

基于抽提-絮凝的废油再生研究

欧阳平, 杨小平, 张贤明

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备工程研究中心, 重庆 400067)

摘要: 针对我国废油再生现状, 利用抽提-絮凝技术对废油的再生进行了研究。通过单因素试验, 以絮凝物形态、再生油酸值、40℃运动黏度、机械杂质、再生油产率为评判依据, 获得了废油精制再生的最佳工艺条件: 溶剂配比为 $m(\text{丙酮})/m(\text{异丁醇}) = 1/1$; 剂油质量比为 4/1; 絮凝剂二乙烯三胺质量分数为 1%; 精制温度为 50℃; 精制时间为 30 min。在此精制条件下, 再生油质量得到显著改善, 且产率达 84.67%, 溶剂回收率为 83.33%。

关键词: 废油再生; 抽提; 絮凝

中图分类号: X74; TE99

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0086-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.020

Regeneration of waste oil based on solvent extraction-flocculation

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

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

Abstract: The regeneration of waste oil based on solvent extraction-flocculation is investigated in view of present situation in China. The effects of the morphology of flocculate, acid value, viscosity at 40℃, mechanical impurity on the yield of the regenerated oil are studied. The optimal conditions are shown as follows: 1:1 of $m(\text{acetone})$ and $m(\text{isobutyl alcohol})$, 4:1 of the mass ratio of solvent to oil, 1.0% of diethylenetriamine amount, 50℃ of extraction temperature and 30 minutes of extraction time. The quality of the regenerated oil is greatly improved. The yield of regenerated oil and solvent recovery are 84.67% and 83.33%, respectively.

Key words: regeneration of waste oil; solvent extraction; flocculation

润滑油在使用中, 由于自身氧化与添加剂的消耗, 以及机械磨损与环境带来的磨屑、灰尘等杂质, 会逐渐变质为废润滑油^[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, 处理不当将对环境产生严重的危害^[2]。近几年, 抽提-絮凝精制工艺成为硫酸-白土精制工艺最可行的替代工艺, 该工艺具有再生方法简单, 操作方便安全, 再生设备投入低, 适合小规模处理等优点, 符合我国废油回收行业的现状^[3]。在国内外研究短链的醇、烷烃等有机溶剂抽提工艺颇为常见, 如杨鑫等^[4-5]考察了三、四碳醇作为抽提溶剂时, 溶剂极性、絮凝剂用量、精制温度、抽提时间等因素对废油再生效果的影响; Jesusa 等^[6-7]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。

笔者采用抽提-絮凝技术, 利用双组份抽提溶剂丙酮-异丁醇与絮凝剂二乙烯三胺组合精制再生废油。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 丙酮、异丁醇、二乙烯三胺, 分析纯。

仪器: SYD-1884 石油产品密度仪; 905titrando 型电位滴定仪; DHF-0129 闭口闪点测定仪; Metrohm 899 库伦水分仪; SYD-265-3 石油产品运动黏度测定仪; SYD-511B 机械杂质测定仪; SYD-0168 石油产品色度仪。

1.2 实验方法

1.2.1 预处理

将废油在 80℃ 下恒温沉降 24 h, 分离出上层漂浮的、底部沉淀的大颗粒机械杂质及部分游离水, 得到预处理油。

1.2.2 溶剂精制

取预处理油 20 g 于烧杯中, 加入一定量丙酮-异丁醇组合溶剂及一定量二乙烯三胺, 在一定温度、600 r/min 的转速下, 抽提精制一定时间后, 在 50℃ 恒温沉降 4 h, 抽提结束后, 移出上层含油混合物, 50℃ 减压蒸馏出抽提溶剂, 以回收利用, 蒸馏剩余油

收稿日期: 2015-05-04

基金项目: 重庆市科委科研项目 (cstc2013jcyjA50025, cstc2014yykfB90002); 重庆市教委科研项目 (KJ1400637, KJZH14210); 教育部平台科技资助项目 (fyk201505); 重庆工商大学研究生创新型资助项目 (yjsjcx2014-052-34, yjsjcx2014-052-37)

作者简介: 欧阳平 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事废油再生及摩擦润滑材料的研究, 023-62768317, oyp9812@126.com。

品即为再生油。

1.3 再生工艺优化

利用单因素实验方法,以絮凝物形态、再生油酸值、运动黏度、机械杂质等指标为评判依据,考察组合溶剂质量比、剂油质量比、絮凝剂质量分数、精制温度等因素对再生油质量与产率的影响,获得抽提-絮凝精制的最佳工艺条件。其中,再生油产率等于再生油质量与预处理油质量之比;絮凝剂用量为二乙烯三胺质量与预处理油质量之比。

2 结果与分析

2.1 溶剂质量比的影响

固定精制时间为 30 min,温度为 50℃,剂油比为 5/1,絮凝剂用量为 1%,分别考察丙酮/异丁醇的质量比(4/1、3/1、2/1、1/1、1/2、1/3、1/4)对再生油质量与产率的影响。

抽提絮凝结束后,底层絮凝物的状态如表 1 所示。

表 1 溶剂质量比对絮凝物形态的影响

$m(\text{丙酮})/m(\text{异丁醇})$	4/1	3/1	2/1	1/1	1/2	1/3	1/4
絮凝物形态	脂状	脂状	固状	固状	固状	脂状	脂状

由表 1 可以看出,丙酮/异丁醇的质量比为 1/2、1/1、2/1 时,得到了较好的抽提效果,底层絮凝物均为固状,絮凝物与溶剂和油的混合液易分离。得到的再生油酸值、40℃ 运动黏度、机械杂质及产率随溶剂质量比的变化如图 1 所示。

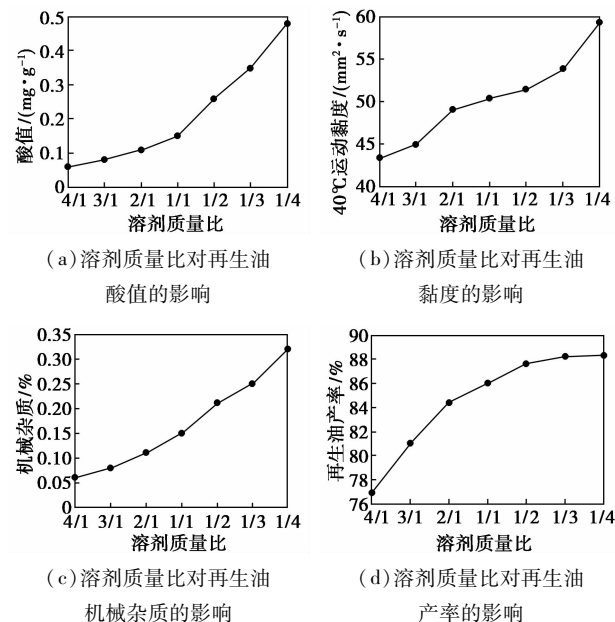


图 1 溶剂质量比对再生油质量与产率的影响

由图 1 可以看出,随组合溶剂中丁酮比例的增加,再生油产率、运动黏度、酸值、机械杂质均增加。这主要由于异丁醇的溶解能力强于丙酮,因此异丁醇含量的增加会增强组合溶剂的溶解能力,再生油产率增加。同时,丙酮含量的降低减弱了组合溶剂的絮凝能力,部分胶质、氧化物及杂质等不能完全被絮凝沉淀,仍悬浮于废油体系中,造成再生油质量下降。因此,兼顾再生油产率及质量,选择 $m(\text{异丁醇})/m(\text{丙酮}) = 1/1$ 较适宜。

2.2 剂油质量比的影响

固定精制时间为 30 min,精制温度为 50℃, $m(\text{丙酮})/m(\text{异丁醇}) = 1/1$,絮凝剂质量分数为 1%,分别考察剂油质量比(1、2、3、4、5、6、7)对再生油质量与产率的影响,抽提絮凝结束后,底层絮凝物的状态如表 2 所示。

表 2 剂油质量比对絮凝物形态的影响

剂油质量比	1	2	3	4	5	6	7
絮凝物形态	脂状	脂状	固状	固状	固状	脂状	脂状

由表 2 可以看出,剂油质量比为 3、4、5 时得到较好的抽提效果,底层絮凝物均为固状,絮凝物与溶剂和油的混合液易分离。得到的再生油酸值、40℃ 运动黏度、机械杂质及产率随剂油质量比的变化如图 2 所示。

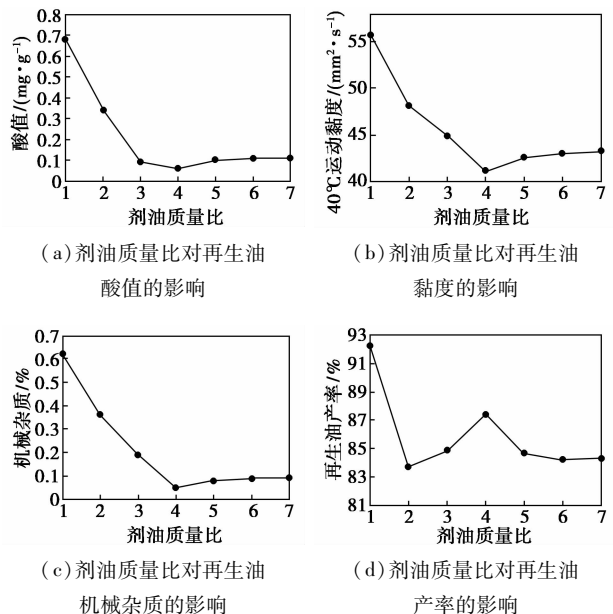


图 2 剂油质量比对再生油质量与产率的影响

由图 2 可以看出,再生油产率在剂油质量比为 1 时最高,然后迅速降低;剂油质量比为 2~5 时,先升高后降低;在剂油质量比为 5 之后趋于平缓。运

动黏度、酸值、机械杂质随剂油质量比的增加也呈现出先降低后增加的趋势,并均在剂油比大于 5 之后趋于稳定。这主要由于在剂油质量比为 1 的条件下,溶剂絮凝能力较差,非理想组分未被絮凝沉降,随剂油质量比的增加,溶剂的溶解能力逐渐增强,溶解的组分量增加,再生油产率增加;随溶剂进一步增加,溶剂的絮凝能力逐渐增强,沉降分离出的组分量增加,再生油产率有所下降,质量逐渐改善,溶剂的选择性逐渐变差,溶解的非理想组分逐渐增多,当溶剂达到饱和后,再生油产率与质量趋于稳定。因此,组合溶剂的剂油质量比为 4 较适宜。

2.3 絮凝剂质量分数的影响

固定精制时间为 30 min,温度为 50℃, $m(\text{异丁醇})/m(\text{丙酮}) = 1/1$,剂油质量比为 4/1,分别考察絮凝剂质量分数(0、0.2%、0.4%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%)对再生油质量与产率的影响,抽提絮凝结束后,底层絮凝物的状态如表 3 所示。

表 3 絮凝剂质量分数对絮凝物形态的影响

絮凝剂质量分数/%	0	0.2	0.4	0.8	1.0	1.2	1.4
絮凝物形态	脂状	脂状	脂状	固状	固状	固状	脂状

由表 3 可以看出,絮凝剂质量分数为 0.8% ~ 1.2% 时得到了较好的抽提效果,底层絮凝物均为固状,絮凝物与溶剂和油的混合液易分离。得到的再生油酸值、40℃ 运动黏度、机械杂质及产率随絮凝剂质量分数的变化如图 3 所示。

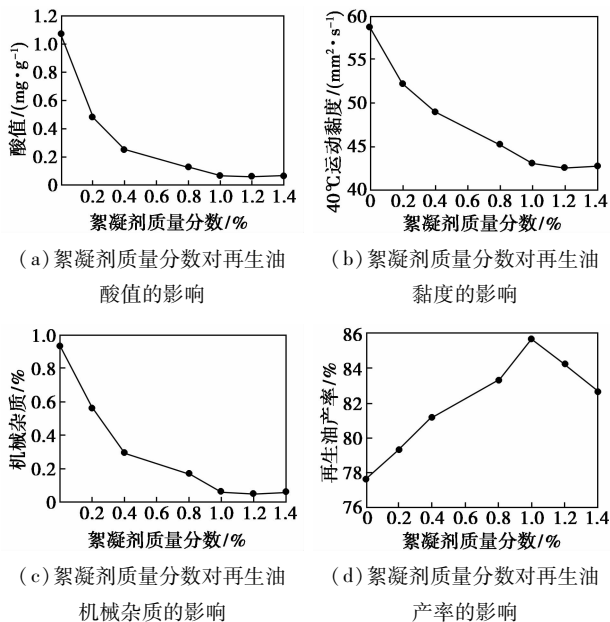


图 3 絮凝剂质量分数对再生油质量与产率的影响

由图 3 可知,随絮凝剂质量分数的增加,再生油

产率先升高后降低,运动黏度、酸值、机械杂质逐渐降低后趋于平缓。絮凝剂质量分数过小(小于 1%)时,不能完全絮凝沉降非理想组分,油泥呈脂状不易分离,损失了部分基础油,再生油产率较低,质量较差;随着絮凝剂质量分数的增加,絮凝剂通过吸附桥架作用把废油中的杂质缠绕包裹起来并絮凝沉降,基础油与杂质分离并溶于溶剂,再生油产率逐渐增加且质量得到较大改善;当絮凝剂质量分数过大(大于 1%)时,将造成液相体系不稳定,杂质脱除效率下降,部分基础油损失,从而使产率有所降低。因此,选定絮凝剂质量分数为 1%。

2.4 精制温度的影响

固定精制时间为 30 min, $m(\text{异丁醇})/m(\text{丙酮}) = 1/1$,剂油质量比为 4/1,絮凝剂质量分数为 1%,分别考察精制温度(35、40、45、50、55、60、65℃)对再生油质量与产率的影响,抽提絮凝结束后,底层絮凝物的状态如表 4 所示。

表 4 精制温度对絮凝物形态的影响

精制温度/℃	35	40	45	50	55	60	65
絮凝物形态	脂状	脂状	固状	固状	固状	固状	固状

由表 4 可以看出,精制温度为 50 ~ 65℃ 时得到了较好的抽提效果,底层絮凝物均为固状,絮凝物与溶剂和油的混合液易分离。得到的再生油酸值、40℃ 运动黏度、机械杂质及产率随精制温度的变化如图 4 所示。

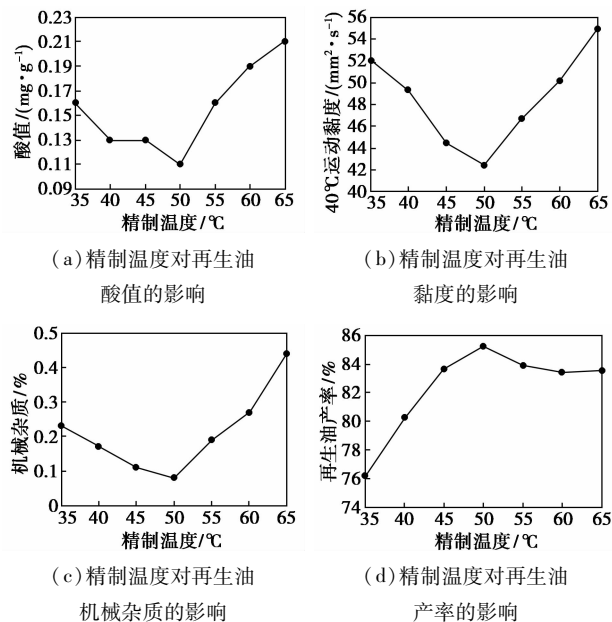


图 4 精制温度对再生油质量与产率的影响

由图 4 可以看出,随精制温度的升高,运动黏

度、酸值、机械杂质先降低后升高。温度太低时,油品黏度较大,基础油与杂质不易分离,且絮凝剂活性偏弱,杂质不能完全沉淀,因此再生油产率较低,质量较差;随着精制温度的升高,基础油在溶剂中的溶解性增大,同时絮凝剂活性增强,杂质沉降完全使得再生油产率升高,质量得到改善;但温度过高,溶剂蒸发速率大幅增加,减少了基础油在溶剂中的溶解量,从而使再生油产率降低,同时絮凝剂活性降低,杂质脱除效率下降,再生油质量变差。因此综合考虑再生油产率、质量、能耗,选定精制温度为50℃。

2.5 精制时间的影响

固定精制温度为50℃, $m(\text{异丁醇})/m(\text{丙酮}) = 1/1$, 剂油质量比为4/1, 絮凝剂质量分数为1%, 分别考察精制时间(10、15、20、25、30、35、40 min)对再生油质量与产率的影响, 抽提絮凝结束后, 底层絮凝物的状态如表5所示。

表5 精制时间对絮凝物形态的影响

精制时间/min	10	15	20	25	30	35	40
絮凝物形态	脂状	脂状	脂状	固状	固状	固状	固状

由表5可以看出, 精制时间为25~40 min时得到了较好的抽提效果, 底层絮凝物均为固状, 絮凝物与溶剂和油的混合液易分离。得到的再生油酸值、40℃运动黏度、机械杂质及产率随精制时间的变化如图5所示。

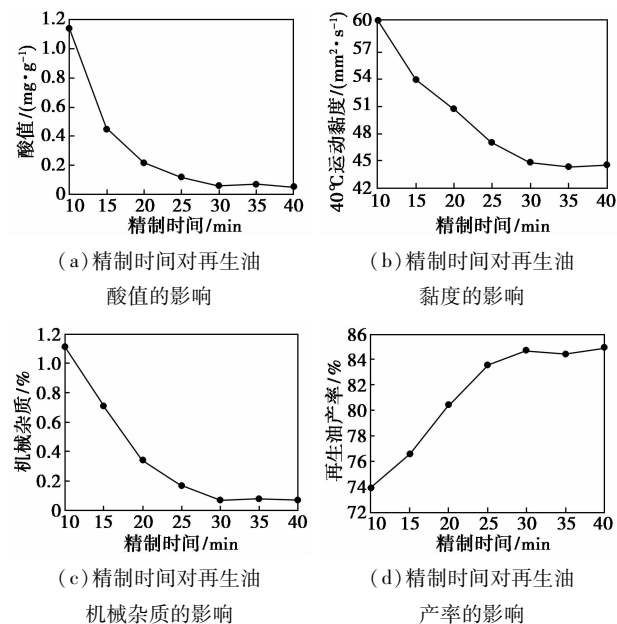


图5 精制时间对再生油质量与产率的影响

由图5可知, 再生油产率随精制时间的延长而

增加, 但精制时间达30 min以后, 再生油的产率趋于稳定。这是因为溶剂溶解废油中的基础油及絮凝剂絮凝沉降非理想组分需一段时间才能使整个抽提-絮凝系统达到平衡。当精制时间达到30 min后, 溶剂达到饱和, 非理想组分在絮凝剂的作用下沉降完全, 整个系统达到平衡, 再生油质量与产率趋于稳定, 因此选定精制时间为30 min。

废油与再生油各性能指标如表6所示。

表6 废油与再生油性能指标比较

指标	废油	再生油	检测方法
外观	不透明	透明	—
色度/号	8	3.5	SH/T 0168—1992
酸值/(mg·g ⁻¹)	1.97	0.08	GB/T 264—1983
闪点/℃	177	177	GB/T 3536—1983
40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	66	38.52	GB/T 265—1988
机械杂质/%	2.68	0.04	GB/T 511—1988
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	842	842	GB/T 2540—1981
水分(10 ⁻⁶)	1724	39	GB/T 8929—2006
产率/%	—	84.67	—
溶剂回收率/%	—	83.33	—

由表6可知, 与废油相比, 再生油理化指标有了较大改善。废油为黑色黏稠状液体, 色度为8, 再生油呈透明的深黄色, 色度为3.5左右, 表明应用组合溶剂精制程度较高; 再生油40℃运动黏度为38.52 mm²/s, 表明该方法能较好的去除废油中的胶质、沥青质等氧化产物及添加剂形成的聚合物等杂质; 再生油酸值可降低到0.08 mg/g, 表明该再生方法有效去除了氧化酸、酯、沥青质等污染物; 机械杂质降到0.04%, 表明油中泥砂、尘土、铁屑、纤维等杂质已基本被除去; 绝大部分水分已在热沉降、减压蒸馏中除去。

3 结论

利用单因素实验方法, 以絮凝物形态、再生油产率、酸值、40℃运动黏度、机械杂质等指标为评判依据, 探索出抽提-絮凝精制的最佳工艺条件为: 溶剂质量比 $m(\text{丙酮})/m(\text{异丁醇}) = 1/1$; 剂油质量比为4/1; 絮凝剂二乙烯三胺质量分数为1%; 精制温度为50℃; 精制时间为30 min。在此精制条件下, 再生油质量得到显著改善, 产率达84.67%, 溶剂回收率为83.33%。

(下转第91页)

低通道内流体流动的压力降和规避微通道堵塞的风险,拓展其适用范围。并且微通道的结构要比 Okubo^[8] 和 Kolehmainen^[9] 等设计的简单,使其生产成本降低,便于大规模的集成,使其适用于工业化的生产过程。

1 实验部分

1.1 实验装置

所用板式微通道的结构简图如图 1 所示。主要由 2 块矩形平板和 1 片中空垫板构成,上下平板提供微通道的上下表面,中空垫片提供微通道的长度、宽度以及高度。通过改变上下板的材料可以构建 3 种类型的板式微通道:GS-PTFE、SS-PTFE 和 PTFE-PTFE 型。其中 GS-PTFE 型微通道详细组装图和实物图如图 2 所示。GS-PTFE 型微通道所有不锈钢部件(包括螺栓及螺栓垫片)的材质均为 316 L[#] 不锈钢,具有足够的耐腐蚀性。其中上板主体为精磨加工的不锈钢板,厚度为 15 mm,在不锈钢板中间镶嵌 1 块玻璃(GS),为微通道提供亲水表面;下板为精磨加工的不锈钢板,厚度也为 15 mm,在其上加盖 1 片 5 mm 厚的 PTFE 板,为微通道提供疏水表面。在距不锈钢板四边 10 mm 处有 12 个 $\Phi 5$ mm 的孔,用于螺栓紧固。顶部玻璃板与底部 PTFE 板之间为钛质中空垫板,板上开有的矩形孔可以与玻璃和聚四氟乙烯板形成微通道,中空垫板厚度与微通道尺寸直接相关,实验选用 100 μm 和 200 μm 2 个厚度。实验过程中,板式微通道的宽度恒定为 15 mm,其高度通过更换不同厚度的中空垫片实现。微通道的长度恒定为 150 mm。微通道的类型则通过添加或减少 PTFE 平板实现:如在 SS-PTFE 型微通道的顶部不锈钢板与中空钛板间添加 1 块 PTFE 板可以构造 PTFE-PTFE 型微通道;而将 SS-

PTFE 型微通道中的 SS 板更换成 GS 板则可构建 PTFE-GS 型微通道。

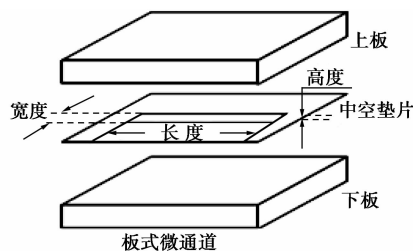


图 1 板式微通道结构示意图

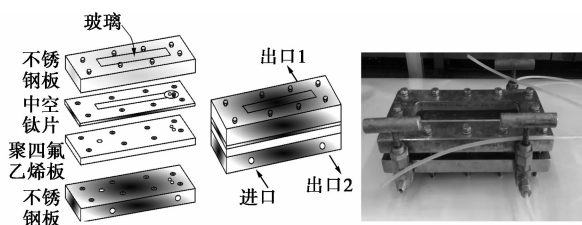


图 2 GS-PTFE 型微通道组装图和实物图

1.2 试验流程

在用二壬基萘磺酸(DNNSA,质量分数为 50%)萃取湿法磷酸(质量分数为 40%,以 P_2O_5 计)中金属离子的实验中,由于二壬基萘磺酸与湿法磷酸在微混合器中充分地混合产生高度分散的液-液分散体系,其在重力沉降下需要 40 min 以上才能实现完全分离。为节约时间,需要寻找一种快速的分离手段来加快二壬基萘磺酸与湿法磷酸的分离。以此为背景,笔者以 Water(40% P_2O_5)为水相,以 Kerosene(0.9 mol/L DNNSA)为油相,油相和水相的体积比恒定为 1:1。将经过微混合器萃取后产生的液-液分散体系通过蠕动泵注入微通道中实现分离后, Kerosene(0.9 mol/L DNNSA)从油相出口(outlet 2)流出, Water(40% P_2O_5)从水相出口(outlet 1)流出。

(上接第 89 页)

参考文献

- [1] Lam S S, Russell A D, Chasch A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil[J]. Energy, 2010, 35(7):2985-2991.
- [2] 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.
- [3] Al-Ghouti M A, Al-Degs Y S. New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste bricants[J]. Chemical Engi-

neering Journal, 2011, 173(1):115-128.

- [4] 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):1032-1036.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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. ■