

盐效应在分离技术中的应用

吴辉,刘昌见*,肖聪,彭丽

(中国石油大学(北京)CNPC催化重点实验室,北京102249)

摘要:总结了盐效应作用的微观机理、盐效应对气-液、液-液、固-液相平衡影响的基本规律以及盐效应在相关分离技术中的具体应用与发展,指出了在盐效应作用的理论模型研究方面虽取得了一定的进展,但对盐效应微观机理认识尚待深入,将盐效应分离工艺与其他分离方法结合是今后发展的一种趋势。

关键词:盐效应;盐效分离;相平衡

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0014-05

Application of salt effect in separation technology

WU Hui, LIU Chang-jian*, XIAO Cong, PENG Li

(CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The microscopic mechanism of the salt effect is introduced. The effect of salt effect on the fundamental law of gas-liquid, liquid-liquid, solid-liquid equilibrium is analyzed. The specific application and development of salt effect in relevant separation technology are summarized as well. Although there is some progress in theoretical model research about the effect salt, the further understanding of the microscopic mechanism of salt effect still needs to be improved. Finally, the combination of the salt effect separation process with other separation methods is considered as a trend to accelerate the industrial application of salt effect separation technology.

Key words: salt effect; separation; phase equilibrium

分离技术是化工生产过程中的主要操作单元,也是能耗产生的关键环节,因此,研究开发高效、低能耗的分离技术是化工厂降低成本、提高竞争力的关键。盐效应能够显著扩大分离体系中不同组分的性质差异而使其可应用于传统分离技术难以实现的过程,并具有突出的低能耗特性,近年来越来越受到关注。

盐效应分离技术开发的理论基础是盐效应对气液、液液、固液相平衡的影响。具体表现为如下5个方面^[1]:①盐的加入致使饱和蒸气压降低,溶剂沸点升高;②盐与溶液中特定溶剂呈缔合状,导致溶液结构发生变化;③加盐后导致体系平衡气相各组成发生变化;④盐的加入使溶液体系间相互溶解度发生变化;⑤盐的加入引起溶解的某种固体或气体溶质溶解度发生变化。如何将基于盐效应用于相平衡的影响应用到实际的分离过程中,一般的思路是以电解质溶液理论为基础,实验测定分离体系的基础相平衡数据,利用化学热力学计算含盐体系的热力学相平衡函数,建立含盐体系的热力学数学模型,利用热力学模型验证、预测含盐体系的热力学相平衡特征,进而得到盐效应相平衡规律,以此规律来指导盐效应分离技术的开发和优化。基于上述基本思路,本文中系统总结了盐效应及其在分离技术中的

研究和应用进展。

1 盐效应微观机理——电解质溶液理论

盐效应微观机理的研究对盐效应理论的发展起到了重要支撑作用。国内外学者试图从溶液理论高度对盐效应微观机理进行研究,以期从理论上解释盐效应现象。目前,比较具有代表性的理论有 Pitzer 理论、静电作用理论、水合作用理论、内压力理论、范德华力理论、黄子卿盐效应机构及定标粒子理论,其中以静电作用理论和范德华力理论较为严格和有影响力。

静电作用理论是目前研究较多且较严谨的一个,在盐效应定性研究及盐的选择方面起到了指导作用。静电作用理论只考虑因静电力作用而引起的偏理想行为,盐离子通过静电力与溶剂发生溶剂化作用,体系自由能发生变化,因而导致活度系数发生改变。针对非电解质-水-盐三元体系,德拜-麦考雷静电作用理论给出了盐效应定量计算方法,将盐效应与盐离子对非电解质自由能及活度系数的影响关联起来,推导出非电解质活度系数表达式:

$$\ln \gamma_i = (\sigma_i e^2 / 2\kappa D_0 T) \sum_j (Z_j^2 c_j / b_j) \quad (1)$$

从式(1)可以得出这样的定性结论:盐浓度越

大、离子价态越高、体积越小,盐离子与溶剂间的静电力作用越大,对活度系数的影响越大,盐效应作用越大。该结论可以为盐的选择提供指导。静电作用理论忽略其他力而只考虑静电力作用,在理论推导方面做了许多简化处理,因此在定量方面还存在不足,需做进一步完善。范德华力理论综合考虑了包括静电力在内的各种盐离子与溶剂间相互作用力,对静电作用理论进行了拓展,扩大了盐效应理论应用范围。

上述盐效应理论将盐作为一个独立组分,考虑盐对活度系数以及过度自由能的影响而明确盐的作用,提出了一条研究盐效应微观机理的新思路,即利用化学热力学计算含盐体系的热力学相平衡性质,建立含盐体系热力学模型,利用热力学模型解释盐效应基本原理。基于局部组成以及过度自由能而提出的盐效应相平衡模型,因为其适用范围广,计算精度高,在相平衡理论研究中得到广泛应用,主要包括:①电解质 NRTL 模型;②扩展的 UNIQUAC 模型;③扩展的 UNIFAC 模型。该类盐效应相平衡模型,都以经典电解质溶液理论为基础,具有较高关联以及预测精度,但也不乏简化、经验处理。

随着计算机科学技术与统计力学理论的飞速发展,分子模拟方法^[2]用于电解质溶液理论的研究也日益增多。该方法建立在严格统计力学基础上,如果能够有效利用分子模拟方法,从离子、分子的微观角度来开发分子水平的盐效应相平衡模型,进而研究盐效应微观机理,这也为研究盐效应微观机理指明了一条新的途径。

2 盐效应在蒸(精)馏分离中的应用

蒸(精)馏是化工分离中最常用的方法,是基于分离体系中不同组分的相对挥发度的差异实现分离的。但是化学工业中有一些体系如醇-水体系存在相对挥发度差异很小或者存在共沸点而难以通过蒸馏分离,通过加入某些盐能够显著改变体系的相对挥发度、消除共沸点而使得分离过程大大优化。

2.1 盐效应对气液平衡的影响

盐效应对气液平衡的影响主要体现在以下2个方面:增大相对挥发度,消除共沸点。盐效应对于增大相对挥发度的机理可以从宏观和微观2个方面来理解:①宏观上,气相平衡中的盐效应表现为盐对饱和蒸气压的影响。以乙醇-水二元体系为例,盐的加入导致体系中两者的饱和蒸气压均降低,而水的蒸汽分压降低幅度大于乙醇,从而增加了两者间相

对挥发度。②微观上,盐效应对气液平衡的影响表现为盐与体系中各组分的相互作用。在含盐水体系中,盐通过静电力、氢键力等分子间作用力与部分组分发生优先溶剂化作用,形成挥发度相对较低的溶剂化物,从而降低组分之间的相互作用。另外,盐是强电解质,在水中易电离,产生静电场,而溶液体系中各组分介电常数与极性大小不同,在盐离子静电场作用下,极性强的水分子较多地聚集在盐离子周围,破坏了体系分子间原有的相互作用,致使水的活度系数降低,从而增大了有机溶剂与水之间的相对挥发度。

目前,国内外研究盐效应对气液平衡的影响,主要集中在2个方面:①测定不同含盐体系相平衡数据;②用盐效应相平衡模型对相平衡数据进行关联和预测。利用相平衡模型对含盐体系气液平衡数据进行关联与预测,能够验证不同盐效应相平衡模型的适用性,减少实验测量工作量,并对相应热力学盐效应模型进行修正。张颖等^[3]考察了盐对盐酸-水体系气液平衡的影响,气液平衡实验结果表明,加盐使盐酸对水的相对挥发度显著提高,相对挥发度从0.107 3增大到1.414 3。Zhao等^[4]研究了乙醇-水-离子液体三元体系的等压气液平衡,离子液体作为一种特殊的盐,考察了离子液体对气液平衡体系相对挥发度的影响,不管是往溶液中增加[BMIM][Br]、[BMIM][Cl]还是[BMIM][PF₆],都导致乙醇-水体系的相对挥发度增加。陈维苗等^[5]测定了醇-水-氯化锂三元体系气液平衡数据,分析了盐对醇-水体系的影响,考察指标包括相对挥发度以及共沸点。氯化锂使3种不同醇-水体系相对挥发度均升高,且随盐浓度的增加而增加。当盐的摩尔分数为0.05时,打破了乙醇-水体系的共沸点;盐的摩尔分数为0.12时,异丙醇-水体系的共沸点消失;盐的摩尔分数为0.15时,正丙醇-水体系共沸点消失。高光英^[6]考察了含盐混合溶剂对于丙醇-水体系共沸点消除的影响,体系中加入复合萃取溶剂乙二醇+氯化锂后,丙醇-水体系的共沸点消失。Calvar等^[7]测定了乙醇-水-离子液体(EMISE)三元体系气液平衡数据,并用NRTL及E-NRTL模型对平衡数据进行关联和预测。两模型的关联性都很好,但相比而言,E-NRTL模型更适合于该体系的关联与预测。

通过实验测定和模型预测可以得到不同含盐体系气液相平衡数据,为盐效应分离工艺的开发提供了重要的基础支撑,除此之外,单元操作设计、化工

工艺优化、盐效应理论研究等都有赖于相平衡基础数据。

2.2 盐效应气液分离工艺

以盐效应对气液相平衡的影响为基础,开发出一系列盐效应气液分离工艺,在工业上得到广泛的应用,其中比较有代表性的是溶盐精馏与加盐萃取精馏。

近年来,针对难分离的共沸、近沸体系,通过向分离体系中添加水、有机溶剂等方法以萃取-精馏集成的方式可以实现体系的分离要求,但是仍然存在能量消耗大,溶剂用量大等缺点,导致操作成本增加,抵消了添加助剂以提高相对挥发度从而使实际塔板数降低的效果。利用盐效应对气液相平衡的影响,开发出了不同于共沸精馏、萃取精馏的新工艺——溶盐精馏。与传统的加水、加有机溶剂提高相对挥发度措施相比,盐离子对溶液组分间的相对挥发度的影响要远大于前两者,因此,溶盐精馏具有低能耗的显著特征。

溶盐精馏虽能有效分离恒沸溶液,但也存在着溶液中盐容易结晶阻塞管道、固体物料难输送、盐的回收等问题。

雷志刚等^[8]运用盐效应理论中的定标粒子理论,阐述了加盐萃取精馏过程中盐如何提高组分间相对挥发度的微观机理。依据定标粒子理论基本开发思路,推导出加盐萃取精馏过程中盐效应常数与加盐前后无限稀释时组分间相对挥发度之间的关系式:

$$T_s^\infty/T_0^\infty = 10^{(k_{s1}-k_{s2})c_s} \quad (2)$$

从式(5)可以看出,当盐浓度较低时,如果 $k_{s1} > k_{s2}$,待分离组分在无限稀释时的相对挥发度因为盐的加入而提高,且 k_{s1} 和 k_{s2} 值相差越大,加盐扩大组分间相对挥发度的效果就越显著。段占庭集成萃取蒸馏及溶盐精馏的优点,研究开发了一种新型分离工艺——加盐萃取精馏。它一方面利用溶盐能够显著提高组分间相对挥发度的特点,避免了纯溶剂用量大、分离效率低的缺点;另一方面保持萃取溶剂能够循环利用及回收,便于实现工业化生产。

盐效应气液分离工艺因为盐的加入,显著扩大了分离体系的性质差异性,使其具有选择性高、能耗低的特征,但不免存在易结垢、阻塞、腐蚀的缺点,将盐效应气液分离工艺用于现有工业分离装置仍具有相当难度。离子液体作为一种特殊的盐,具有优良的物理化学性质,开发出低成本的离子液体用于盐效应气液分离工艺,是一条新的发展思路。

3 盐效应在液液分离中的应用

3.1 盐效应对液液平衡的影响

与盐效应对气液平衡的影响相似,盐效应对液液体系中不同组分间相互溶解度也有显著影响,主要体现在以下 3 个方面。

(1)完全混溶、部分混溶体系产生液液分相。盐效应使液液体系分层,其主要因素包括如下 3 个方面:①盐的分层能力;②双液系的混溶性;③双液系组成对盐分层能力的影响。盐效应使液液体系分层的机理可以从宏微观 2 个方面解释,宏观上,可以理解为盐离子吸引极性组分,排斥非极性组分,使组分间相互溶解度降低从而导致分层;微观上,可以运用盐效应理论中的静电作用理论进行解释,在盐离子的静电场作用下,介电常数较高的分子聚集在盐离子周围,介电常数较低的分子遭到驱离,离子进行选择溶剂化,该过程使体系自由能发生变化,各组分活度系数发生改变,从而改变液液平衡,导致液液分相。谭平华等^[9]研究了向异丙醇-水互溶体系中加入磷酸氢二钾盐,异丙醇-水-磷酸氢二钾三元体系产生液液分层,形成双水相区域,上相以异丙醇为主,下相以磷酸二氢钾为主;Salabat 等^[10]对聚乙二醇-盐-水体系的分相现象进行了研究,当盐为硫酸镁、硫酸钠、硫酸铵时产生液液分相,形成双水相区域;刘丙艳等^[11]对 [Bmim]BF₄-H₂O-Na₂CO₃ 三元体系进行了研究,在盐的作用下,同样也能产生液液分层。盐效应使双液系分层的这个特点,在工业上得到了广泛的应用,加盐分相法^[12]、新型双水相萃取^[13]都是利用此原理而开发出来的。

(2)部分混溶体系的互溶度降低、两相区扩大。在 1-丁醇-水-丙酸-NaCl 体系^[14]中,随着 NaCl 盐浓度的逐步增加,互溶度降低,两相区的面积增加,且增加的幅度很大,使实际工业应用的操作难度以及成本降低,操作稳定性增大。仲丁醇-水-Na₂SO₃^[15]体系、MTBE-水-盐^[16]体系也得出了类似的规律。

(3)影响部分混溶物系的液液平衡关系。液液萃取分离过程中,盐的加入会改善萃取剂性能,优化萃取剂的选择性系数及分配系数,增强萃取过程分离效果。Dong 等^[17]针对苯-环己烷-DMF-NaSCN 体系,系统考察了 NaSCN 盐浓度对苯选择性系数的影响。随着 NaSCN 盐浓度的逐渐增加,其选择性系数由 2.45 增加到 11.99。鲍静等^[18]对乙醇-水-异辛醇-KF 体系进行了研究,考察了不同 KF 盐浓度

对乙醇分配系数的影响。结果表明,以异辛醇-氟化钾为复合溶剂能显著强化乙醇-水体系的液液萃取过程。利用盐效应的这个特征,可以优化萃取分离工艺,降低萃取分离剂油比和能耗。

3.2 盐效应液液分离工艺

目前,研究开发的盐效应液液平衡分离工艺中,比较有代表性的工艺有加盐分相法、新型双水相萃取、三液相萃取工艺。

加盐分相法是继恒沸精馏、萃取精馏等特殊方法之后分离恒沸体系的又一新方法。往混合溶液中加入一定量的盐,由于盐与溶剂间的相互作用,导致溶液液-液相分层,从而达到分离的目的。加盐分相法主要应用于分离有机溶剂-水二元恒沸体系,在含盐有机溶剂-水体系中,由于盐的盐析作用,恒沸有机水溶液体系分层形成两相,水相中含有少量有机物,有机相中含有极少量盐和少量水,从而使大部分有机溶剂从有机相中脱除,得到较高的分离因子。除了二元恒沸体系外,对于三元部分互溶体系,盐效应也会影响其平衡关系。与萃取精馏、恒沸精馏等特殊精馏方法相比,加盐分相法具有的突出特点是能耗低,具有较好的工业应用前景。此外,在石油加工领域中,利用加盐分相法回收芳烃抽提过程中的萃取溶剂,因为其流程简单、能耗低,也具有较大的发展潜力。

与加盐分相法的基本原理相似,新型双水相萃取、三液相萃取工艺^[19]也是利用加盐使液液体系分层的原理而提出的。

双水相萃取在生物分离、金属分离、中草药有效成分提取、色素提取等方面有重要的应用前景。以亲水有机溶剂/盐双水相体系为代表的新型双水相萃取,与聚合物/聚合物传统双水相萃取相比,该工艺具有价格低廉、低毒、较易挥发而无需反萃取和避免使用黏稠水溶性高聚物等特点。新型双水相萃取工艺是近年来新开发的盐效分离新工艺,具有广阔的应用前景。Xie等^[20]对PPG₄₀₀-盐新型双水相萃取体系的萃取机理进行了研究,将成相机理归功于疏水作用和盐析效果;Zhao等^[21]对极性溶剂(丙二醇)-盐[(NH₄)₂SO₄、MgSO₄、KCl、KAC]-H₂O体系进行了液液平衡数据的测定和关联,以研究新型双水相萃取体系的基本规律。Chethana等^[22]利用PEG6000与(NH₄)₂SO₄组成的双水相体系从甜菜根中萃取甜菜色素,70%~75%甜菜色素被萃取到上相,90%以上的糖类被萃取到下相。

对于三液相萃取工艺,当3种极性不同,又两两

互溶的液体以特定比例混合在一起时,会分层形成液-液-液三相体系。三液相萃取工艺可以实现分离工艺集成,减少中间步骤,同时具有多组分分离、生产效率高的特点。Zhang等^[23]采用新型三液相萃取体系S201-乙腈-NaCl-H₂O对Pt(IV)、Pd(II)以及Rh(III)进行了三液相盐析萃取,取得了不错的效果。van Bochove等^[24]对H₂O-2-庚酮-己内酰胺-(NH₄)₂SO₄体系进行了研究,在一定盐浓度范围内,出现三液相平衡。新型三液相萃取工艺为复杂的多组分体系的高效分离提供了一条有效途径。

盐效应液液分离工艺除了具有环境污染小、低毒、低能耗的特点外,还具有设备简单、操作方便、易于工业放大的特点,在石油加工、生物分离领域具有广阔的应用前景,但目前工业化应用还比较少。针对具体体系选择特定的盐、分相机理、分离新工艺以及工艺集成是未来需要重点研究解决的问题。

4 含盐体系固-液平衡及其在结晶分离中的应用

传统的含盐溶液的分离采用蒸发或者冷却结晶实现。从盐效应对液液平衡的影响中可以知道加入盐可以实现液液分相,同样向含盐溶液中添加溶剂也可以将盐从溶液中结晶析出,基于此原理开发了一种新型的分离方法——萃取结晶盐工艺。萃取结晶盐工艺是不同于溶液蒸发从盐水体中回收盐的新方法,该方法是将一种有机萃取剂加入饱和盐水体,使萃取剂捕获部分被盐离子所溶解的水分子,萃取剂和水互溶,从而使盐结晶分离出来。

孟梅等^[25]对CsCl-C₂H₅OH-H₂O三元体系固液平衡进行了研究分析,发现在60℃条件下,往氯化铯水溶液中加入一定量的乙醇,产生固液分相,析出未含结晶水的CsCl固体,这一实验现象为氯化铯试剂的分离和纯化提供了必要的依据。翟全国等^[26]研究了Cs₂SO₄-C₂H₅OH-H₂O三元体系的相图,对其中的5个相区进行了分析,阐述了液液、液固、液液固之间的关系,为利用盐效应开发新型双水相萃取、萃取结晶工艺提供了指导作用。

萃取结晶不仅是盐效分离过程中回收盐的有效方法,还可用于盐湖卤水体系回收盐、工业制盐、分离固体盐混合物等方面。由于萃取结晶分离技术在能耗上的巨大优势,被广泛认为是可以在浓缩回收盐过程中替代蒸发操作的有效方法。

上述内容是以盐效应对相平衡影响为基础而开发的独立的分离工艺,对于某些难分离体系仍然不

能满足要求。而且盐效应分离技术与现有的分离技术对设备的要求有很大的不同,将现有的分离工艺与设备完全用新的盐效应分离技术取代仍然有相当的难度。基于分离体系的 2 种或者多种性质差异实现多种分离方法的组合,可以有效地提高分离体系的分离度。将盐效应分离与其他现有分离方法组合形成新的集成工艺是加快盐效应在分离技术中的工业应用的有效途径。表 1 列举了几种盐效应组合工艺。

表 1 盐效分离组合工艺

组合工艺名称	组成单元工艺	用途
加盐萃取精馏	萃取精馏、溶盐精馏	分离醇-水体系
加盐反应萃取精馏	加盐萃取精馏 反应萃取精馏	分离醇-水体系
加盐萃取-恒沸精馏	加盐萃取、恒沸精馏	乙酸-水体系 乙酸乙酯-水体系
精馏-加盐萃取	精馏、加盐萃取	苯-环己烷体系
溶盐精馏-加盐萃取	溶盐精馏、加盐萃取	乙腈-水体系

5 结语

盐效应应用于化工分离中能够显著降低分离过程的能耗,符合绿色、低碳的发展趋势。以电解质溶液理论为基础而发展的盐效应理论虽取得了一定的进展,但仍然有待深入,利用分子模拟的方法研究盐和离子种类与溶剂的相互作用机理可以为盐效应的研究提供有效的方法。在此基础上研究盐效应对分离体系相平衡的影响,建立相应的热力学模型,以期能够实现分离体系的相平衡规律进行预测,并对盐效分离工艺的开发提供指导。在开发盐效分离工艺过程中,将盐效应灵活地与其他分离工艺相结合,建立新的耦合工艺强化分离效果,是加快盐效应分离技术的工业应用的有效途径。

参考文献

- [1] Furter W F. Salt distillation review [J]. Can J Chem Eng, 1978, (25): 33-38.
- [2] Thomas A S, Elcock A H. Molecular dynamics simulations of hydrophobic associations in aqueous salt solutions indicate a connection between water hydrogen bonding and the Hofmeister effect [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129 (48): 14887-14898.
- [3] 张颖,周荣琪. 盐对盐酸-水体系气液平衡的影响[J]. 精细化工, 2006, (12): 1227-1229.
- [4] Zhao J, Dong C C, Li C X, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure [J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 242 (2): 147-153.
- [5] 陈维苗,张雅明. 醇-水-氯化锂体系汽液平衡[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2002, (2): 70-73.
- [6] 高光英. 醇-水体系加盐萃取精馏过程的研究[D]. 天津:河北工业大学, 2006.
- [7] Calvar N, González B, Gómez E, et al. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and the corresponding binary systems containing the ionic liquid at 101.3 kPa [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008, 53 (3): 820-825.
- [8] 雷志刚,王洪有,周荣琪,等. 定标粒子理论在加盐萃取精馏中的应用[J]. 清华大学学报:自然科学版, 2001, (12): 44-46.
- [9] 谭平华,林金清,陈培钦,等. 异丙醇-磷酸氢二钾-水三元体系的溶解度和液液相平衡[J]. 华侨大学学报:自然科学版, 2003, (2): 179-183.
- [10] Salabat A, Abnosi M H, Motahari A. Investigation of amino acid partitioning in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and inorganic salts [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008, 53 (9): 2018-2021.
- [11] 刘丙艳,刘培元,王国平,等. [Bmim]BF₄-H₂O-Na₂CO₃ 离子液体双水相体系液液相平衡数据的测定与关联[J]. 化工学报, 2007, (8): 1885-1890.
- [12] Zhigang T, Rongqi Z, Zhanting D. Separation of isopropanol from aqueous solution by salting-out extraction [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76 (7): 757-763.
- [13] Han C, Hui Q, Wang Y. Hypoglycaemic activity of saponin fraction extracted from Momordica charantia in PEG/salt aqueous two-phase systems [J]. Natural product research, 2008, 22 (13): 1112-1119.
- [14] Sólamo H N, Bonatti C M, Zurita J L, et al. Liquid-liquid equilibria for the system water + propionic acid + 1-butanol at 303.2 K. Effect of addition of sodium chloride [J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 137 (1): 163-172.
- [15] Nemati-Kande E, Shekaari H, Jafari S A. Liquid-liquid equilibrium of 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-2-propanol or 2-butanol + sodium sulfite + water aqueous two phase systems [J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 329: 42-54.
- [16] Salabat A. Liquid-liquid equilibria for the MTBE + water + salts systems at 298.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 257 (1): 1-5.
- [17] Dong H, Yang X, Yue G, et al. (Liquid + liquid) equilibria for benzene + cyclohexane + N,N-dimethylformamide + sodium thiocyanate [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 63: 169-172.
- [18] 鲍静,张雅明,陈伟. 含盐乙醇-水-异辛醇体系液液平衡[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2004, (3): 48-52.
- [19] Liu L, Dong Y, Xiu Z. Three-liquid-phase extraction of diosgenin and steroidal saponins from fermentation of Dioscorea zingibensis CH Wright [J]. Process Biochemistry, 2010, 45 (5): 752-756.
- [20] Xie X, Wang Y, Han J, et al. Extraction mechanism of sulfamethoxazole in water samples using aqueous two-phase systems of poly(propylene glycol) and salt [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 687 (1): 61-66.

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^[5]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^[6]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^[7]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^[8]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^[9]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^[10]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 CO₂ 技术

超临界流体(SCF)^[11]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 CO₂ 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 CO₂ 技术^[12]。Dang 等^[13]采用超临界 CO₂ 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^[14]介绍了以超临界 CO₂ 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^[15]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 CO₂ 技术并不适用于所有润滑油再生,需要考虑超临界 CO₂ 与润滑油溶解度关系^[14]。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^[16]。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 ((NH₄)₂SO₄, MgSO₄, 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-C₂H₅OH-H₂O 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. ■