

بازیافت روغن پایه موتور از روغن مستعمل به روش استخراج با حلال

غلامرضا وکیلی نژاد* *

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

مجتبی شریعتی نیاسر، مسعود قدمی

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: روغن مستعمل را می‌توان به روش استخراج با حلال قطبی بازیابی کرد. برای این منظور باید از حلالی استفاده کرد که روغن پایه موجود در روغن مستعمل را در خود حل کند و از طرفی ناخالصی‌ها و مواد تجزیه شده و غیر قابل استفاده موجود در آن را به صورت لجن جدا کند. برای این کار از دو دسته حلال‌های قطبی یعنی الکل‌ها و کتون‌ها استفاده شده است و قدرت جدا سازی هر کدام از آنها در مقایسه با یکدیگر و در دماهای متفاوت بررسی شده است. برای این منظور از روغن مستعمل نمونه موجود در تعمیرگاه‌های ایران که در حال حاضر برای کارخانه‌های بازیافت روغن پایه به روش اسید شویی فرستاده می‌شود، استفاده شده است. حلال‌های مورد استفاده شامل اتانول، ۱- پروپانول، ۱- بوتانول، بوتانول و هگزان نرمال است، که قدرت جداسازی هر کدام از آنها در دمای محیط و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و برای نسبت‌های متفاوت از حلال به روغن مستعمل بررسی شده است. هم‌چنین برای ۱- بوتانول و بوتانول منحنی ته نشینی در نسبت‌های متفاوت از حلال به روغن مستعمل رسم شده است. نتیجه‌های حاصل از این آزمایش نشان داده که ۱- بوتانول در دمای محیط و با نسبت ۳ به ۱ از حلال به روغن مستعمل دارای بیشترین بازده جداسازی است، ولی به دلیل استفاده از حلال قطبی، یک پایدار الکتریکی در محیط استخراج به وجود می‌آید که باعث کند شدن سرعت ته نشینی ناخالصی‌ها می‌شود. این امر باعث اختلال در کاربردی کردن این روش به شکل عملی می‌شود. برای رفع این مشکل از ماده افزودنی پتاسیم هیدروکسید با غلظت‌های ۱، ۳ و ۴ گرم در لیتر استفاده شد که به برهم زدن این پایدار الکتریکی و تشکیل ذره‌هایی با اندازه و وزن قابل ته نشینی کمک می‌کند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده بهترین غلظت ۳ گرم در لیتر است.

واژه‌های کلیدی: بازیابی روغن مستعمل، استخراج با حلال، روغن پایه، ماده افزودنی پتاسیم هیدروکسید.

KEY WORDS: Waste oil rerefining, Solvent extraction, Base oil, Potassium hydroxide.

مقدمه

دو دلیل اصلی برای توجیه بازیافت روغن مستعمل وجود دارد. منشای آلاینده محیط زیست شود. هرچند مقدار روغن مستعمل اول این که روغن مستعمل به عنوان یک منبع آلودگی می‌تواند نسبت به مقدار سایر ضایعات آلوده کننده زیاد نیست، ولی چون

+E-mail: Vakili@Kashanu.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

متحد در زمان‌های متفاوت به دلایل گوناگون از جمله تغییرهای فناوری، تغییر در نحوه و کیفیت تولید، تغییر در بازار اقتصادی و قانون‌های دولتی با تغییرهای زیادی همراه بوده است.

روغن مستعمل که برای بازیابی جمع‌آوری می‌شود، دارای اجزای زیر است:

۱- روغن پایه و مواد افزودنی که در طول استفاده از روغن خواص خود را از دست نداده‌اند و در مخلوط روغن مستعمل باقی مانده‌اند.

۲- مواد حاصل از احتراق سوخت در موتور.

۳- فراورده حاصل از تجزیه روغن پایه و مواد افزودنی که شامل موادی با نقطه جوش زیر ۶۵۰ درجه فارنهایت و برخی مواد با نقطه جوش بالای ۱۰۰۰ درجه فارنهایت می‌شوند.

۴- رطوبت، مواد زاید و پوشش فلزی موتور که در اثر ساییدگی وارد روغن موتور شده و به‌وسیله‌ی صاف کردن از روغن جدا نشده‌اند.

۵- مواد متفرقه خارجی که در هنگام جمع‌آوری، وارد مخلوط روغن مستعمل شده مانند آب، گریس، حلال‌ها، مایعات و جامدهای دیگر.

هیچ روشی برای بازیابی اجزای تشکیل دهنده مواد افزودنی از روغن مستعمل تا به‌حال پیشنهاد نشده است. زیرا به علت کم بودن این مواد در روغن پایه و هم چنین تجزیه آنها در مراحل استفاده، بازیابی آنها هرچند که دارای ارزش اقتصادی زیادی هستند، مقرون به صرفه نیست [۴-۲].

پایه اکثر بازیابی‌ها مبتنی است بر:

الف) حذف اجزای با نقطه جوش پایین، حذف جامدها و اجزای نامحلول در روغن مستعمل.

ب) سپس یا به‌طور هم‌زمان با مرحله اول جدا کردن روغن پایه از مواد افزودنی، مواد باقی مانده و فراورده‌های حاصل از تجزیه روغن پایه تا حد امکان.

هرچند که یکی از راه‌های بازیابی روغن مستعمل برای سالیان متمادی روش تصفیه با سولفوریک اسید بوده ولی این روش در آمریکا از سال ۱۹۸۷ به بعد به دلیل مشکل‌های دفع لجن اسیدی حاصل از این فرایند، به‌طور کامل منسوخ شده است.

امروزه بیشتر فرایندهای بازیابی شامل سه مرحله اساسی زیر هستند:

۱- ته نشینی، تخییر ناگهانی^(۲)، عریان‌سازی، صاف کردن و

دارای مواد افزودنی مضر می‌باشد، آب و خاک را آلوده می‌کند. هرگالن روغن مستعمل می‌تواند ۲۵۰۰۰۰ گالن از آب‌های زیرزمینی را آلوده کند و رسوب آن در خاک مانع نشو و نمو گیاهان شود. لذا دور ریختن آن در کشورهای صنعتی طبق قانون منع شده است. سوزاندن روغن نیز خطرناک و مضر است، زیرا روغن کار کرده مخلوطی ناهمگن از اجزایی با نقطه اشتعال پایین مانند بنزین و حلال‌های سبکی است که سوختن آنها می‌تواند با انفجار توأم باشد. از طرفی، هرچند سوزاندن روغن‌ها مانع آلودگی آب و خاک می‌شود ولی موجب آلودگی هوا می‌شود، زیرا دارای فلزهایی است که در اثر سوختن همراه با دود وارد هوا می‌شوند [۱].

دلیل دوم حفظ منابع با ارزش و غیرقابل برگشت نفتی است. برای تولید هربشکه روغن پایه موتور به هفتاد بشکه نفت خام نیاز است که برای تهیه‌ی آن میلیاردها دلار صرف اکتشاف، استخراج و پالایش نفت خام می‌شود [۱].

از طرفی انرژی مصرفی برای تولید روغن بازیافتی یک سوم انرژی مورد نیاز برای تولید روغن پایه اولیه از نفت خام است. بنابراین، مصرف روغن سوخته به عنوان سوخت، افزون بر بروز آلودگی محیط زیست، از دست دادن یک سرمایه با ارزش به حساب می‌آید، درحالی که هر ۱۰۰۰ تن روغن کارکرده دارای حدود ۶۰۰ تن روغن پایه است. طبق برآوردها، اگر تمام روغن مستعمل کشورهای اروپایی برای بازیابی مصرف شود، سهم آن از ۱۵ درصد کنونی به ۲۵ تا ۳۰ درصد کل روغن مصرفی می‌رسد، درحالی که اگر تمام روغن کارکرده را برای تولید انرژی بسوزانند، تنها معادل ۰/۲ درصد انرژی مورد نیاز تأمین می‌شود.

صنعت بازیابی روغن، دارای امتیازهای ویژه‌ای است، زیرا ماده اولیه آن در تمام کشورها، داخلی محسوب می‌شود و با هزینه کم، قسمتی از نیاز به روغن مصرفی را تأمین می‌کند و این موضوع هنگام بروز حوادثی مانند جنگ، حایز اهمیت است. زیرا هنگام جنگ صنایع بزرگ و استراتژیک مانند پالایشگاه‌ها زودتر هدف دشمن قرار می‌گیرند. ولی کارخانه‌های بازیابی به نسبت کوچک‌تر و پراکنده‌تر هستند و هیدروکربن‌های سبک تولید نمی‌کنند، بنابراین، کمتر آسیب پذیرند و می‌توانند به‌طور موقت روغن مورد نیاز ارتش و صنایع را تأمین کنند.

روغن‌های روان کننده^(۱) مستعمل که در ایران به روغن سوخته معروف است، برای سالیان متمادی است که بازیابی می‌شود، به‌ویژه در کشورهای آمریکای شمالی و اروپا. وسعت این کار در ایالات

(۱) Lubrication oils

(۲) Flash

آغشته به روغن را به نام کیک صافی دور می‌ریزند. ولی بهتر است آن را در کوره‌های سیمان بسوزانند [۸].

با توجه به مقدار مواد افزودنی مصرف شده در روغن که به‌طور مرتب افزایش می‌یابد، بازیابی روغن را به‌علاوه مصرف زیاد سولفوریک اسید با مشکل مواجه کرده است. لذا برای رفع این مشکل در جهت کاهش مصرف اسید، روغن آب‌گیری شده را قبل از اسیدی کردن به‌شدت حرارت می‌دهند، (۳۳۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) تا مواد افزودنی از بین برود. این مرحله را شوک حرارتی می‌نامند. در اغلب کارخانه‌ها، آب‌گیری و شوک حرارتی را در یک مرحله انجام می‌دهند، و آن را کراکینگ می‌نامند [۹].

فرایند بازیافت روغن مستعمل به روش شستشو با اسید به علت سادگی در عملیات و سرمایه‌گذاری به نسبت کم از نظر اقتصادی و عملی بودن، بسیار جذاب است. ولی لجن اسیدی تولیدی در این روش یک منبع خطرناک آلوده‌کننده محیط زیست است، که مشکل‌های زیست‌محیطی آن به مراتب از خود روغن مستعمل بیشتر است. سوزاندن آن بسیار مشکل است و همچنین مخلوط کردن آن با سایر سوخت‌ها غیرممکن است [۱۰].

روش استخراج با حلال

در میان فرایندهای پیشنهادی در سال‌های اخیر، توجه ویژه‌ای به جایگزینی مرحله شستشو با اسید، با عملیات استخراج با حلال شده است. در این فرایند یک لجن آلی شامل مواد افزودنی و دیگر ناخالصی‌ها منعقد می‌شود و به‌وسیله‌ی ته‌نشینی یا سانتریفوژ جدا می‌شود. علاقه به این روش بر این اساس است که به نظر می‌رسد، به‌وسیله‌ی آن می‌توان به مشکل اصلی شستشو با اسید غلبه کرد [۱۱].

از لجن آلی تولیدی، بعد از بازیابی حلال می‌توان به‌عنوان یکی از اجزای آسفالت استفاده کرد و یا آن را با سوخت‌های مایع مخلوط کرد و سوزاند. بهترین استفاده از این لجن به‌کار بردن آن برای تولید جوهر چاپ است [۷].

مواد تشکیل دهنده

روغن موتور مستعمل از ترکیب‌های زیر تشکیل شده است:

- مولکول‌های روغن پایه، که بدون تغییر مانده و باید بازیافت شوند.
- مولکول‌های اکسیده شده روغن پایه.

پیش تصفیه برای حذف مواد غیر محلول، آب و اجزای با نقطه جوش پایین.

۲- تقطیر در خلأ (یا تصفیه با حلال) به منظور جداسازی روغن پایه از فراورده‌های سنگین حاصل از تجزیه روغن پایه، مواد افزودنی مواد باقی مانده.

۳- عملیات نهایی تصفیه^(۱) یا استفاده از خاک رنگ‌بر برای افزایش کیفیت فراورده نهایی، به‌ویژه با توجه به پایداری رنگ روغن [۵ و ۶].

روش اسید و خاک رنگ‌بر، روش قدیمی برای بازیابی روغن مستعمل است که در دنیا به علت زیان‌های زیست محیطی منسوخ شده است. ولی متأسفانه در ایران تنها روش بازیافت روغن موتور است. طبق آمار وزارت صنایع مجموع ظرفیت کارگاه‌ها و کارخانه‌هایی که دارای مجوز تولید تصفیه دوم روغن هستند، بالغ بر ۲۸۰/۰۰۰ تن در سال است. تعداد زیادی کارگاه دیگر نیز دارای جواز تأسیس هستند.

روش شستشو با اسید

این روش به دلیل تولید لجن اسیدی، که زیان‌های زیست‌محیطی آن به مراتب بیشتر از خود روغن مستعمل است، در کشورهای اروپایی و آمریکایی منسوخ شده است [۷].

در این روش روغن در دمای حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار حدود یک اتمسفر، به منظور جداسازی آب و هیدروکربن‌های سبک، تقطیر می‌شود. و سپس ۵ تا ۱۰ درصد حجمی از سولفوریک اسید غلیظ، به منظور جداسازی مواد افزودنی و ناخالصی‌ها دیگر، مخلوط می‌شود. بعد از ۲۴ تا ۷۲ ساعت از زمان واکنش، لجنی شامل اسید و بخش اصلی از مواد افزودنی و دیگر ناخالصی‌ها، تشکیل می‌شود و در قسمت پایین راکتور ته‌نشین می‌شود، که با تفاوت وزن مخصوص از روغن جدا می‌شود. سپس روغن جدا شده را با خاک رنگ‌بر و مواد خنثی‌کننده ترکیب می‌کنند. در این مرحله اسید باقی‌مانده خنثی می‌شود و ترکیب‌های مضر که به صورت معلق باقی مانده است به‌وسیله خاک جذب می‌شود. بهبود رنگ، عطر و پایداری روغن از نتیجه‌های این مرحله است. در برخی از واحدها، تقطیر جزء به جزء در خلأ انجام می‌گیرد و در این قسمت برش‌های متفاوت گازوئیل و روغن‌های سبک جدا می‌شود. و روغن باقی‌مانده همراه خاک را از صافی پرس عبور می‌دهند. روغن خروجی از صافی را جمع‌آوری و خاک

(۱) Hydrotreating

- پلیمرها، همچون پلی الفین‌ها و پلی متاکریلنت، که به عنوان مواد افزودنی برای بهبود بخشیدن به Pour Point, VI به روغن اضافه می‌شود.

- دیگر مواد افزودنی همچون متفرق کننده، شوینده‌ها، مواد ضد فوم و سایر موادی که طیف وسیعی از مواد شیمیایی رادر بر می‌گیرد.

- آب حاصل از احتراق سوخت در موتور و آلودگی‌هایی که بعد از تخلیه به روغن اضافه می‌شود.

- هیدروکربن‌های سبک حاصل از احتراق ناقص سوخت [۱۲]. توده ناخالصی‌ها به علت وجود ماده افزودنی متفرق کننده در روغن به صورت پایدار معلق می‌مانند.

آب و هیدروکربن‌های سبک به راحتی به وسیله‌ی تقطیر ساده قابل حذف هستند. بعد از این عملیات نوبت به حذف مواد افزودنی و ذرات معلق است.

ویژگی‌های حلال

حلال باید دارای ویژگی‌هایی باشد که روغن را بازیابی کند و مواد افزودنی و ذره‌های دیگر را از آن جدا کند. بنابراین، حلال باید دارای دو خاصیت زیر باشد:

اول اینکه قابل امتزاج با روغن پایه موجود در روغن مستعمل باشد و دوم این که وقتی با روغن مستعمل مخلوط شد می‌باید از مخلول، تمام و یا قسمت اصلی از مواد افزودنی و ناخالصی‌ها دیگر را منعقد کند و اجازه بدهد که این ذره‌ها به شکلی مجتمع شوند که اندازه آنها به قدر کافی برای جدایی از مایع به وسیله‌ی ته‌نشینی بزرگ باشد. البته برای استفاده صنعتی خواص دیگری همچون پایداری، سهولت در بازیابی، و قیمت نیز مهم است [۱۳]. به منظور انتخاب بهترین حلال آلی برای ایجاد یک حلال ترکیبی مناسب، نیاز است تا عملکرد حلال خالص در دسته بندی‌های متفاوت بررسی شود.

الف) هیدروکربن‌ها

مانند پنتان نرمال، هگزان نرمال، ایزو اکتان، سیکلو پنتان، سیکلو هگزان بنزین و تولوئن که این مواد وقتی با روغن مستعمل مخلوط می‌شوند، هیچگونه لجنی تولید نمی‌کنند و مواد به صورت پایدار پراکنده باقی می‌مانند، و این نشان می‌دهد که این دسته از حلال‌ها، هم روغن پایه وهم مواد افزودنی و ماکرو مولکول‌های پلیمری را در خود حل می‌کنند و بنابراین، خاصیت دوم که در پیش به آن اشاره شد را دارا نیستند. همین مشاهده‌ها برای مخلوط

هیدروکربن‌های پیچیده همچون بنزین و نفت سفید دیده می‌شود. (ب) کتون‌ها و الکل‌ها

دردمای اتاق کتون‌ها و الکل‌ها که دارای چهار اتم کربن و بیشتر باشند، می‌توانند روغن پایه موجود در روغن مستعمل را در خود حل کنند. حلالیت دوتایی روغن - الکل با افزایش تعداد اتم‌های کربن الکل افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که کتون‌ها و الکل‌هایی که دارای کمتر از چهار اتم کربن باشند، در دمای اتاق حلال مناسبی برای استخراج و انعقاد روغن مستعمل به حساب نمی‌آیند.

کتون‌ها و الکل‌های دارای چهار اتم کربن، بوتانول و بوتانول، حلال‌های مناسبی می‌توانند باشند. درحقیقت وقتی با روغن مستعمل مخلوط می‌شوند روغن پایه مطلوب رادر خود حل می‌کنند و از محلول، بخش مواد نامطلوب را جدا می‌کنند، که به صورت ذرات بزرگ قابل ته نشینی به وسیله‌ی نیروی وزن است. این موضوع برای کتون‌ها و الکل‌های دارای، بیشتر از چهار اتم کربن نیز صادق است، اما در این گروه‌ها مقدار ناخالصی‌های جدا شده در شرایط مساوی با افزایش وزن مولکولی، کاهش می‌یابد. به طوری که برای کتون‌های دارای بیشتر از چهار اتم کربن، هیچ نوع لجنی تشکیل نمی‌شود.

معیارهای انتخاب حلال

- درصد لجن تشکیل شده

به منظور مقایسه ظرفیت حلال‌های مختلف برای حذف اجزای نامطلوب، می‌توان منحنی‌های را برای میزان لجن حذف شده بر حسب نسبت وزنی حلال به روغن مستعمل رسم کرد.

- سرعت ته نشینی

در عملیات کاربردی سرعت ته نشینی ذره‌های تشکیل شده در مرحله استخراج انعطاف بسیار مهم است. بنابراین، برای مقایسه حلال‌های متفاوت در رابطه با این خاصیت، می‌توان ارتفاع پیشرفت ته‌نشینی را بر حسب زمان ته‌نشینی رسم کرد.

- نسبت بحرانی، به مقدار حداقل نسبت وزنی حلال به روغن مستعمل می‌گویند که در آن پایداری ذره‌های معلق از بین می‌رود و تولید ذره‌هایی می‌کند که به وسیله‌ی نیروی ثقل ته نشین می‌شوند. و در فاصله ۲۴ ساعت یک مایع روشن را تشکیل می‌دهد.

تفاوت بین پارامترهای حلالیت، حلال و یک پلی الفین نمونه، می‌تواند معیاری برای انتخاب حلال باشد. به این صورت که هرچه تفاوت بین آنها بیشتر باشد نشان دهنده توانایی حلال در

جدول ۱- تفاوت بین پارامترهای حلالیت

حلال	$\delta_1 - \delta_2$
۱- بوتانول	۷
۱- پروپانول	۸٫۲
۲- پروپانول	۷٫۴
اتانول	۱۰
پروپانول	۴٫۱
هگزان نرمال	۱٫۳
سیکلو هگزان	۰٫۵
بنزن	۲٫۴
بوتانول	۲٫۸

انعقاد مواد افزودنی موجود در روغن مستعمل است. میزان این تفاوت برای برخی از حلال‌ها در جدول ۱ آمده است [۱۴].
جدول ۱ تفاوت بین پارامتر حلالیت برخی از حلال‌ها و پلی ایزو بوتیلن را نشان می‌دهد.

روشی آزمایش

برای مقایسه توانایی حلال‌های متفاوت برای حذف ناخالصی‌های گوناگون از روغن مستعمل، در این آزمایش‌ها میزان ناخالصی‌های جامد خشک جدا شده به وسیله حلال‌های متفاوت اندازه‌گیری و برحسب نسبت حلال به روغن مستعمل نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش، ابتدا روغن مستعملی انتخاب شد که به تقریب نماینده روغن‌های مستعمل موجود در ایران باشد و دارای اجزاء و ناخالصی‌هایی است که به‌طور متوسط در تمام روغن‌های مستعمل موجود در کشور وجود دارد. بنابراین، روغن‌ها از چندین نقطه شهر و از گاراژهای تعویض روغن موتور، انتخاب و با یکدیگر مخلوط شدند. این روغن‌ها از همان روغن‌هایی انتخاب شد که این گاراژها اکنون آنها را به کارگاه‌های بازیافت روغن می‌فروشند، زیرا یکی از پارامترهای مؤثر بر تعیین روش بازیابی روغن مستعمل، ترکیب درصد روغن و میزان و نوع ناخالصی‌های موجود در آن است که این عامل بستگی به نوع و فرهنگ مصرف روغن موتور در نقاط متفاوت دارد. متأسفانه در کشور ما به دلیل عدم آگاهی از نحوه مصرف روغن موتور، این ماده و منبع غیرقابل

برگشت، مصرف بالایی دارد و به صرف تغییر رنگ روغن، مصرف کننده اقدام به تعویض آن می‌کند، در حالی که روغن هنوز خواص و کارایی خود را دارد.

برای جدا کردن آب و ناخالصی‌های هیدروکربنی با نقطه جوش پایین یک مرحله تقطیر ساده بر روی این روغن مستعمل انجام شد. این تقطیر در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت نیم ساعت انجام پذیرفت.

سپس برای رسم ناخالصی‌های جدا شده برحسب نسبت حلال به روغن مستعمل، ابتدا نسبت‌های وزنی مختلف از هر حلال تهیه شدند. این نسبت‌ها عبارت بودند از ۲ به ۱، ۳ به ۱، ۵ به ۱ و ۱۰ به ۱ از روغن مستعمل و حلال که برای هر حلال به صورت جداگانه این آزمایش انجام شد. سپس هر یک از این مخلوط‌ها به وسیله تالطم شدید با یکدیگر مخلوط شدند تا به‌طور کامل روغن مستعمل و حلال در تماس با یکدیگر قرار گیرد.

سپس مخلوط را در سانتریفوژ قرار داده و تعداد دور و زمان سانتریفوژ طوری تنظیم شد که معادل ۲۴ ساعت ته نشینی ثقیلی باشد، یعنی ۷۵۰ دور در دقیقه و به مدت یک دقیقه بعد از سانتریفوژ، مایع از جامد باقی مانده جدا شده و این جامد به وسیله هگزان نرمال دوباره به صورت محلول در می‌آید و مقداری ۲- پروپانول به آن اضافه می‌شود و باعث می‌شود که لخته‌های به نسبت بزرگی تشکیل شود. هدف از این شستشوی دوباره جدا کردن روغن باقی مانده در خلل و فرج جامد است که به وسیله خشک کن و تبخیر از بین نمی‌رود.

در نهایت، پس از جدا کردن مایع از جامد، ظرف حاوی جامد را برای خشک کردن به مدت نیم ساعت و با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن قرار می‌دهیم. بعد از خشک شدن و خنک شدن میزان ناخالصی جامد جدا شده وزن می‌شود و درصد ناخالصی محاسبه می‌شود.

پارامتر دیگری که در این آزمایش‌ها اندازه‌گیری شد، نسبت بحرانی^(۱) بوده که به مقدار حداقل نسبت وزنی حلال به روغن مستعمل می‌گویند که در آن پایداری ذرات معلق از بین می‌رود و تولید ذره‌هایی می‌کند که به وسیله نیروی ثقیلی ته نشین می‌شوند، و در فاصله ۲۴ ساعت یک مایع روشن تشکیل می‌دهد.

برای انجام این آزمایش، ابتدا چندین لوله از نسبت‌های متفاوت حلال و روغن مستعمل پر می‌کنیم و آنها را به‌طور کامل به هم می‌زنیم تا تماس بین حلال و روغن مستعمل به شکل کامل انجام شود.

(۱) Critical clarifying ratio

شکل ۱ درصد ناخالصی خشک حذف شده از روغن مستعمل مورد آزمایش برای مواد متفاوت در برابر نسبت حلال به روغن مستعمل نشان داده شده است.

همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، هگزان نرمال کمترین میزان ناخالصی جدا شده را در میان این مواد دارد. این نتیجه تا حدی قابل پیش بینی بود زیرا هر چه تعداد کربن‌های هیدروکربن مورد استفاده به عنوان حلال، بیشتر باشد قدرت حلالیت آن برای حل کردن دیگر هیدروکربن‌ها افزایش می‌یابد، بنابراین به همان نسبت که قادر به حل کردن روغن پایه در خود است می‌تواند ناخالصی‌ها را نیز در خود حل کند. لذا مقداری از ناخالصی‌ها به همراه فراورده، خارج می‌شود که این امر باعث کاهش بازده فرایند می‌شود. در شکل ۱ از میان حلال‌های به کار گرفته شده ۱- بوتانول دارای بیشترین بازده برای حذف ناخالصی‌ها است. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، از اتانول و سپس پروپانول و بوتانول با افزایش تعداد کربن‌های حلال، میزان ناخالصی جدا شده افزایش می‌یابد. این به دلیل افزایش قدرت حلالیت این حلال‌ها با افزایش تعداد کربن‌های آنها است. با این وجود بعد از بوتانول به همان دلیلی که در مورد هگزان نرمال ذکر شد، قدرت جدا سازی ناخالصی کاهش می‌یابد و به تقریب هیچ ناخالصی جدا نمی‌شود.

هم‌چنین در شکل ۱ دیده می‌شود که افزایش نسبت حلال به روغن مستعمل تا یک حدی باعث افزایش میزان ناخالصی جدا شده می‌شود و از آن نقطه به بعد افزایش نسبت حلال به روغن مستعمل تاثیری بر افزایش میزان ناخالصی جدا شده ندارد، هم‌چنین نتیجه‌های همین آزمایش برای حلال بوتانول در شکل ۲ آمده است.

برای بررسی اثر دما روی میزان جداسازی ناخالصی‌ها از روغن مستعمل، این آزمایش برای ۱- بوتانول و بوتانول در دو دمای متفاوت انجام شد.

همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳ دیده می‌شود با افزایش دما، ناخالصی‌های جدا شده کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از افزایش قدرت حلالیت حلال بر اثر افزایش دما باشد که در نتیجه باعث حل شدن مقداری از ناخالصی در حلال و کاهش بازده جدا سازی می‌شود.

آزمایش دیگری که روی دو حلال ۱- بوتانول و بوتانول انجام شد، آزمایش تعیین سرعت ته نشینی ناخالصی‌ها برای نسبت‌های متفاوت از حلال به روغن مستعمل در دمای محیط بود.

سپس لوله‌ها را برای ۲۴ ساعت باقی می‌گذاریم و یا از سانتریفوژ استفاده می‌کنیم. برای مثال اگر نسبت ۲ به ۱ از حلال و روغن هنوز تیره باقی مانده بود ولی نسبت ۳ به ۱ از حلال و روغن دارای یک محلول روشن بود. آنگاه معلوم می‌شود که نسبت بحرانی، بین این دو عدد قرار دارد و برای پیدا کردن مقدار دقیق نسبت بحرانی، چندین نسبت بین این دو عدد را انتخاب می‌کنیم و برای هر یک آزمایش را تکرار می‌کنیم تا به مقدار دقیقی از نسبت بحرانی برسیم.

منحنی ته نشینی یک پارامتر مهم برای بررسی کاربردی این روش است. برای انجام این آزمایش نیاز است تا از لوله‌هایی با قطر کوچک (کمتر از دو سانتی‌متر) استفاده شود تا خطای اثر دیواره به حداقل برسد.

بعد از اینکه لوله از حدود ۱۰ گرم حلال و روغن مستعمل با نسبت مشخص پر شد مخلوط را به شدت هم می‌زنیم تا تماس مناسب بین حلال و روغن مستعمل برقرار شود، سپس برای تشکیل لخته‌ها و انعقاد آنها حدود ۲۰ مرتبه این مخلوط به آرامی از یک لوله آزمایش به لوله دیگر برگردانده می‌شود و بعد از این کار منحنی ته نشینی به وسیله‌ی رسم ارتفاع ته نشینی نسبت به زمان به دست می‌آید.

این آزمایش را می‌توان برای نسبت‌های متفاوت از حلال و روغن مستعمل در دماهای متفاوت انجام داد.

بررسی اثر مواد افزودنی و تعیین مقدار بهینه آن

به علت استفاده از حلال‌های قطبی برای جدا سازی ناخالصی‌ها از روغن مستعمل، یک نوع پایداری الکتریکی در محلول ایجاد می‌شود که این پایداری باعث می‌شود تا از تشکیل لخته‌های بزرگ برای ته نشینی جلوگیری به عمل آید که این امر باعث کاهش بازده عمل استخراج می‌شود. برای رفع این مشکل می‌توان از ماده افزودنی استفاده کرد که این پایداری الکتریکی را به هم بزند. در این آزمایش‌ها از ماده KOH استفاده شده است. با استفاده از غلظت‌های متفاوت KOH و بررسی منحنی ته نشینی در هر یک از این غلظت‌ها می‌توان به مقدار بهینه این ماده رسید.

بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس آزمایش‌هایی که در قسمت قبل توضیح داده شد، آزمایش‌ها روی دو دسته از حلال‌ها انجام شد، الکل‌ها و کتون‌ها. همین‌طور حلال هگزان نرمال نیز مورد آزمایش قرار گرفت. در

حلال به روغن مستعمل نیز دست پیدا کرد. با توجه به توضیح‌های بالا می‌توان به تفاوت بین شکل‌های ۴ و ۵ برای ۱- بوتانول و بوتانول پی‌برد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود نسبت بهینه برای ۱- بوتانول نسبت ۳ به ۱ از حلال و روغن مستعمل است و با افزایش این نسبت سرعت ته نشینی کاهش می‌یابد. ولی در مورد بوتانول در شکل ۵ به دلیل اینکه در زیر نقطه بهینه از نسبت حلال به روغن مستعمل قرار داریم با افزایش این نسبت سرعت ته نشینی نیز افزایش می‌یابد.

نمودار سرعت ته نشینی ناخالصی‌ها در مسایل کاربردی دارای اهمیت زیادی است، زیرا این شکل‌ها نشان دهنده عملی بودن استفاده از این روش است.

مورد دیگری که در این آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفت اثر مواد افزودنی به مواد بود. همان‌طور که در قبل اشاره شد، به علت استفاده از حلال قطبی در محلول، یک نوع پایداری الکتریکی به‌وجود می‌آید که باعث دافعه الکتریکی بین ذره‌ها می‌شود و از تشکیل لخته‌هایی با اندازه و وزن مناسب برای ته‌نشینی جلوگیری می‌کند و باعث کاهش بازده عمل استخراج می‌شود. در مورد الکل‌ها این پدیده را می‌توان به خاطر دافعه بین گروه OH و یون‌های مواد افزودنی موجود در روغن توجیه کرد، ولی این پدیده برای کتون‌ها چندان مؤثر نیست زیرا نیروی دافعه بین گروه کربونیل و یون‌های مواد افزودنی موجود در روغن چندان قوی نیست.

در این آزمایش تاثیر ماده KOH در غلظت‌های متفاوت بر روی سرعت ته‌نشینی ۱- بوتانول و برای نسبت بهینه ۳ به ۱ از بوتانول و روغن مستعمل در شکل ۶ نشان داده شده است.

همان‌طور که از این نمودار مشخص است، با افزایش غلظت KOH از یک گرم در لیتر به ۳ گرم در لیتر سرعت ته‌نشینی، بر اثر خنثی شدن پایداری الکتریکی موجود در محلول، افزایش می‌یابد ولی با افزایش این غلظت به ۴ گرم در لیتر سرعت ته‌نشینی کاهش می‌یابد که می‌توان آن را ناشی از پایداری الکتریکی دانست که KOH خود بعد از خنثی‌سازی پایداری الکتریکی ابتدایی محلول به‌وجود می‌آورد، لذا می‌توان برای غلظت KOH یک مقدار بهینه قایل شد.

با توجه به نمودارهای به‌دست آمده از آزمایش‌های بالا می‌توان به این نتیجه رسید که هیدروکربن‌هایی مانند پنتان، نرمال، هگزان، نرمال، ایزواکتان، سیکلوپنتان، سیکلوهگزان، بنزن، تولوئن و هم‌چنین مخلوط هیدروکربن‌های پیچیده هم‌چون بنزین

شکل‌های ۴ و ۵ نتیجه‌های حاصل از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.

نکته قابل تامل در مورد این شکل‌ها این است که در ۱- بوتانول با افزایش نسبت حلال به روغن مستعمل سرعت ته‌نشینی کاهش می‌یابد ولی برای بوتانول با افزایش این نسبت سرعت ته‌نشینی نیز افزایش می‌یابد.

در مورد این تفاوت این گونه می‌توان توضیح داد که با افزایش نسبت حلال به روغن مستعمل دو اثر متضاد پدید می‌آید که بر روی سرعت ته‌نشینی ناخالصی‌ها اثر می‌گذارد.

نخست اینکه بر اثر افزایش نسبت حلال به روغن مستعمل، تفاوت بین پارامترهای حلالیت حلال و ناخالصی‌های موجود در روغن مستعمل زیادتر می‌شود. هم‌چنین ویسکوزیته و وزن مخصوص کاهش می‌یابد، تمام این پارامترها باعث افزایش سرعت ته نشینی می‌شود.

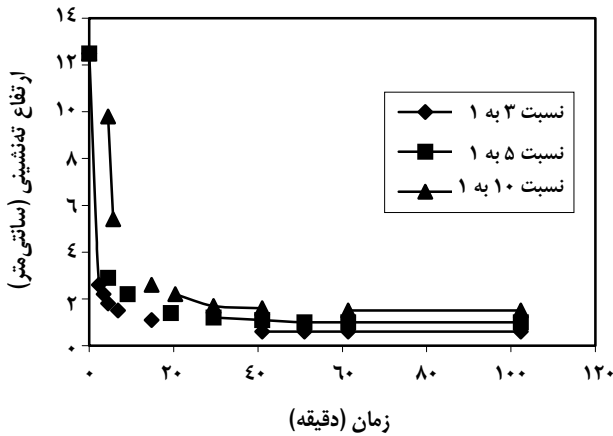
عامل دیگری که موجب افزایش سرعت ته‌نشینی بر اثر افزایش نسبت حلال به روغن می‌شود، این است که با افزایش این نسبت اثر ممانعت برای ته نشینی ذره‌ها کاهش می‌یابد. این مسئله به‌وسیله فرمول زیر که توسط *Richardson* و *Jerónimo* ارائه شده بیان می‌شود.

$$v_H = v_0 (1 - C)^{5/6}$$

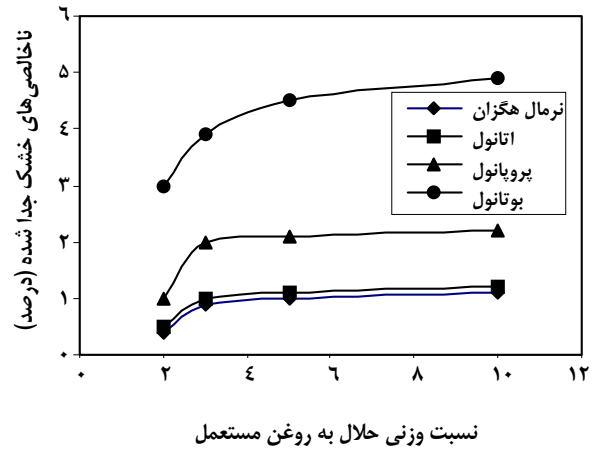
که در آن v_0 سرعت ته نشینی یک ذره بدون وجود ذره‌های دیگر است و v_H سرعت ته نشینی به همراه ممانعت ذره‌های دیگر و C کسر حجمی ذره‌ها است.

از طرف دیگر با افزایش نسبت حلال به روغن مستعمل غلظت مواد قابل ته نشینی کاهش می‌یابد و در نتیجه سرعت انعقاد و ته نشینی کاهش می‌یابد. همین‌طور با افزایش این نسبت نیروهای دافعه الکتریکی بین ذره‌ها نیز افزایش می‌یابد و از تشکیل ذره‌ها با اندازه بزرگتر جلوگیری می‌کند که در نتیجه سرعت ته نشینی را کاهش می‌دهد.

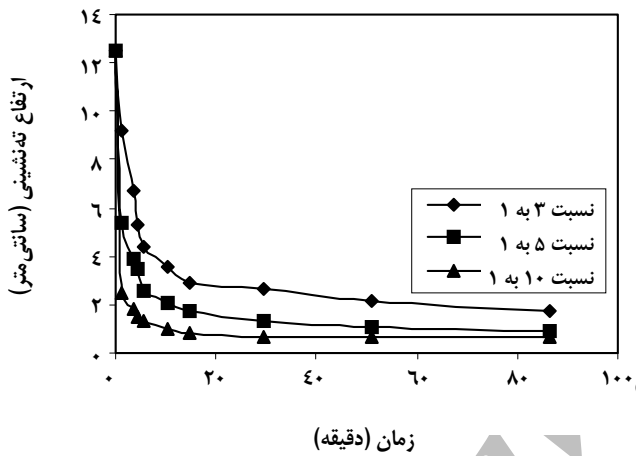
این دو نتیجه که در اثر افزایش نسبت حلال به روغن به‌وجود می‌آید در تضاد با یکدیگر هستند و اثر هر کدام از آنها در نسبت‌های متفاوت، متفاوت است. به طوری‌که، در زیر نسبت بهینه حلال به روغن مستعمل اثر عامل اول که با افزایش نسبت، سرعت افزایش می‌یابد بیشتر است و در بالای نسبت بهینه اثر عامل دوم که با افزایش نسبت سرعت ته نشینی کاهش می‌یابد بیشتر است. و از طرفی از این نمودارها می‌توان به نسبت بهینه



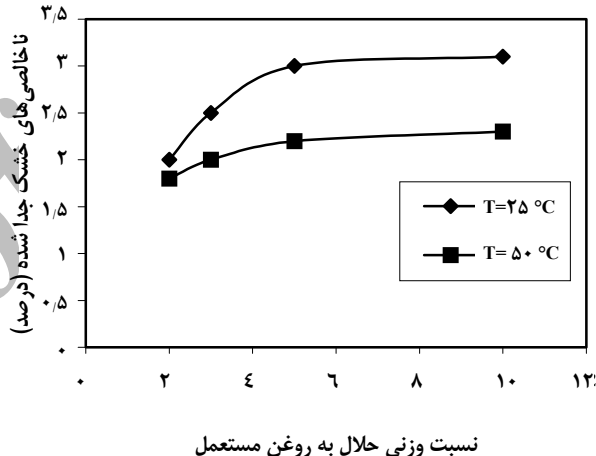
شکل ۴- سرعت ته‌نشینی ناخالصی‌ها برای نسبت‌های متفاوت از حلال ۱- بوتانول به روغن مستعمل در دمای محیط.



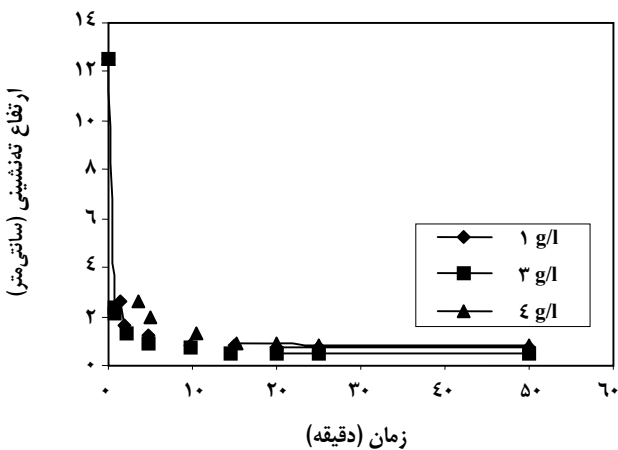
شکل ۱- درصد ناخالصی‌های خشک جداشده از روغن مستعمل برای مواد متفاوت به نسبت حلال به روغن مستعمل.



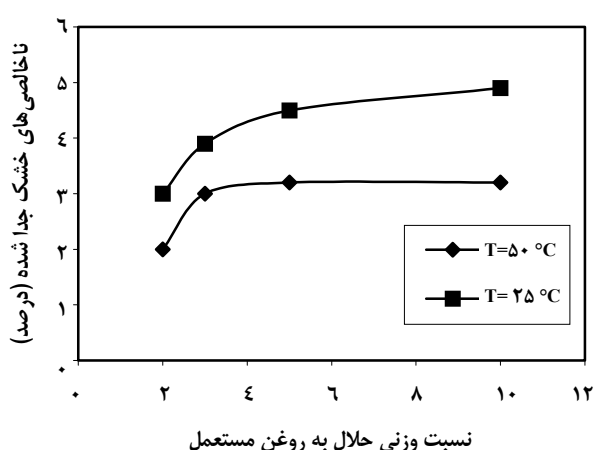
شکل ۵- سرعت ته‌نشینی ناخالصی‌ها برای نسبت‌های متفاوت از حلال بوتانول به روغن مستعمل در دمای محیط.



شکل ۲- درصد ناخالصی‌های خشک جداشده به وسیله بوتانول در دماهای متفاوت به نسبت بوتانول به روغن مستعمل.



شکل ۶- اثر KOH بر روی سرعت ته‌نشینی ناخالصی‌ها در غلظت‌های متفاوت برای حلال ۱- بوتانول با نسبت ۳ به ۱ در دمای محیط.



شکل ۳- درصد ناخالصی‌های خشک جداشده به وسیله ۱- بوتانول در دماهای متفاوت به نسبت ۱- بوتانول به روغن مستعمل.

محیط، دارای بهترین بازده برای جداسازی ناخالصی‌های موجود در روغن مستعمل به کار گرفته شده است. به علاوه استفاده از ماده افزودنی KOH به میزان ۳ گرم در لیتر موجب افزایش سرعت ته نشینی ناخالصی‌ها می‌شود.

و نفت سفید، حلال مناسبی برای بازیابی روغن پایه از روغن مستعمل نیستند.

بر پایه این نتیجه‌ها، کتون‌ها و الکل‌های دارای کمتر از چهار کربن نیز حلال مناسبی برای بازیابی روغن پایه نیستند.

از میان کتون‌ها بوتانول و از میان الکل‌ها ۱- بوتانول بیشترین بازده بازیابی را داشته و با توجه به نتیجه‌ها از میان این دو ۱- بوتانول با نسبت ۳ به ۱ از حلال به روغن مستعمل، در دمای

تاریخ دریافت: ۸۱/۴/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۳/۱۱/۱۵

مراجع

- [1] Available at: <http://www.interlineresources.com/Introduction.html>
- [2] Walker, J.L., Rerefining Lubrication Oils, The Encyclopedia of Chemical Processing and Design, **28**, pp. 369-418 (1976).
- [3] Cotton, F.O., Brinkman, D.W., Reynolds, J.W., Goetzinger, J.W. and Whisman, M.L., Pilot - scale used oil re-refining using a solvent treatment / Distillation Process, BETC \RI - 79/14, January (1980).
- [4] Richard J. Bigda & Associates, Review of all lubricants used in the U.S. and their Re-refining potential, DOE/BC/ 30227-1, p. 84, June (1980).
- [5] Pfaudler Co (A. Bellavia and H. Hartley), Pfaudler oil Re-refining system at CAM-OR, paper presented at 5th International Conference on Used Oil Recovery, Las Vegas, Nevada, November 14-17, (1983).
- [6] Franklin Associates Ltd., Composition and Management of used oil Generated in the United States, prepared for U.S. Environmental Protective Agency, November (1984).
- [7] M. Alves dos Reis and Mosilua Jermino, Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction - Flocculation. 1. A Scientific Basis to Design Efficient Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (7), (1988).
- [8] Brownawell, D. and Renar, R., Rerefining of Used Lubricating Oils, U.S. Patent 3 639 22, February (1972).
- [9] Whisman, M.L., Reynolds, J. W., Goetzinger, L.W. and Cotton, F.O., Process for Preparing Lubricating oil from Used Waste Lubricating Oil. U.S. Patent 4073720, February (1978).
- [10] Whisman, M.L., Reynolds, J.W., Goetzinger, J.W., Cotton, F.O. and Brinkman, D.W., Re-refining Makes Quality Oils, *Hydrocarbon Proc.*, pp. 141-145 Oct. (1978).
- [11] Whisman, M.L., Goetzinger, J.W. and Cotton, F.O. "Some Innovative Approaches to Reclaiming used Crankcase Oil". Report RI - 7925-1974 Bartlesville Energy Research Center, Bartlesville, Ok (1974).
- [12] Elias, H.G. *Macromolecules*, 1st ed.; Plenum: New York,; Vol. 1, pp 205-210, (1977).
- [13] Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M. and Scott, R.L., "Regular and Related solutions", first ed.; Van Nostrand Reinhold: New York,; pp. 188-196, (1970).

- [14] Hildebrand, J.H. and Scott, R.L., The solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed.; Dover: New York,; Chapter XX, (1964).
- [15] Reis, M.A. and Jeronimo, M.S., Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-Flocculation. 1. A Scientific Basis to Design Efficient Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, pp.1222-1228,(1988).
- [16] Reis, M.A. and Jeronimo, M.S., Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-Flocculation. 2. A Method to Formulate Efficient Composite Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, pp. 432-436, (1990).

Archive of SID