

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0001.011

废润滑油无酸再生技术研究及应用进展*

董 玉, 张贤明, 吴 云, 赖文佳, 肖进凯

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067)

摘 要:概述了以加氢精制法、分子蒸馏法、膜处理法、微波热解法为代表的废润滑油无酸再生技术的原理;结合具体的应用,评述了相关的废润滑油无酸再生技术的成效及存在的问题,并指出了废润滑油无酸再生技术的发展方向。

关键词:废润滑油;无酸技术;再生

中图分类号:TM741

文献标识码:A

文章编号:1672-058X(2015)01-0042-05

润滑油作为一种缓和机械配件之间摩擦,维护机械设备正常运行的石油制品,在工业发展中有着不可替代的作用。机械制造业的蓬勃发展以及机动车消费的增长,国内对润滑油需求呈逐年递增的趋势。然而,润滑油在使用一段时间后,由于机械设计及长期在高温状态运行原因,不仅会受到工作环境中水分、灰尘、机械磨合产物的污染且润滑油中的烃类物质、各类添加剂也会发生氧化反应,形成有机酸、沥青质、炭黑、多环芳烃、醛酮等劣化产物。润滑油受到上述污染物质影响,其功能不断下降,最终被替换成为废润滑油^[1]。就我国而言,每年替换下来的废润滑油数量巨大,这些废润滑油如果直接排入环境中,不仅会造成资源浪费,对生态系统也会造成严重的危害,而合理再生废润滑油既能避免环境污染还能产生巨大的经济效益^[2]。

我国的废润滑油再生技术始于 20 世纪 40 年代,经过几十年的发展,废油再生业在规模上有了显著变化,但再生技术仍以硫酸-白土工艺^[3]、溶剂萃取-吸附工艺为主^[4],再生过程中存在硫酸用量大、二次污染物排放量大、环境污染重、再生产品品质不理想、再生产品产值较低等问题^[5]。针对上述问题,以加氢工艺、分子蒸馏、微波热解、膜吸附为代表的废润滑油无酸再生工艺,凭借环境友好,再生产品品质高的特点,逐渐成为废润滑油再生研究的热点,工业应用的新方向。

1 加氢精制工艺再生废润滑油

加氢精制工艺最早应用于天然润滑油加工,得到的产品性能优异,种类丰富。作为无污染再生精制工艺的代表,近年来在废润滑油再生中也得到了广泛地应用,其工艺流程如图 1 所示。由于废润滑油中含有水

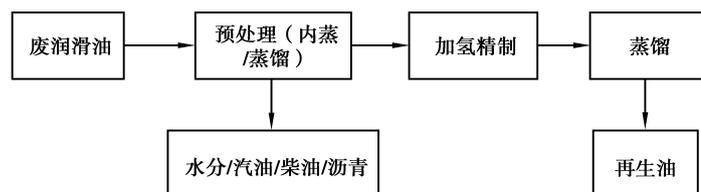


图 1 加氢精制法再生废润滑油工艺流程示意图

收稿日期:2014-05-23;修回日期:2014-06-27.

* 基金项目:重庆市应用技术开发重点项目(cstc2014yykfB90002);重庆市教委科技资助重点项目(KJZH14210);重庆工商大学研究生创新型科研项目(yjsexx2014-052-36).

作者简介:董玉(1989-),女,硕士,从事环保关键技术及装备研究.

分、金属屑、沥青质等固体杂质以及汽油、柴油等轻质组份,因此在加氢精制前需要对废润滑油进行沉淀、减压蒸馏等预处理。经过预处理后得到的废润滑油依然含有多种氧化物,主要以羧基酸、羟基酸、羧酸酯类、醛酮类为主。这类含氧化合物加氢难度最低,经过加氢反应并伴随着缩合开环、脱烷基异构化等反应,最终形成相应的烃类。而废润滑油中含量较高的饱和烃、芳香烃,在加氢条件下一般不发生反应;而废润滑油中存在的少量烯烃,则在加氢过程会发生加成反应生成相应的饱和烃。由于含有的润滑油基础油种类及添加剂的不同,废润滑油中可能还含有含硫化合物、含氮化合物、氯烃等其他化合物。这些化合物在加氢后,会形成相应的烃、硫化物、氮化物及氯化氢,在相同的加氢反应条件下,含硫化合物加氢的难度与氯烃相当,而含氮化合物的加氢则相对比较困难,且只有在较严苛的加氢反应条件下,才能彻底地脱除这些化合物^[6]。

20 世纪初西方发达国家对加氢精制法再生废润滑油进行了深入的研究,开发出了适用于大规模生产的各类加氢工艺。在欧洲得到广泛应用的 Kleen 工艺,将蒸馏工艺与加氢工艺结合,以 Ni/Mo 催化剂为加氢催化剂,对废润滑油进行再生处理。该工艺能够显著去除废润滑油中的多环芳烃,得到品质理想的基础油、燃料油及沥青油,还能脱除高沸点氯化石蜡烃。万国油品公司研发的 Hylube 工艺,通过闪蒸-蒸馏及两步式催化加氢过程再生废润滑油,得到的基础油能够达到 II 类基础油标准,且润滑油再生回收率可达 70%。该工艺不仅可以得到品质优异的润滑油基础油,还能得到含硫量极低的柴油。由意大利 Viscolube 公司自主研发的 REVIVOIL 工艺,能够很好地脱除废润滑油中的各类劣化产物,对废润滑油有很好的脱色效果,反应后得到的残渣还可用作沥青调和组份或重质燃料,整个工艺工程无二次污染物排放,对环境无污染,且该工艺的润滑油再生回收率可达到 72.63%,沥青收率可达 12%^[7]。中国石化抚顺石油化工研究院采用加氢精制-吸附精制工艺再生废润滑油,可得到品质优良的基础油润滑油,基础油回收率可达到 80% 以上。冯全^[8]等利用以 Ni-MO 为活性组分,Al₂O₃ 为载体制备得到的 FDS-1 型加氢催化剂对废润滑油蒸馏所得组分进行加氢精制,实验表明:在反应温度为 320 ℃,反应压力为 5 MPa,氢/油体积比为 400:1,空速为 1.2 h⁻¹的理想条件下,能够得到闪点为 210 ℃,黏度(40 ℃)为 48.2 mm²/s,黏度指数为 117,含硫质量浓度为 103 mg/L 的浅黄色再生基础油。姚光明^[9]采用自主研发的加氢催化剂,对废润滑油进行再生处理,针对不同劣化程度的废润滑油,可得到基础油或基础油调和组份,废润滑油再生回收率总体高达 90%。

2 分子蒸馏工艺再生废润滑油

分子蒸馏是在高真空条件下进行的一种非平衡蒸馏。在分子蒸馏的过程中,轻组份分子的平均自由程大,重组份分子的平均自由程小。同一混合物体系内,根据分子平均自由程的差别,在分子蒸馏器内部合理的设置加热面与冷凝面间距,可以使得重组份分子无法达到冷凝面而返回,轻组份分子能够不断在冷面冷凝,继而实现轻重组份相互分离的目的,具体原理示意图如图 2 所示。在废润滑油中汽油、柴油、低碳饱和烃等属于轻质组份,而沥青质、环烃、芳香烃类等劣化组份属于重质组份,应用分子蒸馏工艺,可以有效地去除废润滑油中的劣化组份,得到品质理想的润滑油基础油,且会产生酸渣、废酸、废水等二次污染物^[10]。其工艺流程如图 3 所示。

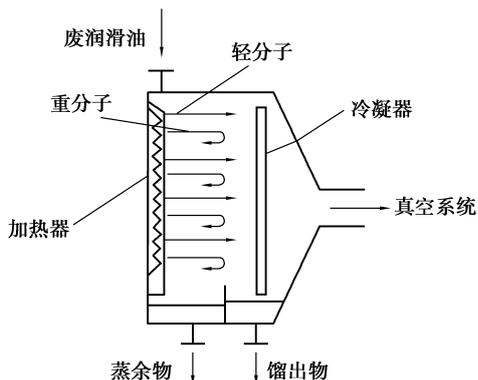


图 2 分子蒸馏分离原理示意图

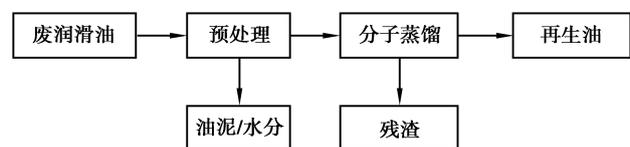


图 3 分子蒸馏再生废润滑油工艺流程示意图

经研究表明:利用分子蒸馏技术可以有效地降低废润滑油中的灰分含量^[12],得到理想的再生油品^[11]。朱宝璋^[12]对废旧机油进行三级分子蒸馏再生处理,逐级依次得到汽油、柴油、基础油,所得产物均能达到或超越相应的质量标准,分子蒸馏后产生的残渣可用于制备油墨,再生过程中需酸洗、碱洗、吸附等步骤,无二次污染物的排放。周松锐等^[13]对废润滑油再生分子蒸馏窄分技术进行了探索,设计了废润滑油三级分子蒸馏再生工艺,实验结果表明:三级分子蒸馏馏分代表性指标分别满足 MVI-100、MVI-250 和 MVI-350 基础油技术标准,总收率可达到 92.11%。吴云^[14]等对废机油、废液压油及废混合油进行二级分子蒸馏处理,通过调节刮膜式分子蒸馏操作参数,以透光率作为评判再生油性能优劣的指标,考察了不同类型废润滑油再生产品透光率的变化,发现在不同的操作条件下得到的再生油透光率、回收率各不相同且差异较大。

3 膜分离技术再生废润滑油

膜分离技术是于 20 世纪 50 年代发展起来的一种新型分离技术,采用具有选择透过性的特殊材料制备得到薄膜。将其作为过滤介质,利用过滤介质两边的压力差、浓度差、电位差使油液通过过滤介质而将废润滑油中的固体污染物质阻留下来。与常规分离技术相比,膜分离技术具有能耗低、操作简单、分离效率高、环境友好等优点。根据膜材料的性质可将其分为无机膜和有机膜两大类。与有机膜相比,无机膜的机械强度更高、使用寿命更长,且在耐高温性能、化学稳定性上表现更加优异。废润滑油成分复杂,含有多种复杂的有害物质,因此在选择膜材质是多倾向于无机膜^[15]。废润滑油因含有多环芳烃、芳香烃、炭黑、胶体粒子、沥青质等污染物质使得其黏度较大,常温常压下膜过滤通量较低,易出现浓差极化的现象,会对分离效率产生不利影响;废润滑油含有的有机酸、硫化物、醛酮类物质,不仅会腐蚀膜,降低膜的使用寿命,还会造成严重的膜污染继而降低再生油的品质。因此,选择适宜的膜材料是膜分离技术再生废润滑油的关键^[16]。

经研究表明:采用陶瓷超滤膜及金属膜处理技术分离废润滑油,能够有效地去除废润滑油中的胶体粒子及超细颗粒物,能够取得较理想的再生效果。Mynin^[17]等采用石墨和陶瓷为基体的无机膜对废机油、废变压器油、废工业润滑油进行再生处理,在操作压力为 0.4~0.6 MPa,操作温度 50~80 °C 时得到变压器再生油和工业润滑油再生油均可满足在再使用标准,得到的机油再生油部分理化性能有所提高,可用作润滑油基础油。Ciora 等^[18]应用特定的无机膜再生废润滑油,能够有效降低废润滑油的灰分及金属杂质含量。范益群等^[19]采用改性陶瓷膜对加热后的废润滑油进行再生处理,过滤得到的油液经过真空脱水后即可得到润滑油基础油。谢雄^[20]在操作温度为 90 °C 的条件下,采用不锈钢金属过滤膜管对预处理后的废润滑油进行再生处理,得到的再生油能够满足基础油的性能标准。Yuhe Cao 等^[21]采用 3 种不同类型的中空纤维聚合膜(PES、PVDF、PAN)对废润滑油进行再生处理,发现过滤得到的油液较之原料,其金属含量、机械杂质含量都有明显的下降,且闪点和黏度都有了显著的改善。LI J^[22]等采用平均孔径为 0.01~0.5 μm 的耐油腐蚀中空纤维膜在 50~90 °C 的操作温度下对经过沉降、真空脱水的废润滑油进行再生处理。实验表明:该工艺流程能够有效去除废润滑油中的炭黑、胶体粒子、沥青质等多种劣化产物,分离效果较高,得到的再生油性能优异。

4 微波热解技术再生废润滑油

微波热解再生废润滑油是利用微波加热时产生的高温环境,促使废润滑油中芳烃、环烷烃、沥青质、羧基酸、羟基酸等难降解的化合物发生裂解,得到以轻质烃类为主的气态产物、以线性碳氢化合物、苯及其衍生物为主的液态产物^[23]。相比一般高温热解方法,微波场中热量的传递方向截然相反,是由受热体内部向表面传递,受热体内部温度高于表面温度。因而,微波加热又称作“体加热”,能够快速、均匀的对受热体进行加热,显著改善了热质量,能够有效提高热解效率,同时微波加热有易于操控,节能安全,环境友好等特点^[24,25]。Su Shiung Lam 等应用微波热解法再生废润滑油,研究表明:温度对热解产物的收率及组成有显著影响。热解温度低于 350 °C 时,无热解产物生成;随着温度的升高,气态产物及液态产物收率逐渐增加,当温度达到 550 °C 时,热解产物收率最高,气态产物达到 26%,液态产物达到 69%。研究中发现,以乙烯、丙烯为

主气态产物,其含量随着温度的升高成非线性性增长;液态产物中的占主导地位的线性碳氢化合物,其含量则在高温环境($>550\text{ }^{\circ}\text{C}$)中显著下降,以苯、二甲苯为代表的苯衍生物含量则高温环境中显著增长^[23]。有研究表明,微波热解废润滑油可以得到理想的气态产物收率($>41\%$),且热解得到的气态产物中含有大量的轻质烃类($>86\%$),这些轻质烃类既可以用作能源或化工原料,也可以通过后续反应生成氢气^[26]。有学者采用微波加热流化床对废润滑油进行热解再生处理,在理想的反应条件下,热解产物的总收率可达到 90%。研究还发现,理想操作条件下,废润滑油中的重质烃类发生裂解生成轻质烃类;且热解能够得到与汽油组成成分类似的液态产物,且这些液态产物主要由 C4-C19 碳氢化合物组成^[27]。

5 展 望

废润滑油组成复杂加之目前国内润滑油再生回收市场秩序紊乱,使得国内废润滑油再生行业一直难以取得实质性的进展。国内再生过程中仍大量使用硫酸、白土、各类有机溶剂,使得再生油品性能难以得到有效提高;排放大量的酸渣、废白土等二次污染物。为解决废油再生行业面临的困境,以加氢精制、分子蒸馏、膜处理法、微波热解法的为代表的新型无酸再生工艺日益成为行业关注的热点。

加氢精制法通过改变废润滑油的组成成分,继而得到品质优异的再生油基础油,是一种再生效率高、环境友好的废润滑油再生工艺。但是,作为加氢精制核心的加氢催化剂具有极强的选择性,针对不同性质的废润滑油往往需要不同的加氢催化剂。然而加氢催化剂的制备过程复杂,研发成本高昂,一般企业难以自主研发。且加氢精制工艺前期设备投入较大,对操作人员的要求较高,若非大规模连续生产,企业将难以获利。就我国目前的发展水平而言,若无政府扶持,加氢精制工艺难以在国内得到推广。相比而言,分子蒸馏法更为经济实用,更具推广价值。根据废润滑油的性质,合理地选择分子蒸馏操作参数、分子蒸馏级数,无需酸洗碱洗就能够得到品质优异的再生基础油,且再生回收率较理想。作为废润滑油再生工艺研究的新方向,膜处理法以及微波热解法都具有操作简单、设备小型化的优点。膜处理通过物理方法将废润滑油中的部分杂质进行脱除,对于成分单一、污染程度较轻的废润滑油能够取得显著的再生效果,然而对于来源复杂、污染程度较重的废润滑油仍需要结合其他精制工艺才能取得明显的再生效果。对微波热解法而言,反应温度是决定再生产物品质及收率的关键。为得到理想的再生产物,应根据废润滑油的特性选择不同的操作条件。鉴于上述观点,在经济可行的前提下,如何有效地提高废润滑油再生效率,提升再生油品质并兼顾环境保护仍是我国废润滑油再生行业面临的重要挑战。

参考文献:

- [1] RINCO J, CANIZARES P, GARCIA M T. Improvement of the Waste-oil Vacuum-Distillation Recycling by Continuous Extraction with Dense Propane[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46(10): 266-272
- [2] DIPHARE M J, MUZEND E, PILUSA T J, MOLLAGEE M. Proceedings of 2nd International Conference on Environment [J]. *Agriculture and Food Sciences*, 2013(8): 25-26
- [3] EMAM E A, SHOAI B A M. Re-refining of Used Lube Oil, II-by Solvent/clay and Acid/clay-percolation Processes [J]. *ARP J. Sci. Technol.* 2012, 11(2): 1034-1041
- [4] Al-Zahrani, PUTRA S M. Used lubricating Oil Regeneration by Various Solvent Extraction Techniques [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 19(2): 536-539
- [5] SHAKIRULLAH M, AHMAD I, SAEED M, KHAN M A, et al. Environmental Friendly Recovery and Characterization of Oil From used Engine Lubricants [J]. *Chin. Chem. Soc.*, 2006, 53: 335-342
- [6] 邓永生, 张春光, 王会东. 加氢法再生废润滑油技术 [J]. *润滑油与燃料*, 2007, 17(2): 4-7
- [7] 冯全, 王玉秋, 吴桐. 废润滑油加氢再生工艺研究 [J]. *石化技术与应用*, 2014, 32(5): 408-411
- [8] KUPAREVA A, MäKI-ARVELA P, MURZIN D Y. Technology for Refining Used Lube Oils Applied in Europe: A review [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, 88(10): 1780-1793
- [9] 姚光明. 废润滑油加氢再生催化剂及其制备方法: 中国, CN200710098991.1 [P]. 2007
- [10] 王鑫, 郭忠华, 段少华. 废润滑油的回收与利用技术综述 [J]. *炼油与化工*, 2012, 23(3): 3-4

- [11] THAC A, CVENGROS J. Method of Treating Waste Engine Oil [P]. US4333822, 1982
- [12] 朱宝璋. 利用分子蒸馏技术还原再生废旧机油的方法: 中国, 101177646 [P], 2008
- [13] 周松锐. 废润滑油再生分子蒸馏窄分技术应用研究 [J]. 现代化工, 2010, 30(2): 66-69
- [14] 吴云, 董玉, 张贤明, 等. 短程蒸馏条件对废润滑油再生馏分色度的影响 [J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1312-1316
- [15] 唐建伟, 吴克宏, 刘宇, 等. 膜分离应用于废润滑油再生工艺研究 [J]. 能源研究与信息, 2007, 23(2): 75-78
- [16] 张传斌, 张贤明, 李雪柏. 无机膜应用于废润滑油再生 [J]. 重庆工商大学学报: 自然科学版, 2009, 26(4): 365-366
- [17] MYNIN V N, SMIRNOVA E B, KATSEREVA O V, et al. Treatment and Regeneration of Used Lube Oils with Inorganic Membranes [J]. Chemical and Technology of Fuels and Oils, 2004, 40(5): 345-361
- [18] CIORA R, PAUL J, LIU K T. Refining of Used Oils Using Membrane and Adsorption Based Process; US, 6024880 [P]. 2000
- [19] 范益群. 一种净化废润滑油的方法: 中国, 200810024948.5 [P]. 2008
- [20] 谢雄. 一种对废润滑油净化再生的膜处理集成工艺: 中国, 201310190190.3 [P]. 2013
- [21] YUHE C, FENG Y, JIAN X L, et al. Used Lubricating Oil Recycling Using a Membrane Filtration: Analysis of Efficiency, Structural and Composing [J]. Desalination and Water Treatment, 2009(11): 73-80
- [22] LI J, CAO Y, ZHAO H. Regeneration of Used Lubricating Oil Involves Depositing and Heating Impurity, Preliminary Filtering Particle, Vacuum Dehydrating, and Performing Another Heating Process and Membrane Separation Technology Using Hollow Fibrous Membrane [P]. Chinese: CN101070507-A, Nov. 4, 2007
- [23] SHIUNG L, ALAN D, HOWARD A. Microwave Pyrolysis, a novel Process for Recycling Waste Automotive Engine Oil [J]. Energy, 2010, 35: 2985-2991
- [24] 赵西成, 李兆, 王力, 等. 微波热解技术研究进展 [J]. 应用化工, 2014, 43(2): 343-345
- [25] HYNEK BENEŠ, JITKA SLABÁ, ZUZANA WAŤ, et al. Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) with Castor Oil Using Microwave Heating [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 2232-2243
- [26] SHIUNG L, ALAN D, CHERN L, et al. Production of Hydrogen and Light Hydrocarbons as a Potential Gaseous Fuel from Microwave-heated Pyrolysis of Waste Automotive Engine Oil [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(12): 5011-5021
- [27] SHIUNG L, ALAN D, CHERN L, et al. Microwave-Heated Pyrolysis of Waste Automotive Engine Oil: Influence of Operation Parameters on the Yield, Composition, and Fuel Properties of Pyrolysis Oil [J]. Fuel, 2012, 92: 327-339.

Research on the Acid-free Regeneration Technology for Waste Lubricating Oil and its Application

Dong Yu, Zhang Xian-ming*, Wu Yun, Lai wen-jia, Xiao jin-kai

(Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment of Ministry of Education,
Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The principle of hydro-treating, molecular distillation, membrane method and microwave-heated pyrolysis were analyzed. The efficiency and problems of these acid-free regeneration technologies for waste lubricating oil were reviewed by related application. The direction of further research and development of the acid-free regeneration technology for waste lubricating oil were also pointed out.

Key words: waste lubricating oil; acid-free technology; regeneration

责任编辑: 代小红