

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0003.017

废润滑油抽提再生精制的研究进展*

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:废润滑油的再生利用,对于缓解我国石油资源短缺的压力和保护生态环境具有重大的社会意义;从传统抽提溶剂、抽提溶剂助剂、新型抽提溶剂等方面阐述了国内外基于抽提过程的废油再生技术及工艺的研究现状,最后指出了抽提溶剂复配是今后的研究趋势。

关键词:废润滑油;抽提溶剂;精制

中图分类号:X742

文献标志码:A

文章编号:1672-058X(2015)03-0078-05

润滑油在使用过程中,由于高温下自身的氧化和添加剂的消耗产生的大量氧化物、胶质、沥青质等,以及机械磨损和环境带来的金属屑、灰尘等杂质,会使得润滑油降低乃至失去减少摩擦、降低磨损、冷却降温等功效,变质达到一定程度后,就必须被更换,更换下来的油就变成废油^[1]。因废油中含氯、硫、磷、芳烃聚合生成的稠环芳烃等有机化合物均有极强的毒性或致癌性,处理不当,既造成资源浪费,又危害环境。其实废油变质成分仅百分之几,其主体仍为基础油,若经适当技术处理,除去变质成分及外来污染物,即可再生成质量符合要求的基础油^[2]。与将其处理成燃料油相比,再生油具有更高的附加值,且废油再生比石油炼制润滑油工艺流程简单、成本低。此举对于缓解我国资源紧缺的局面,解决油品供不应求的瓶颈问题,提高现有资源利用率,保护生态环境,都是可行而必要的选择^[3]。

1 抽提精制原理

废油抽提精制是指利用一些对废润滑油中理想组分与非理想组分具有选择性溶解特性的有机溶剂对废油进行再生处理,以实现非理想组分(沥青质、胶质、短侧链稠环芳烃等)与理想组分(饱和烃、长侧链环芳烃等)分离的过程。抽提精制优点:无需使用硫酸,不产生腐蚀设备、危害环境的酸性气体及酸渣等;再生油产率高,且质量可达到基础油标准;相对于加氢精制及其它先进技术,投资少,操作简便;溶剂毒性较低,且可循环使用,绿色环保^[4]。

2 传统抽提溶剂

传统抽提溶剂是利用其极性更接近于非理想组分的极性的特性,在加热搅拌过程中,使得非理想组分

收稿日期:2014-07-11;修回日期:2014-07-18.

* 基金项目:重庆市应用开发计划重点项目(CSTC2014yykfB0046);重庆市科委基础与前沿研究计划项目(CSTC2013jcyjA50025);重庆市教委科学技术研究项目(KJ1400637);重庆工商大学研究生创新型科研项目(yjscxx2014-052-34).

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的研究.

** 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.

逐渐溶解于溶剂中,而理想组分不溶,以达到分离非理想组分和理想组分的目的。作为优良的抽提溶剂必备条件是:选择性好、抽提能力强;热及化学安定性好,能耐酸、碱、氧化剂、还原剂的作用;操作安全简便,毒性、腐蚀性、刺激性小,熔沸点较低;价格低廉,来源广泛。

由于对溶剂要求的条件相当苛刻,很难找出一种溶剂能满足作为溶剂具备的全部条件,故往往抓住其主要性能而兼顾其他方面的要求,目前采用较多的溶剂是糠醛、苯酚、N-甲基吡咯烷酮(NMP),与糠醛结构相似的糠醇也有研究。

2.1 糠 醛

糠醛抽提精制时,其与油品的重度差和界面张力皆足够大,分散和分层性能好,且与油品的沸点差较大,易闪蒸,毒性、腐蚀性小,且易生物降解。不足之处是:选择性好,但抽提能力弱,为得到质量合格的再生油,需提高抽提温度和增大溶剂比,以致能耗增大、装置的生产能力降低;热稳定性较差,高于230℃时会分解,增加溶剂损耗;易氧化为糠酸,腐蚀设备,且糠醛分子中的双键有聚合倾向,加热时易结焦,堵塞管道和设备^[5]。

2.2 苯 酚

苯酚抽提能力强,但选择性差,为提高其选择性,须在苯酚中添加少量水,但易造成乳化,使分层更缓慢还挟带清油,增大溶剂回收能耗;熔点高,常温下为晶体,操作不便;毒性大,生物降解比糠醛困难,且具有腐蚀性。

2.3 N-甲基吡咯烷酮

NMP的溶解性、选择性、化学安定性、热稳定性均较糠醛、苯酚具更大优势,且挥发度低、毒性小、生物分解性优良,但沸点高,使回收困难,并挟带清油,腐蚀性强,且来源困难,价格亦高,面临被淘汰的趋势。

2.4 糠 醇

糠醇与糠醛的分子结构近似,均含有一个呋喃基,作为抽提溶剂分离废油中的非理想组分的效果可与糠醛相当,且糠醇不易被氧化。颜晓潮^[6]根据萃取缔合原理,经理论分析及实验探究,选取糠醇作为抽提溶剂,通过单因素实验分析和正交实验手段,探索了废内燃机油采用糠醇抽提精制的工艺方法和条件。结果表明,最佳工艺条件下,废油回收率达93.9%,且再生油品质量较好。

3 抽提溶剂助剂

鉴于以上溶剂的不足,众多学者开展了大量改善抽提效果的研究工作,其中加入助溶剂成为了研究的热点。经验证,助剂的加入可增强传统溶剂的选择性,改善再生油的质量,提高再生油的产率,主要介绍有关环氧氯丙烷、十二烷基苯磺酸钠、乙醇胺等助剂的研究。

3.1 环氧氯丙烷

李璐等^[5]研究了糠醛、环氧氯丙烷与助剂糠醛组成双溶剂精制废油的效果。实验结果表明,糠醛精制时最佳工艺条件下剂油比为1.5(体积),双溶剂精制时最佳工艺条件下剂油比为1.0(体积);且后者的再生油品质量更好。另外,环氧氯丙烷和糠醛组成双溶剂有如下特点:沸点、比热容较糠醛低,从而降低能耗,并避免糠醛分解;对废油中的非理想组分的选择性及溶解能力强,可降低糠醛精制温度,从而降低能耗;密度不小于糠醛的密度,利于精制过程的逆向流动和相分离。

3.2 十二烷基苯磺酸钠

刘洋等^[7]对比了以糠醛单一溶剂及以糠醛作主溶剂、十二烷基苯磺酸钠为助溶剂精制废油时的抽提效果,且探讨了剂油体积比、温度、助剂质量分数等因素对再生油收率、粘度指数等性质的影响。结果表明,双溶剂精制时产率为91.26%,比单一的糠醛精制增加2.43%,且再生油可达到我国润滑油基础油标准。

3.3 乙醇胺

韩丽君等^[8]将乙醇胺和 NMP 配成双溶剂,对再生废油进行研究。结果表明,在溶剂精制过程中,NMP 与乙醇胺不发生化学反应,在 C-X 键、羰基及咪喃基的共同作用下,使混合溶剂更容易发生缔合作用,从而对废油中非理想组分的分离效果更显著,进而提高溶剂的精制效果,再生油产率达 89.85 %。

3.4 其他

王利芳等^[9]选取了正丁醇辅助糠醛精制废油,实验结果表明,由于糠醛的极性相对于非理想组分偏高,加入适量正丁醇能使得溶剂极性适当下降,从而增大对非理想组分的溶解度;且正丁醇本身对非理想组分有一定的溶解性,因此改善了精制效果。杨树花^[10]研究了糠醛-杂醇混合溶剂和糠醛溶剂精制再生废油,产品理化指标优于酸洗-白土吸附工艺精制油指标,但再生油回收率偏低。莫娅南等^[11]研究了乙醇、糠醛、NMP 再生废油,剂油质量比为 1:1,精制温度为 60 °C 时,再生油指标达到 QSHR001-1995HVI 标准,回收率达 90 % 以上。

4 新型抽提溶剂

新型抽提溶剂是利用醇、酮、烃类等有机极性溶剂的选择性溶解能力,分离废油中基础油与杂质的,其对相对分子量较低的物质,即对废油中的基础油溶解能力强,对胶质、沥青质、生物灰质、聚合性添加剂等相对分子量较大的物质溶解能力差。因此,在抽提过程中,溶剂既从废油中抽提出基础油,又将废油中的杂质沉降下来。一般,溶剂的相对分子质量越大,对基础油的溶解性就越好,但对杂质的沉降能力会下降;碳原子数为 3 或 3 以下的溶剂,由于不能完全溶解基础油,很少单独进行抽提过程;通常以 4 个碳原子的醇、酮或烃为抽提溶剂,但其沉淀能力较差,因此常采用混合溶剂来改善单一溶剂的不足^[12-14]。

4.1 烷烃类

Jesusa 等^[15-17]以乙烷、丙烷为抽提溶剂探究了不同温度及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,但对于去除废油中含有的金属化合物的无影响;且在液态、超临界状态、气态 3 种不同状态下丙烷、乙烷精制再生油时,液态效果最佳。

4.2 醇类

王华^[18]选取异丙醇和正丁醇对废油进行抽提絮凝,去除了废油中大多数的添加剂、胶质、沥青质等杂质,并探讨了溶剂配比、温度、时间等因素对再生油性能的影响。

杨鑫等^[19]对比了正丙醇、异丙醇抽提废油时对再生油产率的影响。结果显示,异丙醇再生油的产率为 76.8 %,比正丙醇高 6.4 %。这主要由于基础油,极性较小。而异丙醇的极性参数明显小于正丙醇,且更接近基础油,因此异丙醇能更好地抽提出废油中的基础油,从而产率更高。且在以异丙醇为抽提溶剂的最佳工艺条件下,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。

杨鑫等^[20]以四碳醇(正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇)也做了类似研究,最终选取了异丁醇为最佳抽提溶剂,再生油产率达 82.1 %。

4.3 醇与酮类

刘晶晶^[21]筛选出正丁醇:异丙醇:甲乙酮=2:1:1(体积比)的混合溶液作为抽提溶剂,对废油再生处理,结果表明:抽提絮凝预处理能絮凝出大部分杂质,为进一步再生奠定了基础。

李瑞丽^[22]以丁酮、异丙醇复合抽提溶剂对废油进行处理,结果表明:使用复合溶剂减少了溶剂用量,提高了精制油的收率,再生油的性质明显改善。

Jordan 等^[23-25]以抽提溶剂正丁醇、丁酮进行再生废油的试验,结果表明:4 个碳原子的醇、酮极性溶剂不仅能抽提出废油中的基础油,还能絮凝沉降部分添加剂和氧化产物,研究为以后科研人员筛选抽提溶剂提供了极具价值的参考。

5 展 望

基于溶剂抽提的废油再生技术操作简便,能耗较低,再生油质量好,绿色无污染,因此在废油处理中应用广泛,针对目前研究现状,提出未来研究方向,即:废油抽提再生技术目前仍处于初级阶段,仍需大力开发出安全无毒、无污染、选择性好、抽提能力强、应用范围广、适应性强的新型抽提溶剂;在研制抽提溶剂新品种、提高其性能的同时,必须加强抽提作用机理的研究,为工业应用奠定更多的理论基础;进一步加强不同种类抽提溶剂的复配使用。

参考文献:

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 焦昭杰,张贤明.废润滑油酸洗-碱洗-白土复合再生试验研究[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2008,25(5):505-508
- [4] 杨鑫,陈立功,周星.基于溶剂过程的废油再生技术及工艺研究进展[J].润滑油,2011,26(6):54-57
- [5] 李璐,郭大光,吴桐.双溶剂精制法回收废润滑油[J].辽宁石油化工大学学报,2009,29(4):30-33
- [6] 颜晓潮.废润滑油的糠醇抽提再生精制工艺研究[D].武汉:武汉科技大学,2011
- [7] 刘洋,郭大光,吴桐,等.助溶剂精制法回收车用废润滑油[J].辽宁石油化工大学学报,2011,31(4):5-8
- [8] 韩丽君,郭大光,吴桐,等.工业废润滑油再生工艺的研究[J].辽宁石油化工大学学报,2010,30(4):11-14
- [9] 王利芳,郭大光,任雅琳.溶剂辅助糠醛精制废润滑油[J].化工进展,2011,30(2):402-406
- [10] 杨树花.废润滑油溶剂精制工艺探讨.润滑油,1993(3):36-37
- [11] 莫娅南,郭大光,张延雪.溶剂精制法回收废润滑油[J].石油与天然气化工,2007,36(2):124-126,134
- [12] LI J, SUN Y, SHI L. Study on Removal of Naphthenic Acids from White Oil by [BMIM] Br-AlCl₃ [J]. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2010, 12(4):46-51
- [13] 张贤明,杨小平,欧阳平.废润滑油絮凝再生的研究进展[J].现代化工,2014,34(1):48-51
- [14] KAMAL A, KHAN F. Effect of Extraction and Adsorption on Re-refining of Used Lubricating Oil [J]. Oil & Gas Science and Technology, 2009, 64(2):191-197
- [15] JESUSA R, PABLO C, MARIA T G, et al. Regeneration of Used Oil by Propane Extraction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(20):4867-4873
- [16] JESUSA R, PABLO C, MARIA T G, et al. Improvement of the Waste Oil Vacuum Distillation Recycling by Continuous Extraction with Dense Propane [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1):266-272
- [17] JESUSA R, PABLO C, MARIA T G, et al. Regeneration of Used Lubricant Oil by Ethane Extraction [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39(3):315-322
- [18] 王华.抽提絮凝-白土精制工艺再生废润滑油的研究[D].广州:华南理工大学,2012
- [19] 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:石油加工,2012,28(6):1031-1036
- [20] 杨鑫,陈立功,李新亮,等.四碳醇溶剂精制再生废润滑油的研究[J].石油炼制与化工,2012,43(2):76-80
- [21] 刘晶晶.废汽油发动机油溶剂萃取-絮凝复合再生技术研究[D].武汉:武汉材料保护研究所,2012
- [22] 李瑞丽.废柴油机油絮凝抽提精制工艺[J].石油化工,2013,42(2):222-229
- [23] DOSREIS M A, JERONIMO M S. Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-flocculation:1; A Scientific Basis to Design Efficient Solvents [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988, 27(7):1222-1228
- [24] DOSREIS M A, JERONIMO M S. Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-flocculation:2; A Method to Formulate Efficient Composite Solvents [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990, 29(3):432-436
- [25] DOSREIS M A. Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-flocculation:3; A Pilot Plant Study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(11):2449-2456

Research Progress in Waste Lubricating Oil Renewable Refining by Extraction

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

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

Abstract: Recycling of waste lubricating oil has great social significance for relieving the pressure of oil resources shortage and protecting ecological environment. The technologies and techniques on regeneration at home and abroad are summarized on the terms of traditional extraction solvent, extraction solvent additives, renewed extraction solvent, etc. Finally, the paper points out that extraction solvent compounding is the research trend in the future.

Key words: waste lubricating oil; extraction solvent; refinement

(上接第 66 页)

- [4] 张华,何波,杨超.基于粗糙集和多目标规划的多物流配送中心选址[J].工业工程与管理,2008,13(2):69-73
- [5] 俞明艳.物流配送中心选址规划研究[D].长沙:湖南大学,2005
- [6] 刘海波.电子商务环境下的物流配送研究[D].北京:中国石油大学,2008
- [7] 周开俊.供应链管理环境下物流配送中心管理系统研究[D].南京:南京理工大学,2004
- [8] 王月玲.物流配送中心选址策略研究[D].大连:大连海事大学,2005
- [9] 郭莉.随机需求下的物流配送中心动态选址研究[D].成都:西南交通大学,2006
- [10] 尹丽娜.物流配送中心选择规划研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007
- [11] 张烁君.公路物流配送中心的设计与研究[D].合肥:合肥工业大学,2007

Research on the Location Selection Model for Warehousing Center Based on VSM

LIU Dan, ZHU Hong

(College of Management Fuzhou College of Foreign Studies and Trade, Fuzhou 350007)

Abstract: With the separation of flows of exchange and material and advent of electronic commerce era, there are more and more sales channels for enterprises and distance between the places of production and consumption is longer and longer. In the situation, it's necessary for enterprises to reconsider the location of warehousing center as products are consumed in more and more regions. Location selection of warehousing center is a planning process to select a location in some economic area with several supply points and demands points. The only consideration on best location selection for warehousing center is that maximum benefit can be obtained in the whole process of commodities being transported from warehousing center to where they are demanded.

Key words: VSM; warehousing center; location selection