

# 废润滑油组合技术研究现状及展望

黄 焱<sup>1</sup>, 钟成华<sup>1,2\*</sup>, 张文东<sup>1</sup>, 苏 翔<sup>3</sup>, 王晓雪<sup>4</sup>

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067; 3. 重庆工商大学环境保护研究所, 重庆 400067; 4. 重庆市南岸区环境监测站, 重庆 400060)

**摘要:** 阐述了废油的组成, 综述了废润滑油再生及组合新技术, 包括溶剂精制技术、超临界 CO<sub>2</sub> 技术、絮凝工艺、短程蒸馏工艺、膜分离技术, 分析了各种技术的优缺点和发展前景。

**关键词:** 废润滑油; 再生及组合技术; 研究进展; 展望

中图分类号: X742

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0019-04

## Research status and prospects of waste lubricating oil combined technology

HUANG Yi<sup>1</sup>, ZHONG Cheng-hua<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Wen-dong<sup>1</sup>, SU Xiang<sup>3</sup>, WANG Xiao-xue<sup>4</sup>

(1. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 3. Environmental Protection of the Institute, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 4. Nanan District Environmental Monitoring Station of Chongqing, Chongqing 400060, China)

**Abstract:** The compositions of waste oil are introduced. The regeneration of waste lubricating oil and new combined technologies are reviewed, including solvent refining technology, supercritical CO<sub>2</sub> technology, flocculation process, short-path distillation process and membrane separation technology. The advantages and disadvantages of each technology are compared. The development prospects of various techniques are proposed in the end.

**Key words:** waste lubricating oil; regeneration and combined technology; research progresses; prospects

2012 年我国润滑油消耗约 774 万 t, 占世界总消耗的 1/5, 成为第二大润滑油消费国。废油中变质烃类与可再生废油比例 0.3 ~ 0.6, 而我国对废油回收率不足 10%<sup>[1-2]</sup>。通常污染 30 ~ 40 亩水面只需 1 L 废液, 当水中含有 30 ~ 40 mg/L 的废油就可阻碍水中与大气中溶解气体的交换, 进而危害该领域内的水生生物<sup>[3]</sup>。废油中的添加剂和碎屑等物质也会导致机械故障和退化。若废油有多氯联苯 (PCBs) 等剧毒物质存在, 其危害就更大了。

在石油资源日益枯竭、环保意识增强以及油价不断上涨的今天, 将废润滑油通过合理的工艺去除变质成分, 获得再生润滑油, 这不仅能减少环境污染

和温室效应, 而且还能创造一定的经济效益和环境效益。

## 1 废润滑油的组成

润滑油在工业和机械行业是一种重要的固液资源, 能减少机械部件之间的热传导和摩擦。废润滑油化学组成较为复杂, 由低分子和高分子 (C<sub>15</sub> ~ C<sub>50</sub>) 脂肪烃与芳香烃、添加剂、金属和各种有机/无机化合物组成<sup>[4]</sup>。大量添加剂是为了实现润滑油某些特殊功能, 这些添加剂会随时间和环境的不同, 形成不同的污染物, 按其作用大致可分为 8 大类, 见表 1。

表 1 添加剂种类

种类	代表性物质	作用
清净分散剂	石油磺酸钙, 烷基水杨酸钙, 丁二酰亚胺型	有效去除润滑油因氧化生成的固体沉淀物
抗氧化添加剂	二烷基二硫代磷酸锌, 2,6-二叔丁基-对-甲酚	与烃类物质反应最终生成稳定化合物, 与金属表面反应生成保护膜
油性添加剂	硫化鲸油, 硫化棉子油	吸附在金属表面上形成一个多层分子的坚固油膜
极压抗磨添加剂	氯-硫-磷-锌型; 硫-磷无灰型	吸附在金属摩擦表面上形成的吸附膜, 减少摩擦
增黏剂	聚异丁烯, 聚甲基丙烯酸酯, 乙烯-丙烯共聚物	在不同温度下保持拥有原来的黏度
降凝剂	乙烯-醋酸共聚物, 乙酯-α-烯炔共聚物	降低润滑油的凝固点
防锈剂	石油磺酸钠, 环烷酸锌, 十二烷基丁二酸	防止机件锈蚀
抗泡沫剂	聚二甲基硅氧烷	抑制泡沫的形成和使已经形成的泡沫破裂

收稿日期: 2015-01-29; 修回日期: 2015-05-07

基金项目: 重庆市科学与技术发展委员会项目 (CSTC2010AA0020)

作者简介: 黄焱 (1990-), 男, 硕士生; 钟成华 (1960-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事水污染防治与控制、再生资源综合利用研究, 通讯联系人, 13808388222@163.com。

## 2 废润滑油再生技术与工艺

### 2.1 溶剂精制技术与工艺

溶剂精制<sup>[5]</sup>是将废润滑油与某些具有特殊性能的有机溶剂混合,利用废油中污染物质溶解度的不同,凝聚成污染物颗粒,在内外综合因素(自身重力、温度、压力)条件下去除废油中的杂质,通过蒸馏方式回收溶剂,再经过白土工艺获得再生油。

溶剂精制技术很具有应用价值,人们在溶剂方面进行了很多探索。Al-Zahrani 等<sup>[6]</sup>采用异丙醇、丁醇、甲基乙基酮(MEK)、三氯三氟乙烷(CFC-113)和三氯一氟甲烷(R-11)5种溶剂进行溶剂精制,结果表明,剂油比和萃取温度是最能表征废油再生效果的有效参数。R-11油损率最低,并与温度变化呈反比,在温度为50℃时达到最小,剂油比也表现出相同的变化趋势,在剂油比为5时,油损率最小。Mohammed 等<sup>[7]</sup>采用不同溶剂进行萃取和吸附,结果表明,氢氧化钾可提高絮凝效果,在6kg乙醇中加入2kg氢氧化钾能显著提高油泥的去除效果。Hamawand 等<sup>[8]</sup>用冰醋酸和硫酸处理废机油,并研究了真空蒸馏和离心条件对实验的影响,与传统硫酸白土工艺相比,该溶剂仅与少量基础油和添加剂反应,不会影响润滑油本身基础结构,减少了后续添加剂量。赵琳等<sup>[9]</sup>用新型复合溶剂回收废润滑油,结果表明,二甲基甲酰胺(DMF)和聚醚2070的投加量是影响废油回收的关键因素,聚醚2070对黏度指数影响较小,而剂油比和DMF加入量对黏度影响较大。其实验最佳条件为温度80℃、精制时间30min、剂油体积比1.5:1、DMF和聚醚2070投加量(体积分数)分别为15%和0.2%,回收率达91.7%。Sterpua 等<sup>[10]</sup>研究了醇和酮混合溶剂对废油再生的影响,实验发现在异丙胺25%、甲酮25%和正丁醇50%,剂油比为4:1时萃取效果最好。

该技术所需溶剂量大,且种类较多,大大增加了

成本,对实验设备存在不同程度的腐蚀,随着对新溶剂和组合工艺的深入研究,其应用范围必将会进一步扩大。

### 2.2 超临界 CO<sub>2</sub> 技术

超临界流体(SCF)<sup>[11]</sup>是处于临界压力和临界温度以上,物理性质介于气体与液体之间的流体。它既具有与气体类似的高渗透能力和低黏度,又具有与液体类似的密度和良好的溶解能力。改变压力和温度能溶解许多物质,具有很强的选择性。

目前超临界 CO<sub>2</sub> 研究较多,因临界条件温和、不与大部分物质反应、无色无味无毒性、价格便宜、安全性能好、易获取等优点,因此常用超临界 CO<sub>2</sub> 技术<sup>[12]</sup>。Dang 等<sup>[13]</sup>采用超临界 CO<sub>2</sub> 技术研究了润滑油对冷热转换器的影响,当产生润滑油夹带时,传热系数才会下降,在准临界温度附近达到最大减少量。马奕炜等<sup>[14]</sup>介绍了以超临界 CO<sub>2</sub> 作为降黏剂,结合膜分离技术,进行废润滑油回收处理,并介绍了该组合工艺在国外的应用研究现状。Monica 等<sup>[15]</sup>对超临界流体技术、传统溶剂萃取方法、高速溶液萃取和超滤萃取方法进行了对比,结果表明,超临界流体萃取具有更高效、快速,且用量少、无污染的特殊优势。

超临界 CO<sub>2</sub> 技术并不适用于所有润滑油再生,需要考虑超临界 CO<sub>2</sub> 与润滑油溶解度关系<sup>[14]</sup>。因该技术具有高效、快速、无污染等多种优点,在与其他工艺组合方面显示出巨大的优势,具有很大的发展潜力。

### 2.3 絮凝工艺

废油中存在清静分散剂,固体粒子以胶体形式存在于废油中,这些小粒子不能通过重力和离心力分离。清静分散剂经过热处理而破坏,这些胶体固体粒子经凝聚后沉降,附着于炉管和蒸馏塔的踏板,结垢生焦<sup>[16]</sup>。这种胶体粒子通过絮凝工艺沉降,进而被去除。

(上接第 18 页)

- [21] Zhao X, Xie X, Yan Y. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(propylene glycol) and salt ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, KCl, and KAc); Experiment and correlation[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 516(1): 46-51.
- [22] Chethana S, Nayak C A, Raghavarao K. Aqueous two phase extraction for purification and concentration of betalains[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81(4): 679-687.
- [23] Zhang C, Huang K, Yu P, et al. Salting-out induced three-liquid-phase separation of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III) in system of

S201-acetonitrile-NaCl-water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(1): 81-89.

- [24] van Bochove G H, Krooshof G J P, de Loos T W. Two-and three-liquid phase equilibria in the system water + 2-heptanone + caprolactam + ammonium sulfate; Experiments and modeling[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194: 1029-1044.
- [25] 孟梅, 胡满成, 金莲花, 等. CsCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 三元体系 20℃ 和 60℃ 平衡溶解度的研究[J]. *稀有金属*, 2002, (3): 183-185.
- [26] 翟全国, 胡满成, 刘志宏, 等. 硫酸铯/乙醇双水相体系的相平衡[J]. *物理化学学报*, 2003, (11): 1089-1092. ■

絮凝剂分为有机絮凝剂和无机絮凝剂,有机絮凝剂价格较昂贵,但絮凝效果很好,而无机絮凝剂获取较易,但絮凝效果不如有机絮凝剂。这些絮凝剂能降低废油中的灰分、炭粒子、金属磨削以及深度氧化产生的沥青质与沥青酸等固体杂质,絮凝剂一般都使用在预处理过程,而影响絮凝剂的因素有絮凝剂种类、絮凝温度、时间以及油剂比例和搅拌速度等因素。

张贤明等<sup>[17]</sup>以絮凝为主,白土精制相结合的再生工艺进行废润滑油再生试验研究,重点研究了各实验影响参数,得出最佳再生条件为:絮凝剂添加量(体积分数)1.2%、反应温度75℃、搅拌反应时间5 min、恒温沉降温度80℃、沉淀时间2 h,经该工艺处理后的油品理化指标基本达到新油标准。熊洵等<sup>[18]</sup>针对废润滑油开发了一种新型絮凝剂,得出最佳工艺参数:添加量(体积分数)5%、反应温度80℃左右、反应时间30 min,搅拌速度200 r/min,恒温沉降温度80℃,沉淀时间20 h。Chen等<sup>[19]</sup>在专利中提出利用絮凝剂进行废机械油再生,研究了不同因素对灰分含量的影响,并指出在一定温度下搅拌和沉淀可去除灰分。

絮凝工艺往往还要经过白土处理,废白土对环境污染较大,且絮凝剂不便于回收利用,有机絮凝剂成本较高,因此,不利于大规模使用。今后可将絮凝剂用于预处理阶段,结合膜技术处理废油,这将成为未来发展的热点。

## 2.4 短程蒸馏工艺

短程蒸馏是一种在高真空度下(残留气压一般为1~10 Pa)进行的一种特殊的液-液分离技术,受热逸出的蒸发分子经短距离(远远大于分子平均自由程)到达冷凝器后迅速冷凝,实现混合物的高效分离。该方法适合用于高沸点、高分子质量、高黏度和对温度敏感的混合物,而废润滑油具有高黏度和高分子等特点,因此该工艺对废润滑油再生是有效的<sup>[20]</sup>。

吴云等<sup>[21]</sup>通过调节刮膜式分子蒸馏的操作参数,考察了废内燃机油、废液压油和废混合油再生产品透光率的变化,研究了温度、真空度和进料流量对再生基础油透光率和收率的影响。周松锐等<sup>[22]</sup>利用一级薄膜蒸发和两级短程蒸馏加白土补充精制工艺对废润滑油进行再生试验研究,再生润滑油达到了新润滑油技术指标,各项再生油技术性能指标见表2。张贤明等<sup>[23]</sup>将废润滑油通过预处理脱除机

械杂质,然后通过闪蒸将水、汽油、柴油等轻组分分离出来,而后进行二级分子蒸馏,根据不同需要分离出基础油,该工艺开发出了一套带有远程监控系统的分子蒸馏设备。Che等<sup>[24]</sup>在专利中指出,通过短程蒸馏工艺进行废机油的再生主要过程包括预处理、催化剂蒸馏、提取、短程蒸馏、高黏度润滑基础油蒸馏、真空蒸馏。

表2 再生油技术性能指标

性能指标	废油指标	再生油指标	新油标准
外观	黑色,不透明	淡黄,透明	透明
黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	95.21	67.4	65~75
黏度指数	121	74	不小于60
闪点/℃	212	208	不低于200
倾点/℃	-14	-10	不高于-5

短程蒸馏工艺不像常规蒸馏蒸发,它克服了气液平衡的约束,具有较高的传质推动力,但也存在不足<sup>[25]</sup>:①传热和传质理论不完善;②在传热材质和配备设备方面存在技术问题;③黏度很大的物料会导致转子底部较大的震动,影响刮膜效果。将短程蒸馏与其他技术相结合,来弥补它的不足,已成为废油再生研究的新方向。

## 2.5 膜分离技术

膜分离技术是一种高效、节能、跨学科的高新分离技术,具有能耗低、分离条件温和、操作简单等优点。它以选择性膜作为分离介质,在膜两侧施加一个推动力(如浓度差、压力差、电位差等)对原料液进行分离、浓缩、纯化和精制,以达到分离提纯的目的。

目前国内膜分离技术应用到废润滑油再生方面已取得突破性进展。Cao等<sup>[26]</sup>研究了3种中空纤维膜—0.1 μm孔径的PES、PVDF和PAN,用于分离来自汽车修理厂的废润滑油,结果表明,PAN比其他2种膜的分离效率更高,可达99.6%,并指出该废油中有近90%的长链饱和烃,并进行了物化特性分析、成分分析和结构分析等。唐建伟等<sup>[27]</sup>采用0.2 μm陶瓷膜进行废内燃机油再生实验,实验研究结果表明,陶瓷膜分离技术可有效地去除废油中机械杂质、水分等,其理化指标见表3。高能文等<sup>[28]</sup>采用陶瓷膜对火车润滑油、废汽车润滑油、废液压油和废轧制润滑油进行了净化实验,考察了膜孔径、跨膜压力、温度和膜面流速对渗透通量和截留率的影响,能使油液回收率达到75%以上。

表3 废油与再生油理化性质对比

油品	碱值/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	黏度/ ( $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	机械杂质/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	pH	色度	水分
废油	2.21	13.00	10.7	205	5.7	黑色	较多
再生油	0.63	6.98	0	210	6.6	棕红色	无

国外对膜分离废油的研究较为成熟。Mynin等<sup>[29]</sup>在实验室条件下将石墨和陶瓷制得的无机陶瓷膜用于分离工业废油、发动机油和变压器废润滑油,结果表明,采用无机陶瓷膜能有效地对工业废油和变压器废油进行再生,并能确保再生的质量和再次使用,同时对发动机油也有很好的再生效果。

膜分离废油技术仍不成熟,有待开发一种抗污能力强、易于清洗的膜。今后对温度、压力等因素的研究,溶剂的开发以及膜分离装置的改进和组合技术的研发将是新的研究方向。

### 3 结语

随着世界各国环保意识的增强,国内外废油再生工艺技术正向着无污染、环保、资源化循环利用方向发展,但国内技术仍较落后,且污染较大,回收效率低。开发和利用一种适合我国国情的无污染再生工艺,不仅需要产业科学技术的研发,更需要我国法律和经济手段进行规范和支持,只有这样才能保证我国废油再生的稳步发展。

### 参考文献

- [1] Kanokkantung V, Kiatkittipong W, Panyapinyopol B, *et al.* Used lubricating oil management options based on life cycle thinking [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2009, 53(5): 294 - 299.
- [2] Singhabhandhu A, Tezuka T. The waste-to-energy framework for integrated multi-waste utilization: Waste cooking oil, waste lubricating oil, and waste plastics [J]. *Energy*, 2010, 35: 2544 - 2551.
- [3] 任天辉, 王大璞. 废润滑油再生加工技术 [J]. *中国资源综合利用*, 2000, (3): 8 - 12.
- [4] Ramasamy K K, T-Raissi A. Hydrogen production from used lubricating oils [J]. *Catalysis Today*, 2007, 129: 365 - 371.
- [5] 焦建, 吕振波, 桂建舟, 等. 废油循环再利用的研究 [J]. *当代化工*, 2014, 43(4): 588 - 590.
- [6] Al-Zahrani S M, Putra M D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19: 536 - 539.
- [7] Mohammed R R, Ibrahim A R, Taha A H, *et al.* Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 343 - 351.
- [8] Hamawand I, Yusaf T, Rafat S. Recycling of waste engine oils using a new washing agent [J]. *Energies*, 2013, 6: 1023 - 1049.

- [9] 赵琳, 闫峰, 郭大光, 等. 新型复合溶剂回收废润滑油工艺探究 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2013, 33(2): 27 - 31.
- [10] Sterpua A E, Dumitru A I, Popa M F, *et al.* Regeneration of used engine lubricating oil by solvent extraction [J]. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 2012, 23(2): 149 - 154.
- [11] 赵春海. 超临界流体萃取技术原理及应用研究简述 [J]. *生命科学仪器*, 2006, (4): 33 - 35.
- [12] 方立. 超临界萃取技术及其应用 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2009, 7(4): 34 - 36, 48.
- [13] Dang Chaobin, Iino K, Fukuoka K, *et al.* Effect of lubricating oil on the flow and heat-transfer characteristics of supercritical carbon dioxide [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2012, 35: 1410 - 1417.
- [14] 马奕炜, 沈伽华, 吴克宏, 等. 超临界二氧化碳回收处理废润滑油的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(12): 221 - 223.
- [15] Monica A, Ignacio P, Fredy Y, *et al.* Fast supercritical fluid extraction of low and high density polyethylene additives, comparison with conventional reflux and automatic soxhlet extraction [J]. *Supercritical Fluids*, 2009, 50: 22 - 28.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 熊涓, 熊道陵. 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] Chen L, Ouyang P, Zhang X, *et al.* Regeneration of waste machinery oil involves filtering waste machinery oil, adding cationic polyacrylamide and polyaluminum chloride flocculating agents, stirring, standing to precipitate, adding fly ash, and stirring; CN, 103865626A [P]. 2014 - 06 - 18.
- [20] 彭怡, 伍钦. 废润滑油回收利用技术研究进展 [J]. *广州化工*, 2014, 42(9): 28 - 31.
- [21] 吴云, 董玉, 张贤明, 等. 短程蒸馏条件对废润滑油再生馏分色度的影响 [J]. *化工进展*, 2014, 33(5): 1312 - 1316.
- [22] 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.
- [23] 张贤明, 郭豫川, 李平, 等. 废油再生分子蒸馏设备远程监控系统 [J]. *化工自动化及仪表*, 2013, (7): 54 - 56.
- [24] Che D, Che Y, Wang J, *et al.* Method for recycling machinery waste lubricating oil by short-path distillation involves pre-treating waste lubricating oil and recovering light component, lubricating base oil, residual fuel and heavy oil by distillation; CN, 103820201A [P]. 2014 - 05 - 28.
- [25] 彭怡, 伍钦. 废润滑油回收利用技术研究进展 [J]. *广州化工*, 2014, 42(9): 28 - 31.
- [26] Cao Y H, Yan F, Li J X, *et al.* Used lubricating oil recycling using a membrane filtration; Analysis of efficiency, structural and composing [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 11: 73 - 80.
- [27] 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.
- [28] 高能文, 柯威, 范益群, 等. 废润滑油的再生 [J]. *化工进展*, 2009, 28: 414.
- [29] Mynin V N, Smirnova E B, Katsereva O V, *et al.* Treatment and regeneration of used lube oils with inorganic membranes [J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2004, 40(5): 345 - 350. ■