

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0002.020

废润滑油再生技术的研究进展*

杨小平, 张贤明**, 欧阳平

(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:综述了国内外废润滑油再生技术的研究现状,并着重探讨了膜分离、真空滤油、溶剂精制、分子蒸馏、超临界流体萃取等技术的优缺点,指出了绿色环保、低成本技术是今后废油再生发展的趋势。

关键词:废润滑油;再生技术;环境保护

中图分类号:X383 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-058X(2015)02-0096-04

润滑油在使用过程中,因高温高压等作用,分子结构极易变化,加上环境中的废水、金属及其他杂质的污染会导致润滑油丧失原有的优良性能,不能继续使用而变成废润滑油^[1]。由于废油中含有大量致癌性多环芳烃、多氯联苯及重金属超微粒子,且燃烧会产生大量二噁英、硫磷有机化合物等有害物,因此,处理不当将浪费资源、破坏生态环境、危害人类健康^[2]。因废油变质成分仅百分之几,若经适当技术处理,除去变质成分及污染物,即可再生成高质量基础油,既提高现有资源利用率,又保护生态环境。国外废油再生技术起步较早,从 Meinken 工艺的硫酸-白土精制,经 Recyclon 工艺的蒸馏技术等,发展到最先进的加氢精制技术。因我国现阶段废油再生厂商存在资金少、规模小等不足,主要应用的是蒸馏-酸洗-白土-沉降-絮凝-白土精制工艺,随着我国对环境保护的日益重视,科研工作者对无酸精制技术进行了积极探索,并取得了一定发展^[3]。就废油再生的传统方法及新技术进行了系统评述,并对未来研究方向进行了展望。

1 传统废油再生方法

1.1 物理净化法

对于劣化程度低且杂质易于清除的废油,可采用沉降、过滤、离心分离等物理净化法。具体再生处理时可根据废油的劣化程度、设备条件、对再生油品的质量要求等,使用其中的一种或几种。

1.2 物理-化学法

物理-化学法主要包括吸附、絮凝等。吸附剂的作用是将废油中的沥青、胶质、酸性化合物、酯类等非理想组分吸附在吸附剂表面,再将吸附剂连同吸附在其表面的物质从油中过滤除去,以达到脱色、脱杂质的目的。其具有效率高,工艺流程简单,再生周期短等特点。诸红玉等^[5]利用活性白土吸附法再生废油,并探索了白土吸附的最佳条件,结果显示,油品的酸值、颜色得到了明显的改善,基本达到了新油的质量指标。柴

收稿日期:2014-08-01;修回日期:2014-09-10.

* **基金项目:**重庆市教委科技资助项目(KJZH14210;KJZH1400637);重庆市科委基础与前沿研究计划项目(CSTC2013jcyjA50025);重庆工商大学研究生创新型科研项目(yjsexx2014-052-34);重庆市应用开发计划重点项目(CSTC2014yykfb90003).

作者简介:杨小平(1989-),女,重庆市人,硕士研究生,从事废弃物循环利用技术研究.

** **通讯作者:**张贤明(1955-),男,重庆市人,教授,从事废油资源化技术的研究.E-mail: y759874519@126.com.

湘君等^[6]利用吸附剂聚硅酸镁对废油进行吸附-脱色处理,结果表明,处理后的油品各项性能大幅提升,并探讨了吸附剂用量、反应温度、反应时间等因素对吸附脱色效果的影响。

絮凝即添加絮凝剂使分散在油中的胶质、积炭及外界引入的其他成分等有害物颗粒,在絮凝剂的电中和、桥架、网捕等作用下形成絮状凝聚物而从油中分离出来,具有设备简单、操作简便、投资少、无污染等特点。张圣领^[7]等采用带中间键的磺酸盐阴离子表面活性剂和聚氧乙烯型非离子表面活性剂作复配絮凝剂,对废油进行再生处理。经分析,净化后的油品中非理想元素 Zn、Pb、Ca、P 等含量显著降低,且再生油品理化指标符合国家标准。张贤明等^[8]利用絮凝剂二乙炔三胺再生废油,其特殊的氨基基团,使废油中的氧化物钝化,同时通过其吸咐架桥、网捕卷扫等作用把废油中的积炭、颗粒、胶泥等缠绕包裹起来,在外界提供动力下脱稳沉淀下来,絮凝效果显著。

1.3 化学再生法

主要包括硫酸精制等。硫酸精制是利用硫酸与废油中的饱和烃不起化学反应,而与胶质、沥青质、氧化产物等非理想组分反应的特性,以脱除废油中的杂质,获得再生油。张宏萍等^[9]提出了一种包括沉淀-蒸馏-酸洗-白土-过滤工序的废油再生的工艺,此工艺主要是对劣化程度较深的废油进行再生,再生油质量较好。但此方法不足之处是产生的大量难处理的酸渣、酸水等,腐蚀设备、污染环境,且危害操作人员健康,已处于被淘汰的趋势。

2 废油再生新技术

2.1 膜分离

膜分离技术是以具有选择透过功能的薄膜为分离介质,在膜两侧推动力(压力差、浓度差、电位差等)作用下,原料侧组分选择性地透过膜,实现分离和提纯的目的^[10]。Mynin 等^[11]采用以石墨和陶瓷为基体的无机膜处理废油,实验证明:经无机陶瓷膜工艺处理后的再生油质量明显改善并能再次使用。范益群等^[12]将粗滤、加热后的废油输入装有有机硅烷偶联剂改性后的陶瓷膜的膜组件中进行分离,得到净化油。改性后的陶瓷膜表面亲水性羟基被有机分子取代,使陶瓷膜表面由亲水性变成亲油性,利于油的透过,提高了油与水、胶质、金属颗粒、碳粒、灰尘等杂质的分离效率。池晓峰^[13]分别采用自然沉降过滤、高速离心式分离、陶瓷膜精密过滤3种方法,对轻度污染、重度污染两种废油进行再生处理,对比结果表明:陶瓷膜精密过滤再生方法处理效果最佳,再生油外观颜色及质量指标均符合新油标准。

此技术具有设备简单、操作方便、能耗低、环境友好等特点,但因油品粘度大,使得油品通过膜的渗透通量极小,且薄膜孔易被污染或堵塞,影响分离效果,尚未得到很好地应用。

2.2 真空净油

真空净油是利用水与油的沸点不同的性质,去除油中的水分、空气及挥发性等有害物质的。废油经进油泵送入真空净油系统,再经加热器加热后,进入脱气罐,脱水脱气后的油送入再生器或高精度过滤器,滤去颗粒杂质后排入贮油容器内,从而达到净化油品的目的^[14]。郭蕾^[15]等人提出的密集式喷嘴和特制网眼板相结合的脱气、脱水结构,与传统真空滤油系统相比,增加了油品与真空分离空间的界面接触面,因此延长了油品在真空室内气相空间的滞留时间,使得油液在真空分离室中的脱气、脱水效率得到显著改善。张贤明等^[16]在现有真空滤油设备基础上,向真空分离室中充入干燥空气,并对比充气前后相同真空度下的脱水效率,结果表明,充气后脱水率明显提高,从而改善了传统滤油设备的油水分离效果和效率。

此技术能快速脱除油中的水分、气体和机械杂质,提高再生油的品质,但不足之处是:操作繁琐;受海拔高度影响;对劣化程度较深的废油须先用其他过滤设备进行预处理。

2.3 溶剂精制

溶剂精制是利用某些有机溶剂对废油中的基础油组分与添加剂、氧化产物、油泥等杂质溶解度不同的特性,分离出杂质,获得再生油的,操作简便,能耗低,再生油质量好,无污染。Jesusa 等^[17-19]利用乙烷、丙烷

对废油进行再生精制,并探究了不同温度、压力对废油中去除含金属化合物、氧化产物的量及产率、效率的影响。结果表明:氧化产物的分离效率可通过低压提高,但对于去除金属化合物无影响;且在液态、超临界状态、气态 3 种不同状态下精制再生油时,液态效果最佳,再生油产率达 80%。杨鑫等^[20]以三碳醇(正丙醇、异丙醇)精制废油,结果显示:优选异丙醇再生精制废油的最佳工艺条件下,闪点、倾点、黏度指数、酸值、灰分等性能指标得到明显改善,重金属含量明显降低,基本符合 HVI150 基础油指标,并考察了精制时间、精制温度、剂油质量比等因素对再生油产率及质量的影响。

2.4 分子蒸馏

分子蒸馏是根据液体分子受热后从液面逸出时的平均自由程不同而实现轻重组分分离的。通过高真空使沸点大幅度降低,从而使废油中杂质脱除时不发生分子断链和降解,既保证再生油粘度、闪点、色度等指标符合标准,又无污染物的产生。尹英遂等^[21]针对废油再生过程设计了多级分子蒸馏的新工艺,进行了基础油馏分的窄分技术研究,结果表明,废油再生分子蒸馏窄分工艺可靠,能得到多种优质的基础油产品,且产率较高,为进一步完善分子蒸馏技术在废润再生中的工业化应用奠定了基础。吴云等^[22]利用刮膜式分子蒸馏技术考察了温度、真空度、进料流量等分子蒸馏操作参数对废内燃机油、废液压油再生基础油色度的影响,并对其影响原理进行了分析。

但此技术也有其局限性:要求在高真空下进行分离,且设备结构复杂,相应的配套设备较多,因此设计技术要求高,投资大;受设备结构和加热面积的限制,设备体积比常规蒸馏设备体积大,在大规模生产应用中较困难。

2.5 超临界流体萃取

超临界流体作为一种特殊的溶剂,其溶解能力可随压力及温度的变化而改变,从而提高萃取过程中的选择性及分离效果。 CO_2 作为常用萃取剂,具有无毒无味、无腐蚀性、不燃烧、萃取效率高特点。Monica 等^[23]将超临界流体萃取与传统溶剂萃取方法(索氏萃取、超滤萃取及高速溶剂萃取)对比,得出超临界流体萃取具有高效、快速、用量少和无污染等优点。Jesusa 等^[24]研究了分别以甲醇、乙醇、丙酮、正己烷为助剂, CO_2 为主溶剂精制废油的效果,结果表明,正己烷为最佳助剂,且在压力为 300 kg/cm^2 ,温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,浓度为 10% 条件下,再生油质量最好。

2.6 加氢精制

加氢精制,指在一定温度、压力、氢气及催化剂存在下,使油品中的硫、氧、氮等有害杂质转变为相应的硫化氢、水、氨而除去,并使烯烃和二烯烃加氢饱和、芳烃部分加氢饱和,以改善油品的质量,具有再生油产率高、品质好、无污染等优点,但设备昂贵、操作费用大。

姚光明等^[26]提供了一种废油加氢再生方法,方法主要是:将废油进行脱水、过滤和吸附处理;在装有保护剂的反应器中进行预加氢精制进一步脱除杂质;进入加氢主反应器,在加氢催化剂的作用下实现加氢精制,使废油中的非理想组分加氢饱和,产物进行分馏切割。利用方法可将废油再生为润滑油基础油或调和组分,再生油产率可达 90% 以上,且具有操作方便、不污染环境的特点。梁长海等^[27]将蒸馏与加氢精制相结合以生产高品质基础油,工艺的催化剂活性及选择性高,得到的再生油质量优良,但是需雄厚的资金、复杂的技术来建立加氢装置。

3 结 论

废油再生不仅使得废弃资源得到充分利用,又可减轻环境的压力,且有很大的经济及社会效益,在石油资源日益枯竭、能源供求矛盾突出的今天意义重大。废油再生目前的发展方向是:完善相关法律法规体系,加强废油的回收与管理,实现废油再生业的正常化、产业化、规模化发展;根据油品劣化程度、含杂质情况及对再生油质量要求等,选用操作简便、成本低、能耗少、污染小、再生油产率高质量好的方法,以提高其经济效益;根据我国废油再生厂规模小、资金少的基本情况,研发出更有效的再生技术。

参考文献:

- [1] 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):3-5
- [2] 金佳佳,隋秀华,鄂红军,等. 废润滑油的回收与再生利用[J]. 能源与节能,2012(3):29-31
- [3] 柳杨华. 废润滑油再生的现状与发展[J]. 广州化工,2010,38(10):66-67,69
- [4] 刘建锟,张忠清. 废润滑油的再生工艺研究[J]. 当代化工,2010,39(5):490-492.
- [5] 诸红玉,吴佳妮,翟翔,等. 废汽轮机油的吸附处理[J]. 中国西部科技,2011,10(1):6-7
- [6] 柴湘君,徐庆涛,高俊杰. 废油精制用脱色吸附剂聚硅酸镁制备和测试[J]. 广州化工,2013,41(8):7-9
- [7] 张圣领,刘宏文,赵旭光. 废润滑油絮凝-吸附再生工艺的研究[J]. 化学世界,2002(10):527-529
- [8] 张贤明,焦昭杰,李川,等. 絮凝-白土复合再生废润滑油[J]. 环境工程,2008,26(2):47-49
- [9] 新疆奎屯新西亚石油化工有限公司. 废润滑油再生的工艺方法[P]. 中国,2011102011115,2012-10-17
- [10] 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):364-367
- [11] MYNIN V N, SMIRNOVA E B, KATSEREVA O V, et al. Treatment and Regeneration of Used Lube Oils with Inorganic Membranes [J]. Chem Technol Fuels Oils, 2004, 40(5):345-361
- [12] 南京工业大学. 一种净化废润滑油的方法[P]. 中国,2008100249485,2008-05-22
- [13] 池晓峰. 废润滑油再生工艺[J]. 设备管理与维修,2013(4):57-59
- [14] 卢浩闻,张贤明,陈彬,等. 真空滤油机研究现状[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版,2012,29(3):75-78
- [15] 郭蕾,沈雷,徐善军. 真空滤油机关键技术的改进研究[J]. 电力建设,2009,30(2):19-21
- [16] 张贤明,卢浩闻. 油水分离设备“真空洗涤”工艺实验研究[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版,2013,30(5):78-80
- [17] JSEUSA R, PABLO C, MARIA T G, et al. Regeneration of used Lubricant oil by Propane Extraction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(20):4867-4873
- [18] JSEUSA R, PABLO C, MARIA T G. Improvement of the Waste Oil Vacuum Distillation Recycling by Continuous Extraction with Dense Propane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1):266-272
- [19] Jesusa R, Pablo C, Maria T G. Regeneration of Used Lubricant Oil by Ethane Extraction [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39(3):315-322
- [20] 杨鑫,陈立功,朱立业,等. 基于三碳醇溶剂精制再生废润滑油[J]. 石油学报,2012,28(6):1032-1036
- [21] 尹英遂,冯明,黄卫星. 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
- [22] 吴云,张贤明,陈国需. 分子蒸馏条件控制对废润滑油再生馏分色度的影响[J]. 应用化工,2014,43(1):42-45,49
- [23] MONICA A, IGNACIO P, FREDY Y, et al. Fast Supercritical fluid Extraction of Low and High Density Polyethylene Additives: Comparison with Conventional Reflux and Automatic Soxhlet Extraction[J]. Supercritical Fluids, 2009, 50(1):22-28
- [24] JESUSA R, RAFAEL C, LUIS R, et al. Fractionation of Used Frying oil by Supercritical CO₂ and Cosolvents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(5):2410-2418
- [25] 京福马(北京)石油化工高新技术有限公司. 废润滑油加氢再生方法[P]. 中国,2007100989926,2007-09-26
- [26] 大连理工大学. 一种废润滑油资源化利用的方法[P]. 中国,2012102652797,2012-11-21

Research Progress in Recycling Technology of Waste Lubricating Oil

YANG Xiao-ping, ZHANG Xian-ming, OUYANG Ping

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

Abstract: This paper expounds the status quo of the research on waste oil refinement technology based on extraction process at home and abroad in terms of the shortcoming of membrane separation, Vacuum oil filtration solvent treating, molecular distillation, supercritical fluid and so on, and finally proposes that recycling technology of waste lubricating oil in green and low cost way is the trend in the future.

Key words: waste lubricating oil; recycling technology; environmental protection