

废润滑油絮凝再生的研究进展

张贤明, 杨小平, 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: 废润滑油絮凝再生对于节约日益紧缺的石油资源和防止环境污染具有重大的社会意义。阐述了絮凝剂的作用原理, 着重介绍了国内外无机、有机、复合絮凝剂在废油再生中的应用, 并讨论了今后的研究方向。

关键词: 废润滑油; 絮凝; 再生

中图分类号: X74; TE99

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0048-04

Research progress in regeneration of used lubricating oil with flocculation

ZHANG Xian-ming, YANG Xiao-ping, 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: The regeneration of used lubricating oil with flocculation has great social significance for saving increasingly scarce oil resources and preventing environmental pollution. The principle of flocculants is introduced. The application of domestic and foreign flocculants in the regeneration of waste oil, including inorganic, organic and composite flocculation, is highlighted. The development direction in the future is proposed as well.

Key words: used lubricating oil; flocculation; regeneration

润滑油广泛应用于工业生产及人类生活中, 其在使用过程中由于正常损耗、氧化, 温度、水分、灰尘污染等, 会导致理化性能和使用性能变化, 逐渐失去其原有性能, 变成废润滑油。废油其实并不废, 废润滑油中真正变质的只有其中的百分之几, 其主体仍为基础油。

目前, 我国废润滑油处理方式多为直接废弃, 流入下水道、河流、荒地, 丢弃在环境中的废润滑油含有硫、氧、磷等有机物, 必然对环境造成危害。废润滑油经过适当工艺的处理, 除去变质成分及外来污染物后, 成为再生润滑油, 无论从技术、环境保护、资源利用以及经济的角度来看, 都是可行而必要的选择。

沉降、离心、过滤等是除去废油中不溶于油的机械杂质的主要方法。但废润滑油中由于清净分散剂的存在, 把润滑油使用过程中产生的胶质、积炭以及外界引入的其他成分等有害物颗粒分散在油中, 形成粒子很小的分散相, 它们虽能透过过滤材料的孔隙, 却不能被重力或离心力所分离^[1-2], 所以上述方法未能完全去除废油中的机械杂质。絮凝处理是通过添加絮凝剂, 破坏清净分散剂所形成的吸附膜, 中和有害物表面电荷, 并通过后续的沉淀、气浮、过滤等操作单元去除由絮凝剂和污染物形成的尺寸较大

的絮凝体, 从而净化废润滑油的一种废油再生技术^[3]。

1 絮凝剂的作用原理

假设粒子以明确的化学结构凝集, 并且彼此的化学作用使得胶质粒子处于不稳定状态, 当发生凝结作用时, 胶体粒子失去稳定作用或发生电中和, 不稳定的胶体粒子相互碰撞而形成较大的颗粒。加入絮凝剂时, 胶体粒子离子化, 并与离子表面形成价键, 为克服离子间的排斥力, 絮凝剂会随搅拌及布朗运动使粒子间产生碰撞, 当粒子逐渐靠近时, 氢键及范德华力使得粒子集成更大颗粒, 碰撞一旦开始, 粒子便经由不同的物理化学作用而开始凝聚, 较大颗粒粒子从油中分离而沉降^[4]。

1.1 电中和作用

以胶体形态分散在油中的杂质粒子带有同种电荷, 因而粒子间有2种作用力——相斥的电性力和相吸的万有引力, 并且每个粒子周围都有一个一定半径的球形引力场。为使分散的粒子能够结合, 即实现凝聚, 就必须使粒子间的距离缩小到小于其引力场半径, 这只有在使粒子丧失其所带电荷的情况下才能做到, 而加入絮凝剂即是为了中和这些粒子的电荷^[5-7]。因此, 电中和作用就是在悬浮物中加

收稿日期: 2013-08-18

基金项目: 重庆市教委科技资助项目(KJZH11211); 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(yjscxx2013-012-04)

作者简介: 张贤明(1955-), 男, 教授, 从事废油再生与摩擦润滑的研究, zxm215@126.com; 欧阳平(1979-), 男, 博士, 副研究员, 从事摩擦润滑材料方面研究, 通讯联系人, 023-62768317, oyp9812@126.com。

入与胶体粒子带相反电荷的絮凝剂,使胶体颗粒的Z电位降低到足以克服DLVO理论中所说的能量障碍而产生絮凝沉淀的过程。

1.2 架桥吸附作用

溶液中胶体和悬浮物颗粒通过有机或无机高分子絮凝剂活性部位的吸附作用形成胶粒-絮凝剂-胶粒结构的絮体,从溶液中沉淀下来,此过程中,胶粒与胶粒之间并不是直接接触,而是借助于高分子聚合物连接在一起,高分子絮凝剂具有线性结构、与胶粒表面某些部位起作用的化学基团,当高聚物分子与胶粒接触时,基团与胶粒表面产生特殊作用而相互吸附,高聚物分子的其余部分则伸展在溶液中,与另一个表面有空位的胶粒吸附,这样聚合物就起到了架桥连接的作用。高分子絮凝剂吸附在固体颗粒物表面时主要有环式、尾式、列车式3种吸附形态。聚合物在胶粒表面的吸附来源于各种物理化学作用,如范德华引力、静电引力、氢键、配位键等,取决于聚合物同胶粒表面的化学结构特点^[8]。

1.3 网捕和卷扫作用

絮凝剂在溶液中能形成高聚合度的多羟基化合物,这些化合物和脱稳后的颗粒物共同充当絮体的凝结核^[9]。由于絮凝和凝聚作用,絮体逐渐张大,这些絮体在沉降过程中会黏附溶液中较小的颗粒物和其他絮体,促使或加速它们沉降。网捕卷扫作用

与絮体的体积、分散度和紧密度有关^[10]。

2 絮凝剂的应用

2.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂含有正离子、负离子或二者兼有的电解质,当将含有相反电荷的离子的无机絮凝剂加入废油中,相反电荷的离子被带电的胶体粒子吸附,中和胶质粒子所带的电荷,消除分散的粒子间的相斥的电性力,使粒子间的引力场起作用,实现凝聚。

董元虎等^[11]针对废压缩天然气/汽油两用燃料发动机油优化设计絮凝实验,考察了硅酸钠溶液浓度、硅酸钠溶液添加量、搅拌温度、搅拌时间、搅拌速度、沉降温度和沉降时间等因素对废机油再生质量的影响,得出最佳工艺参数:硅酸钠溶液质量分数为20%,硅酸钠溶液加量为10%,搅拌温度为75℃,搅拌时间为20 min,搅拌速度为1 000 r/min,沉降温度为70~80℃,沉降时间为16 h以上。

2.2 有机絮凝剂

2.2.1 有机低分子絮凝剂

有机低分子絮凝剂大都为分子质量较小的有机分子,往往对某一类废油有着较好的絮凝效果。如丁福臣^[12]通过废发动机油再生的实验研究,筛选出一种由极性溶剂与烃类组合的复合萃取-絮凝溶剂,当溶剂组成比为1:1,剂油比为3:1时,再生油质

(上接第47页)

[23] Konnov S V, Ivanova I I, Ponomareva O A, *et al.* Hydroisomerization of *n*-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 164: 222 - 231.

[24] Trong On D, Latic D, Kaliaguine S. An example of mesostructured zeolitic materials; UL-TS-1 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44/45: 435 - 444.

[25] Verhoef M J, Kooyman P J, Van der Waal D W, *et al.* Partial transformation of MCM-41 material into zeolites; Formation of nanosized MFI type crystallites [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13 (2): 683 - 687.

[26] Campos A A, Dimitrov L, Da Silva C R, *et al.* Recrystallisation of mesoporous SBA-15 into microporous ZSM-5 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 95 (1/2/3): 92 - 103.

[27] Huang L M, Guo W P, Deng P, *et al.* Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (13): 2817 - 2823.

[28] Zhang H J, Meng X C, Li Y D, *et al.* MCM-41 Overgrown on Y composite zeolite as support of Pd-Pt catalyst for hydrogenation of polyaromatic compounds [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (12): 4186 - 4192.

[29] Xiang L, Zhou F, Wang A J, *et al.* Influence of templates on the overgrowth of MCM-41 over HY and the hydrodesulfurization performances of the supported Ni-Mo catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (6): 2870 - 2877.

[30] 宋春敏, 姜杰, 乔柯, 等. 微孔-介孔复合结构分子筛的合成及表征研究 [J]. *分子催化*, 2006, 20 (4): 294 - 299.

[31] Zhang Q, Li C Y, Xu S Y, *et al.* Synthesis of a ZSM-5 (core)/SAPO-5 (shell) composite and its application in FCC [J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20: 171 - 176.

[32] Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminosilicate nanoparticles for catalytic hydrocarbon cracking [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125 (9): 2376 - 2377.

[33] 陈云建, 冀德坤, 丁福臣. MCM-22/MCM-41 复合分子筛改性 FCC 汽油研究 [J]. *北京石油化工学院学报*, 2009, 17 (1): 5 - 8.

[34] 冀德坤, 李术元, 丁福臣, 等. MCM-22/MCM-41 与 ZSM-5/MCM-41 复合分子筛汽油降烯烃性能的对标分析 [J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2010, 34 (3): 140 - 144.

[35] Tang Q, Xu H, Zheng Y Y, *et al.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 413/414: 36 - 42. ■

量优于传统酸-白土精制油,并接近基础油 500SN 的质量标准。刘晶晶^[13]筛选出一种烷基季铵盐阳离子絮凝剂——十六烷基三甲基溴化铵,实验将其配成一定浓度的水溶液,加入预处理废发动机油中,通过实验发现该絮凝剂不仅分层现象明显,而且具有良好的絮凝特性。张贤明等^[14-15]通过筛选选取了絮凝剂二乙烯三胺处理废发动机油,其特殊的氨基基团使废油中的氧化物钝化,同时通过其吸附架桥、网捕卷扫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。

2.2.2 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂大都具有巨大的线性分子,而每一大分子又由许多链节组成,并与胶体微粒有极强的吸附作用,絮凝架桥能力较强,絮凝效果优异,且较无机絮凝剂有使用剂量小、适用范围广、絮凝速度快、受 pH 及温度影响小等优点。

张圣领等^[16-17]以石油破乳剂 DPA2031(一种树脂缩合型聚氧丙烯聚氧乙烯醚)作为絮凝剂,经絮凝、吸附再生废柴油,再生油理化指标符合国家标准。熊道陵等^[18]开发出一种聚氧乙烯去水山梨醇多油酸酯类的絮凝剂再生废油,研究表明,在絮凝剂添加质量分数为 5%,反应温度为 80℃ 左右,反应时间为 30 min,恒温沉降温度为 80℃,沉淀时间为 20 h 的实验条件下再生油透光率最好,各项指标可达新油标准。

2.3 复合型絮凝剂

复合型絮凝剂是指 2 种或 2 种以上的物质经过改性或在特定条件下进行一系列的化学反应而生成新物质,并能使废油中胶体或微粒产生絮状沉淀效果的一种新型絮凝剂。单一絮凝剂在使用中由于投加大、絮体较松散、运行成本高等缺点,制约了其发展,而复合型絮凝剂不仅克服了以上缺点,还提高了絮凝处理的效率,适用范围更广泛。

2.3.1 复合絮凝剂的协同效应

协同效应是指在分子水平上由于不同絮凝剂分子特性基团在胶体颗粒表面的相互作用使絮凝剂分子之间、絮凝剂分子与界面之间的作用力和空间几何位置等关键因素发生变化,而使吸附层更加牢固和紧密,增加和提高了絮凝剂的絮凝性能。

2.3.2 无机复合型

无机型复合絮凝剂主要是在传统的聚合铝盐、铁盐及聚硅酸的基础上添加或者引入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子的 1 种或几种,构成复合型无机

高分子絮凝剂。此类絮凝剂能提供大量的多羟基络合离子,能强烈吸附胶体或微粒,通过架桥作用,促进胶体或微粒凝聚,同时还发生物理化学变化,中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷,降低 Z 电位,使胶体离子由原来的相斥变成相吸,促使胶体微粒相互碰撞,从而形成絮状混凝沉淀,絮凝效果较单一的无机絮凝剂优异^[19]。美国有专利^[20]报道,使用硫酸铵/硫酸氢铵作为絮凝剂来去除废发动机油的灰分和金属含量。

2.3.3 有机复合型

有机复合絮凝剂是将有机高分子絮凝剂之间,以及有机高分子絮凝剂和天然高分子絮凝剂之间进行复合,提高有机絮凝剂的吸附架桥能力与电中和能力,并通过复合天然有机絮凝剂来避免人工有机絮凝剂的毒性问题,同时,可扩大天然有机絮凝剂的应用范围,通过对天然有机絮凝剂的改性和复合,使原本分子链短、吸附架桥能力弱的天然有机絮凝剂有更大的应用范围^[21]。张圣领等^[22]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,对废润滑油进行再生处理。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,再生后的油品理化指标符合国家标准。

3 抽提絮凝

3.1 抽提絮凝原理

抽提絮凝是利用醇类、酮类、烃类等有机极性溶剂的选择溶解能力,将分散在废油中的固体颗粒所吸附的清静分散剂溶解下来,使固体粒子絮凝。由于这些溶剂对相对分子质量较低的物质,即废润滑油基础油成分溶解能力强,对胶质、沥青质、生物灰质、聚合性添加剂等相对分子质量较大的物质溶解能力差,所以会使这些相对分子质量较大的物质和固体粒子一起沉降下来。在抽提絮凝过程中,一方面溶剂从废油中抽提出润滑油基础油成分,另一方面将废油中的杂质絮凝沉降下来^[23-24]。

抽提絮凝常用的溶剂有异丙醇、正丁醇、甲乙酮等极性溶剂。一般情况下,醇和酮的相对分子质量越大,对基础油的溶解性就越好,但对杂质的絮凝能力会下降。碳原子数在 3 个或 3 个以下的醇和酮,由于不能完全溶解基础油而不单独进行抽提絮凝过程。通常作为抽提絮凝溶剂的主要是含有 4 个碳原子的醇或酮,但是它们的沉淀能力又不够好,因此常采用混合溶剂来改善单一溶剂使用时的不足^[25-26]。

3.2 抽提絮凝的应用

王华^[27]针对某汽修店的废内燃机油,选取异丙醇和正丁醇作抽提絮凝溶剂,以 $V(\text{异丙醇}):V(\text{正丁醇})=3:1$,抽提温度为 60°C ,抽提时间为 30 min , $V(\text{溶剂体积}):V(\text{油的质量})=5:1$ 的最佳条件,进行抽提絮凝,结果表明,此实验可以去除废润滑油中大多数的添加剂和胶质、沥青质等杂质。

刘晶晶^[13]针对废发动机润滑油,筛选出正丁醇、异丙醇、甲乙酮(体积比为 $2:1:1$)的混合溶液作为抽提絮凝剂,以最佳温度为 50°C ,最佳剂油比为 $3:1$ 的条件进行抽提絮凝。结果表明,经过抽提絮凝方法预处理的废发动机润滑油,絮凝出大部分杂质,为进一步再生奠定了基础。

李瑞丽^[28]以丁酮、异丙醇复合抽提絮凝溶剂对4S店回收的废柴油机油进行处理,得到最佳精制条件为: $m(\text{丁酮}):m(\text{异丙醇})=3:1$ 、剂油比为 $3:1$ 、精制温度为 40°C 、精制时间为 30 min 。结果表明,使用复合溶剂减少了溶剂用量,精制油的收率提高,精制油的性质明显改善。

4 结语

絮凝剂虽在废润滑油处理中应用广泛,而通过抽提絮凝对废油进行预处理,除去大部分杂质,有助于废油絮凝再生的进行,但针对目前的研究现状,仍存在如下问题。

(1)废润滑油絮凝再生技术目前仍处于初级阶段,还需要大力开发出安全无毒、无污染、絮凝活性高、应用范围广、适应性强的新型絮凝剂。

(2)在研制絮凝剂新品种、提高其絮凝性能的同时,必须加强其絮凝作用机理和应用性能研究,为产品应用提供更多的理论指导。

(3)加强不同种类絮凝剂的复合使用。

(4)进一步加强抽提絮凝的研究,筛选出适应性强、效果显著的复配型抽提絮凝溶剂。

参考文献

[1] 刘建芳,赵源,顾卡丽,等.废润滑油再生技术与研究进展[J].武汉工业学院学报,2010,29(3):38-43.
 [2] 王兴涛,秦涛,刘军海.废润滑油回收工艺研究进展[J].内蒙古环境科学,2009,21(5):77-80.
 [3] 李警阳,张忠国,孙春宝,等.基于分形学的絮凝理论研究进展[J].化工进展,2012,31(12):2609-2614,2625.
 [4] 严瑞.水处理剂应用手册[M].北京:化学工业出版社,2000.
 [5] 常青.水处理絮凝学[M].北京:化学工业出版社,2003.

[6] Sato T, Ruch R. Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1983.
 [7] 王九思,陈学明,肖举强,等.水处理化学[M].北京:化学工业出版社,2002.
 [8] 宁平,朱易,徐晓军.混凝法在滇池蓝藻暴发期净水除藻的可行性研究[J].上海环境科学,2002,2(3):160-162.
 [9] 徐晓军.化学絮凝剂作用原理[M].北京:科学出版社,2005.
 [10] 张海彦.用于市政废水除磷处理的高效絮凝剂研究[D].重庆:重庆大学,2004.
 [11] 董元虎,陈世江,尹兴林,等.废CNG/汽油两用燃料发动机油絮凝再生工艺[J].长安大学学报:自然科学版,2010,30(4):92-96.
 [12] 丁福臣.萃取-絮凝法再生废润滑油的研究[J].北京石油化学工业学院学报,1995,3(2):44-48.
 [13] 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.
 [14] 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.
 [15] 张贤明,焦昭杰,李川,等.废润滑油絮凝脱色试验研究[J].环境污染与防治,2007,29(11):809-811.
 [16] 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.
 [17] 张圣领,刘宏文,赵旭光.废柴油再生工艺的研究[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(1):6-8.
 [18] 熊道陵,熊洵.新型絮凝剂再生废润滑油工艺研究[J].江西科学,2009,27(3):356-359.
 [19] 姚剑军.复合型絮凝剂在水处理中的研究进展[J].科学咨询,2009,21(23):60-61.
 [20] Marvin M J, Bartlesville, Okla. Reclaiming used motor oil: US, 3930988[P]. 1976-01-06.
 [21] 田文瑞,李琛.复合絮凝剂制备研究进展[J].化工技术与开发,2012,41(4):27-31.
 [22] 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,2002,43(10):527-529.
 [23] 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.
 [24] Scapin M A, Duarte C L, Bustillos Jose' Oscar W V, et al. Assessment of gamma radiolytic degradation in waste lubricating oil by GC/MS and UV/VIS[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(7/8):733-735.
 [25] 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.
 [26] 王益民,郝玉翠,沈丽.废润滑油再生技术研究进展[J].河北化工,2011,34(7):56-58.
 [27] 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.
 [28] 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. ■