija, skladištenje i obrada otpadnih ulja. Uporaba otpadnih ulja kao energenata podrazumijeva ložišta koja osiguravaju potpuno izgaranje i kontrolu ispušnih plinova. Međutim, velika količina otpadnih mazivih ulja baca se na tlo, u kanalizaciju i rijeke.

Literatura/References

- [1] Sokolović S.: Treatment of used engine and industrial oils in the territory of Novi Sad, Research Project, University of Novi Sad, Faculty of Technology, october 1993
 [2] Kress D.: End users for used oil – a market perspective, Par Excellence Developments Inc., Sudbury, Canada, 2005
 [3] Stojilković M.: Primena maziva, YUNG, Beograd (2005)
 [4] Troyer D., Fitch J.: Oil Analysis Basics, Noria Corporation (1999)
 [5] Ridderikhoff H., Horvath P.: Razmatranje utjecaja zaštite zdravlja, okoliša i sigurnosti pri izboru baznih ulja za industrijska maziva, XXXVI stručno znanstveni skup Maziva 2003, Rovinj, Separat No. 356.
 [6] Bartz W.J., Ekotribologija, XXXVI stručno znanstveni skup Maziva 2003, Rovinj, Separat No. 347.
 [7] Hewstone R.K., Spiess G.T., Handling, reuse and disposal of used lubricating oils, Institute of Petroleum, *Petroleum review*, *ISSN* 0020-3076, 1988

UDK	ključne riječi	key words
621.892	maziva	lubricants
620.26	opasni materijali	dangerous goods
502.7	zaštita prirode	protection of nature
.003.1	gledište ekonomske ekologije	economic ecology viewpoint
614.7	zaštita okoliša	environment protection

Autori/Authors

mr.sc. Mile Stojilković, e-mail: Mile.Stojilkovic@rns-nis.co.rs

Mirjana Pavlović, dipl. ing., e-mail: Mirjana.Pavlovic@rns-nis.co.rs

Naftna industrija Srbije A.D., NIS Petrol, Rafinerija nafte, OD Rafinerija nafte Novi Sad

Primljeno/Received

12.9.2007.

Prihvaćeno/Accepted

2.3.2009.