

文章编号: 1672 - 058X(2009)04 - 0364 - 04

无机膜应用于废润滑油再生

张传斌, 张贤明*, 李雪柏

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘 要:废润滑油污染对环境的潜在危害正日益显现,传统的废润滑油再生方法产生大量的酸性淤泥,造成二次污染,故提出膜分离应用于废润滑油再生的新思路,根据废油的特点来选取合适的膜来处理废润滑油,并利用降低油液黏度和压力膜过程来提高膜的渗透通量,使膜的渗透通量明显增加。

关键词:无机膜;压力膜过程;废润滑油

中图分类号: X131

文献标志码: A

目前,环境工程学科的废弃物治理主要集中于水污染控制与工程,固体废弃物处置与资源化以及大气污染控制工程 3 个领域,由于现代工业的飞速发展,油液污染对环境的潜在危害正日益显现^[1],同时,随着人类对工业用油使用领域的快速发展,油液对海洋、江湖、土壤、大气方面的潜在危害也正在日益扩大^[2]。如何有效地回收利用,是多年来摆在人们面前的一项课题。

1 废润滑油的组成及传统再生工艺

润滑油一般由基础油和添加剂两部分组成,基础油是润滑油的主要组成部分,决定着润滑油的基本性质,添加剂则是用来弥补和改善基础油性能方面的不足的,是润滑油的重要组成部分。当润滑油在使用过程中产生污染物时,会使油液进一步劣化、分解,产生有害气体,使油液颜色、酸值、粘度等性质发生变化。当这种污染物含量在一定的范围内时,对油液的使用并不会太大的影响,但当油中的污染物含量进一步增加达到一定程度时,就必须停止使用污染油液。例如润滑油中的固体颗粒含量较多时,可能会破坏起到润滑作用的油膜,从而增大了设备零件之间的摩擦,引起机器故障。这种不能再使用的油就成为废油。其实废油并不废,用过的润滑油中真正变质的只是其中的很小一部分的烃类^[3]。如果利用废油处理技术将这些变质组分除去,从而生产出高质量的基础油,然后采取与天然油同样的添加剂配方,则可以生产出高质量的高档油品,这样有助于解决我国目前日益枯竭的石油能源问题。

在常规润滑油的处理方面,在科技文献中有不同的分类:重生、重制和重炼。

重生是在敞口容器中用沉淀池、过滤介质、离心机和吸附剂连续或者定期对工作的润滑油进行回收利用。

重制指的是恢复特有的总的物料质量到新物料的水平。这种方法被用来回收润滑油,主要是不含添加剂的润滑油。再生要用到很多复杂的物理化学过程 - 混凝、酸洗和吸附。

重炼是从工厂中集中收集工序中混合的不同油类。基础油的不同组成和应用能够从这种原料中获得。

收稿日期: 2008 - 11 - 16;修回日期: 2009 - 04 - 10。

作者简介:张传斌(1980 -),男,山东聊城人,硕士研究生,从事环保技术与设备研究。

*通讯作者:张贤明(1955 -),男,研究员,硕士生导师,从事油液污染控制技术与设备研究, Email: zxm@chinalyj.com。

重炼只能在大型专业工厂和一套工序中应用——真空蒸馏、抽提、加氢处理。

在重生和重制方法中润滑油的最终产率为60%~85%,而重炼的产率可达分类收集的原料油的66%~92%。

除了油的低产量外,传统的润滑油处理和再生技术还有另一个重大缺点——利用形式困难和危害环境。例如在吸附过程中每处理1t原料油就会产生50~360kg废吸附剂,而在酸接触处理中难以利用的废酸焦油高达200kg/t^[4]。

2 膜分离的应用分析

2.1 膜分离技术概述

膜分离是以具有选择透过功能的薄膜为分离介质,通过在膜两侧施加一种或多种推动力,使原料中的某组分选择性地优先透过膜从而达到混合物分离和产物的提取、浓缩、纯化等目的。膜分离技术是一项新型高效、精密分离技术,它是材料科学与介质分离技术交叉结合,具有高效分离、设备简单、节能、常温操作、无污染等优点,广泛应用于各个工业领域,膜技术首先应用于乳品加工和啤酒无菌过滤,随后应用于果汁生产、料质无菌超滤、酒类精制和酶制剂提纯及浓缩方面。

膜分离技术特点:(1)膜分离过程不发生相变化,因此膜分离技术是一种节能技术。(2)膜过程是在压力驱动下,在常温下进行分离的过程,特别适合于对热敏感物质,如酶、果汁、某些药品分离、浓缩、精制等。

(3)膜分离技术适用分离范围极广,从微粒级到微生物甚至离子级等都有其用武之地,其关键在于选择不同的膜类型。(4)膜分离由于只是以压力差作为驱动力,因此,该项技术所采用的装置简单,操作方便^[5]。

利用膜分离技术来替换或装备常规的润滑油过滤过程,具有很大的节能潜力,同时膜分离技术的潜力还在于可以降低润滑油的损失,减少脱色白土的用量。

膜应用研究的主要目的就是在保证一定截留率的前提下而获得最大的通量,从而得到最佳过滤效果。在实际的应用中影响膜过滤性能的因素主要有:(1)膜的性能;(2)原料液的性质;(3)操作条件:包括过滤压差、膜面速度、温度等。针对润滑油体系的特点,重点考虑膜的孔径及材质、润滑油的渗透通量、过滤压差、温度等条件对过滤效果的影响,以确定合适的膜及膜工艺^[6]。

膜根据制作材料和性质可分为有机膜和无机膜。按IUPAC推荐的标准,多孔无机膜按孔径范围可分为三大类:(1)孔径大于50nm为粗孔膜;(2)孔径介于2~50nm称之为介孔膜;(3)孔径小于2nm的称之为微孔膜。粗孔膜和介孔膜都处于微滤和超滤范围之内,并已工业化。

2.2 膜分离在环境保护中的应用

膜分离在环境保护领域的应用主要集中于废水和废气的处理。在废水处理方面主要为含油废水处理、化工及石化废水处理、纺织废水处理、生活污水处理、放射性废水处理等领域。而在废气处理的应用范围较窄,主要涉及高温气体除尘和腐蚀性气体的净化。

Villarreal等用Carbosep膜对含油乳化液进行了试验,过滤效果达到欧洲标准。南京工业大学膜科学技术研究所系统开展了陶瓷膜处理钢铁工业冷轧乳化液废水的研究工作。Chen等人采用Membrabx 0.2、0.5、0.8μm的陶瓷膜在美国墨西哥海湾油田等地进行了陶瓷膜处理采出水的中试研究。赵宜江等采用氢氧化镁吸附与陶瓷膜微波过程相结合进行活性染料废水脱色处理,在合适的条件下,脱色率可达98%以上。Koch公司的聚砜膜组件每天能处理9.5~380m³的废水,这项应用包括金属工业中的冷却水,蛋黄酱的洗涤剂、人造黄油的包装和工业洗涤^[7-13]。

2.3 膜分离在废润滑油中的应用

目前膜分离技术在废水处理领域应用广泛,但国内在废润滑油的处理方面的研究很少,国外的研究也只在专利文献中有所涉及。膜分离在废油处理方面的障碍主要是油液黏度很大,使得油液通过膜的渗透通量很小,从而很难在实际中得到应用。根据过滤理论,降低废润滑油的黏度和增大过滤压差可以达到理想

的渗透通量。

据相关参考文献,降低润滑油的黏度有 3 种方法^[14-16]:

(1) 提高料液温度。随着温度的升高,润滑油黏度逐渐降低。另一方面,随着温度的升高,润滑油老化变质的速率成倍地增加,所以温度不宜选择太高。法国原子能署设计了在 300 °C 高温条件下的膜处理装置;

(2) 采用超临界技术。据报道,废润滑油与超临界二氧化碳在 40~80 °C、15 MPa 时,油与 10%~20% 二氧化碳的混合液的黏度仅有 0.003 Pa/s,为未处理油的 17%~25%;

(3) 加入汽油稀释一定比例的汽油和润滑油适当混合,可以使混合体系的润滑油黏度降低。

考虑到设备、工艺的简单化,采用第一种方法,即提高油液温度比较合理,综合考虑有机膜和无机膜的特性,有机膜由于都是有机高分子材料组成,不能耐高温高压,而无机膜具有良好的耐热、耐化学溶剂和较好的机械强度,可以用于各种油品的过滤。

无机膜是固体膜的一种,它是由无机材料制成的半透膜。无机膜具有聚合物分离膜所无法比拟的一些优点:(1) 化学稳定性好,能耐酸、耐碱、耐有机溶剂;(2) 机械强度大,承载无机膜可承受几十个大气压的外压,并可反向冲洗;(3) 抗微生物能力强,不与微生物发生反应,可以在生物工程及医学科学领域中应用;(4) 耐高温,一般均可以在 400 °C 下操作,最高可达 800 °C 以上;(5) 孔径分布窄,分离效率高^[17]。

采用孔径在 20~40 nm 的无机超滤膜可以对废油进行处理,这一过程的操作温度一般在 200~350 °C,操作压差 0.5 MPa,膜面速度 3~5 m/s,其渗透通量约为 20~30 L/m²·h,反冲压力达 3 MPa。Higgins 等人采用多也的蜂窝状堇青石支撑过滤含有杂质的废油,可使之转变为可用的燃料油,处理温度为 150~260 °C,过高的温度会引起油的碳化分解,膜通量主要取决于温度和膜与废油间的相互作用^[18]。

膜过滤废润滑油增大渗透速率的方法还有增大过滤压差,这就需要压力膜过程。不同流速下过滤压差对膜通量的影响较大,对于废润滑油过滤存在一个临界压力,在临界压力范围以内,通量随压降增大而增大,但超过临界压降后,压降增大,通量无显著提高,因为若压降不高,过滤属压力控制,而超过临界压力后,传质阻力增大,压降对通量的影响则不明显,若压降过高,容易把机械杂质挤入膜孔内,从而引起堵塞,甚至可能使通量降低。

膜过程中存在的重要问题是浓差极化和膜污染,浓差极化和膜污染会显著地降低膜渗透通量,使膜的使用寿命缩短,是制约膜过程的应用和发展的主要因素。根据对浓差极化和膜污染现象的分析,可以知道在近膜表面区域(分子作用力有效范围之内),占主导地位的是膜-溶液界面的物理-化学作用力,而在距离膜面稍远处(分子作用力有效范围之外),起控制作用的是液体流动状态^[19]。因此,防治浓差极化和膜污染可以从这两方面入手,第一,减少溶质与粒子与膜面间的作用力,这可能通过膜表面的改性实现;第二,降低溶质或粒子在膜表面的浓度,这可以采取合适的操作策略或者对膜组件及膜系统的结构进行特殊的设计来达到目的。在废润滑油的过滤中,可采用错流过滤方式,由于流体剪切力的作用,可以减少膜表面的沉积和浓差极化的影响。

3 展望

膜分离技术是一门年轻的发展中的综合性学科,正处于发展的迅速成长上升阶段,无论是理论上还是应用上都有很多具体的工作要做。

无机膜在石油加工等非水体系中的应用,涉及了高温、有机溶剂等苛刻条件,可以充分发挥无机膜固有的材料特点,一般高分子膜难以替代,是值得关注的发展方向之一。制备适合油-油分离体系的无机膜,提高其分离性能和搞污染性能;通过实验来选取合适的操作条件,同时建立数学模型,有待进一步研究。

参考文献:

- [1] ALFANSO D S. Technical and economical comparison of methods used for reclaiming lubricants [J]. Symposium on Arab and International Lubricating Oils Industry, 1981, 22: 27 - 29

- [2] MENG J E. Fuzzy neural networks - based quality prediction system for sintering process [J]. IEEE Transaction on Fuzzy Systems, 2002, 8(3): 314 - 324
- [3] 徐先盛. 我国污染润滑油再生工艺及发展策略探讨 [J]. 润滑油, 1993(3): 20 - 23
- [4] FUKS I G, EVDOKMOV A Y. Environmental Problems in Rational Use of Lubricants [J]. ТЭН ИТЭнеftekhim Moscow, 1993(3): 21
- [5] 罗丽萍, 高荫榆, 杨柏云. 膜分离技术在食品工业上的应用 [J]. 江西科学, 2004, 22(2): 146 - 150
- [6] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [7] V LLARROEL L R, ELMALEH S, GHAFFOR N. Cross - flow ultra - filtration of hydrocarbon emulsion [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 102: 55 - 64
- [8] 张国胜, 谷和平, 邢卫红, 等. 无机陶瓷膜处理冷轧乳化液废水 [J]. 高校化学工程学报, 1998, 12(3): 288
- [9] 张国胜, 谷和平, 邢卫红, 等. 氧化锆微滤膜处理冷轧乳化液废水的研究 [J]. 水处理技术, 2000, 26(2): 71
- [10] 王沛, 刘义恩, 徐南平. 陶瓷膜处理轧钢乳化液废水操作条件优化及技术经济比较 [J]. 工业水处理, 1999, 19(2): 14
- [11] WANG P, XU N P, SHI J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 173(2): 159
- [12] CHEN A S, FLYNN J T, COOK R G, et al. Removal of Oil, Grease, and Suspended Solids from Produced Water with Ceramic Crossflow microfiltration [J]. S P E Production Engineering, 1991, 22(6): 131 - 136
- [13] 赵宜江, 嵇鸣, 张艳, 等. 微滤对印染废水脱色的研究 [J]. 膜科学与技术, 2000, 20(1): 41 - 45
- [14] MYN N V N, SM RNNOVA 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
- [15] 赵由才. 危险废弃物处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [16] RODR IGUEZA C, SARRADE S, SCHR MEL, et al. Membrane fouling in cross - flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurized CO₂ [J]. Desalination, 2002, 144: 173 - 178
- [17] 赵基钢, 刘纪昌, 孙辉, 等. 无机膜的制备及应用 [J]. 化工科技, 2005, 13(5): 68 - 72
- [18] HIGGINS J R, BISHOP B A, GOLDSM ITH R L. Reclamation of lubricating oil using ceramic membranes [C]. Proc 3rd Intl Conf on Inorganic Membranes, USA: Worcester, 1994: 447
- [19] 刘建文. 迪恩二次流强化编织型中空纤维膜分离性能的研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2004

Regeneration of used lube oils with inorganic membranes

ZHANG Chuan-bin, ZHANG Xian-ming, LI Xue-bai

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The potential hazards of pollution by used lube oils is generally showed up. The traditional way of used lube oils' regeneration produces numerous acidity mud, which can't be compatible with the environment. We work out the new method to regenerate used lube oils with membranes for separation, chose the right membranes to regenerate the used lube oils. With pressure membrane processes to increase the permeability of the membranes, the permeability of the membranes increased obviously.

Key words: inorganic membranes; pressure membrane processes; used lube oils

责任编辑: 田 静