

石油产品应用知识丛书

废润滑油再生

(第三版)

戴钧樑 编著



中国石化出版社

石油产品应用知识丛书

废润滑油再生

(第三版)

戴钧樑 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

废润滑油的再生不仅可以回收资源,而且可减少由于废弃而对环境造成的污染。目前,许多发达国家都大力支持废油的再生业,并形成了一定规模。本书较为详细地介绍了国内外废润滑油再生的单元操作和工艺流程。书中对沉降、离心分离、过滤、碱中和、水洗、絮凝、吸附精制、蒸馏、溶剂精制、加氢、硫酸精制以及产品调配等单元操作的原理及影响因素,做了理论联系实际地阐述。同时对几类主要油品的各种再生工艺流程作了比较分析。此外还对再生润滑油的用途、常用分析方法及意义作了介绍。

本书可供从事废润滑油再生的工作人员阅读,同时也可供油品应用人员、炼油厂技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

废润滑油再生/戴钧樑编著. — 3版. — 北京:中国石化出版社, 1999

(石油产品应用知识丛书)

ISBN 7-80043-747-7

I. 废… II. 戴… III. 再生润滑油-生产工艺 IV. TE626.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (99) 第 23785 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 13.5 印张 306 千字印 1—2000

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

前 言

废油再生已有十多年没有出新书了，由于技术发展很快，已出的书在内容上已显得不够全面，已有出一本新书的必要。再加上国内现在废油再生向小型化分散化发展，从业人数越来越多，许多人是从别的行业转来的。因此出一本工艺方面的好书实在是需要的。

国外废油再生的历史比我国长，走过了曲折的道路，发展的工艺也多种多样，虽然其中许多对我们不一定有实用价值，但参考意义还是有的。因此本书力求多介绍一些不同的工艺及国外情况，以有助于开拓国内从业者的思路；写作上则力求通俗，希望能达到照顾各层次读者的目的。

本书除了介绍废石油润滑油的再生及利用之外，还介绍了废合成润滑油及废动植物油脂的再生及利用。

戴钧樑

目 录

第一章 概论	1
第一节 废油	1
第二节 各国的废油再生	5
第三节 再生工艺流程分类	19
第四节 再生工艺与污染	20
第二章 废润滑油的组成与性质	24
第一节 废内燃机油	24
第二节 废工业润滑油	50
第三节 废电气绝缘油	56
第三章 再生润滑油	59
第一节 再炼制工艺生产的再生润滑油	60
第二节 再精制工艺生产的再生润滑油	67
第三节 再净化工艺生产的再生润滑油	73
第四章 沉降、离心分离和过滤	77
第一节 沉降	77
第二节 离心分离	82
第三节 过滤	87
第五章 碱中和、水洗、破乳及薄膜过滤	95
第一节 无机碱中和	95
第二节 水洗	99
第三节 乳化及破乳	101

第四节	有机胺中和·····	106
第五节	薄膜过滤·····	107
第六章	絮凝 ·····	116
第一节	原理与概述·····	116
第二节	无机絮凝剂·····	118
第三节	有机絮凝剂·····	121
第七章	吸附精制 ·····	129
第一节	吸附精制的原理·····	130
第二节	吸附剂·····	132
第三节	接触精制·····	142
第四节	渗滤精制·····	152
第八章	蒸馏及热处理 ·····	156
第一节	概述·····	156
第二节	釜式蒸馏·····	159
第三节	蒸馏前的预处理·····	161
第四节	连续蒸馏·····	163
第五节	较高真空度下的薄膜蒸发·····	167
第六节	热处理·····	172
第七节	单管反应器蒸馏·····	176
第八节	连续加碱蒸馏·····	180
第九节	水蒸气汽提·····	182
第九章	溶剂过程 ·····	185
第一节	丙烷精制·····	185
第二节	抽提絮凝·····	190
第三节	糠醛抽提·····	195
第四节	超临界抽提·····	196
第五节	四氢呋喃甲醇抽提·····	202

第六节	含酸或碱的醇水溶液抽提	205
第十章	加氢	207
第一节	加氢精制的原理	207
第二节	加氢补充精制	210
第三节	菲利浦石油公司的废油加氢	212
第四节	动力技术国际公司的废油加氢工艺	213
第五节	司潘普罗格梯公司的废油加氢工艺	213
第六节	派洛研究发展公司的废油加氢工艺	214
第七节	前南斯拉夫的贝尔格莱德炼油厂的废油 加氢工艺	214
第八节	埃克森公司的废油加氢工艺	215
第九节	薄膜蒸发-加氢流程中的加氢工艺	218
第十节	加氢脱氯	222
第十一章	硫酸精制	228
第一节	反应原理	228
第二节	硫酸精制操作参数的影响	231
第三节	酸性油的处理	239
第四节	酸洗时二氧化硫气体的吸收	240
第五节	酸渣的组成及贮存中的反应	241
第六节	酸渣的利用	245
第十二章	其它化学精制	249
第一节	用硫酸铵盐处理	249
第二节	用磷酸铵盐处理	251
第三节	铵盐与多羟基化合物一起处理废油	254
第四节	金属钠处理	255
第五节	用三氯化铝处理及用聚合 α -烯烃的铝渣 处理	259

第六节	用碱或盐与过氧化氢等一同处理·····	260
第七节	用化学药品处理脱氯·····	262
第八节	用多硫代碳酸钠缓冲溶液处理脱除 溶解的重金属·····	264
第十三章	再净化工艺 ·····	266
第一节	使用中的润滑油再净化的目的·····	267
第二节	内燃机油的再净化·····	268
第三节	汽轮机油的再净化·····	271
第四节	废液压油的再净化·····	275
第五节	废金属加工油的再净化·····	276
第六节	废齿轮油的再净化·····	277
第七节	水蒸气汽提或真空脱气再净化法·····	278
第八节	表面活性剂与有机胺复配絮凝·····	279
第十四章	再精制工艺流程 ·····	283
第一节	脱水杂-吸附精制·····	283
第二节	水洗-吸附精制·····	287
第三节	碱洗-吸附精制·····	287
第四节	汽提-吸附精制·····	288
第五节	脱水杂-硫酸-碱-水处理·····	288
第六节	脱水杂-硫酸-白土精制·····	289
第七节	脱水杂-酸-碱-水-白土精制·····	292
第八节	苛性碱溶液处理-离心分离工艺·····	292
第九节	苛性碱加过氧化氢处理-三氯化铝精制·····	294
第十节	热处理-硫酸-胺中和精制·····	294
第十一节	溶剂油稀释-胺处理-(蒸馏)工艺·····	295
第十二节	蒸馏脱水-醇抽提絮凝-白土精制·····	297
第十三节	稀释后脱水杂-抽提-(白土)精制·····	298

第十五章	再炼制工艺流程	300
第一节	蒸馏 - 加氢工艺.....	300
第二节	蒸馏 - 白土工艺.....	307
第三节	PROP 过程.....	316
第四节	IFP 过程.....	321
第五节	斯纳姆帕洛盖蒂过程.....	322
第六节	拔头蒸馏 - 硫酸 - 石灰乳 - 白土工艺.....	325
第七节	拔头蒸馏 - 酸 - 白土工艺.....	329
第八节	闪蒸脱水 - 硫酸 - 带土蒸馏工艺.....	329
第九节	闪蒸脱水 - (热处理) - 硫酸 - 带土蒸馏 - 白土石灰工艺.....	330
第十节	闪蒸脱水 - 金属钠处理 - 蒸馏工艺.....	332
第十一节	闪蒸 - 热处理 - 超临界抽提 - 白 土工艺.....	334
第十二节	预蒸馏 - 抽提絮凝 - 蒸馏 - 白土工艺.....	335
第十三节	预蒸馏 - 汽提 - 减压蒸馏 - 白土工艺.....	337
第十四节	预蒸馏 - 汽提 - 蒸馏 - 加碱蒸馏工艺.....	338
第十五节	预蒸馏 - 抽提 - 白土工艺.....	339
第十六节	蒸馏 - 抽提工艺.....	340
第十七节	氢氧化钠 - 氢氧化钾处理 - 蒸馏工艺.....	341
第十八节	带土蒸馏 - 白土工艺.....	342
第十九节	REG 工艺.....	344
第二十节	预蒸馏 - 丙烷 - 糠醛 - 加氢工艺.....	345
第二十一节	ENTRA 废油再生工艺.....	346
第二十二节	絮凝 - 吸附或钠处理 - 蒸馏工艺.....	348
第二十三节	预处理 - 蒸馏 - 糠醛 - 白土工艺.....	350
第二十四节	蒸馏 - 乙醇抽提 - 白土工艺.....	354

第二十五节	直接催化加氢工艺·····	359
第十六章	来自废润滑油的能源·····	364
第一节	废润滑油代替燃料油·····	364
第二节	废润滑油的无污染燃烧·····	367
第三节	乳化油作燃料·····	369
第四节	热裂化及高温热解·····	369
第五节	废油催化裂化·····	371
第六节	脱金属-加氢·····	371
第七节	减粘裂化-蒸馏-加氢·····	372
第十七章	合成油、醇型液体及动植物油再生·····	375
第一节	废合成油、废动植物油脂及废醇型液体 的回收·····	375
第二节	磷酸酯合成油的再生·····	376
第三节	废合成氟油的再生·····	377
第四节	废合成酯类油的再生·····	379
第五节	废硅油的再生·····	382
第六节	醇型液体的再生·····	382
第七节	废动植物油的吸附精制·····	385
第八节	废食用油脂的含酸担体处理·····	387
第九节	用碱性物质精制·····	389
第十节	利用废动植物油制造洗涤剂·····	390
第十一节	利用废动植物油制造涂料·····	391
第十二节	废植物油用于制造橡胶再生软化剂·····	391
第十三节	废动植物油在丢弃前的处理·····	392
第十四节	废动植物油的电解脱臭·····	393
第十八章	质量检验与控制·····	395
第一节	再生润滑油的质量控制·····	395

第二节	润滑油的流动性及润滑性·····	402
第三节	润滑油的抗氧抗腐蚀性·····	410
第四节	内燃机油的清净性·····	412
第五节	闪点、蒸气压、挥发性·····	413
第六节	与精制深度有关的项目·····	414
第七节	与油品清洁程度有关的项目·····	415
第八节	抗乳化性·····	415
第九节	抗泡沫性·····	416
第十节	防锈性及常温腐蚀·····	417
第十一节	耐电压性·····	418
第十二节	废润滑油的分析·····	419

第一章 概 论

第一节 废 油

我国润滑油产量约占石油产品总量的百分之二，每年在二百万吨以上。润滑油在使用的过程中由于高温及空气的氧化作用，会逐渐老化变质，再加上摩擦部件上磨下来的金属粉末、呼吸作用及其它原因而进入油中的水分、从环境中侵入的杂质，不仅污染了油，而且还能促进润滑油的氧化。于是润滑油的颜色逐渐变深、酸值上升，有了酸性气味，并产生沉淀物、油泥、漆膜和硬漆膜。这些物质沉积在摩擦部件的表面、润滑油流通的孔道及滤清器上，引起机器的各种故障。同时，酸性物质与过氧化物的共同作用还能使金属腐蚀速度加快。

所以润滑油在用过一定时间，变质达到一定程度之后，必须更换。国内外都对各种机器的润滑油规定了换油期或换油标准。对一个国家来说，每年换下来的废油量很大，再加上机器的泄漏，废油的量就更大了。这些废油如丢弃到环境中去，将造成严重的环境污染，而回收再生则能带来巨大的经济效益。

国家愈发达，机械化程度愈高，用的润滑油也愈多，所以一些发达国家每年用掉的润滑油数量很大。他们产生废油的比例也较大，多年来面对大量的废油，使他们对废油的处

理积累了丰富的经验。综合各国的文献报道，废油有以下几种处置方法。

1. 丢弃

人们往往把小量废油倒入下水道、倒在空地的土壤或野外的土壤中或倒在垃圾箱中。进入下水道中的废油，会随着污水流入河流，最后进入江湖河海；丢弃在陆地上的废油，渗透在土壤中，一部分会被微生物分解，另一部分则会由于雨水的冲洗最后也进入江湖河海中，造成对环境中土壤及水系的污染。

许多润滑油中加有重金属盐添加剂，还有些加有含氯有机化合物、含硫有机化合物、含磷有机化合物、含硫磷有机化合物，有些含氯化合物是多环芳烃的氯取代物。这些含重金属、硫磷氯的化合物都属于有毒物，对人体及生物有害，有可能通过各种渠道危害人类。

进入水系的油对水有很强的污染力，据估计，一大桶（200L）废油流入湖海，能污染近 3.5 平方公里的广大水面。在污染的水域，由于油膜覆盖在水面上，阻止了水中的溶解气体与大气的交换。水中的溶解氧被生物及污染物消耗后得不到补充，使水中的含氧量明显下降。油膜覆盖在水生植物的叶子上、鱼类贝类等水生动物的呼吸器官上，阻碍水生动植物的呼吸。与水中生物直接接触的废油，还能分泌出水溶性物质来毒害它们。以上这些原因能引起水生动植物的大量死亡，甚至还影响到鸟类的生存，特别是潜水鸟，整个食物链都受到损害。

2. 道路油化

美国将废润滑油用于道路油化防尘，将废油喷洒在容易扬起尘土的道路上，使尘土与油粘在一起，不易飞扬。美国

回收的废润滑油中有相当大一部分作此用途。但这些喷洒在道路上的废油在下雨时同样也会被冲洗到道路两旁的排水沟中，最后进入江湖河海，而污染水面，或者留在道路附近的土壤中污染土壤。当然土壤中的微生物是能够慢慢分解废油的，但需要相当长的时间才能使污染的土壤自然净化。

3. 焚烧

有人将废润滑油直接当作炉用燃料，或者将废润滑油与各种需要焚化处理的废物，如含油渣滓等一起在焚化炉中焚化，或者是将废润滑油仅仅经过沉降离心脱水后去作燃料使用。这样的处理方法带来的问题是烟气中含有重金属氧化物及燃烧不完全而生成的多环芳烃氧化物。

这些重金属氧化物，包括来自汽油中的铅（在使用含铅汽油发动机中工作过的汽油机油中含有大量的铅）及来自润滑油添加剂中的钡、钙、锌等，特别是铅对人的健康影响较大。美国环保局指出，接触平均含铅浓度为 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空气 3 个月，对人的健康有足够的不良生理效应，对人是危险的。有人曾计算过，如果将美国的全部废内燃机油烧掉，每年将需要 $18.7 \times 10^{15} \text{m}^3$ 的空气来稀释氧化铅，使之达到可以接受的浓度水平。而且已经知道，燃烧含铅废润滑油产生的氧化铅是超微粒子，如果没有空气污染防止系统在烧油炉子的烟道系统中工作，氧化铅超微粒子进入大气后，它在空气中的半衰期为 6~12 个月。换句话说，烟气中的这些重金属氧化物微粒，特别是氧化铅微粒很小，它们从烟囱中出来弥散于大气中之后，沉降速度极慢，经过半年到一年，空气中这些粒子的量仅仅减少一半，而余下的这一半的沉降速度则更慢，远远不是再经过半年到一年就可以完全沉降的。

由此看来，将未经处理或仅经过脱水的废润滑油用作燃

料，尽管在经济上是合算的，但其环保效应太坏，也是不可取的。

4. 废润滑油经脱重金属后作为燃料

废润滑油经化学方法脱去重金属后，得到的脱金属油可以安全地作为燃料使用。

化学脱金属是用某些化学药剂处理废润滑油，使原来在油中处于溶解状态的重金属盐转变为不溶于油也不溶于水的固体化合物，如硫酸铅、硫酸钡、硫酸钙、磷酸铅、磷酸钡和磷酸钙等，然后经过滤从油中除去。

将废润滑油再生成为燃料的这一方法，成为再生润滑油方法的一个有力的竞争者。哪一种方法更有利，主要取决于市场上燃料油及润滑油的价格。

但是从资源保护及利用的角度看，还是应该再生成为润滑油。首先，不是所有的原油都适合于生产润滑油。只有精选的少数原油适宜，而所有的原油都能生产燃料。其次，从原油生产润滑油的工艺比生产燃料油复杂，投资费用及加工费用高。所以将废润滑油作为生产燃料用，虽在经济及技术上都可行，但从合理利用资源来看则是不合适的。

5. 再生成为润滑油

将废润滑油经过适当的工艺处理，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，都是合适的选择。

在发达国家，有一种力求把废油再生厂的规模扩大的趋势。80年代报道的最大废油再生厂每年处理量在10万吨左右，90年代报道的最大废油再生厂已达年处理量30万吨。这一方面是因为规模越大，劳动生产率越高，成本也就越低；另一方面是因为规模越大，越有利于采用现代化的生产

设备与生产技术，越容易满足环境保护的要求。

各国现在都相当重视废油再生，西欧各国由于自身石油资源不足而更是一贯重视。1975年6月欧洲共同体发布命令，规定全部废润滑油都必须回收再生，德国一直对废油再生工业进行补贴。美国在60至70年代曾在法律及政策上压制废油再生行业，导致美国废油再生工业的滑坡，70年代的后5年开始从立法上支持废油再生，通过了“能源政策及资源保护法（1975）”、“资源回收及再生法（1976）”、“国家能源法（1978）”，扭转了再生工业滑坡的情况。但是到了80年代中后期，由于石油价格大幅度下跌，使一些劳动力价格很高的国家的废润滑油再生业处于困境，废油更多地用于生产燃料，废润滑油再生厂又倒闭了一批。但各国由于认识到废油再生的社会意义，都继续在政策上做出新的努力，并开展无污染工艺的开发及改进，以扶植废油再生工业。

第二节 各国的废油再生

一、美国

美国是世界上废油再生最早的国家，也曾是生产再生润滑油最多、再生率（再生油与新油用量之比）最高的国家。尽管美国有丰富的石油资源，但仍然把废润滑油看作宝贵的资源加以保护利用。1960年再生润滑油产量超过 10^6m^3 主要是内燃机油，再生率达18%，再生厂有150家左右。

以后由于内燃机油质量的改进带来了废油质量的变化，内燃机油中无灰添加剂的使用及添加剂总加入量的大为上升，使废油中悬浮的杂质及残存的添加剂增多。特别是大量无灰分散剂的存在，使得各种固体杂质不沉降，酸洗时难以

分渣。原来广泛用于废润滑油精制的硫酸白土工艺，只能靠大幅度提高硫酸用量及白土用量来适应废油质量上的变化。这不仅提高了消耗，而且也降低了产品收率，增加了环境污染。

废油质量的下降，增加了再生的难度，于是也有一些再生得不够好，质量上满足不了现代内燃机要求的再生油进入市场，影响了再生油的声誉。这就引起美国在 60 年代开始对再生润滑油产品加“再生产品标签”及征收更多的税，并且在军用内燃机油规格中规定不许使用再生润滑油。在打击劣质产品的同时也打击了废润滑油再生行业，再加上硫酸精制的酸渣处理难以满足环境保护方面的严格要求，使得废润滑油再生业遇到了很大的困难。短短几年内，再生厂减少到 40 家左右，再生润滑油产量减少到 $290 \times 10^3 \text{t/a}$ 左右，再生率降到了 5%。而同时作燃料用的占 15%，作道路油的占 6.9%，丢弃的占 30.2%。70 年代初，再生厂进一步减少到不足 10 家，总处理能力只有 $170 \times 10^3 \text{t/a}$ 左右，只占美国最大潜在废油量的 3.1%。

70 年代石油输出国组织 (OPEC) 对石油的限量生产及大幅度提价，使人们认识到石油不是取之不尽的廉价资源而是昂贵的宝物。美国人认识到决不能继续让废润滑油再生工业滑坡，必须大力扶植。美国政府在 1971 年指定能源部的一个研究中心做废润滑油再生无污染新工艺的研究工作，美国国会也通过了一系列的法律来支持废润滑油再生工业，这些立法推动了各方面的工作。具体表现在以下几个方面。

(1) 对废润滑油的丢弃者及收集者进行严格管理，对废润滑油的产生、收集及处理作出更准确的记录。对废润滑油的储存，丢弃，作了许多保护环境的严格规定，这些规定增