

# 油水分离膜在废润滑油再生工艺中的可行性应用

牛罗伟<sup>1</sup>, 尹延梅<sup>2</sup>, 戴海平<sup>1\*</sup>, 柯永文<sup>2</sup>

(1.天津工业大学,分离膜与膜过程国家重点实验室/分离膜科学与技术国家国际联合研究中心,天津300387; 2.天津水之缘环境材料有限公司,天津300387)

**摘要:**采用油水分离膜处理废润滑油,考察其在不同温度和压力时对不同黏度的润滑油的过滤通量和处理效果;测试膜过滤前后润滑油的主要性能指标;最后分析了膜污染影响因素和膜清洗方法。结果表明,随着过滤温度与压力的增大,过滤膜通量提高。油水分离膜工艺处理废润滑油后,过滤油的含水率降为70 mg/kg,油泥氧化指数降为0,过滤油清洁度等级降为ISO 17/15/≥10级,水分、油泥与机械磨损颗粒减少,该工艺能有效处理废润滑油中的水分与油泥。通过物理反洗有效地减缓了膜污染,增加了分离膜的使用寿命。

**关键词:**油水分离膜;废润滑油;清洁度;过滤;再生

中图分类号:X74

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0133-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.030

## Feasible application of oil-water separation membrane in regeneration of spent lubricating oil

NIU Luo-wei<sup>1</sup>, YIN Yan-mei<sup>2</sup>, DAI Hai-ping<sup>1\*</sup>, KE Yong-wen<sup>2</sup>

(1.State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes/National Center for International Joint Research on Separation Membranes Science and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2.Tianjin Shuizhiyuan Environmental Materials Co., Ltd., Tianjin 300387, China)

**Abstract:**Oil-water separation membrane is used to treat with spent lubricating oil, and the filtration flux and treatment effect on spent lubricating oil with different viscosities are investigated at different temperatures and pressures. The main performance indexes of lubricating oil before and after membrane filtration are tested, and the factors affecting membrane fouling and the membrane cleaning method are analyzed. It is indicated that the filtration flux increases with the increase of filtration temperature and pressure. After spent lubricating oil is treated by oil-water separation membrane process, the moisture content of the filtered oil drops to 70 mg·kg<sup>-1</sup>, the sludge oxidation index of that declines to 0, and the filter oil cleanliness decreases to ISO 17/15/≥10. Moisture, sludge and mechanical wear particles are reduced, representing that this process can effectively treat with moisture and sludge in spent lubricating oil. Through physically backwashing, membrane fouling can effectively be slowed down and the service life of the separation membrane is prolonged.

**Key words:**oil-water separation membrane; spent lubricating oil; cleanliness; filtration; regeneration

润滑油的性质直接影响设备的效率、寿命以及运行成本。润滑油在使用过程中随着设备的运行会被带入水分和杂质,直接影响了润滑油的使用性能,还将对设备产生不利影响<sup>[1]</sup>。

目前设备中的润滑油大部分都是定期更换,更换的润滑油不仅会污染环境,还会造成资源的浪费,对废润滑油的再处理降级使用能有效地减少资源浪费<sup>[2]</sup>。废润滑油的再生技术主要包括硫酸-白土精制工艺、溶剂精制工艺、加氢精制工艺、薄膜蒸发工

艺、膜分离技术<sup>[3-4]</sup>。硫酸-白土精制工艺是国内较早处理废润滑油的技术,该技术成本低,适用于工业化,但对环境造成了二次污染,而且产品质量不稳定、严重腐蚀设备,现在基本弃用<sup>[5]</sup>。溶剂精制工艺是采用合适溶剂溶解基础油成分,分离不溶成分,达到再生的目的<sup>[6]</sup>。溶剂精制工艺生产的润滑油质量较高、回收率高,但需要消耗大量溶剂,回收困难且产生的污水处理成本较高。现在主要偏向于多种处理技术的结合,如溶剂萃取与絮凝吸附技术的

收稿日期:2019-06-30;修回日期:2020-03-07

基金项目:天津市科技计划项目(17PTSYJC00050,18PTSYJC00190)

作者简介:牛罗伟(1994-),男,硕士研究生,研究方向为油水分离膜应用,niuluowei@163.com;戴海平(1964-),女,博士,研究员,研究方向为膜技术应用,通讯联系人,daihaiping2004@126.com。

结合<sup>[7-9]</sup>。加氢精制工艺是在氢气和催化剂存在下,使油品中的各类非烃化合物发生氢解反应,进而从油品中脱除,以改善油品的质量<sup>[10]</sup>。该工艺处理废润滑油环保高效,再生油的质量高,但工业化生产要求条件高,生产成本低。

相比其他废润滑油再生技术,膜分离技术是一种高效节能的再生技术,其污染与危害较小、能耗低、收率高、分离效率高、设备简单、安全性高、易于工业化。Cao 等<sup>[11]</sup>采用 3 种聚合物中空纤维膜对废润滑油进行回收利用,结果表明,膜分离能去除废油中的金属颗粒与油泥,提高润滑油的流动性与闪点,但废油中的水分不能有效脱除。在本研究中,测试了油水分离膜过滤废润滑油的通量以及膜过滤前后废润滑油的主要性能指标,通过性能指标的变化考察了膜的过滤效果,最后测试膜的通量衰减与恢复情况。

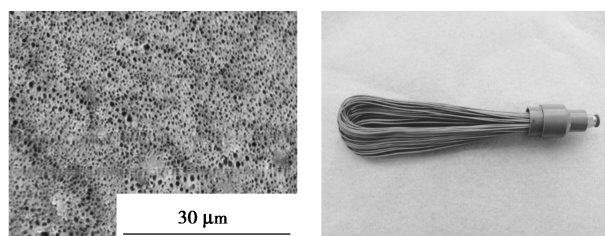
## 1 实验部分

### 1.1 实验用品

废润滑油(废清洗油、废汽轮机油),由天津某废油回收厂提供;石油醚(分析纯);取样瓶。

### 1.2 油水分离膜

油水分离膜为中空纤维油水分离膜,由天津工业大学分离膜与膜过程重点实验室提供。油水分离膜为超疏水亲油膜,可以有效截留水分及一些颗粒。所用中空纤维膜外径为 0.18 cm,孔径为 0.5  $\mu\text{m}$ ,自制膜组件 1 号(相同规格若干个)、2 号(相同规格若干个)、3 号的膜面积为 0.124  $\text{m}^2$ ,在压力 0.06 MPa 下纯煤油的膜通量为 185  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。中空纤维油水分离膜表面的扫描电子显微镜(SEM, TM3030, 日本 Hitachi 生产)照片和自制膜组件图片如图 1 所示。



(a) 油水分离膜膜孔分布图

(b) 自制膜组件图

图 1 油水分离膜膜孔分布图与膜组件图

### 1.3 废润滑油过滤净化装置

废润滑油过滤净化试验装置(见图 2)由油水分离膜组件、废油槽、收油罐、收油管路、真空管路、隔膜真空泵(GM-2, 天津津腾实验设备有限公司生产)构成。废润滑油过滤由真空泵提供动力,通过

调节阀来调节压力,恒温水浴锅(HH-4 型,江苏常州普州仪器制造江苏有限公司生产)控制过滤温度,油水分离膜过滤废油,过滤油经收油管路回收收到收油罐。

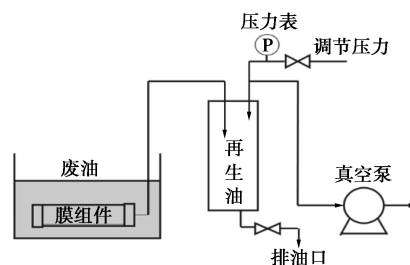


图 2 废润滑油净化过滤装置

## 1.4 废旧润滑油过滤试验、性能评测及膜清洗恢复试验

### 1.4.1 温度和压力对膜过滤效率影响试验

采用废润滑油过滤净化试验装置,在油槽内加入若干量的废润滑油,将膜组件 1 号浸没在废润滑油内。通过水浴锅水浴加热改变过滤油温度,调节真空泵来改变过滤压力,分别在温度 16、30、35、40 $^{\circ}\text{C}$  和负压压力 0.06、0.08 MPa 下过滤废清洗油;换用膜组件 2 号分别在温度为 26、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$  和负压压力 0.06、0.08 MPa 下过滤废汽轮机油(由于 2 种废油的黏度相差较大,所以选择过滤温度不同),测试不同压力、温度下的膜通量,将滤过液放入干燥的取样瓶内以备测试含水率。通过微量水分测定仪(Byes2000 型,上海邦亿精密量仪有限公司生产)测试压力 0.08 MPa、不同温度下过滤油的含水率。

### 1.4.2 废旧润滑油过滤前后主要性能指标测试(第三方检测)

通过石油产品运动黏度试验器(SYP1003-6B 型,上海傅立仪器设备有限公司生产)、全自动酸值测定仪(HGSZ208 型,北京京晶科技有限公司生产)、微量水分测定仪、油液污染度测试仪(GYKLD-B 型,武汉恒新国仪科技有限公司生产)、PQ 铁谱指数仪(KITTIWAKE 型,美国杰比科技有限公司生产)测试废油原液与过滤油(压力 0.06 MPa、温度 50 $^{\circ}\text{C}$  过滤)的黏度、酸度、含水率、油泥污染度、ISO 污染度、PQ 指数。

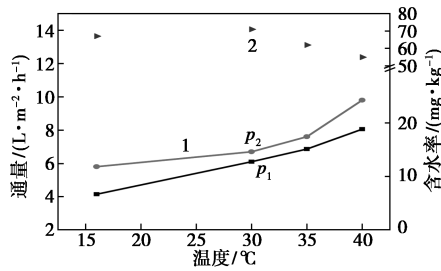
### 1.4.3 膜污染与膜清洗测试

采用膜组件 3 号过滤净化汽轮机废油,在温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 0.06 MPa 下过滤,每过滤 1 h 计量一个通量,待通量降低到 50%,采用过滤油在压力 0.08 MPa 下反洗膜组件 1 min。继续过滤废油,测试通量是否恢复,继续过滤、反洗测试。

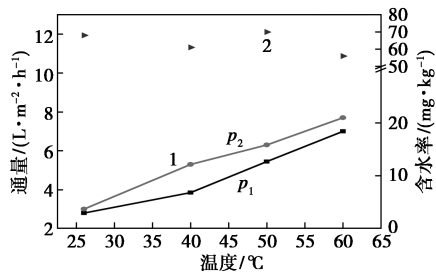
## 2 结果与讨论

### 2.1 温度与压力对润滑油膜通量的影响

温度与压力是影响膜过滤废润滑油的2个关键因素,分离膜在不同压力与不同温度下过滤2种废润滑油的流量以及压力为0.08 MPa、不同温度下过滤油的含水率如图3所示。由图3可以看出,增大压力与升高温度使流量增大<sup>[12]</sup>,在压力为0.08 MPa、不同温度下所测过滤油的含水率在50~75 mg/kg之间,过滤油含水量小于0.03%。



(a)废清洗油



(b)废汽轮机油

1—流量( $p_1$ :0.06 MPa, $p_2$ :0.08 MPa);2—含水率

图3 温度与压力对流量的影响及不同温度下过滤油含水率

由于废清洗油在40°C的黏度为7.664 mm<sup>2</sup>/s,废汽轮机油在40°C的黏度为21.930 mm<sup>2</sup>/s,废汽轮机油的黏度比废清洗油的黏度大。对比图3(a)和图3(b)中可以看出,在图3(a)中,温度在40°C时,流量达到了10 L/m<sup>2</sup>·h;而图3(b)中,废汽轮机油黏度大、流量较小,黏度是膜过滤流量大小的决定性因素。在同一压力下,升高油品温度,降低油品的黏度,有利于油透过膜,过滤流量增大,并且废油中与水乳化的油更容易油水分离。但温度过高会加快油的氧化变质<sup>[13]</sup>,不利于净化再生;在同一温度下,增大过滤压力,膜两侧的压力差增大,传质动力增大,过滤流量增大,但压力过大会导致废油中的水分渗透。

油水分离膜表面有一层超疏水亲油结构,在压力0.08 MPa、不同温度下所测过滤油的含水率维持

在50~75 mg/kg之间,可以有效截留废油中80%的水分,温度升高对油水分离膜截留水分的效果没有影响。

### 2.2 膜过滤前后的润滑油主要性能指标

2种废润滑油过滤油的主要性能指标如表1所示。污染元素与添加剂元素、磨损元素处理前后的质量分数如表2、表3所示。

表1 膜过滤前后的润滑油主要性能指标

性能指标	废汽轮机油	汽轮机油过滤油	废清洗油	清洗油过滤油
外观	深色	红色透明	深色	黄色透明
黏度(40°C)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	21.930	21.910	7.664	7.272
黏度(100°C)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4.167	4.160	2.392	2.252
黏度指数	84	84	141	124
总酸值/[mg(KOH)·g <sup>-1</sup> ]	0.274	0.271	0.237	0.219
水分/(mg·kg <sup>-1</sup> )	309.65	70.13	1112.11	75.88
油泥氧化指数	40	0	30	0
ISO 清洁度	22/22/ 20	17/15/ ≥10	22/22/ 21	15/14/ ≥11
PQ 指数	12	4	13	3

表2 污染元素与添加剂元素处理前后质量分数

(mg·kg<sup>-1</sup>)

元素	污染元素			添加剂元素		
	Si	Na	K	Ca	P	Zn
废汽轮机油						
处理前	4	7	<1	35	47	76
处理后	2	2	<1	28	61	74
废清洗油						
处理前	6	3	<1	60	208	75
处理后	4	1	<1	47	215	71

表3 磨损元素处理前后质量分数 (mg·kg<sup>-1</sup>)

元素	Fe	Cr	Pb	Cu	Sn	Al	Mo
废汽轮机油							
处理前	39	<1	4	7	<1	<1	<1
处理后	31	<1	4	7	<1	<1	<1
废清洗油							
处理前	133	1	<1	4	1	<1	2
处理后	109	1	<1	3	<1	<1	1

润滑油由85%~90%的基础油与5%~10%的添加剂组成,而废润滑油中还含有大量的可回收基础

油<sup>[14]</sup>。废润滑油中的主要污染物为水分与油泥,水分在润滑油中发生乳化,降低润滑油质量与润滑效果,加快机械磨损与腐蚀;油泥会影响散热与润滑油的作用,温度过高会加快机油老化变质<sup>[15]</sup>。由表 1 中可知,经过油水分离膜工艺过滤处理后,除总酸值外,过滤油的水分、油泥氧化指数、ISO 清洁度与 PQ 指数均有较大程度降低。

废汽轮机油、废清洗油与过滤油及滤膜分析结果分别如图 4、图 5 所示。

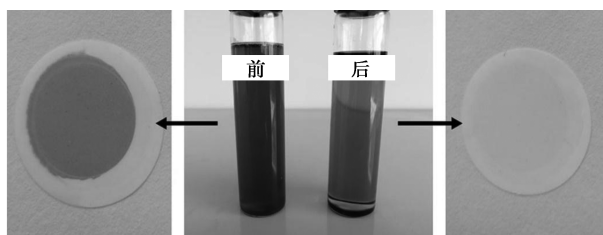


图 4 废汽轮机油与过滤油及滤膜分析

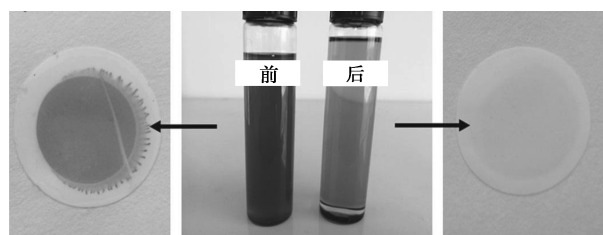


图 5 废清洗油与过滤油及滤膜分析

从图 4、图 5 中可以看出,废汽轮机油与废清洗油的色度由原来的深色不透明经膜过滤变为透明,色度有很大改善。从表 1 中可以看出,废汽轮机油的含水率由 309 mg/kg 减少到 70 mg/kg,废清洗油的含水率由 1112 mg/kg 减少到 76 mg/kg,有效地截留了大部分水分,得到的过滤油含水率均在 80 mg/kg 以下。2 种废油的油泥氧化指数为 40、30,经膜过滤净化到 0,说明过滤油的油品安定性好。废汽轮机油的清洁度等级从 ISO 22/22/20 级降低到 ISO17/15/ $\geq 10$  级,而废清洗油清洁度等级从 ISO 22/22/21 级降到 ISO15/14/ $\geq 11$  级,2 种油品的过滤油清洁度均显著改善。

废润滑油中存在有可用的添加剂元素与污染元素、磨损元素。从表 2 与表 3 中可以看出,膜过滤对污染元素 Si、Na 与磨损元素 Fe 有去除效果,对润滑油中一些可用的添加剂没有产生影响<sup>[8,16]</sup>。对比表 1 中 2 种废油与过滤油的水质,过滤油油液中的铁磁性颗粒质量分数明显减少,机器磨损产生的金属颗粒减少。油水分离膜有效地降低了水分与油泥,使废润滑油得到净化再生利用。

### 2.3 膜污染与膜清洗分析

油水分离膜过滤废汽轮机油通量衰减与反洗通量恢复如图 6 所示。

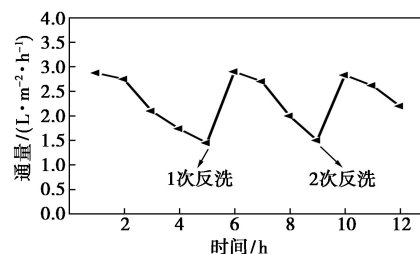


图 6 膜分离工艺通量变化

由图 6 可以看出,油水分离膜过滤净化废汽轮机油过程中,废汽轮机油中的油泥会附着在膜表面,造成膜污染,导致通量出现衰减。膜过滤废油 5 h 后,由初始通量  $2.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  衰减到  $1.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,通过物理反洗,使膜表面的污染层脱落,通量恢复到  $2.85 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ;继续过滤废汽轮机油,4 h 后通量衰减到  $1.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,再次物理反洗,通量恢复,2 次物理反洗前后的过滤油的含水率都维持在 70~80 mg/kg 之间。油反洗使膜表面的污染层脱落,减缓了膜污染,不改变过滤效果,增加了分离膜的使用寿命。

### 3 结论

油水分离膜处理废润滑油有效地降低了废润滑油中的水分与油泥,物理过滤不改变润滑油的性能,实现了对水分和颗粒物的高效截留,使废润滑油得到了净化。

(1) 油水分离膜过滤废润滑油,升高过滤温度与增大过滤压力能有效地提高废润滑油的过滤通量,提高处理效率。对于黏度大的润滑油,升高过滤温度更能提高润滑油的过滤通量。

(2) 经过油水分离膜工艺过滤处理后,除总酸值外,过滤油的水分、油泥氧化指数、ISO 污染度与 PQ 指数均有较大程度降低。过滤油的含水率在 70~80 mg/kg 之间,油泥与机械磨损颗粒明显减少。超疏水亲油油水分离膜高效地截留了水分、油泥与金属颗粒。

(3) 物理反洗膜组件有效地减缓了膜污染,不改变过滤效果,增加了分离膜的使用寿命。

### 参考文献

- [1] 张锡德,蒋振洋,胡建辉,等.润滑油品质劣化对大机组轴瓦的影响及处理[J].化工设备与管道,2018,55(3):46-50.

(下转第 142 页)

- from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 289-300.
- [4] Robinson T. Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates[J]. *Waste Management*, 2017, 63: 299-309.
- [5] Abdullah N, Yusof N, Lau W, *et al.* Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 76: 17-38.
- [6] Chen H, Qu X, Liu N, *et al.* Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 139: 248-258.
- [7] Fu Y, Liu X, Chen G. Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO<sub>2</sub> added lignin [J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 405-411.
- [8] Feng N C, Fan W, Zhu M L, *et al.* Adsorption of Cd<sup>2+</sup> in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from *Astragalus* residue[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(4): 794-801.
- [9] Schütz T, Dolinská S, Hudec P, *et al.* Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 150: 32-38.
- [10] Obaid S S, Gaikwad D, Sayyed M, *et al.* Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(9): 17930-17934.
- [11] 王宁, 赵晓楠, 王雪, 等. 天然生物材料吸附处理含 Cr 废水的研究[J]. *煤炭与化工*, 2018, 41(10): 152-157, 166.
- [12] Pal P, Pal A. Treatment of real wastewater: Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 1092-1100.
- [13] 孙亚杰, 赵天琪, 张春雷, 等. 糠醛渣木质素接枝聚丙烯酸水凝胶对 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 吸附性能研究[J]. *北京林业大学学报*, 2017, 39(12): 102-111.
- [14] 徐萌飞, 安燕, 唐冰, 等. 改性核桃壳/海藻酸钠复合微球制备及其对含 Cr(VI) 污水的吸附处理研究[J]. *贵州大学学报(自然版)*, 2018, 35(1): 120-124.
- [15] 岳焕娟, 孙红娟, 彭同江, 等. 三维石墨烯材料的制备及在水处理中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(15): 2601-2608, 2617.
- [16] 马应霞, 金朋生, 邵文杰, 等. 表面接枝端羟基聚酰胺-胺的磁性氧化石墨烯对 Hg(II) 的吸附性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(2): 234-239.
- [17] 闫洪志. 磁性氧化石墨烯的制备及对水中铅离子吸附性能的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [18] Miao J, Wang F, Chen Y, *et al.* The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A novel antibiotics absorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 549-558.
- [19] 刘闯. 磁性氧化石墨烯的制备及同时吸附水中 Cd(II) 和 As(V) 的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
- [20] Hu X J, Liu Y G, Wang H, *et al.* Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 108: 189-195.
- [21] 任爽, 孟昭福, 刘伟, 等. 两性修饰磁性膨润土的表面及其对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1): 108-115. ■

## (上接第 136 页)

- [2] 张健民, 吴巍, 史志强, 等. 废润滑油再生精馏工艺及其塔器优化设计[J]. *化工进展*, 2011, 30(S1): 774-776.
- [3] Widodo S, Ariono D, Khoiruddin K, *et al.* Recent advances in waste lube oils processing technologies [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(6): 1867-1881.
- [4] 李艳红, 吴戒骄, 将国权, 等. 废润滑油再生技术的研究进展[J]. *石油化工*, 2016, 45(2): 244-250.
- [5] 王文杰, 王万福, 屈一新, 等. 润滑油废白土的热解处理[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6): 2067-2071.
- [6] Al-zahrani S M, Putra M D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2013, 19(2): 536-539.
- [7] Kamal A, Khan F. Effect of extraction and adsorption on re-refining of used lubricating oil [J]. *Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies*, 2009, 64(2): 191-197.
- [8] Yang X, Chen L, Xing S, *et al.* Regeneration of waste lubricant oil by extraction-flocculation composite refining[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(36): 12763-12770.
- [9] Mohammed R R, Ibrahim I A R, Taha A H, *et al.* Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220(11): 343-351.
- [10] Zhang Z, Xiao J, Dai L, *et al.* Synthesis of Al-MCM-41 and FCC diesel hydrotreating study[J]. *Journal of Porous Materials*, 2012, 19(4): 473-479.
- [11] Cao Y H, Yan F, Li J, *et al.* Used lubricating oil recycling using a membrane filtration: Analysis of efficiency, structural and composing [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 11(1-3): 73-80.
- [12] 唐建伟, 吴克宏, 林茂光, 等. 膜分离技术在废油再生中的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(1): 103-107.
- [13] 周松锐, 尹英遂, 王媛媛, 等. 短程蒸馏技术在废润滑油再生工艺中的应用[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1371-1374.
- [14] Hsh Y L, Lee C H, Kreng V B. The application of fuzzy delphi method and fuzzy AHP in lubricant regenerative technology selection[J]. *Expert Systems with Applications*, 2010, 37(1): 419-425.
- [15] 张贤明, 焦昭杰, 贾玉梅, 等. 工业污染废润滑油再生技术[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(3): 39-42.
- [16] 梁宏宝, 张德胜, 姜燕敏, 等. 基于静电吸附技术对废润滑油净化再生[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4893-4896. ■