

废矿物油处理处置及资源再生研究进展

闫婷婷

天津津滨威立雅水业有限公司

[摘要] 矿物油是原油经常减压分馏、溶剂萃取、脱蜡和加氢精制而成的混合物。主要成分为C₁₅~C₃₆烷烃、多环芳烃(PAHs)、烯烃、苯系物、酚类等。废矿物油通常是使用后变质的矿物油,主要来自汽车工业、工矿企业等。主要杂质包括机械杂质、水分、胶体、焦炭、沥青等物质。其形成的主要原因包括异物污染、吸水、热分解、氧化等。与从生物中提取的植物油和动物油相比,废弃矿物油的主要成分是长链碳氢化合物和芳香族化合物,对生态环境的危害更大。如果未经有效处理,将废弃矿物油直接倒入土壤或水中,将严重破坏土壤和水的平衡,威胁人类健康,破坏生态环境。矿物油作为一种化工产品,工艺复杂,使用成本高。事实上,废矿物油中变质组分的比例很小,为20%~40%,基础油占60%~80%。因此,采取适当的工艺对废矿物油进行提取纯化,去除杂质,回收有用物质,不仅可以有效减少废矿物油对环境的污染,而且可以节约资源,具有良好的经济效益和环境效益。

[关键词] 废矿物油; 处理处置; 资源再生; 措施

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.10.1474

一、废矿物油的来源

1. 废矿物油指在石油、煤炭、油页岩中提取和精炼,在开采、加工和使用过程中受到杂质污染、氧化和热的影响,改变原有的物理化学性能而不能被使用的矿物油。其产生量大,环境污染隐患严重,组分中含有多种卤素有机物、多环芳烃、重金属类物质,被列入我国危险废物名录(HW08)。

2. 废矿物油的分类。(1)按来源可分为工业产生源和社会性产生源。工业产生源主要指工业企业在生产、经营、维保等环节产生的废矿物油;社会源主要为机动车维修行业产生的废矿物油。(2)按使用途径可分为废车用润滑油、废工业润滑油和其他类型的废矿物油。废车用润滑油有废发动机油、废齿轮油和废润滑脂等;废工业润滑油包括废淬火油、废冷冻机油和废防锈油等;其他类型废矿物油,如废白油。

二、废矿物油的原因

废矿物油是矿物油在使用和保存过程中受到污染而形成的。其主要杂质包括机械杂质、焦炭、沥青等。主要原因如下。

(一) 被外来杂质污染

矿物油产品在使用过程中,由于机械系统和壳体密封松动,灰尘、砾石等杂物浸入油中;此外,在矿物油产品的保存过程中,储存容器没有严密密封或损坏,导致金属碎屑、灰尘和砾石进入油中。

(二) 吸湿性

如果机械设备的润滑系统、液压传动系统或水冷装置没有紧密关闭,水就会流入油中。此外,空气中的水可以被油吸收。

(三) 热分解

矿物油与过热的机械设备或部件接触时,会在高温下分解,产生胶体和焦炭,导致矿物油的使用价值损失。

(四) 氧化变质

矿物油在使用过程中,会因空气氧化而变质,产生酸、沥青等有毒有害物质,导致矿物油稠化、酸度增加、沉淀。

(五) 燃油稀释

主要是指当车用内燃机中的燃油未完全燃烧时,会渗入

齿轮等部位,从而稀释齿轮之间的润滑油,导致润滑油失去原有的润滑特性。

三、废矿物油的危害

(一) 对设备的危害

机械设备中的润滑油变质会产生胶体、油泥等物质,影响机械设备的正常运行;胶体和焦炭会降低润滑油的流动性,阻碍零件之间的传递,降低设备的散热性能;最后,提高了设备的磨损概率和程度,降低了机械设备的使用寿命。

(二) 对环境的危害

废矿物油直接排放不仅浪费资源,而且污染环境,主要体现在以下几个方面。

1. 二次污染。焚烧技术用于燃烧废弃矿物油。大多数可燃污染物由于燃烧不完全,通过大气扩散和沉降形成二次污染物,对人体和生物健康有害。废弃矿物油直接焚烧会产生苯、萘等多环芳烃,经皮肤和呼吸道被人体或动物吸收,导致消化道紊乱、生物功能障碍和癌症。

2. 水污染。当废矿物油进入水体时,假定其含量超过水体的自净能力,导致水质和沉积物的物理性质或生物群落组成发生变化,降低水体的使用价值和功能。根据相关研究,200L废油可污染3.5km²水面。废矿物油进入水体后,会在水面形成不同厚度的油膜。油膜将水面与大气隔离,并减少水中的溶解氧,从而影响水体的自净,使水变黑、变臭。

3. 土壤污染。当废矿物油流入土壤时,会填补土壤一定深度的空隙,影响土壤的渗透性,破坏土壤中原有的水、气、固三相结构,影响土壤中微生物的生长,从而影响植物根系的呼吸和土壤对水分养分的吸收,甚至导致植物根系腐烂坏死,危及植物的生长。此外,油中富含活性自由基,能与无机氮、磷结合,限制硝化和脱磷,从而降低土壤有机氮、磷含量,影响作物养分吸收。

四、废矿物油处理处置及资源再生措施

(一) 蒸馏-酸洗-白土工艺

蒸馏-酸洗-白土工艺是根据废矿物油性质以及组分,选取硫酸将废矿物油中的氧化物、胶质、沥青质等物质脱除,并添加适量白土进行精制处理,进而产生再生矿物油的工

艺。在润滑油的精制中，吸附精制通常使用2%~5%的活性白土。当白土的吸附能力达到饱和时，白土即失去活性，成为废白土。废白土含有约30%的油分，属于危险废弃物，必须进行合理处置。

该工艺的主要缺点是会产生大量废酸、废水、废气、废渣，二次污染较严重，增加处置成本，极易对周边环境造成污染，且难以针对性提供防治手段。

（二）蒸馏-加氢工艺

蒸馏-加氢工艺首先通过蒸馏将废矿物油分离出矿物油馏分和沥青质，之后将矿物油馏分进行加氢精制，在高温、高压环境下，通过添加催化剂，使废矿物油中的各种添加剂、氧化物等物质与氢发生反应，从而产生加氢化合物，以去除废矿物油中的杂质。

该工艺对原料品质的要求较高，而废矿物油中杂质较多，易导致催化剂失活；此外，加氢工艺对于安全性及操作要求较高。

（三）溶剂蒸馏-白土精制型工艺

该法在酸-白土精制型工艺基础上加以改进，是利用溶解度不同的有机溶剂，在特定试验条件下，将废矿物油中的添加剂、氧化物等杂质萃取脱除，再以蒸馏工艺回收粗产品，接着用活性白土进行吸附、脱色再精制成再生矿物油。该法存在的问题是溶剂损耗大，基础油收率相对较低，基础油产品硫含量高，存在二次污染；近年来溶剂配方一直在改良，目前溶剂精制工艺较以前已经有很大的进步，溶剂损耗逐渐降低，但是高含硫的问题一直没有解决，纯物理的方法很难将其中的硫氮杂质进行脱除，需要配合一定的化学手段进行改进。

（四）蒸馏-溶剂精制工艺

溶剂精制工艺利用所选溶剂对废矿物油不同组分的溶解度存在差异的原理进行萃取分离。在废矿物油溶剂精制过程中，所选用的溶剂对润滑油中的杂质和非理想组分的溶解度较大，而对理想组分的溶解度则很小。因此，通过液相萃取可将杂质和非理想组分除去。

由于废矿物油来源广泛，成分复杂，传统的废矿物油蒸馏-溶剂精制工艺容易产生大量不合格产品，导致生产连续性差，频繁停车。此外，萃取剂缺乏回收工艺，会产生大量危险废物。

（五）减压精馏

脱水塔底部的重组分加热后进入减压蒸馏塔。蒸馏塔顶真空为 $90\sim 50\text{kPa}$ ，温度控制在 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 。利用不同油组分的不同沸点原理分离油产品。

从减压蒸馏塔顶分离出来的轻质燃油，经2#管式换热器换热后，经蒸馏塔顶冷凝器冷凝后，由塔顶缓冲罐收集，送入轻质油箱储存，可用作燃料油。从侧线分离基础油和原油。基础油和原油通过原油缓冲罐收集并输送至制备罐。缓冲罐和配置罐配有在线黏度监测装置，可根据基础油黏度调整前端工艺参数。如果产品的基础油黏度较低，塔釜温度将

相应升高。

当制备罐内介质的运动粘度小于 $29\text{mm}^2/\text{s}$ 时，调整蒸馏塔温度，将侧线出口温度由原来的 $250\sim 270^\circ\text{C}$ 提高到 $260\sim 290^\circ\text{C}$ 。完成上述调整后，观察配制罐中的介质黏度。如果不符合要求，进一步调整工艺参数，直到介质黏度达到指标要求。开车、停车、工艺调整过程中产生的不合格品送原油储罐，再送减压蒸馏装置处理。蒸馏塔底部的重组液被送到渣油罐中，可以作为渣油使用。

（六）离心萃取

配制罐中的基础油进入1#~3#离心机进行离心萃取，萃取剂为N-甲基吡咯烷酮。根据实际情况，加入一定比例的萃取剂，萃取温度控制在 60°C 。萃取剂可吸附基础油中的芳烃、环烷烃、胶质、沥青质等杂质。根据基础油和N-甲基吡咯烷酮密度不同的原理，通过离心机离心，对基础油和萃取剂进行离心。

分离后，萃取相进入溶剂回收塔，用导热油加热，温度控制在 $160\sim 190^\circ\text{C}$ ，常压操作。萃取剂从回收塔顶部分离，通过溶剂回收塔顶部的冷凝器冷凝，然后输送至萃取剂缓冲罐。塔底的重整油在基础油中分为重油组分，作为重质燃料油输送至重油储罐。

三级离心分离的基础油与减压蒸馏塔顶物料换热至 $120\sim 130^\circ\text{C}$ ，然后泵入闪蒸塔。N-甲基吡咯烷酮溶剂从闪蒸塔顶部闪蒸出来，由闪蒸塔顶部的冷凝器冷凝，然后输送至萃取剂缓冲罐储存。萃取剂可以重新添加到离心机中进行回收。

结论：

生态文明建设及节能减排已成为举国关注的大事，废矿物油实施回收和资源再生处理，不仅能够防止废油污染环境，对于缓解我国资源紧缺的局面、提高现有资源利用率都具有十分重要的意义。故此，本文主要分析废矿物油来源、分类、成因，介绍目前主流处理技术，阐明目前废油回收行业存在问题及后续发展趋势。

参考文献：

- [1] 赵静. 废矿物油处置及资源化应用技术研究进展[J]. 科学技术创新, 2018(7): 55-56.
- [2] 彭艳菲, 王翠青, 李倩茹, 等. 废矿物油对生态环境的影响及监管现状研究[J]. 山东化工, 2020, 49(3): 198-199.
- [3] 丁木生. 废矿物油再生利用的工艺和行业现状分析[J]. 化工时刊, 2020, 34(4): 20-23.
- [4] 彭艳菲, 王翠青, 李倩茹, 等. 废矿物油对生态环境的影响及监管现状研究[J]. 山东化工, 2020, 49(3): 198-199.
- [5] 李闰华, 高丽, 张虎清, 等. 润滑油精制废白土再生及资源化利用[J]. 山东化工, 2020, 49(18): 242-243, 246.
- [6] 孙真, 章金骏. 国内废矿物油再生工艺的现状及发展方向浅析[J]. 大科技, 2019(48): 177-178.