

المعالجة الكيميائية بالحامض/طين لزبوت المحركات المستعملة لإعادة تدويرها واستخدامها

المهدي محمد المكي*¹، مال جمعة أبو القاسم² خديجة صالح المهدي³

^{1,3} قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سبها، ليبيا

mah.almaky@sebhau.edu.ly

² قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الزاوية، الزاوية ليبيا

المخلص:

زيت التزيب هو سائل لزج يستخدم لتزيب الاجزاء المتحركة في المحركات، وتعتبر الزيوت المستعملة نفايات ضارة بالصحة والبيئة. هذا البحث يعرض جانباً مهماً من استخدامات الكيمياء في مجال إعادة تدوير المخلفات. الزيت المستعمل يمكن إعادة تدويره بالمعالجة الكيميائية لينتج زيت قاعدة مماثل لإنتاجه بطرق أخرى. هنا تمت معالجة الزيت المستعمل بواسطة حمض الخليك وكذلك حمض الكبريتيك، ثم معالجته بطين الكاولين، ودراسة التغيرات بعد المعالجة. استخدم مطياف FTIR والعديد من التقنيات الفيزيوكيميائية مثل اللزوجة والوزن النوعي ودرجة الوميض والانسكاب لدراسة مواصفات الزيت المعاد تدويره في كل حالة ومعرفة مدى صلاحيته للاستخدام من جديد.

لزوجة الزيت الغير مستعمل كانت $200\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ عند 40°C وللزيت المستعمل كانت $180\text{mm}^2\text{s}^{-1}$. يعزى هذا الانخفاض لاستهلاك اضافات اللزوجة المضافة لتحسين خواص الزيت، وكذلك اختلاط الزيت المستعمل بوقود الجازولين الخفيف. وعند معالجة الزيت المستعمل بحمض الخليك انخفضت لزوجته فأصبحت $95\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ وذلك بسبب ازالة الملوثات التي كانت تعمل على رفع اللزوجة. أما عند معالجته بحمض الكبريتيك انخفضت اللزوجة حتى $80\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ نظراً لاستهلاك كامل اضافات اللزوجة، وكذلك لحدوث تكسير للسلاسل البرافينية للزيت أثناء عملية المعالجة.

بمقارنة قيمة اللزوجة عند 40°C وعند 100°C نلاحظ انخفاضها في الحالتين وهذا يؤكد فعالية الطريقتين في ازالة الشوائب الموجودة بالزيت وإعادة كزيت اساس، مع ملاحظة ان حمض الخليك يجعل الزيت يفقد 52.25% من قيمة لزوجته، بينما حمض الكبريتيك يجعله يفقد أكثر من 60.5% من لزوجته، وهذه نتيجة سلبية لاستخدام حمض الكبريتيك مقارنة بحمض الخليك، الا انه بصفة عامة فإن خواص الزيت المعاد تدويره في كلتا الحالتين تعتبر جيدة ولا تزال في المستوي المطلوب الصالح للاستعمال كزيت اساس.

الكلمات المفتاحية: زيوت التزيب، المعالجة الكيميائية، اللزوجة، زيت قاعدة، إعادة التدوير.

1. المقدمة Introduction

زيت التزيب Lubricating Oil هو زيت يستخدم لتزيب محركات الاحتراق الداخلي الغرض الاساسي منه هو تزيب الاجزاء المتحركة وتسهيل الحركة الميكانيكية للمحركات والآلات المختلفة، فقلل الاحتكاك وتوفير الطاقة والوقود وتسرع في الاداء وتحافظ على المعدات من التآكل والبلي، كما تسهم في تبريد المحرك اثناء التشغيل بتقليل درجات حرارة التشغيل في تلك المعدات [1]. معظم الزيوت حديثاً تستخرج من النفط الخام ويضاف اليه مواد لتحسين خصائص محده. ومن أهم خصائص الزيت التي يعتمد عليها في تزيب الاجزاء المتحركة هي اللزوجة Viscosity، وهي مقياس لمدى تغير سريان الزيت مع تغير درجة الحرارة. حيث يجب ان تكون اللزوجة عالية بالقدر الذي يحافظ على تزيب الاجزاء المتحركة، كما يجب ان تكون منخفضة بالقدر الذي يسمح للزيت بالحركة بين اجزاء المحرك [2].

يتألف التركيب الكيميائي للزيت الأساس من الهيدروكربونات البرافينية النظامية والمتفرعة، والهيدروكربونات النافثينية، والمركبات العطرية الأحادية والمتعددة الحلقات، والمركبات العطرية النافثينية ذات السلاسل الجانبية البرافينية المختلفة الطول. ويتم أثناء إنتاج زيوت التزيب ازالة المركبات غير المرغوب بها والحفاظ على المركبات الضرورية والتي تمكن من الحصول على زيت أساس يملك الخواص الفيزيائية والكيميائية والتشغيلية المطلوبة لكي يقوم بوظائفه على أكمل وجه [3]. ويجب أن تتمتع زيوت المحركات بثبات عالي للأكسدة اثناء الاحتراق داخل المحرك، وان يكون لها قدرة ضخ سريعة عند انخفاض درجة الحرارة لضمان تزيب اجزاء المحرك بصورة كاملة عند بداية التشغيل، لذلك يضاف الي زيت المحرك مكونات اخرى قليلة تجعله يتحمل الضغوط العالية والظروف التشغيلية الصعبة مثل الاضافات المانعة للأكسدة لمنع تأكسد الزيت اثناء عملية التشغيل، وكذلك الاضافات المنظفة والمانعة لترسيب المواد الإسفلتية والراتنجية على اجزاء المحرك والنتيجة



عن تفاعلات الاحتراق داخل المحرك [3]. فقتامة الزيت او اسوداده بعد قطع مسافات طويلة لا تعني بأن الزيت فقد فعاليته، فما يحدث هو العكس تماما فالزيوت الحديثة عالية الجودة تحتوي علي نسبة من الاضافات المنظفة التي تعمل علي النقاط الاوساخ والترسبات ونواتج الاحتراق وتمنع تكونها علي المكابس بسرعة كبيرة بعد السير لبضع مئات من الكيلو مترات والتي تزال مع الزيت أثناء تغييره بالتالي يحافظ علي المحرك نظيف وهذا ما يفسر اسوداد الزيوت. اما اذا بقي الزيت نظيف وصافي بعد السير لعدة الاف من الكيلو مترات فهذا يدل علي ان الزيت المستخدم لا يتمتع بالخواص المنظفة ومن الضروري تغييره او استبداله بنوع اخر من الزيوت [5]. اضافات اللزوجة أيضا تعد من الاضافات المهمة لزيت التزييت والتي تؤدي الي تحسين لزوجته تحسينا فعالا للحصول علي زيوت يمكن تشغيلها في اي ظروف مناخية. كما يمكن استخدام اضافات خاصة مانعة للرغاوى ومانعة للصدأ وغيرها. وتشكل المواد المضافة الي الزيت الأساس نسبة لا تزيد عن 1 - 3 % [4]. وتعتبر زيوت التزييت المستعملة بقايا ونفايات ضارة بالصحة العامة والبيئة بشكل مباشر ويجب اتخاذ اللازم لتصريفها بحيث توضع باتقان في أماكن مخصصة ولا يجب رميها في البيئة المحيطة او إلقاءها في مياه المجاري لأن لتر واحد من هذه النفايات كفيلا بأن يفسد ويلوث ملايين اللترات من المياه الجوفية المخصصة للشرب أو الاحتياجات الزراعية، بالتالي تم التفكير في طريقة للاستفادة من هذه الزيوت العادمة مرة اخري وذلك عن طريق عملية اعادة تدويرها واستخدامها [4]. عملية إعادة التدوير هي عملية تجرى علي الزيت المستعمل والمستهلك بشكل كامل أو جزئي، وتهدف الي إعادة استعماله مرة اخري. فعملية تدوير زيت المحركات تقوم علي استخلاص الأجزاء المفيدة من الزيت المستهلك وإعادة استخدامه بعد اضافة بعض المواد له لتجعله صالح للاستخدام.

وتقوم عملية إعادة التدوير بتنظيف الزيت المستهلك المحتوي علي جسيمات عالقة ناشئة عن احتكاك الاجزاء المتحركة وكذلك الكيماويات الناتجة عن عملية الاحتراق والتي تخفض من جودة أدائه في عملية التشحيم، وكذلك استخلاص المواد التي كانت مضافة إليه، ويسمي الزيت الذي ينتج من عملية اعادة التدوير بزيت قاعدة أو زيت أساس "Base Oil or Stock Oil" حيث يضاف إليه زيت تشحيم أصلي ومواد اخري تحوله الي زيت تشحيم ثانيا صالح للاستعمال [5]. وتعرف المصلحة الامريكية لحماية البيئة EPA المنتجات المعاد تدويرها بانها تحتوي 25% علي الأقل من "زيت القاعدة" ولكن توجد في الولايات المتحدة نفسها تعريفات اخرى تكون فيها نسبة زيت القاعدة اعلي من ذلك مثل ولاية كاليفورنيا التي تعرف المنتجات المعاد تدويرها بانها تحتوي علي 70% علي الأقل من زيت القاعدة [5].

وفي العقدين الأخيرين ازداد الاهتمام العالمي بمسألة اعادة تدوير النفايات، فعلى سبيل المثال أطلقت المفوضية الأوروبية عام 2010 خطة استراتيجية تسمى "خطة أوروبا 2020" بغرض توجيه الاقتصاد الأوروبي للتطوير حتى عام 2020، ومن ضمن بنودها هدفت الي العمل في ثلاثة اتجاهات فيما يتعلق بإدارة النفايات: الوقاية، وإعادة التدوير، والتخلص النهائي من النفايات [6]. وعلى الصعيد البحثي والعملي فانه توجد العديد من الطرق لمعالجة الزيوت المستعملة مثل: إعادة التصفية re-refining، التكسير الحراري thermal cracking، التغويز gasification، والحرق combustion [7،8]. حيث يشهد استخدام إعادة التصفية re-refining زيادة هائلة في البلدان المتقدمة، ففي بعض البلدان تصل إلى 50% من سد حاجة البلدان لزيوت التشحيم [9-11]. ومن بين تقنيات اعادة التصفية: المعالجة بواسطة حمض/طين acid/clay، أو بواسطة تقطير/طين distillation/clay، أو تقطير/معالجة كيميائية distillation/chemical treatment، أو الاستخلاص بالمذيبات solvent extraction [7،12،13]. والطريقة الأكثر استخداما والأقل تكلفة هي طريقة المعالجة حمض/طين acid/clay حيث تشكل ما نسبته 90% من الطرق الأخرى [14،15،16].

يركز هذا البحث على معالجة زيت المحرك المستخدم بحيث يمكن اعادة استخدامه كزيت أساس، وبالتالي تقليل التلوث البيئي، ويستخدم في هذه المعالجة طريقة حمض/طين acid/clay. لهذا الغرض تم استخدام حمضين مختلفين (حامض الخليك وحمض الكبريتيك) في معالجة نفايات زيت المحرك متبوعة بالمعالجة بالطين، وملاحظة فعالية حمض الخليك كحمض ضعيف مقارنة مع فعالية حمض الكبريتيك، حيث أن حمض الخليك

حمض ضعيف أقل ضررا على السلامة والصحة العامة وعلى البيئة مقارنة بالأحماض القوية الأخرى مثل حمض الكبريتيك.

2. الجزء العملي Experimental Part

1.2 المواد الكيميائية والادوات والاجهزة المستعملة:

في هذا البحث تم استخدام حمض الخليك الجليدي وحمض الكبريتيك المركز 98%، ومحلول هيدروكسيد الصوديوم 10% والانيولين النقي تم الحصول عليهم من مخازن المواد الكيميائية بجامعة سبها، حيث تم شراؤها من شركة Panreac Quimica S.A.U Castellar del Vale's, Barcelona-Spain. طين الكاولين تم توفيره من معامل قسم الجيولوجيا بكلية العلوم والذي استجلب من أحد المحاجر المحلية. الماء المقطر تمت تنقيته بمعامل قسم الكيمياء باستخدام جهاز Gesellschaft fur Labortechnik-Germany. جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR موجود بالمختبر العلمي المركزي لجامعة سبها، نوع الجهاز Tensor 27 (mid IR 600 - 4000 Cm^{-1}) - Germany. وجهاز الطرد المركزي موجود بمعامل الأجهزة التحليلية بقسم الكيمياء، نوع الجهاز HERMLE LABORTECHNIK Gosheimerstr.56 78564 Wshingen-Germany

2.2 خطوات العمل:

1.2.2 جمع العينات:

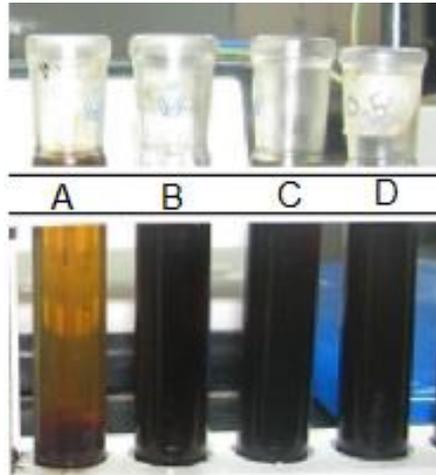
عينات الزيت الجديد الغير مستعمل نوع (الزهره 40) انتاج شركة الزاوية لتكرير النفط ش.م.ل طبقا للمواصفات القياسية API – SF/CC، تم شراؤها من محلات بيع الزيوت بمدينة سبها، (العيينة A). أخذت كمية 4 لتر من الزيت المستعمل لاستخدامها في هذه الدراسة من سيارة خاصة نوع تويوتا- موديل 2009 من نفس نوع الزيت الجديد، وهذا الزيت استعمل لمدة 5 اشهر، ولمسافة 5382 كم.

2.2.2 التنقية والمعالجة الاولية:

أولي مراحل تدوير الزيوت هي تنقيتها من الشوائب الميكانيكية كالرمل والقطع المعدنية الصغيرة وغيرها من الشوائب، حيث يجري ذلك باستخدام قمع بخنر وقطعة قماش قطنية، بعد ذلك يتم ترك الزيت ليستقر لمدة 24 ساعة (العيينة B). تجري بعدها عملية الطرد المركزي للعيينة B لمدة 60 دقيقة بسرعة دوران 4000 دورة لكل دقيقة، وبذلك ترسب الجسيمات العالقة بقاع الانبوبة ويتم بعدها سكب الزيت في كأس اخر [17].

3.2.2 المعالجة الكيميائية:

تأخذ 200 مل من الزيت الذي تمت تنقيته في الفقرة السابقة ونضيف اليه 40 مل من حمض الخليك الجليدي في كأس مغلق لمنع تبخر حمض الخليك. نحرك المزيج بواسطة محرك مغناطيسي في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة، ثم نترك المزيج لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة. نجري عملية الطرد المركزي لمدة ساعتين عند 4000 دورة لكل دقيقة وذلك لفصل الزيت عن الملوثات. نتفصل بعد ذلك طبقتين سفلى بنية غامقة وطبقة عليا حمراء غامقة. نفصل طبقة الزيت عن الملوثات في كأس اخر، و نضيف لكل 100 مل من الزيت 4 جرام من الكاولين وذلك لإزالة اللون الاحمر الغامق وإزالة الرائحة الكريهة للزيت الناتجة من تأكسد بعض مكونات الزيت، ثم نسخن بدرجة حرارة 250°م لمدة 30 دقيقة. نترك المزيج يبرد قليلا ثم نعيده الي جهاز الطرد المركزي لمدة ساعة، تنتج طبقة راسب وطبقة زيت حمراء. نفصل طبقة الزيت عن الراسب ونغسلها بالماء المقطر الساخن ثلاث مرات في كل مرة 15 مل من الماء في قمع الفصل، بالتالي نتحصل علي زيت قاعدة Base oil معاد تدويره بواسطة حمض الخليك الجليدي (العيينة C). تأخذ 100 مل من الزيت الذي تمت تنقيته كما بالفقرة 2.2.2 في كأس تم نسخنه علي مسخن كهربى لمدة 10 دقائق كعملية معالجة حرارية لتكسير بعض المواد المضافة للزيت لتخفيف الحمل علي الحامض. تأخذ الزيت في قمع فصل سعة 250 مل تم نضيف 10 مل من حمض الكبريتيك المركز 98%. نرج القمع جيدا ونتركه يستقر. نتفصل طبقة زيت ثقيله عبارة عن شوائب لونها بني غامق في الاسفل، نقوم بسكبيها في كأس، وطبقة الزيت الخفيفة في قمع الفصل نقوم بغسلها بواسطة 100 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% لمعادلة الزيت من بقايا الحمض. نتركه ليستقر لمدة 30 دقيقة بدون رج، ثم نتخلص من الطور القاعدي اسفل قمع الفصل. نغسل الزيت الناتج ثلاث مرات باستخدام 15 مل من الماء المقطر الساخن في كل مرة. نمرر الزيت الناتج علي طبقة من الكاولين للتخلص من الرائحة واللون الغامق، بالتالي نتحصل علي زيت قاعدة معاد تدويره بواسطة حمض الكبريتيك المركز (العيينة D). تؤخذ العينتين (D,C) كل منهما في كأس، حيث تم الحصول علي عينات من الزيت ذات لون أحمر غامق في كلتا الحالتين، كما هو موضح بالصورة في الشكل (1). يتم بعد ذلك اخذ العينات لإجراء التحاليل اللازمة عليها.



الشكل (1): صورة فوتوغرافية توضح لون العينات (D,C,B,A).

3.2 اختبارات الجودة:

1.3.2 اختبار الأشعة تحت الحمراء FTIR:

تم تجهيز عينات الزيت الجديد والمستعمل والمعاد تدويره باستخدام حمض الخليك الجليدي وباستخدام حمض الكبريتيك المركز (A, B, C, D) على التوالي، وفي كل حالة توضع قطرة من العينة السائلة في مكان وضع العينة بالجهاز. أجري الاختبار بمدى طيف 600 – 4000 سم⁻¹، وبتذبذب 4 سم⁻¹، بمطيف النفاذية (T%). وينظف الجهاز من العينة باستخدام منديل ورقي ثم يستخدم مذيب مناسب لتنظيف الاجزاء المتبقية من العينة ويكون الجهاز جاهز للاختبار بعد دقيقة من الوقت.

2.3.2 الاختبارات الفيزيوكيميائية Physicochemical Tests:

تم اجراء الاختبارات معمليا وفق النظام الأمريكي لاختبارات المواد ASTM. الجدول (1) يوضح نتائج الاختبارات الفيزيوكيميائية التي أجريت على عينات الزيت المختلفة. هذه الاختبارات تشمل الوزن النوعي، الكثافة، درجة الجودة API، اللزوجة الحركية عند 40 °م واللزوجة الحركية عند 100 °م، درجة الانسكاب، درجة الأنيلين، ونقطة الوميض للعينات (D,C,B,A).

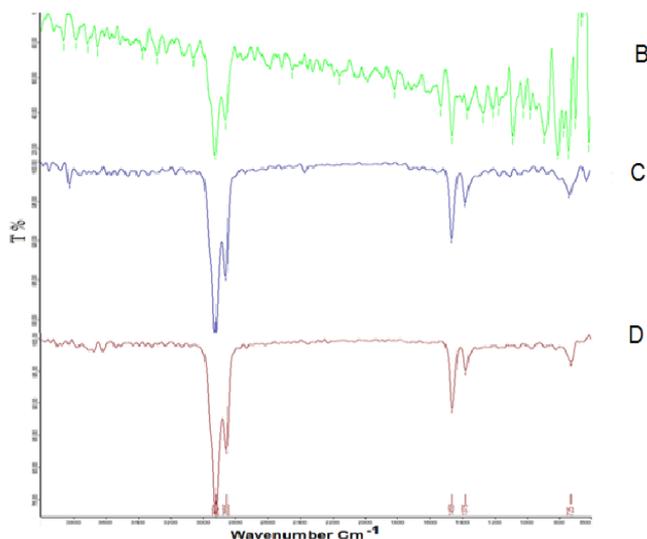
الجدول (1) نتائج تحليل الخواص الفيزيوكيميائية لعينات الزيت المختلفة.

رمز العينة	نوع العينة	الوزن النوعي @15.6°م (ASTM D941)	الكثافة جرام/سم ³ (ASTM D941)	جودة API (ASTM D941)	نقطة الوميض °م (ASTM D92)	درجة الانيلين °م (ASTM D611)	درجة الانسكاب °م (ASTM D97)	اللزوجة عند 40 °م mm ² S ⁻¹ (ASTM D445)	اللزوجة عند 100 °م mm ² S ⁻¹ (ASTM D445)
A	زيت جديد	0.8931	0.8927	30	100	40	0 >	200	20
B	زيت مستعمل	0.8901	0.8897	30	85	37.5	0 >	180	17
C	زيت معالج بحمض خليك	0.8951	0.8947	30	85	32.5	0 >	95	9.6
D	زيت معالج بحمض كبريتيك	0.9020	0.9016	25	85	33	0 >	80	7.8

3. النتائج والمناقشة Results and discussions

1.3 اختبار مطياف الأشعة تحت الحمراء FT IR:

تم استخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء لدراسة التغيرات الكيميائية التي حدثت علي زيوت التزيت بعد معالجتها باستخدام حمض الخليك وحمض الكبريتيك، الشكل (2) يوضح أطراف الامتصاص لعينة الزيت المستخدم والزيت المعالج بواسطة حمض الخليك والزيت المعالج بواسطة حمض الكبريتيك (D,C,B) علي التوالي. الاطراف الثلاثة توضح حزم امتصاص قوية تعود الي السلاسل الهيدروكربونية الطويلة، بعضها تقع عند الاعداد الموجية $1459 - 1375 \text{ Cm}^{-1}$ والتي تمثل امتصاص الانحناء لمجموعة CH_3 bend، وأخرى في المنطقة $2856 - 2921 \text{ Cm}^{-1}$ وتمثل الشد في C-H لمجموعة الالكان alkane C-H stretch [18]، هذه الامتصاصات توضح ان الزيوت المعاد تدويرها (D,C) والزيت المستخدم قبل تدويره (B) جميعها لاتزال تحتوي علي السلاسل البرافينية الطويلة واللازم توافرها في زيوت التزيت. كما تظهر الأطراف غياب حزمة الامتصاص العريضة لمجموعة الهيدروكسيل (OH) في العينات الثلاث (D,C,B) عند حوالي 3400 Cm^{-1} وهذا يؤكد جفاف العينات الثلاث من جزيئات الماء [19].

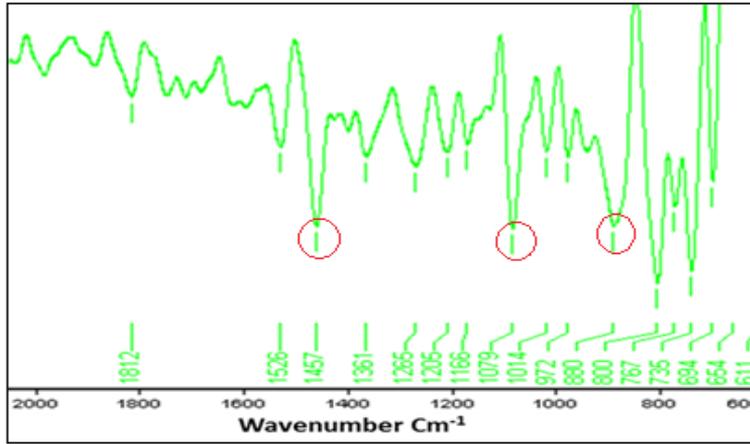


الشكل (2): اطراف FT IR : (B) يمثل طيف لزيت التزيت المستعمل، (C) يمثل طيف زيت التزيت المعالج بحمض الخليك، (D) يمثل طيف زيت التزيت المعالج بحمض الكبريتيك.

نلاحظ أيضا وجود تذبذبات عديدة لعينة الزيت المستخدم الغير معالج (B) في المنطقة من $1300-600 \text{ Cm}^{-1}$ والمنطقة من $2000-1500 \text{ Cm}^{-1}$ ، تعود هذه الامتصاصات الي المواد المضافة وايضا الي نواتج عملية أكسدة الزيت، بينما نشاهد خلو الاطراف (D,C) من مثل هذه التذبذبات، ما يؤكد فعالية عملية المعالجة في ازالة المواد المضافة وكذلك في ازالة نواتج الأكسدة. وفي دراسة اجراها الباحث " الغوثي" وآخرون سنة 2009 [20] علي الزيت الجديد والزيت المستعمل وضح ان حزمة الامتصاص عند 1812 Cm^{-1} تشير الي وجود نواتج عملية الاكسدة التي تعرض لها الزيت أثناء الاستخدام، وكان هذا تأكيدا لما ذكره الباحث "كان" وزملاؤه عام 2006 [21] في دراسته علي تحليل شحوم التزيت بوجود هذه الامتصاصات عند $1526 - 1812 \text{ Cm}^{-1}$ والتي تعود الي وجود مجموعة C=O للمركبات الناتجة عن عملية الانحلال والاكسدة، ومثال علي هذه المركبات اللاكتونات Lactones، والاسترات Esters، والالدهيدات Aldehydes، والكيتونات Ketones، والاحماض الكربوكسيلية Carboxylic acids، والاملاح Salts، وغيرها [19]. وفي أطراف الزيت المستعمل قبل المعالجة (B) كما موضح في الشكل (2) والشكل (3) تظهر العديد من التذبذبات خاصة عند 1079 Cm^{-1} ، 880 Cm^{-1} ،



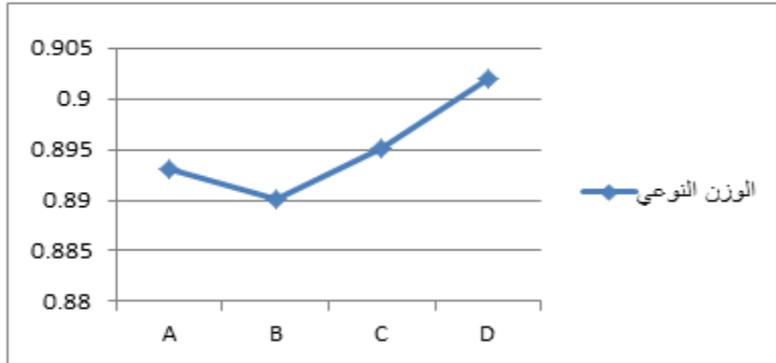
1457Cm^{-1} وتعزى هذه الامتصاصات الى وجود الجلايكول Glycol كمادة مضادة للتجمد وكذلك نسبة من وقود الجازولين Gasoline المحتمل اختلاطه بالزيت أثناء التشغيل.



الشكل (3): طيف FT IR لزيت تزييت مستعمل في مدى $2000-600\text{Cm}^{-1}$.

2.3 الوزن النوعي Specific Gravity:

الرسم البياني بالشكل (4) يوضح نتائج الوزن النوعي لعينة الزيت الجديد (A)، الزيت المستعمل (B)، الزيت المعالج بحمض الخليك (C)، والزيت المعالج بحمض الكبريتيك (D).

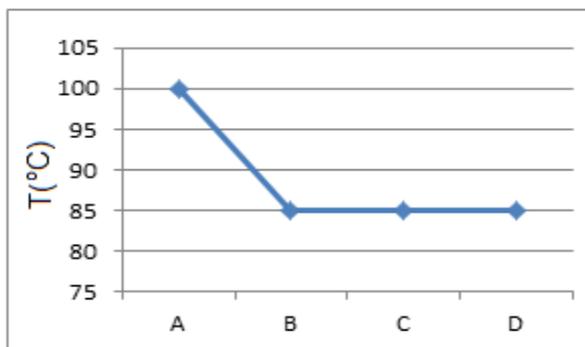


الشكل (4): رسم بياني لنتائج اختبار الوزن النوعي للعينات (D,C,B,A).

الوزن النوعي للزيت المستعمل يمكن ان يكون اعلي او اقل من الوزن النوعي للزيت الجديد اعتمادا علي نوع الملوثات [22]، ومن خلال النتائج نلاحظ ان الوزن النوعي للزيت المستعمل انخفض قليلا عن الزيت الجديد، حيث كان الوزن النوعي للزيت الجديد 0.8931 والوزيت المستعمل 0.8901، وهذا يؤكد تلوث الزيت المستعمل بوقود الجازولين والذي بطبيعته ذو وزن نوعي منخفض [17]. بينما نلاحظ ارتفاع قيمة الوزن النوعي لتصبح 0.8951 بعد معالجة الزيت بواسطة حمض الخليك المركز وهذه القراءة قريبة نسبيا من الوزن النوعي للزيت الجديد وذلك دلالة علي الانخفاض في نسبة نواتج التحلل الكيميائي الناتج عن اكسدة وتكسير السلاسل الهيدروكربونية، في حين ان الوزن النوعي ازداد اكثر بعد معالجته بحمض الكبريتيك المركز ليصبح 0.9020 وهذه الزيادة الكبيرة قد تكون غير مفضلة لاحتمال حدوث ارتباط بين السلاسل مما يسبب في تكوين اصماغ ورواسب، وبمقارنة الوزن النوعي بعد المعالجة في الحالتين فان المعالجة بحمض الخليك تعطى الافضلية من حيث الوزن النوعي المتحصل عليه مقارنة بالمعالجة بحمض الكبريتيك.

3.3 نقطة الوميض Flash Point:

الشكل (5) يوضح رسم بياني لنتائج نقطة الوميض لعينة الزيت الجديد (A)، وعينة الزيت المستعمل (B)، وعينة الزيت المعالج بحمض الخليك (C)، والمعالج بحمض الكبريتيك (D).

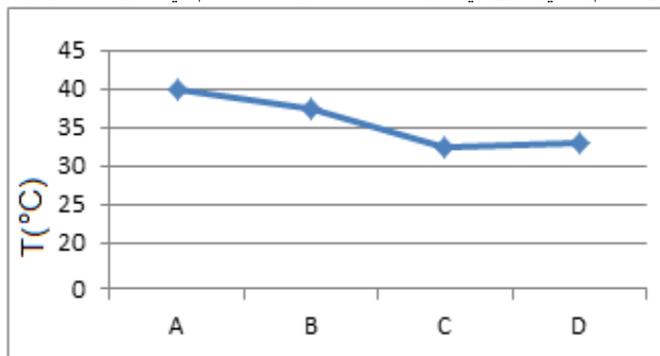


الشكل (5): رسم بياني لنتائج اختبار نقطة الوميض للعينات (D,C,B,A).

نقطة الوميض للزيت الجديد الغير مستعمل كانت 100°م، بينما انخفضت نقطة الوميض للزيت بعد الاستعمال فكانت 85°م، وبقيت نقطة الوميض ثابتة بقيمة 85°م بعد المعالجة في الحالتين عند استخدام حمض الخليك وعند استخدام حمض الكبريتيك. الانخفاض في نقطة الوميض يمكن ان يعزى الي زيادة نسبة المركبات الخفيفة في العينة [23]، وذلك بسبب تعرض المركبات الهيدروكربونية الي التكسر في روابطها نتيجة الحرارة العالية والاكسدة مما ينتج عنه مركبات خفيفة متطايرة [24]، وكذلك يمكن ان يعزى الانخفاض الي نتيجة تلوث الزيت بوقود الجازولين [17]. ولكن بالرغم من هذا النقص تظل نقطة الوميض في الحدود المقبولة ضمن المواصفات.

4.3 درجة الانيلين Aniline Point:

كما ذكر سابقا فإن جودة زيوت التزيب تعتمد اعتمادا كبيرا علي التركيب الكيميائي وخاصة نوع المواد الهيدروكربونية الداخلة في تركيب هذه الزيوت، ومن خلال نتائج الاختبار المبينة في الجدول (1) والشكل (6) والتي اجريت علي عينات زيت التزيب الجديد نوع (الزهرة) وكذلك الزيت المستعمل، وعينات الزيت المعاد تدويره بواسطة حمض الخليك وايضا المعاد تدويره بواسطة حمض الكبريتيك (D,C,B,A) علي التوالي، فانه رغم الانخفاض الطفيف في نقطة الانيلين للزيت المستعمل (عينة B) مقارنة بالزيت الجديد (عينة A)، وكذلك الزيت المعاد تدويره العينات (D,C) مقارنة بالعينة B الا ان هذه النتائج جميعها تشير الي محتوى بارافيني عالي في حدود المواصفات المطلوبة سواء للزيت الجديد او للزيوت المعاد تدويرها، حيث ان نقطة الانيلين للزيوت يجب ان لا تقل عن 20°م حتي تكون في المواصفات المطلوبة للاستخدام في محركات السيارات [25].



الشكل (6): رسم بياني لنتائج اختبار درجة الانيلين للعينات (D,C,B,A).

5.3 درجة الانسكاب Pour Point:

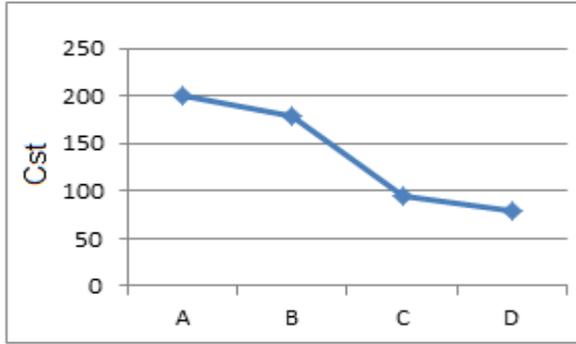
تلعب درجة الانسكاب دور هام جدا في الظروف التشغيلية لزيت التزيب خاصة في المناطق الباردة في فصل الشتاء حيث يصعب تدفق الزيت ذو درجة الانسكاب العالية داخل المحرك، وعملية اعادة التدوير لم تظهر اي



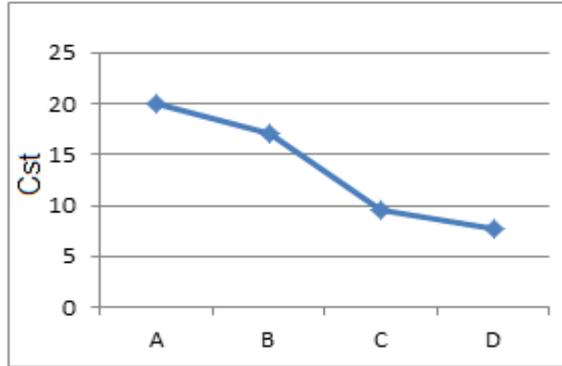
تغير ملحوظ في درجة الانسكاب فتظهر جميعها تحت درجة الصفر المئوي وهذا يمكن ان يعزي الي مواصفات الزيت المنتج من زيت الغاز الثقيل وكذلك الاضافات المخفضة لدرجة الانسكاب التي تمت اضافتها الي زيت التزيب فتكون بذلك مناسبة جدا لظروف التشغيل المختلفة [26].

6.3 اللزوجة Viscosity:

من خلال اختبارات اللزوجة التي أجريت علي العينات (D,C,B,A) عند درجة حرارة 40 °م و100°م والنتائج المتحصل عليها المبينة في الجدول (1) والشكل (7) والشكل (8) يظهر أن لزوجة الزيت الجديد عند درجة حرارة 40 °م كانت $200 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ ولكنها انخفضت عند استعمال الزيت فأصبحت $180 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ وهذا الانخفاض يمكن ان يكون بسبب اختلاط الزيت بوقود الجازولين الخفيف او بسبب استهلاك بعض من اضافات اللزوجة المضافة لتحسين خواص زيت التزيب [27].



الشكل (7): رسم بياني لنتائج اختبار اللزوجة الكينيماتيكية عند 40 °م للعينات (D,C,B,A).



الشكل (8): رسم بياني لنتائج اختبار اللزوجة الكينيماتيكية عند 100 °م للعينات (D,C,B,A).

وأيضاً نلاحظ أنه عند معالجة الزيت بحمض الخليك الجليدي فقد زادت لزوجته الحركية فأصبحت $95 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ وهذا بسبب ازالة الملوثات والاطيان من الزيت المستعمل التي كانت تعمل علي رفع اللزوجة وكذلك استهلاك اغلب اضافات اللزوجة التي اضيفت الي الزيت لتحسين خواصه وذلك اثناء عملية المعالجة للزيت المستعمل ليصبح زيت قاعدة اساسي. أما عند معالجة الزيت المستعمل بحمض الكبريتيك المركز نلاحظ انخفاض أكثر في اللزوجة الحركية للزيت لتصبح $80 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ وهذا ناتج عن استهلاك كامل للإضافات في زيت التزيب، وايضا يمكن ان يرجع الي تأكسد بعض مكونات الزيت مما يسبب في تكسر السلاسل البرافينية للزيت أثناء عملية المعالجة [27]. لزوجة الزيت في الحالتين عند 40°م و100°م تأثرت بإضافة حمض الخليك الجليدي وحمض الكبريتيك المركز، في حالة حمض الخليك فقدت العينة 52.25% من قيمة لزوجتها، بينما عينة الزيت في حالة حمض الكبريتيك فقدت أكثر من 60.5% من لزوجتها، ومن هنا نلاحظ التأثير السلبي لاستخدام حمض الكبريتيك علي الزيت. ومن خلال النتائج في كلتا درجات الحرارة انخفضت اللزوجة الحركية لزيت التزيب وهذا يعني ان كلتا

الطريقتين فعالة في إزالة المنتجات المؤكسدة والمضافة الي زيت التزيت التي أضيفت لتحسين خواص الزيت وإعادته الي زيت قاعدة اساسي [17].

4 الاستنتاجات Conclusions

يلخص هذا البحث عملية اعادة تدوير زيت المحركات المستعمل بواسطة حمض الخليك الجليدي او حمض الكبريتيك ومعاملته اخيرا بالكاولين لينتج زيت قاعدة اساسي مماثل لإنتاجه باستخدام طرق اخري وذلك عند درجات حرارة معينة. ويتمتع الزيت الناتج بإمكانية إعادة استعماله ثانية في محركات السيارات وذلك بعد إضافة الإضافات المطلوبة اليه. ومن خلال نتائج التحاليل المتحصل عليها فإن خواص الزيت المعاد تدويره في كلتا الحالتين تعتبر جيدة ولا تزال في المستوي المطلوب الصالح للاستعمال في مختلف المجالات. كما ان النتائج التي تم الحصول عليها تثبت أن طريقة المعالجة بالأحماض/طين أثبتت فعاليتها للغاية وبساطتها، مما يساهم بشكل كبير في خفض الطلب المتزايد علي زيت التزيت الخام وكذلك خفض نسبة التلوث البيئي. وبشكل واضح فإن استخدام حمض الخليك أفضل نسبيا من إعادة تكريره بواسطة حمض الكبريتيك، فإن حمض الخليك لا يؤثر علي التركيب الكيميائي للزيت فتكون كمية الإضافات المضافة الي الزيت المعالج بحمض الخليك أقل نسبيا، بالتالي فهو مناسب جدا لاستعماله في تكرير الزيت المستعمل. بالإضافة الي ان حمض الخليك أقل تأثير سلبي علي أجهزة المعالجة مقارنة بحامض الكبريتيك، كما ان هذه العملية لا ينتج عنها انبعاث اي غازات سامة مثل ثاني اكسيد الكبريت إلي الجو.

5 شكر و عرفان Acknowledgment

نتقدم بالشكر والعرفان لقسم الكيمياء بكلية العلوم- جامعة سبها على دعمه اللامحدود بوضع جميع امكانياته من أدوات وأجهزة ومعدات تحت تصرفنا في سبيل انجاز هذا البحث.

6 المراجع References

- [1] I. Hamawand, T. Yusaf and S. Rafat, Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent, University of Southern Queensland, Toowoomba - Australia, 6 (2), 2013.
- [2] Syed Q. A. Rizvi, a Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design, *ASTM International Standards Worldwide*, 8 -18, 2013.
- [3] P. Abhimanyu, T. cool Baugh, *Elastomers : A literature Review with Emphasis on Oil Resistance, Rubber Chemistry and Technology*, 78, 516, 2005.
- [4] Alongi, Paul, "Greenville County hopes to accelerate recycling," (GreenvilleOnline.com), Nov. 29, (12:07PM), 2015.
- [5] Mohsin and Z. A. Majid, Effect of Fuel Types on Lubricating Oil Properties, *World of App. Sci. J.*, 32 (3), 2014.
- [6] Annual report by the National Environmental Protection Agency on the state of environment in Romania, the years 2009-2015.
- [7] F. Danane, A. Ahmia, A. Bakiri, N. Lalaoui, Experimental regeneration process of used motor oils, *Revue des Energies Renouvelables*. 17(2) 345 – 351, 2014.
- [8] A. Kupareva, P.M. Arvela, D.Y. Murzin, Technology for re-refining used lube oils applied in Europe: a review, *J. of Chem. Tech. and Biotech.* 88(10), 1780–1793. 2013.
- [9] M.J. Diphare, E. Muzenda, T.J. Pilusa, M. Mollagee, A Comparison of Waste Lubricating Oil Treatment Techniques, 2nd International Conference on Environment, *Agriculture and Food Sciences*, Malaysia, 2013.
- [10] C. Shri Kannan, K.S. Mohan Kumar, M. Sakeer Hussain, N. Deepa Priya, K. Saravanan, Studies on Reuse of Re-refined used automotive lubricating oil, *Res. J. of Eng. Sci.*, 3(6), 8-14, 2014.
- [11] L. A. Thrash, Annual Refinishing Survey, *Oil and Gas J.*, (March 18), p. 84, 1991.
- [12] R. W. Siekmann, D. Blackman, G. H. Pischinger, and L. D. Carvalho, The Influence of Lubricant Contamination by Methylesters of Plant Oils on Oxidation Stability and Life. Proc. of the Int'l Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels, *ASAE*, Fargo, ND, Aug. 2-4. 1982.



- [13] M. A. Reis, and M. S. Jernimo, "Waste Lubricating Oil Re-Refining by Solvent Extraction Flocculation", A Scientific Basis to Design Efficient Solvents, *Industrial Eng. Chem. Res.*, Volume 27, 1222-1228, 1988.
- [14] H. Bridjanian, M. Sattarin, Modern Recovery Methods in Used Oil Re-refining, *Petroleum & Coal*. 48 (1), 40-43, 2006.
- [15] H. A. Durrani, Re-Refining Recovery Methods of Used Lubricating Oil, *Int. J. of Eng. Sci. & Res. Tech.*, 3(3), 1216-1220, 2014.
- [16] F.D. Giovanna, O. Khlebinkaia, A. Lodolo, S. Miertus, Compendium of Used Oil Regeneration Technologies, *Int. Centre for Sci. and Tech.*, 2003.
- [17] M. O. Diphare and E. Muzenda, Analysis and Characterization of Waste Lubricating Grease Derived Oil, 2nd International Conference on Agricultural, Environment and Biological Sciences , *ICAEBES*, Dec.17 - 18, Pattaya - Thailand, 2013.
- [18] Used Lubricating Oil Analysis manual, P/N 269-069403, *Thermo Fisher Scientific*, 2003.
- [19] A. M. Al-Ghouti, L. Al-Atoum, Virgin and Recycled Engine Oil Differentiation: A Spectroscopic Study, *J. of Envi. Management*, No. 90, 18-195, 2009.
- [20] P. M. Cann, Grease degradation in a bearing simulation device, *Tribology International*, No. 39, 1698-1706, 2006.
- [21] D. W. Brinkman, Used Oil: resource or Pollutant, *Technology Review*, Vol.88, , p46, 1985.
- [22] M. U. Kilyanov, S. E. Kolesnikov, Chemical Technology of Fuel and Lubricant, NO.6 , 32-34, Moskow, 2005.
- [23] J. M. Lenoir, Predict Flash Points accurately , *Hydro carb. Process*, 54, 153 - 158, 1975.
- [24] T.A. Albahri , M. R. Riazi , A. A. Alqattan , Octane Number and Aniline Point of Petroleum Fuels , *Fuel Chemistry Division Preprints* , 47(2),710, 2002.
- [25] J. G. Speigt, The chemistry and Technology of Petroleum, *CRC press*, 4th ed.,ISB No-8493-9067-2, 2006.
- [26] J. D. Udonne, A comparative Study of Recycling of Used Lubrication Oils Using Distillation, Acid and Activated Charcoal with Clay Methods, *Academic Journal*, ISSN 2141-2677, 2011.

Acid/Clay Chemical Treatment for Recycle and Reuse of Used Motor Oil

Mahdi M. Almaky¹ and Khadija S. Almahdi²

^{1,2}Chemistry Department, Faculty of Sciences, Sebha University, Sebha, Libya

E-mail: mah.almaky@sebhau.edu.ly

Abstract:

Lubricating oils are viscous liquids used for lubricating moving parts of engine. The need arises more than ever, to recycle used lubricating oils. Accordingly, this research effort focuses on comparative study of two methods using acetic acid/clay and sulphuric acid/clay. The effect of these treatments on the properties of the used oil was studied using FTIR and other physicochemical tests include: specific gravity, flash point, pour pint, and kinematic viscosity. The results showed that the treatment with acetic acid improve the properties of the used motor oil and made it useable as a base oil. The results from the tests showed that viscosity at 40 °C decreased from 200 mm² s⁻¹ for fresh oil to 180 mm² s⁻¹ for used oil. Treatment with acetic acid decreased viscosity at 40 °C to 95mm² s⁻¹ while treatment with sulphuric acid decreased it to 80 mm² s⁻¹. This was due to the removal of impurities like sand, metal chip and other micro impurities. From the viscosity results obtained at 40 °C and 100 °C, with acetic acid treatment the oil lost 52.25 % of its original viscosity, while lost 60.5 % with sulphuric acid treatment. Although the sulphuric acid has lower improvement action on the used oil viscosity, it is clear that the two methods effectively removed the slug and contaminants from used lubricating oil and returned it to a quality form as base lube oil stock.

Keywords: Lubricating oils, Chemical treatment, Viscosity, Base oil, Recycling.
