

废润滑油再生成燃油的相关研究进展

王向丽¹,倪培永²,张新松¹,郭晓丽¹,王忠²

(1. 南通大学电气工程学院, 江苏南通 226019; 2. 江苏大学汽车与交通工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要:从废润滑油再生成燃料的系统评价、再生燃料的制备与再生燃料的应用3个方面进行了综述。除了考虑性价比外,在废润滑油再生燃油的引导政策、法规相关方面还需要进一步完善。废润滑油来源、裂解方法、裂解温度、催化剂、前后处理方法等是影响废润滑油再生燃油出油率与油品特性的关键因素。所制备的燃油可以用于柴油机、锅炉等燃烧设备。

关键词:废润滑油;再生燃油;裂解;燃烧设备

中图分类号:X74

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0040-04

Related research of regenerated fuel from waste lubricating oil

WANG Xiang-li¹, NI Pei-yong², ZHANG Xin-song¹, GUO Xiao-li¹, WANG Zhong²

(1. School of Electrical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China;

2. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The overview of the evaluation, production and application of generated fuel from the waste lubricating oil is performed. In addition to the ratio of the performance to cost, the guiding policies and laws about the generated fuel from waste lubricating oil are needed to be further improved. The key factors influencing the yield and properties of the regenerated fuel are the waste lubricating oil sources, pyrolysis methods, pyrolysis temperature, the catalyst, pre- and post-treatment methods of waste lubricating oil. The regenerated fuel can be used for some burning equipments such as diesel engines and boilers.

Key words: waste lubricating oil; regenerated fuel; pyrolysis; burning equipment

随着机械工业的发展,润滑油需求量持续增长。据美国弗里多尼亚集团的最新报告显示,未来几年全球润滑油需求将以年均2.6%的速度增长,到2015年全球润滑油需求将达到4170万t/a。根据水木清华研究中心统计,2006—2010年我国润滑油产量年均增速8.4%,远高于世界的1.4%。随着润滑油需求的持续扩大,废润滑油(waste lubricating oil, WLO)市场保持每年7.57%增长,按可回收的废润滑油量50%计算^[1],2015年我国可供回收利用的废润滑油约780万t。

对于废润滑油,目前主要有以下处理方法^[2]:

①丢弃;②道路油化;③焚烧;④再生成燃料;⑤再生成润滑油。如果对废润滑油随机丢弃或处理不当,将会对环境产生破坏作用。相反,如果将废润滑油再处理,则变废为宝,成为内燃机等燃烧设备的可用燃料。这与国家相关部门制定的《废物资源化科技工程“十二五”专项规划》的宗旨是一致的。

1 废润滑油作为能源燃料的系统评价

国外学者对废润滑油作为能源燃料进行了系统评价。Turlough^[3]综述了废润滑油环境依赖性和生命周期管理,明确企业、员工和第三承包商的具

体与职责范围。Vorapot等^[4]基于生命周期方法对废润滑油进行技术与环境方面的评估。Ampaitepin等^[5]对能源替代系统的效益成本进行了评估。结果表明,单一的废食用油系统需要在裂解反应器进行化学预处理,考虑化学处理的成本因素,因此不是一个很好的选择(效益成本比<1),而废食用油与废润滑油组成的系统对于废润滑油的管理则是一种有利的替代物(效益成本比>1)。Ampaitepin等^[6]对废食用油、废润滑油和废塑料3种废物资源化利用进行了评估,获得了最大、最小转化率时的裂解油的总放热量,分析了电力成本和运输成本,结果表明,从能量取得和经济学观点看,协同处理3种废弃物是最有利润的。Hsu等^[7]采用层次分析法(analytic hierarchy process, AHP)对润滑油再生技术进行了分析、选择与比较,为政府决策和制造业选定废油再生方法提供研究依据。

国内一些专家学者对润滑油再生政策进行分析,并提出了有益的观点。马宁^[8]解读了我国润滑油再生市场管理的政策,应借鉴发达国家的经验,通过立法及经济手段来扶持废润滑油再生市场的发展,建立并完善相关的法律法规体系,形成专业的行业政策和标准,并制定鼓励政策,促进废润滑油再生

产业化。张春光等^[2]建议完善并制定我国的废油再生加工法规,切实把立足点转移到节约能源和环境保护上来,应借鉴欧洲尤其是意大利的做法,专门组织废油的收集、分类和再生,使我国废油再生行业的发展走向正轨。

废润滑油的回收与利用在国外一些国家已经受到足够的重视,并考虑了废润滑油收益成本比和环境的影响。在我国需要制定完善的法律、法规以及相应的引导政策。

2 废润滑油再生成燃油的研究

一些废润滑油是不可能再生成润滑油的,只能再生成为液态燃料。如混有残渣燃料油的废油,即使通过良好的精制,所制取的再生油凝点仍然会不达标。许多废润滑油中含有轻质燃料油,如废内燃机油中含有少量轻柴油及重汽油,机械厂的洗油中含有大量的轻柴油或煤油,洗油罐的洗油中含有大量轻柴油,所以在蒸馏中产生轻柴油、汽油馏分,这类废润滑油适合再生成燃料。而且,将废润滑油再生成燃油,在经济上也有相当大的优势,成为废润滑油的一个主要去向。高温分解与催化裂化是废润滑油再生成燃油的2种主要技术。国内外学者、研究人员对废润滑油再生燃油进行了一系列研究。

Seung-Soo等^[9]采用热重分析的方法研究车用废润滑油在间歇釜式搅拌反应器的非等温裂解特性。研究表明,裂解产物C原子分布: $C_5 \sim C_{11}$ (10.98% ~ 16.83%), $C_{12} \sim C_{25}$ (42.95% ~ 55.85%), $> C_{25}$ (27.32% ~ 46.07%),废润滑油的主要分解温度范围为400 ~ 460℃,在转化率为11% ~ 96%时,活化能大小为281.78 ~ 447.66 kJ/mol,反应级数为

1.35。Seung-Ho等^[10]还研究了船用废润滑油和废捕鱼绳索的裂解动力学特性,得到了裂解温度范围和活化能参数等。研究表明,裂解的碳氢化合物的碳原子数分别在24以下和21以下。Fuentes等^[11]采用热重分析方法研究在不同的氮气/氧气的比例(4:1和9:1)、不同的质量(2.5、5 mg)和不同的升温速率下废润滑油的热裂解特性。研究表明,检测到具有半挥发性的多环芳香烃(萘、菲、蒽等)。Manar等^[12]对废旧轮胎和废润滑油的混合物进行热化学再利用,制成高热值产物进行了研究,考察了温度、催化剂种类及催化剂比例对产物的影响。Song等^[13]采用电弧法裂解废润滑油,用色谱质谱联用仪分析其成分。结果表明,气体产物主要有35% ~ 40%的氢气、13% ~ 20%的乙炔、3% ~ 4%的乙烯和其他碳氢化合物。Seung-Soo等^[14]采用热重分析技术研究车用废润滑油和聚苯乙烯的混合物在间歇釜式搅拌反应器中的非等温裂解特性。研究表明,随着加热速率的减小,裂解的碳氢化合物的碳原子数分布向低碳氢化合物偏移。Thallada等^[15]在含铁催化剂作用下从废润滑油中制取燃油。研究表明,铁/二氧化硅有助于裂解废油中碳原子高达40的碳氢化合物。

Mustafa^[16]采用催化裂解法从废润滑油中炼制近似汽油燃料(Gasoline-like fuel, GLF)。研究表明,最高出油率达92.5%,所制燃油比汽油辛烷值高,闪点略低于汽油。Demirbas^[17]也采用催化裂解法从废润滑油中炼制近似汽油燃料。研究表明,在氧化铝催化作用下,在温度为570 ~ 620 K时产油率急剧增加。Charusiri等^[18]将废润滑油、废食用油和聚丙烯混合后进行裂解制油。研究表明,

(上接第39页)

[18] Hsieh C C, Yao S C, Alyousef Y. Development of a silicon-based passive gas-liquid separation system for microscale direct methanol fuel cells [C]//ASME 2003 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engineers, 2003:397-403.

[19] Salakij S, Liburdy J A, Pence D V, et al. Modeling in situ vapor extraction during convective boiling in fractal-like branching micro-channel networks [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 60:700-712.

[20] Xu J, Vaillant R, Attinger D. Use of a porous membrane for gas bubble removal in microfluidic channels: Physical mechanisms and design criteria [J]. Microfluidics and nanofluidics, 2010, 9(4/5):765-772.

[21] Conrath M, Dreyer M. Gas breakthrough at a porous screen [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2012, 42:29-41.

[22] Conrath M, Smiyukha Y, Fuhrmann E, et al. Double porous screen

element for gas-liquid phase separation [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2013, 50:1-15.

[23] Chen H X, Xu J L, Li Z J, et al. Flow pattern modulation in a horizontal tube by the passive phase separation concept [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2012, 45:12-23.

[24] Chen H X, Xu J L, Li Z J, et al. Stratified two-phase flow pattern modulation in a horizontal tube by the mesh pore cylinder surface [J]. Applied Energy, 2013, 112:1283-1290.

[25] Chen H X, Xu J L, Xie J, et al. Modulated flow patterns for vertical upflow by the phase separation concept [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2014, 52:297-307.

[26] Xie J, Xu J L, Xing F, et al. The phase separation concept condensation heat transfer in horizontal tubes for low-grade energy utilization [J]. Energy, 2014, 69:787-800.

[27] 陈宏霞, 徐进良, 李子矜, 等. 新型外分液结构调控水平管间歇流流型 [J]. 化工学报, 2012, 63(11):3470-3477. ■

出油率达 95.8%, 燃油主要为汽油和柴油。Orhan 等^[19]采用热解蒸馏法从废润滑油中制取近似柴油燃料(Diesel-like fuel), 研究了碳酸钠、沸石和氧化钙催化剂对所制燃油密度、黏度、闪点、硫含量、热值和馏出温度的影响。研究表明, 在氧化钙质量分数为 2% 时含硫量达到最低, 此时所制燃油的馏出温度最接近柴油。图 1 是燃油精炼和蒸馏示意图。Amnat 等^[20]使用硫酸化氧化锆对废润滑油催化裂解制取液体燃料。研究表明, 煤油、轻质柴油、柴油、残渣、煤气和固体的最高转化率分别为 9.04%、15.61%、5.00%、23.30%、25.58% 和 0.87%, 分解产品包括 $C_7 \sim C_{15}$ 的烷烃、 $C_7 \sim C_{15}$ 的链烷烃以及甲苯、乙苯、二甲苯等芳香烃。Su 等^[21]采用微波加热裂解废润滑油, 研究表明, 近似汽油燃料出油率达 88%, 产物主要为轻质脂肪和芳香烃碳氢化合物, 而硫含量、氧含量和有毒芳香烃较少, 几乎不含重金属。因此, 微波加热是一种绿色的废润滑油再生成燃油的方法。

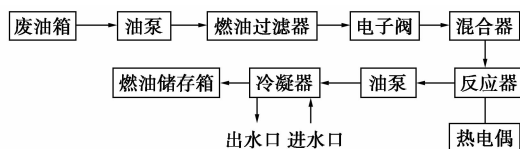


图 1 燃油精炼和蒸馏系统

国内一些学者也对废润滑油再生燃油进行了相关研究。郑典模等^[22]采用废聚乙烯(PE)、废聚丙烯(PP)、废聚苯乙烯(PS)的混合塑料与废润滑油共同裂解制取燃料油。研究表明, 出油率达 89% 以上, 汽、柴油比例达 83%。王兴卫^[23]采用催化裂解废润滑油的方法制备轻柴油, 筛选了以硅铝为主要成分的催化剂, 研究不同剂量下液体油、残渣和不凝气体的回收率, 对色度和安定性进行了改进。试验结果表明, 馏程、闪点、十六烷值等指标达到国家标准。昆明理工大学 Wang 等^[24]以废机油、齿轮油、液压油、专用油等废油为研究对象, 通过沉降、渗滤和升滤处理, 加碱及催化剂后加热裂解为汽、煤、柴油, 然后用分子筛、板框过滤精制, 除去水和杂质, 最后添加各种添加剂。通过以上 4 个环节, 把废油裂解为优质柴油, 实现清洁生产的目的。

3 废润滑油再生燃油的应用研究

废润滑油及其再生燃油均可在燃烧设备中燃用, 国内外学者对此进行了相关研究。早期有研究者把废润滑油与柴油混合燃料用在内燃机、锅炉、汽

轮机上都可以燃烧, 润滑油比例为 1% 时, 燃烧良好, 废润滑油比例为 10% 时, 发动机零部件没有明显的磨损, 碳烟并没有明显变化, 但长时间运行可能会导致问题。美国西南研究院 Steven 等^[25]研究重型柴油机燃用废润滑油和煤油燃料混合燃烧的排放情况, 工况按照 EPA 瞬态测试循环, 废润滑油比例为 0~7.5%。试验结果表明, 柴油机掺混废润滑油后 CO 和 NO_x 排放没有明显增加, HC、PM 和碳烟排放有轻微增加。Tajima 等^[26]对柴油机燃用废润滑油进行试验研究, 结果表明, 燃烧室有一定量的沉积物。

近年来, 出现了有关发动机燃用再生燃油方面的报道。Orhan 等^[27]开展了汽油机燃用从废润滑油中提炼的近似汽油燃料的性能与排放试验研究, 该汽油机为四缸、四冲程、水冷、自然吸气, 缸径和冲程分别为 76 mm 和 71.5 mm, 排量为 1.3 L, 燃油系统采用化油器方式供给。试验结果表明, 近似汽油燃料对有效功率、有效热效率、平均有效压力和燃油消耗率有积极影响, 增加 CO 排放和排气温度, 减少 HC 排放。Arpa 等^[28]还开展了汽油机燃用从废润滑油中提炼的近似汽油燃料和松节油混合燃料的性能与排放试验。研究表明, 随着松节油比例增加, 发动机扭矩、平均有效压力和有效热效率增加, 而燃油消耗率下降, 加入松节油后, 发动机 NO_x 排放增加, CO 排放减少。Arpa 等^[29]还开展了柴油机燃用从废润滑油中提炼的近似柴油燃料的性能与排放试验研究。试验结果表明, 柴油机燃用再生燃料性能良好, 没有出现不良问题, 而且在满负荷时发动机扭矩、平均有效压力和有效热效率增加, 燃油消耗率下降。

与国外研究相比, 我国有关废润滑油及其再生燃料在燃烧设备上的研究报道较少, 在柴油机机上应用还没有报道。曾亚森^[30]对环保型废机油燃烧式热水器进行了研究, 分析了废机油燃烧的可行性, 设计了燃烧器燃烧方案和安全控制系统, 采用旋流板湿式除尘脱硫装置进行尾气处理, 满足了洗车、供暖要求。杨宝祥^[31]设计了一种废机油燃烧器, 包括预热小油箱、油管、鼓风机、电机、电磁阀、燃烧腔、喷油嘴、点火装置、高温高压油泵和溢流阀。

4 结论

我国废润滑油再生燃油方面的研究刚刚起步, 在成本效益、环境影响评价方面还需要进一步加强, 在政策引导、相关法规方面需要进一步落实。除此

之外,如何制备高的出油率是再生燃油技术方面的重要内容,应从废润滑油的前处理、裂解方法、催化剂选择、后处理等方面考虑。在应用方面,应根据不同的再生燃油的油品特性选择相应的燃烧设备。

参考文献

- [1] 金佳佳,隋秀华,鄂红军. 废润滑油的再生与利用[J]. 能源与节能,2012,(3):29-31.
- [2] 张春光,赵渊杰,邓永生,等. 废润滑油再生技术现状及行业发展思路[J]. 润滑油,2008,23(2):9-12.
- [3] Turlough F, Guerin. Environmental liability and life-cycle management of used lubricating oils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,160(2/3):256-264.
- [4] Vorapot Kanokkantung, Worapon Kiatkittipong, Bunyarit Panyapinyopon, et al. Used lubricating oil management options based on life cycle thinking[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2009, 53(5):294-299.
- [5] Ampaipetin Singhabhandhu, Tetsuo Tezuka. Prospective framework for collection and exploitation of waste cooking oil as feedstock for energy conversion[J]. Energy, 2010, 35(4):1839-1847.
- [6] Ampaipetin Singhabhandhu, Tetsuo Tezuka. The waste-to-energy framework for integrated multi-waste utilization; Waste cooking oil, waste lubricating oil, and waste plastics[J]. Energy, 2010, 35(6):2544-2551.
- [7] Hsu Yu-Lung, Liu Chun-Chu. Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 176(1/2/3/4):197-212.
- [8] 马宁. 中国废润滑油再生市场政策解析[J]. 合成润滑材料, 2011, 38(4):29-31.
- [9] Seung-Soo Kim, Byung Hee Chun, Sung Hyun Kim. Non-isothermal pyrolysis of waste automobile lubricating oil in a stirred batch reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 93(3):225-231.
- [10] Seung-Ho Kim, Seung-Soo Kim, Byung-Hee Chun, et al. Pyrolysis kinetics and characteristics of the mixtures of waste ship lubricating oil and waste fishing rope[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005, 22(4):573-578.
- [11] Fuentes M J, Font R, Gómez-Rico M F, et al. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants[J]. 2007, 79(1/2):215-226.
- [12] Manar E Abdul-Raouf, Nermine E Maysour, Abdul-Azim A Abdul-Azim, et al. Thermochemical recycling of mixture of scrap tyres and waste lubricating oil into high caloric value products[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(6):1304-1310.
- [13] Song Geum-Ju, Seo Yong-Chil, Pudasainee Deepak, et al. Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil[J]. Waste Management, 2010, 30(7):1230-1237.
- [14] Seung-Soo Kim, Jinsoo Kim, Jong-Ki Jeon, et al. Non-isothermal pyrolysis of the mixtures of waste automobile lubricating oil and polystyrene in a stirred batch reactor[J]. Renewable Energy, 2013, 54(s1):241-247.
- [15] Thallada Bhaskara, Md Azhar Uddinb, Akinori Muto, et al. Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts[J]. Fuel, 2004, 83(1):9-15.
- [16] Mustafa Balat. Diesel-like fuel obtained by catalytic pyrolysis of waste engine oil[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2008, 26(3):197-208.
- [17] Demirbas A. Gasoline-like fuel from waste engine oil via catalytic pyrolysis[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2008, 30(16):1433-1441.
- [18] Charusiri Witchakorn, Ubonwat Jintana. Pyrolytic coprocessing of used vegetable oil, waste lubricating oil and plastics to liquid fuels on the tubular reactor[C]. Proceedings of the 4th IASTED Asian Conference on Power and Energy Systems Langkawi: Acta Press, 2008:375-379.
- [19] Orhan Arpa, Recep Yumrutas, Ayhan Demirbas. Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation[J]. Applied Energy, 2010, 87(1):122-127.
- [20] Amnat Permsubscul, Tharapong Vitidsant, Somsak Damronglerd. Catalytic cracking reaction of used lubricating oil to liquid fuels catalyzed by sulfated zirconia[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(1):37-43.
- [21] Su Shiung Lam, Alan D Russell, Chern Leing Lee, et al. Microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil; Influence of operation parameters on the yield, composition, and fuel properties of pyrolysis oil[J]. Fuel, 2012, 92(1):327-339.
- [22] 郑典模, 卢钱峰, 刘明, 等. 废塑料与废机油共催化裂解制取燃料油的研究[J]. 现代化工, 2011, 31(8):47-49.
- [23] 王兴卫. 催化裂解废润滑油制备轻柴油技术研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2011.
- [24] Wang Jiehong, Xia Shide, Xie Gang, et al. Research on waste oil producing diesel key technologies and cleaner production on new technology[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2009, 48(s2):116-120.
- [25] Steven G Fritz, Brad McNett, Ray Schandelmeier. Exhaust emissions from heavy-duty diesel engines operating on JP-8 blended with used engine oil[C]. American Society of Mechanical Engineers, Internal Combustion Engine Division (Publication) ICE. Fort Lauderdale: ASME, 1998:1-6.
- [26] Tajima H, Takasaki K, Nakashima M, et al. Combustion of used lubricating oil in a diesel engine[C]. SAE Paper, 2001.
- [27] Orhan Arpa, Recep Yumrutas. Experimental investigation of gasoline-like fuel obtained from waste lubrication oil on engine performance and exhaust emission[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(2):197-204.
- [28] Arpa O, Yumrutas R, Alma M H. Effects of turpentine and gasoline-like fuel obtained from waste lubrication oil on engine performance and exhaust emission[J]. Energy, 2010, 35(9):3603-3613.
- [29] Orhan Arpa, Recep Yumrutas, Zeki Argunhan. Experimental investigation of the effects of diesel-like fuel obtained from waste lubrication oil on engine performance and exhaust emission[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(10):1241-1249.
- [30] 曾亚森. 环保新型废机油燃烧式热水器的研究[J]. 新技术新工艺, 2000, (7):31-33.
- [31] 杨宝祥. 一种将废机油燃烧器:CN, 2783144Y[P]. 2006-05-24. ■