طريقة مبتكرة لتقييم فعالية الغضار المعالج حمضياً في إزالة ملوثات زيوت التزليق المستهلكة

محمد محمد*، خالد ماوردي، محمد نوري شيخ إسماعيل زادة****

*طالب دراسات عليا(ماجستير)، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب.

** مدرس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب.

الملخص

تحتوي زيوت التزليق المستهلكة على شوائب عديدة كالماء والمخلفات المعدنية ونواتج اكسدة وبلمرة كلٍ من زيت الأساس والمواد المحسنة المضافة إليها والتي تترافق مع انخفاض كلٍ من لزوجتها ودرجة وميضها ومقاومتها للأكسدة، الأمر الذي يتوجب استبدالها بزيوت جديدة.

قمنا في هذا البحث بمحاولة تحسين الخصائص الامتزازية للبيلون الحلبي، وذلك من خلال تنشيط مساماته عبر معالجته بتراكيز مختلفة N (0.5-4) من محاليل كلٍ من حمض كلور الماء وحمض الكبريت ضمن مسارين، الأول عند شروط التقطير المرتد، والثاني عند درجة حرارة المختبر وخلال ازمنة مختلفة، ومن ثم استخدمنا البيلون المنشط في تنقية الزيت المستهلك، ووجدنا بأن أفضل تركيز لمعالجة البيلون هو 2N بالنسبة لحمض كلور الماء و3N بالنسبة لحمض الكبريت وزمن قدره 3 ساعات لكلا الحمضين ضمن شروط التقطير المرتد، لكن أفضل تركيز لحمض كلور الماء لمعالجة البيلون عند حرارة المختبر هو 3N وزمن قدره 7 أيام، بينما أفضل تركيز لمعالجة البيلون بحمض الكبريت هو 2N وزمن قدره 14 يوم.

كما توصلنا في هذه الدراسة إلى أن انخفاض احتفاظ الغضار المعالج حمضياً بالحموضة هو مؤشر فعّال وطريقة جديدة لتقييم قدرتها على إزالة الملوثات من الزيوت المعدنية المستهلكة.

الكلمات المفتاحية: زيت تزليق، زيت مستهلك، البيلون الحلبي، تكرير، تلوث بيئي، تنشيط حمضي.

ورد البحث للمجلة بتاريخ 8 / 3 /2023

قبل للنشر بتاريخ 30/ 5 /2023

- المقدمة

تتلوث زيوت التزليق ببعض الملوثات الفيزيائية والكيميائية نتيجة استخدامها المجهد مع مرور الزمن لتفقد قدرتها على التزليق متحولةً إلى زيوتٍ غير فعّالة تدعى **بالزيوت المستهلكة**، أما هذه الملوثات فيمكننا تقسيمها الى نوعين:

- النوع الأول، يتمثل بالملوثات الخارجية، كالهواء (المولد للرغوة) والغبار والرطوبة و/أو الماء (المتسرب من نظام التبريد) إلى جانب البرادة المعدنية الناتجة عن تآكل المحرك ونواتج الاحتراق غير الكامل للوقود إضافة لكميات قليلة من الوقود.

- والنوع الثاني، يتمثل في الملوثات الداخلية، ونقصد بها تلك المركبات الثانوية ولا سيما الحموض النفطية الناتجة عن أكسدة وتفكك مكونات زيت الأساس أو عن المحسنات المضافة إليه، حيث تتحد هذه الملوثات مع بعضها وتشكل ما يسمى بالحمأة (الطحل) وهي عبارة عن مزيج يشكله الماء مع الزيت بوجود المخلفات الميكانيكية ونواتج الاحتراق غير الكامل للوقود والوقود المتسرب من أجزاء المحرك المختلفة، أوقد تتشتت هذه الملوثات مشكلةً مستحلباً على شكل معلق غروي ثابت ضمن الزيت. كما يمكن أن تتحول إلى ما يسمى بالك كمادة صمغية صلبة تترسب ضمن أجزاء المحرك نتيجة تعرض الحمأة لدرجات الحرارة العالية.

ومن جهةً أخرى، تعد الزيوت المستهلكة ملوثاتٍ سامة وثابتة تجاه التحلل الحيوي، وتعتبر من إحدى المصادر الرئيسة لتلوث المياه السطحية والجوفية، وبالتالي فهي تخلق مشكلة بيئية كبيرة يتوجب إيجاد الحلول المناسبة لها. وفي هذا الصدد، تعد إعادة تكرير هذه الزيوت من أفضل الوسائل المتاحة للتعامل معها بهدف تحويلها إلى مادة مفيدة؛ ومن الطرائق المستخدمة للتنقية نذكر منها المعالجة بالحمض ثم المعالجة بالغضار[1].

وبما ان قطرنا غني بالغضاريات ولا سيما البيلون الحلبي والعائد مصدره إلى مقلع تل عجار شمال مدينة حلب، إلا أنه يحتوي على مركبات شائبة كالدولوميت وفلزات الحديد وبعض المواد العضوية ووجود هذه الشوائب يمكن أن يقلل من كفائته وجودته. إلا أن المعالجة الحمضية للغضاريات الطبيعية تؤدي عموماً الى إحداث

تغيرات ملحوظة في طبيعتها الفيزيائية والكيميائية، مثل التركيب الكيميائي والحجم المسامي والسطح النوعي والحموضة السطحية مما يغير من فعاليتها الامتزازية[2]، وبالتالي الحد من استخدام كميات هائلة منه للوصول إلى المواصفات المطلوبة.

1-الأبحاث السابقة: اجريت أبحاث عديدة في دول مختلفة حول العالم من أجل ابتكار طرائق فعالة في إزالة ملوثات الزيوت المستهلكة ومن هذه الطرائق (التقطير، المعالجة بحمض الكبريت، الاستخلاص بالمحلات، المعالجة بالغضاريات)، ومنهم من استعان بطريقتين إما بآن واحد أو متتابعتين بهدف زيادة فعالية المعالجة مثل:المعالجة بحمض الكبريت متبوعاً بالمعالجة بالغضار الطبيعي أو المنشط، أو التقطير متبوعاً بالاستخلاص بالمحلات ، الاستخلاص بالمحلات متبوعاً بالامتزاز على سطح الغضار الطبيعي أو المنشط، ثم مقارنة الخصائص الفيزيائية والكيميائية (اللزوجة، الكثافة، درجة الوميض، درجة الانسكاب، الحموضة، الخ) للزيت الناتج مع خصائص زيت أساس عياري ومن هذه الدراسات: نذكر دراسة مقارنة أُجريت على الغضار النيجيري، حيث قارن فيها مابين كلٍ من الطرائق التالية المعالجة(بحمض الكبريت المركز/والغضار، والمعالجة بالتقطير/والغضار، المعالجة بحمض الكبريت المركز فقط، المعالجة بالفحم المنشط ثم الامتزاز على الغضار) وتوصلت الدراسات إلى أن افضل معالجة هي باستخدام طريقة حمض الكبريت المركز/والغضار [3]، في حين بينت دراسة للمعالجة بالغضار المصري[4] باستخدام طريقتي الاستخلاص بالمحلات متبوعاً بالامتزاز على الغضار والمقارنة مع المعالجة الحمضية متبوعاً بالامتزاز على الغضار وتبيّن بأن هذه الطريقة الأخيرة كانت أكثر فعالية في إزالة الملوثات وتحسين خصائص الزيت الناتج، إلا أنها كانت ذات إنتاجية أقل مقارنة بالطريقة الأولى [6,5]. بينما بينت نتائج دراسة أخرى ان استخدام طريقة حمض كبريت/الاستخلاص بالمحلات متبوعة بالامتزاز على الغضار[7] وفي دراسة أخرى على الغضار والسليكاجل تعطي نتائج فعالة في إزالة ملوثات الزيت المستهلك[8]. وفي سياق آخر فقد بينت العديد من الدراسات بأن استخدام حمض الكبريت فقط في معالجة الغضار تؤدي الى تحسين مساحته السطحية وحجم مساماته بالترافق مع

انخفاض محتوى أكاسيد الحديد والالمنيوم والكالسيوم الامر الذي يجعله فعالا في إزالة الملوثات وتحسين خصائص الزيت المعالج [9–11]. كما بينت نتائج دراسات قام بها مجموعة من الباحثين بتنشيط الغضار الإيراني باستخدام حمضي الكبريت والازوت بتراكيز مختلفة N(2-0.06) وخلال أزمنة مختلفة (15–180) دقيقة ودرجة حرارة 80مْ بأن أهم العوامل التي تؤثر على تنشيط الغضار هي نوع الحمض المستخدم وتركيزه وتوصلوا إلى أن أفضل تركيز للتنشيط هو 1M إلا أن التنشيط بحمض الكبريت يكون فعالا أكثر لإزالة الملوثات من الزيت المستهلك مقارنة مع التنشيط بحمض الازوت ضمن نفس الشروط [13,12]. بينما أشارت نتائج دراسة بأن استخدام حمض الاوكزاليك مقارنة مع استخدام حمض الكبريت لتنشيط الغضار النيجيري بأن التنشيط بحمض الكبريت هو الأفضل، حيث يؤدي بشكل فعال إلى تحسين جودة الزيت من خلال خفض محتوى الغضار من المعادن وتحسين خصائص الغضار الامتزازية[14]. في حين تم التوصل من خلال المقارنة ما بين استخدام حمض الكبريت وحمض الخل أو مزائجهم معاً في معالجة الغضار الاكوادوري حيث أشارت الدراسة إلى أفضلية استخدام حمض الكبريت بنسبة 40% للغضار والتي ماثلت نتائجها نتائج المعالجة بمزيج حمض خل وحمض كبريت (1:1)، وبالتالي اقترح الاستغناء عن نصف كمية حمض الكبريت المستخدمة واستبدالها بحمض الخل[15].

2-أهمية البحث وأهدافه: تكمن أهمية البحث في الاستفادة من الخامات المحلية في تطوير طريقة عملية في إعادة تدوير الزيوت المستهلكة بسبب ازدياد الطلب وارتفاع تكاليف معالجتها بالطرائق الأخرى، حيث تعد عملية استرجاعها بعد إجراء التنقية لها عملية استثمارية. وبالتالي يهدف هذا البحث إلى:

- تحسين مواصفات الغضار الطبيعي المستخدم في تنقية الزيوت المعدنية المستهلكة للوصول الى تخفيض الكميات الهائلة المستخدمة في معامل التكرير الحالية والتي تخلّف كميات كبيرة من الغضار الملوث وبالتالي خلق مشكلة بيئية جديدة.

- إزالة الملوثات من الزيوت المعدنية المستهلكة، ثم مقارنة خصائص الزيت الناتج (الكثافة، اللزوجة، درجة الوميض، درجة الحموضة، نقطة الانصباب) مع خصائص زيت أساس وفقاً للمواصفة السورية القياسية [16].
- الحد من الطرح العشوائي للزيوت المستهلكة الملوثة للبيئة ولاسيما المياه السطحية والجوفية والتربة.

3-القسم العملي

3-1-الأجهزة والأدوات المستخدمة: جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية/مرئية صنع شركة PG instruments طراز T60 – مقياس لزوجة شعري – جهاز بنسكي – مارتينز لتحديد نقطة الوميض– مثفلة مزودة بمؤقت زمني وسرعة دوران5500rpm صنع شركة Hettich طراز EBA20- ميزان الكتروني حساس صنع شركة Mettler toledo– فرن تجفيف صنع شركةBinder – سخان كهربائي– حمام مائي الكتروني مع منظم حراري– مضخة تفريغ هوائية– قمع ترشيح بوخنر – خلاط ميكانيكي – خلاط تحريك مغناطيسي صنع شركة Daihan – جهاز مناخل مكروي بأقطار مختلفة صنع شركة FRITSCH– مطحنة صنع شركة FRITSCH – إضافة الى مختلف الأجهزة والزجاجيات المستخدمة في مختبرات الكيمياء.

3-2–المواد الكيميائية المستخدمة: حمض الكبريت تجاري– حمض كلور الماء تجاري– هيدروكسيد الامونيوم– ماء مقطر– أزرق ميتلين– محل أيزوالاوكتان.

3-3–العمل المخبري

3-3-1–<u>تحضير عينة الزيت المستهلك</u>: تم جمع عينات مختلفة من الزيت المستهلك من أماكن تبديل زيوت السيارات في مدينة حلب، ومُزجت بشكل جيد لتصبح متجانسة، ثم تُركت للترقيد لمدة 72 ساعة لفصل أكبر كمية ممكنة من الرواسب. أُخذت الطبقة الزيتية وتم معالجتها بحمض الكبريت المركز بنسبة 10% حجماً مع التحريك لمدة 30 دقيقة، ثم تُركت للترقيد لمدة 72 ساعة.

3-3-2-تحضير عينات الغضار (البيلون): تم جلب عينات من البيلون من مقلع دير جمال التابع لمحافظة حلب، حيث طُحنت الكمية الكلية المجمعة ومزج المطحون بشكلٍ جيد للوصول إلى أفضل تجانس، ثم تم معالجتها حمضياً كالتالي:

a- المعالجة الحمضية: تم معالجة 15 غ × 7(تجارب) من البيلون باستخدام حمض الكبريت وحمض كلور الماء كلاً على حدة بتراكيز مختلفة ضمن المجال N (0.5-4)، وذلك لمدة ثلاث ساعات لكل تجربة عند شروط التقطير المرتد، و7 أيام عند درجة حرارة المختبر. كرّرت التجارب وفق أزمنة مختلفة بعد اختيار التركيز الأمثل.

b-تحضير العينات المُعالجة: تم ترشيح البيلون الناتج عن كل عملية معالجة وغسله عدة مرات بالماء المقطر ومحلول الامونيا 30% إلى أن أصبحت العينات معتدلة وغسلت مرة أخرى بالماء المقطر، ثم جففت لمدة ساعتين عند درجة الحرارة 105مْ، وطُحن البيلون المعالج لاحقاً وغُربل المطحون لنعومة بين (50−100) ميكرون.

3-3-3-إزالة ملوثات الزيت المستهلك المنقى بالبيلون المُعالجْ حمضياً: تم مزج 10مل من الزيت المستهلك مع 2.5غ من البيلون المعالج حمضياً بتراكيز مختلفة ضمن المجال N(0.5-4) من حمض كلور الماء وحمض الكبريت، ثم سُخِن المزيج مع التحريك بخلاط ميكانيكي في حمام مائي عند درجة الحرارة (90-120)مْ لمدة 30 دقيقة، وأُتبع الناتج بالتثفيل لمدة 20 دقيقة وبسرعة 5500 دورة/دقيقة، ثم عُزل الزيت المُعالج بالإبانة وحُفظ لتقييم أداء البيلون المُعالج لاحقاً. كُرّرت العملية السابقة مع عينات البيلون المُعالجة بحمض كلور الماء وحمض الكبريت عند الشروط المختلفة.

3-4-قياس المساحة السطحية لعينات البيلون: أُخذ ما يعادل 0.2غ من عينات البيلون المحضرة وأضيف إليها 50مل من محلول أزرق المتيلين ذو التركيز 500ملغ/ل مع التحريك، ثم وضعت كافة العينات في الظلام لمدة 48 ساعة مع التحريك بين الحين والآخر لإتمام عملية الامتزاز. حُضرت سلسلة عيارية تحتوي على (2-4-6-8-10) ملغ/ل أزرق ميتلين، ثم سجلت الامتصاصية لكافة المحاليل في خلايا

بطول 1سم، عند الطول الموجي 664 نانومتر، الموافقة لظهور القمة الأساسية في الطيف لازرق الميتلين.

حُسبت المساحة السطحية لعينات البيلون المحضرة من خلال العلاقة التالية:

$$s = \frac{\Delta C \times 50 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \times 95 \times 10^{-20} \times 60.022 \times 10^{23}}{M \times P}$$

حيث: 60.022×10^{23}: عدد افوكادرو. 95×10^{-20}: المساحة السطحية التي تغطيها جزيئة أزرق الميتلين $50\times10^{-3}\times10^{-3}$: حجم محلول أزرق الميتلين المستخدم وعامل التحويل من ملغ/ليتر الى غ/ل. **M**: الوزن الجزيئي لازرق الميتلين 373.5 غ/مول **P**: كمية البيلون ب غ [2].

3-5- قياس الـpH: تم معالجة 0.5غ من البيلون ب50مل من الماء المقطر عند درجة الغليان، ثم رُشّح المزيج وسجلت قيمة pH الرشاحة بعد تبريدها للدرجة 25مْ[2].

3-6-قياس الحموضة: تم معايرة الرشاحة المستخلصة بالطريقة السابقة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي التركيز 0.01N بوجود مشعر فينول فتالئين، وحسبت الحموضة من العلاقة: الحموضة (ملغ/غ)= $\frac{v\times0.01\times56.1}{g}$

حيث: V: حجم القلوي المستهلك(مل)....0.01: تركيز المحلول القلوي بالنظامي.

56.1: الوزن الجزيئي لKOH (غ/مول) .....g: كمية البيلون (غرام)[2].

3-7-تحديد مواصفات الزيت الناتج عن عملية المعالجة: بعد تحديد أفضل عينة بيلون ناتجة عن المعالجات الحمضية المختلفة عند الشروط المختلفة لتنقية الزيت المستهلك تم تحديد بعض خصائص الزيت الناتج عن المعالجة وذلك بهدف تحديد مدى كفاءة هذه الطريقة في إزالة ملوثات الزيت المستهلك ومقارنتها مع المواصفة السورية القياسية[16]، ومن هذه الخصائص:

a-<u>الكثافة</u>: تحدد الكثافة من خلال تحديد كتلة حجم معين من الزيت، حيث يؤخذ ما يعادل 10مل من الزيت وتحدد كتلته ثم تُحسب الكثافة من خلال العلاقة [17]:

$$d= m /v$$

حيث: d: الكثافة (غ/سم3) m:الكتلة (غ) v: الحجم(مل)

b-<u>اللزوجة</u>: تم قياس اللزوجة باستخدام مقياس اللزوجة الشعري حيث يتم قياس زمن سيلان الزيت ضمن الانبوب الشعري عند درجة حرارة محددة، ثم تحسب اللزوجة الحركية من العلاقة[18]:

$$\upsilon = C \cdot t$$

حيث: υ :اللزوجة الحركية بالسنتي ستوك. C: ثابت المقياس. t: الزمن ب ثانية.

c- <u>درجة الوميض:</u> يملئ فنجان الجهاز ضمن الغلاف النحاسي بحوالي 50مل (حتى مستوى الإشارة) من عينة الزيت، ويوضع ميزان الحرارة ويشعّل اللهب (مصباح بنزن)، وتقرب الشعلة إلى سطح العينة لمدة ثانية واحدة بمعدل ارتفاع كل درجتي حرارة قبل الوصول إلى درجة الوميض المتوقعة بحوالي 28مْ ، ثم تسجّل درجة الحرارة التي يلاحظ فيها حدوث الوميض[19].

d- <u>رقم الحموضة الكلية TAN:</u> وهي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم مقدرة بالميليغرام واللازمة لتعديل الحموضة الحرة في1غ من الزيت، تم وزن حوالي 5غ من عينة الزيت في أرلنماير سعة 250مل وتم إضافة 100مل من محل المعايرة التولوين والماء المقطر وكحول الأيزوبروبيلي اللامائي بنسبة (99:1:100) مع بضع قطرات من مشعر الفينول فتالئين مع التحريك الجيد، ونعاير المزيج باستخدام محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الايتانولي 0.1N وذلك حتى ظهور اللون الوردي، فكان الحجم المستهلك للمعايرة V1مل.

نعاير 100 مل من محل المعايرة بالمحلول القلوي السابق وكان الحجم المستهلك للمعايرة V2مل. ثم حُسب رقم الحموضة الكلية باستخدام العلاقة التالية:

$$TAN = [(V_1 - V_2).\ N \times 56.1]/\ W$$

حيث: **V_1**: الحجم المستهلك من محلول KOH اللازم لمعايرة العينة (مل).

V2: الحجم المستهلك من محلول KOH اللازم لمعايرة المحل (مل).

N: تركيز محلول KOH (0.1N).

56.1: الكتلة المولية لهيدروكسيد البوتاسيوم (غ/مول) .

W: كتلة عينة الزيت المستخدمة للمعايرة (غ)[20]

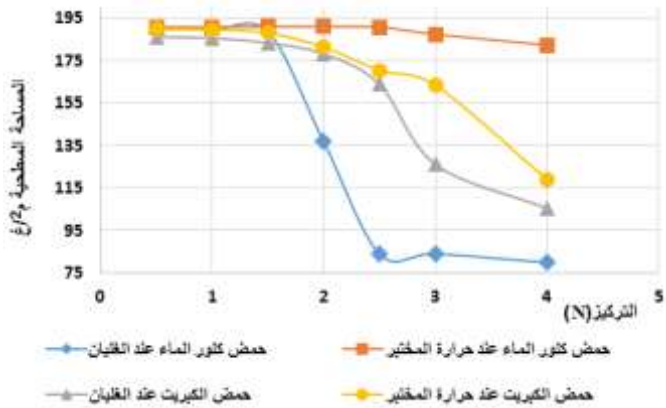
e- درجة الانصباب: والتي تعرف على انها أدنى درجة حرارة يلاحظ فيها توقف جريان العينة لدى تبريدها في ظروف معينة. يملئ أنبوب الاختبار الزجاجي ذي الارتفاع (115-125) مم بعينة الزيت حتى مستوى الإشارة (على ارتفاع 55مم)، ويغلق بسدادة تحتوي على فتحة في مركزها لإمرار ميزان الحرارة(مجاله من 38-مْ وحتى 50+مْ)، ويوضع ضمن حمام ثلجي يحتوي على جليد وبلورات كلوريد الكالسيوم (تصل درجة حرارة التبريد حتى27-مْ)[21].

4- النتائج والمناقشة

4-1- خصائص البيلون المعالج

4-1-1-نتائج تغيرات خصائص البيلون بتغير تركيز الحمضين المستخدمين:

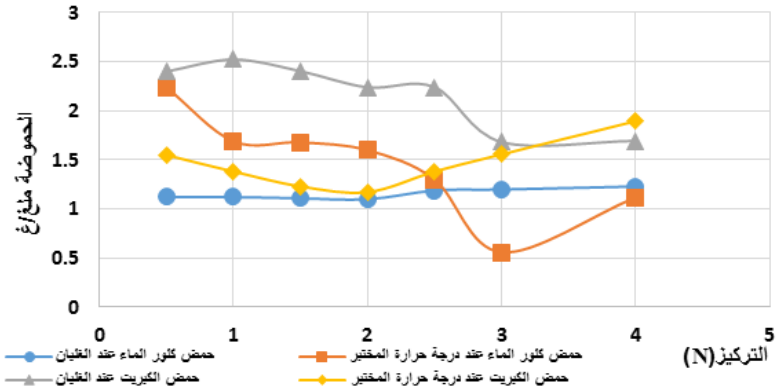
نستعرض في الاشكال رقم (2,1) تغيرات قيّم المساحات السطحية والحموضة لعينات البيلون المعالجة بمحاليل من الحمضين بتراكيز مختلفة عند درجتي الغليان وحرارة المختبر.



الشكل رقم(1) تغيرات قيم المساحة السطحية لعينات البيلون المعالجة بالحمضين عند درجتي الغليان ودرجة حرارة المختبر بدلالة التراكيز

تشير النتائج الواردة في الشكل رقم (1) أن القيمة العظمى للمساحات السطحية لعينات البيلون المعالجة بكلا الحمضين عند الغليان وحرارة المختبر توافق التركيز 0.5N ثم تتناقص مع ازدياد تركيز الحمض بشكل ضعيف عند المعالجة بكلا الحمضين عند حرارة المختبر، وتكون شبه ثابتة من أجل محاليل حمض كلور الماء

ويصبح الانخفاض أوضح عند زيادة تركيز حمض الكبريت ولاسيما بعد التركيز 1.5N، في حين تناقص المساحة السطحية يكون كبير نسبياً عند إجراء المعالجة على الساخن لكلا الحمضين ولاسيما من أجل حمض كلور الماء حيث يكون الانحدار اكبر مع ازدياد التركيز لتبلغ أقل قيمة عند التركيز 4N لكافة العينات المدروسة.



الشكل رقم (2) تغيرات قيم الحموضة لعينات البيلون المعالجة بالحمضين عند درجتي الغليان وحرارة المختبر بدلالة التراكيز

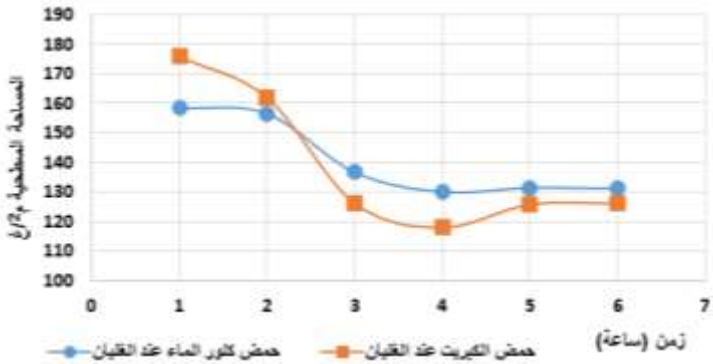
في حين يمكننا ملاحظة نتائج مختلفة في الشكل رقم (2) عند دراسة تغيرات الحموضة حيث أنها تنخفض مع ازدياد تركيز الحمض حتى الوصول الى تركيز محدد، ثم يعكس مساره بعد هذا التركيز، والتركيز المحدد هو 3N من اجل حمض كلور الماء على البارد وحمض الكبريت على الساخن، وهو 2N من اجل حمض كلور الماء على الساخن وحمض الكبريت على البارد.

يمكننا ان نستنتج مما سبق، بأنه من الطبيعي أن تزداد فعالية حمض كلور الماء مع ازدياد درجة الحرارة وبالتالي عند التركيز 2N وصلنا الى أدنى درجة حموضة في حين احتجنا إلى تركيز أعلى من 3N على البارد، إلا أن الأمر مختلف مع حمض الكبريت، حيث النتائج معكوسة، فقد احتجنا فقط لتركيز 2N منه على البارد للوصول إلى أقل درجة حموضة ممكنة بينما احتجنا إلى التركيز 3N منه عند الغليان وذلك لأن حمض الكبريت أضعف من حمض كلور الماء في سرعة الاستبدال والتفاعل، وقد يعود ايضاً لدور كلٍ من كبريتات المغنيزيوم والكالسيوم المتشكلة أثناء

المعالجة بحمض الكبريت والتي قد تسد أجزاء من المسامات وبالتالي قد تعيق التلامس بين الملوثات والمراكز الفعالة ضمن البيلون.

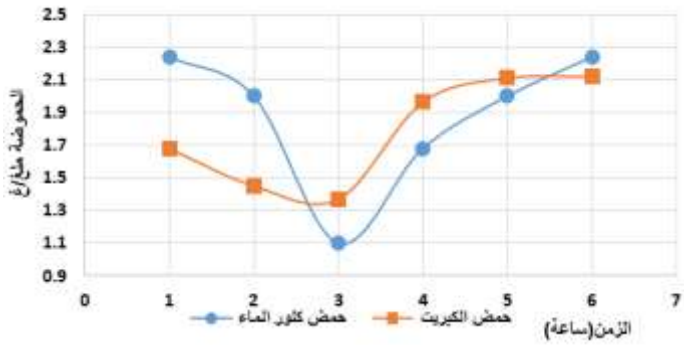
2-1-4-نتائج تغيرات خصائص البيلون مع تغير زمن المعالجة بالحمضين

a-عند الغليان: نستعرض في الاشكال رقم (4,3) تغيرات قيم المساحات السطحية والحموضة لعينات البيلون المعالجة بمحاليل من الحمضين خلال أزمنة مختلفة عند درجة الغليان.



الشكل رقم(3) تغيرات قيم المساحة السطحية لعينات البيلون المعالجة بالحمضين عند درجة الغليان بدلالة الزمن

حيث يتبين لنا عند دراسة تغيرات المساحة السطحية الشكل رقم (3) بدلالة الزمن عند التركيز المختار (3N من اجل حمض الكبريت، 2N من اجل حمض كلور الماء) بأن المساحة تتناقص مع ازدياد زمن المعالجة نظراً لانهيار أجزاء في بنية البيلون.

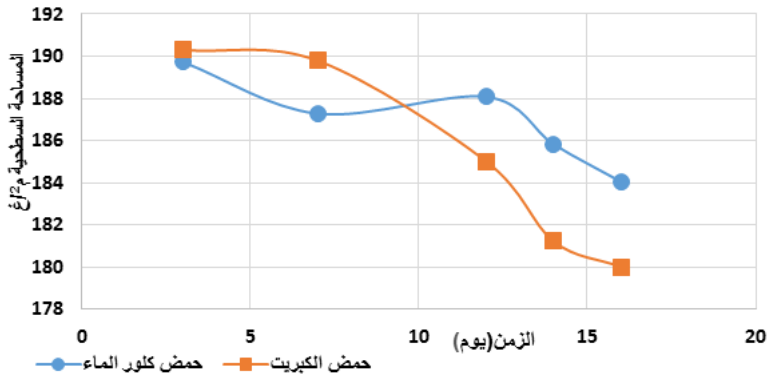


الشكل رقم (4) تغيرات قيم الحموضة لعينات البيلون المعالجة بالحمضين عند درجة الغليان بدلالة الزمن

اما عند دراسة تغيرات درجة الحموضة الشكل رقم (4) فتشير النتائج إلى انخفاض درجة الحموضة مع ازدياد الزمن حتى الوصول الى الزمن 3 ساعات لتبدأ بعدها بالازدياد من أجل المعالجة لكلا الحمضين.

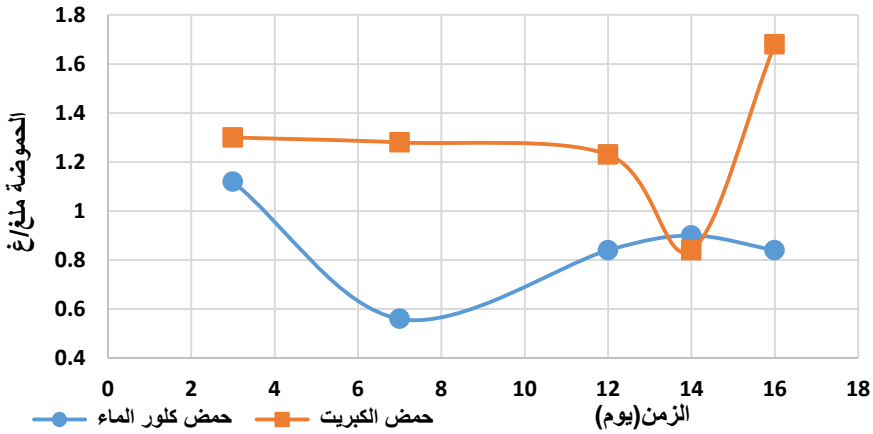
حيث أن التعرّض لفترات زمنية طويلة من المعالجة بكلا الحمضين سيؤدي إلى انهيار الشبكة وتحطم أجزاء من بنية البيلون وخروج شوارد Al^{+3} وFe^{+3} بشكل كبير من الطبقات ثمانية الوجوه وازدياد عدد زمر OH المتشكلة مما يؤدي لازدياد في درجة الحموضة وانخفاض في المساحة السطحية لكافة العينات المدروسة.

b- <u>عند درجة حرارة المختبر:</u> نستعرض في الاشكال رقم (6,5) تغيرات قيم المساحات السطحية والحموضة لعينات البيلون المعالجة بمحاليل من حمض كلور الماء وحمض الكبريت خلال ازمنة مختلفة عند درجة حرارة المختبر.



الشكل رقم(5) تغيرات قيم المساحة السطحية لعينات البيلون المعالجة بالحمضين عند درجة حرارة المختبر بدلالة زمن المعالجة

يمكننا أن نلاحظ من الشكل رقم (5) أن الانخفاض الحاصل للمساحة السطحية مع ازدياد زمن المعالجة من أجل كلا الحمضين نظراً لارتفاع تركيز الحمض مما يؤدي لانهيار أجزاء في بنية البيلون، وأن هذا الانخفاض يكون أقل حدة من أجل المعالجة بحمض كلور الماء(3N) مقارنة مع المعالجة بحمض الكبريت (2N)

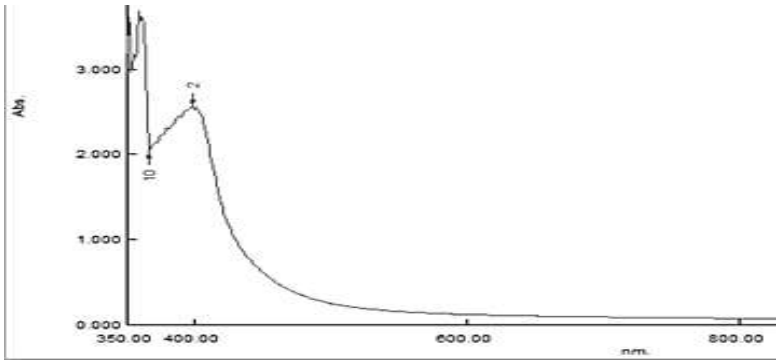


الشكل رقم (6) تغيرات قيم الحموضة لعينات البيلون المعالجة بالحمضين عند درجة حرارة المختبر بدلالة الزمن

نلاحظ من الشكل رقم (6) أن مقدار احتفاظ البيلون المعالج بالحموضة يتناقص وذلك حتى الوصول لأدنى قيمة لها بعد 7 أيام من المعالجة بالنسبة لحمض كلور الماء، وبعد 14 يوماً بالنسبة لحمض الكبريت، ثم تزداد الحموضة بعد ذلك مع ازدياد زمن المعالجة نتيجة تحرر زمر OH جديدة بسبب الاستبدال الكبير للشوارد في بنية البيلون مع شوارد H^+ القادمة من الحمض.

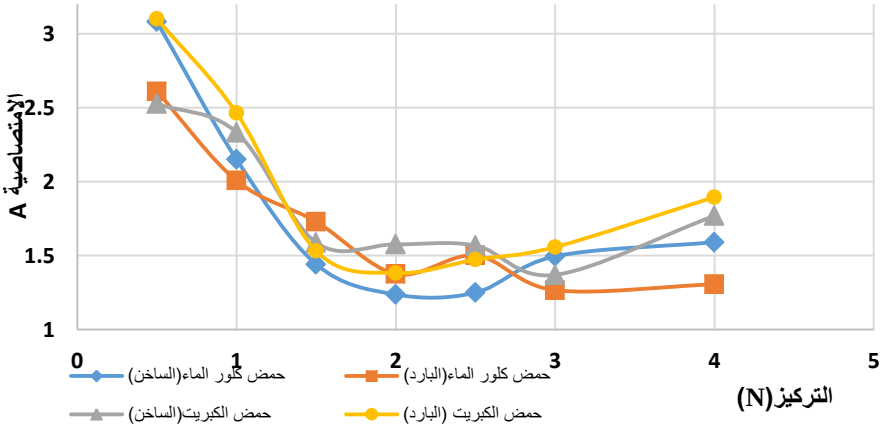
4-2-نتائج استخدام البيلون في إزالة ملوثات الزيت المستهلك

4-2-1-<u>طريقة تقييم نتائج إزالة الملوثات</u>: اعتمدنا في تقييم نتائج قدرة البيلون المعالج المستخدم في تنقية الزيت المستهلك على تغيّر قيمة الامتصاصية لعينات الزيت الناتجة عن المعالجة، حيث يظهر في الطيف المعروض في الشكل رقم (7) قمة عند الطول الموجي 400 نانومتر (لإحدى العينات) والتي أعتمدت كمؤشر للمقارنة على فعالية الإزالة ما بين عينات الزيت الناتجة عن المعالجة باستخدام البيلون المعالج بطرائق مختلفة وضمن شروط متعددة [15,12,2].



الشكل رقم (7) طيف ضوئي في المجال المرئي لعينة زيت مزال عنها الملوثات

4-2-2-نتائج إزالة الملوثات باستخدام تراكيز مختلفة من الحمضين:



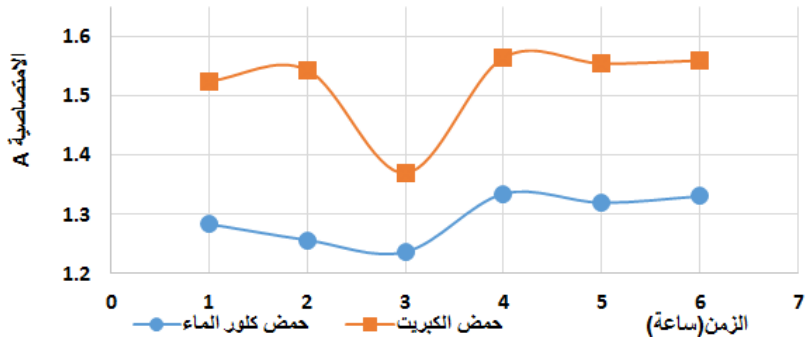
الشكل رقم (8) تغيرات قيم الامتصاصية لعينات زيت منقى بدلالة تركيز الحمض المستخدم لمعالجة البيلون

نلاحظ من الشكل رقم (8) أن امتصاصية الزيت المنقى بالبيلون المعالج بكلا الحمضين عند الغليان تتناقص بازدياد التركيز الحمضي لتبلغ أدنى قيمة عند التركيز 2N بالنسبة لحمض كلور الماء، وعند 3N بالنسبة لحمض الكبريت، وبشكل معاكس عند حرارة المختبر أي عند التركيز 3N لحمض كلور الماء، وعند 2N لحمض الكبريت، ومن ثم تزداد الامتصاصية بعد هذه التراكيز الحدية من أجل كلا من الحمضين ودرجتي الحرارة المدروستين (الغليان ودرجة حرارة المختبر)، وهذا الأمر يتوافق مع نتائج تحليل درجة حموضة البيلون المعالج الواردة في الشكل رقم (2)،

وبالتالي يمكننا اعتماد درجة حموضة البيلون كمقياس لفعاليته تجاه إزالة ملوثات الزيت المستهلك.

3-2-4-نتائج إزالة الملوثات بالبيلون المعالج خلال أزمنة مختلفة لكلا الحمضين

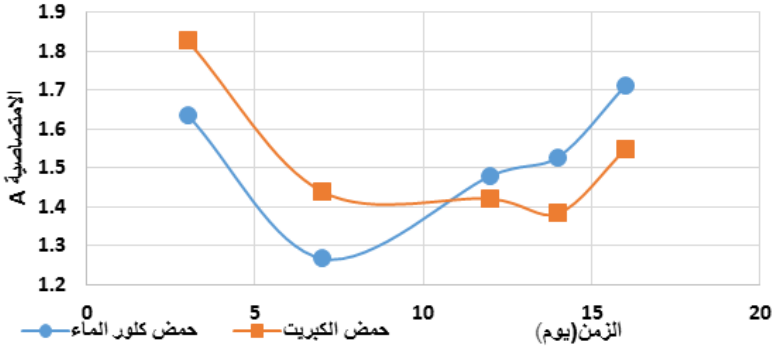
a-نتائج استخدام البيلون المعالج عند درجة الغليان



الشكل رقم (9) قيم الامتصاصية لعينات زيت منقى بدلالة زمن معالجة البيلون بالحمضين عند الغليان

عند دراسة نتائج تغيرات الامتصاصية لعينات الزيت المستهلك باستخدام البيلون المعالج عند درجة الغليان من اجل كلٍ من الحمضين في الشكل رقم (9) نلاحظ بأن الامتصاصية تتناقص مع ازدياد زمن معالجة البيلون لتبلغ أقل قيمة عند الزمن 3 ساعات، إلا أن حمض كلور الماء أفضل للمعالجة عند نفس الشروط، ثم تزداد الامتصاصية بازدياد زمن المعالجة وذلك لكلا الحمضين نظراً لانهيار بنية البيلون المستخدم وانخفاض محتواه من المراكز الفعّالة بزيادة زمن التنشيط.

b-نتائج استخدام البيلون المعالج عند درجة حرارة المختبر



الشكل رقم (10) تغيرات قيم الامتصاصية لعينات زيت منقى بدلالة زمن معالجة البيلون بالحمضين عند درجة حرارة المختبر

تشير النتائج الواردة بالشكل رقم (10) بأن الامتصاصية لعينات الزيت المزال عنها الملوثات باستخدام البيلون المعالج بكلٍ من الحمضين عند درجة حرارة المختبر تتناقص مع ازدياد زمن المعالجة لتبلغ أدنى قيمة بعد 7 أيام بالنسبة لحمض كلور الماء، و14 يوماً بالنسبة لحمض الكبريت، ثم تزداد مع ازدياد زمن المعالجة بعد ذلك لانهيار بنية البيلون ومحتواه من المراكز الفعّالة.

يتضمن التنشيط الحمضي مرحلتين: ففي المرحلة الأولى يتم فيها استبدال الشوارد مثل (Ca^{+2}, Na^{+}, K^{+}) المتوضعة ضمن طبقات الغضار، اما المرحلة الثانية فتدخل شوارد الهيدروجين إلى الطبقات الداخلية مسببة خروج شوارد (Mg^{+2}, Fe^{+3},Al^{+3}) من الطبقات ثمانية الوجوه، ويتم تعويض خسارة الشحنات بشوارد H^{+}القادمة من الحمض. إلا أن ازدياد تركيز الحمض يؤدي الى خروج الشوارد بشكل كبير من الطبقات ثمانية الوجوه مما يؤدي الى تخّرب الشبكة البلورية كما في حالتنا هذه[23,22]، حيث نلاحظ بشكل عام انخفاض المساحة السطحية لجميع عينات البيلون بدءاً من استخدام التركيز المنخفض 0.5N ويستمر الانخفاض حتى استخدام أعلى تركيز4N ويعزى ذلك إلى استخدام كمية كبيرة من المحلول الحمضي على حساب كمية البيلون المستخدمة للتنشيط بغض النظر عن تركيزه، حيث يجب أن تكون كمية وتركيز الحمض متناسبتين مع كمية البيلون المستخدمة من أجل نجاح عملية التنشيط. وكما أننا لاحظنا بعد إجراء عملية التنقية للزيت أن العينات المعالجة حمضياً تكون فعالة في إزالة ملوثات الزيت المستهلك بالرغم من انخفاض مساحتها السطحية مقارنة بالمساحة السطحية البيلون الخام 256 م^2/غ غير فعال بشكل جيد في إزالة تلك الملوثات.

ويمكن تفسير ذلك بأن المسامية والقنوات ضمن الغضار تسمح بمرور جزيئات المواد الملوثة في الزيت بحجم مناسب لها، حيث أن المسامية الكبيرة للغضار ستسمح بمرور الجزيئات الملوثة ذات الأحجام الصغيرة، وبالتالي يكون غير فعّال

على امتزازها، في حين انخفاض مسامية الغضار لحد مناسب لحجوم الجزيئات الملوثة سيؤدي إلى امتزازها وتصبح عملية التنقية فعّالة، علاوة على ذلك انخفاض مسامية الغضار بشكل كبير (نتيجة لاستخدام تراكيز كبيرة ومعالجة عند أزمنة طويلة من الحمضين)سوف تؤدي لعدم دخول وامتزاز الجزئيات الملوثة بسبب كبر حجمها مقارنة مع قطر المسام المتشكلة مما يسبب انخفاضاً وانحداراً في فعالية الإزالة وهذا ما يفسر ازدياد فعالية المعالجة حتى تركيز وزمن مناسب من الحمضين المستخدمين، ثم لتتناقص بعد ذلك كما تشير الى ذلك نتائجنا التي عرضناها. ويلاحظ من خلال قيم المساحات السطحية لعينات البيلون المعالجة بأن القيم المناسبة لعملية إزالة ملوثات الزيت تتراوح بين (100-180)م^2/غ، ويمكن تفسير أن آلية الامتزاز هي آلية تبادل شاردي، حيث عند ملامسة الزيت للغضار المنشط فإن الشرجبات عند المواقع الحمضية تكون قادرة على منح بروتون إلى الروابط المضاعفة الغنية بالالكترونات الموجودة ضمن جزيئات الزيت عندئذٍ تحمل الجزئية على سطح التربة بالتجاذب الكهرساكن، وبما أن الغضار ماز قطبي فإنه سيعمل على جذب الجزيئات القطبية والغنية بالإلكترونات الحاوية على روابط ثنائية وثلاثية ونواتج تفكك المواد الإضافية الحاوية على ذرات الازوت والكبريت، وكذلك المركبات الاكسيجينية والحمضية الموجودة في الزيت مما يسبب تخليص الزيت من تللك المركبات وبالتالي نجاح عملية التنقية[2].

أما الجديد والمميز الذي توصلنا إليه في دراستنا هذه بأنه هناك احتفاظاً حدياً فعالاً بالحموضة من قبل البيلون المعالج عند تركيز محدد للحمض وضمن شروط محددة من الحرارة والزمن تبعاً لنوع الحمض وبأن احتفاظ البيلون بحموضة أكثر من هذا الحد يقود في انحدار فعاليته، وبالتالي نعتقد أننا توصلنا إلى مؤشر فعّال لمقياس تقييم فعالية أي نوع من الغضاريات عبر تحديد حموضتها، وهذا جديد ضمن هذا المجال.

أما تفسير ذلك فنعتقد بأن زيادة الحموضة تشير إلى زيادة قطبية البيلون وبالتالي تنافر الزيت اللاقطبي وابتعاده عن سطح التلامس فيما بينها من جهة، ومن جهة أخرى

دليل على أن أقطار المسامات مناسبة وتحرّر زمر OH جديدة تسبب زيادة الحموضة.

4-3-مواصفات الزيت الناتج عن عملية المعالجة

تستعرض في الجدول رقم (1) التالي نتائج اختبارات كل من عينة الزيت المستهلك والزيت الناتج عن عملية المعالجة مقارنة مع المواصفة القياسية السورية لزيوت الأساس المستصلحة الناتجة من معالجة الزيوت المعدنية المستعملة.

الجدول رقم (1) يبين بعض المواصفات القياسية للزيت المزال عنه الملوثات مقارنة مع الزيت قبل المعالجة والمواصفة القياسية السورية لزيت الأساس المستصلح

القرائن/الزيت	الزيت المستهلك	الزيت المنقى	المواصفة السورية[16]
الكثافة(g/cm^3)	0.865	0.826	-
اللزوجة عند 100° C(cSt)	3.43	14.76	(16.5-7)cSt
درجة الوميض(° C)	180	228	225° C حد أدنى
(mg/g)TAN	8.16	1.21	0.1mg/g حد أعلى
درجة الانصباب(° C)	-20	-8	6° C- حد أعلى

حيث يمكننا أن نلاحظ من الجدول (1) ما يلي:

1- انخفاض كثافة الزيت الناتج عن عملية المعالجة وذلك بسبب التخلص من الملوثات في الزيت مثل المواد الصلبة المعلقة ضمنه والبرادة المعدنية إضافة للشوائب الاخرى التي تتسبب في ارتفاع كثافة الزيت المستهلك.

2- ارتفاع قيمة اللزوجة الحركية عند الدرجة 100مْ للزيت الناتج عن عملية المعالجة مقارنة مع اللزوجة الحركية للزيت المستهلك عند نفس الدرجة ويعزى ذلك الى التخلص من الملوثات واهمها الوقود الذي يسبب في انخفاض لزوجة الزيت المستهلك.

3- ارتفاع درجة الوميض للزيت الناتج عن المعالجة مقارنة مع الزيت المستهلك بسبب التخلص من الملوثات الموجودة ضمن الزيت المستهلك والوقود، كما اسلفنا سابقاً، وكذلك نواتج تدهور وتفكك الزيت حيث يتفكك إلى مركبات خفيفة الوزن الجزيئي (سلاسل قصيرة) مسببة انخفاضاً لدرجة وميض الزيت المستهلك.

4- انخفاض في رقم حموضة الزيت الناتج عن المعالجة بسبب التخلص من الحموضة الحرة ونواتج الاكسدة المسببة في ارتفاع حموضة الزيت المستهلك.

5- ارتفاع في درجة الانصباب للزيت المعالج مقارنة مع الزيت المستهلك وذلك بسبب تخليص محتواه من الملوثات كنواتج الاكسدة والمواد الراتنجية والمركبات العطرية التي تتميز بدرجات انصباب منخفضة بسبب قدرتها على منع تبلور الزيت المستهلك.

4-4- الاستنتاجات

1- أفضل تركيز من حمض كلور الماء هو2N عند الغليان ولمدة 3 ساعات و3N على البارد لمدة 7 أيام.

2- أفضل تركيز من حمض الكبريت هو3N عند الغليان ولمدة 3 ساعات و2N على البارد لمدة 14 أيام.

3- لا يمكننا اعتماد المساحة السطحية كمقياس لتقييم جودة البيلون المعالج.

4- تمكن هذه الدراسة للوصول إلى مؤشر فعّال وجديد لتقييم فعالية البيلون المعالج حمضياً، ألا وهو مقدار احتفاظه بالحموضة، أي كلما انخفض مقدار احتفاظه بالحموضة كلما دل ذلك على كثرة المراكز الفعالة في إزالة ملوثات الزيت المستهلك.

المراجع

1- SPEIGHT J. G. and EXALL D. I., 2014- **Refining Used Lubricating Oils**. CRC Press Taylor & Francis Group, 460.

2- **زادة** نوري، 1998- **تبييض زيت بذرة القطن وزيت العرجون (ثفل الزيتون) باستخدام البيلون**. رسالة ماجستير في قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة حلب.

3- UDONNE J. D.,2011- **A Comparative Study of Recycling of Used Lubrication Oils Using Distillation, Acid and Activated Charcoal with Clay Methods**. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*, Vol. 2 (2), pp. 12-19.

4- EMAN A.; ABEER M., 2012-**Re-refining of Used Lube Oil, II- by Solvent/Clay and Acid/Clay-Percolation Processes**. *ARPN Journal of Science and Technology*, VOL. 2, NO. 11.

5- MUNA M.; KAFAA F.; TAGHREED H.; AWALI A.; WASAN N., 2014- **Rehabilitating of Used Generator Oil by Acid/Bentonite Treatment and Studying of its Performance Evalution**. *Journal of petroleum Research and studies*, No10.

6- TEMITAYO E.; KEHINDE M.; MOSES E.; VINCENT E.; Olayemi A.; OYINLOLA R.,2020-**Industrial- and Automotive-Used Lubricating Oils Recycling Cum Acidic Sludge Treatment**. *The*

International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 106, 4157–4167.

7- KHUDUR A.; MOHAMMED Z., 2020-**Statistical Model for Re Refining of Used Lubricating Oil by Solvent Extraction and Bentonite Clay Adsorption Method**. *Materials Science and Engineering 978*, 012027.

8- OWOLABI R.; AKINOLA A.; OYELANA O.; AMOSA M., 2017- **Some Physico-Chemical and Adsorptive Reclamation Strategies of Spent Automobile Engine Lubricating Oil**. *Journal of Engineering Research*. Volume 22 No 1.

9- LOAI N.; ABDELWAHAB M.; GAMAL I.,2011- **Improvement of Used Transformer Oils with Activated Bentonite**. *Engineering*, Vol.3 (6), p 588-593.

10- PETROVIC Z.; DUGIC.; BEGIC S.; ILICKOVIC Z.; SALIHOVIC F.,2014- **EFFECTS OF PROCESSING HYDROCRACKED BASE OILS BY ACTIVATED BENTONITE**. *JOURNAL OF SCIENCE PROFESSIONAL FROM CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, Vol. 7, P25-34.

11- VALDET T.; SPIRO D., 2015-**Activation of Kosovo Bentonite with Sulphuric Acid for Recycling of Used Motor Oils**. *J. Int. Environmental Application & Science*, Vol. 10(4): 408-413.

12- SHIVA s.; AMIN S.; AYLIN A.,2014- **Application of Iranian Nano-Porous Ca-Bentonite for Recovery of Waste Lubricant Oil by Distillation and Adsorption Techniques**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,2166,1-9.

13- SHIVA s.; AMIN S.; AYLIN A., 2015- **Preparation and Characterization of Nano Porous Bentonite for Regeneration of Semi Treated Waste Engine Oil: Applied Sspects for Enhanced Recovery.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 260, 368–376.

14-DABAI M..; BELLO P.,2019- **Comparative Study of Regeneration of Used Lubricating Oil Using Sulphuric and Oxalic Acids/Clay Treatment Process. International Journal of Innovative Science**, *Engineering & Technology*, Vol. 6 (3).

15- JOHANNA A.; CRISTINA A.; MARIA B.; VICTOR H.,2020- **Acid Activation of Bentonite Clay for Recycled Automotive Oil Purification**. *The 3rd International Conference on Renewable Energy and Environment Engineering*,03002(191).

16- هيئة المواصفات والمقاييس السورية (2004/172). زيوت الأساس المستصلحة الناتجة من معالجة الزيوت المعدنية المستعملة.

17- ASTM D-1298, 1999- **Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method1.**

18- ASTM D-445, 2017- **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)1.**

19- ASTM D-92, 2009- **Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.**

20- ASTM D-974, 2015- **Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration1.**

21- ASTM D-2007- **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products1.**

22- Benny K.G, 2019- **Clay Mineral Catalysis of Organic Reactions.** CRC Press Taylor & Francis Group, 441.

23- STEUDEL A.; BATENBURG L.; FISCHER H.R.; WEIDLER P.G.; EMMERICH, 2009- **Alteration of Swelling Clay Minerals by Acid Activation.** *Applied Clay Science*, 44, 105–115.