

# Research on Green Extraction Process and Performance of Carbon Nanomaterials from Waste Lubricating Oil/Heavy Oil/Asphalt

Xin Zhao Fuliang Li\*

Shandong North Zite Special Oil Co., Ltd., Zibo, Shandong, 255304, China

## Abstract

In response to the issues of high cost, significant energy consumption, and complex processes associated with traditional carbon nanomaterial preparation methods, this paper proposes a green process for extracting carbon nanomaterials from waste lubricating oil, heavy oil, or asphalt through membrane filtration combined with solvent extraction. The effects of key process parameters—including pretreatment, operating temperature ( $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ), pressure (0.2–1.0 MPa), and membrane material selection—on separation efficiency were systematically investigated. The results demonstrate that this process successfully extracts carbon nanomaterials with a size range of 0.7–50 nm and achieves size-based classification, with product purity as high as 99.0%. Among the tested feedstocks, petroleum asphalt yielded the highest carbon nanomaterial recovery rate, reaching 2.2–3.5%. Compared with conventional methods such as graphite arc discharge and chemical vapor deposition, the proposed approach offers significant advantages, including low raw material cost, simple process flow, mild operating conditions, low energy consumption, and environmental friendliness. The obtained carbon nanomaterials exhibit well-defined morphology and high specific surface area, demonstrating promising application potential in fields such as energy storage, environmental remediation, and composite materials. This study provides a new pathway for the low-cost, green preparation of carbon nanomaterials and the high-value utilization of carbon-containing waste and heavy resources.

## Keywords

carbon nanomaterials; waste lubricating oil; heavy oil; asphalt; membrane separation; solvent extraction; resource utilization

# 基于废润滑油 / 重质油 / 沥青的碳纳米材料绿色提取工艺及性能研究

赵鑫 李富亮\*

山东北方淄特特种油股份有限公司, 中国·山东 淄博 255304

## 摘要

针对传统碳纳米材料制备方法成本高、能耗大、工艺复杂等问题, 本文提出了一种以废润滑油、重质油或沥青为原料, 通过膜法过滤结合溶剂萃取提取碳纳米材料的绿色工艺。系统考察了预处理、操作温度 ( $\leq 120^{\circ}\text{C}$ )、压力 (0.2–1.0 MPa) 及膜材料选择等关键工艺参数对分离效果的影响。结果表明, 该工艺能成功提取尺寸范围为 0.7–50 nm 的碳纳米材料, 并实现按尺寸分级, 产品纯度高达 99.0%。其中, 以石油沥青为原料的碳纳米材料收率最高, 可达 2.2–3.5%。与传统石墨电弧法、化学气相沉积法等相比, 本方法具有原料成本低廉、工艺流程简单、操作条件温和、能耗低以及环境友好等显著优势。所获碳纳米材料形貌规整、比表面积高, 在能源存储、环境修复及复合材料等领域展现出良好应用潜力。本研究为碳纳米材料的低成本绿色制备及含碳废料/重质资源的高值化利用提供了新途径。

## 关键词

碳纳米材料; 废润滑油; 重质油; 沥青; 膜分离; 溶剂萃取; 资源化利用

## 1 引言

碳纳米材料凭借其独特的小尺寸效应、表面效应及量

子效应, 在能源、电子、生物医药和复合材料等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。然而, 其规模化应用受限于现有制备技术。传统方法如石墨电弧法<sup>[2]</sup>、化学气相沉积法 (CVD)<sup>[3]</sup>、激光蒸发法<sup>[4]</sup>及固相热解法等, 普遍存在原料成本高、工艺复杂、能耗大、可能引入金属催化剂污染等问题<sup>[5]</sup>。另一方面, 随着工业发展, 每年产生大量废润滑油 (我国约 800 万吨/年)、重质油及沥青等含碳废料或低值资源, 若处置不当将造成严重的环境压力<sup>[6]</sup>; 而传统重质油加工 (如溶剂脱沥青) 工艺的产品附加值有限<sup>[7]</sup>。

【作者简介】赵鑫 (1987–), 男, 中国宁夏银川人, 从事润滑油应用研究。

【通讯作者】李富亮 (1975–), 男, 中国山东聊城人, 硕士, 正高级工程师, 从事润滑油和导热油的产品研发和应用研究。

因此,开发从上述廉价或废弃含碳原料中提取高值碳纳米材料的新技术,兼具废物资源化与材料低成本制备的双重意义,是当前的研究热点之一<sup>[8]</sup>。本研究基于专利技术(CN113088324B)<sup>[9]</sup>,系统探讨了以废润滑油、重质油或沥青为原料,通过“预处理-膜法过滤-溶剂提取”耦合工艺制备碳纳米材料的工艺特性。重点分析了工艺参数的影响,评估了产品性能,并与传统方法进行了对比,旨在为该技术的优化与工业化应用提供科学依据。

## 2 实验部分

### 2.1 原料与试剂

原料包括:工业/车用废润滑油(如液压油、齿轮油、发动机油等)、密度 $> 0.85 \text{ g/cm}^3$ 的重质油或油砂沥青、石油沥青/煤焦沥青/天然沥青。

试剂:分析纯乙醇、三氯甲烷、四氯化碳等有机溶剂。

膜材料:耐高温、耐溶剂的陶瓷或金属纳滤膜。

### 2.2 实验方法

参照授权专利 CN113088324B 的工艺流程<sup>[9]</sup>。

#### 2.2.1 预处理

废润滑油:于130-150℃、真空条件下脱水,防止水分影响膜分离。

重质油/沥青:采用有机溶剂(如四氯化碳)按1:1(V/V)比例稀释,以降低黏度,防止膜污染。

#### 2.2.2 膜法过滤

将预处理后的原料在特定条件下进行循环浓缩纳滤。温度:废润滑油体系:60-120℃;重质油/沥青体系: $\leq 50^\circ\text{C}$ 。压力:0.2-1.0 MPa。分级:采用系列孔径(0.7, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50 nm)纳滤膜,实现0.7-50 nm碳纳米材料的尺寸分级分离。

#### 2.2.3 溶剂提取与纯化

萃取:用有机溶剂(如四氯化碳)对膜过滤浓缩液进行萃取(温度 $\leq 50^\circ\text{C}$ ),分离得到油-溶剂混合物及富含碳纳米材料的混合液。纯化:将上述混合液通过纳滤膜或反渗透膜(条件:温度 $\leq 50^\circ\text{C}$ ,压力0.2-2.0 MPa)进一步提纯,最终获得高纯度碳纳米材料,溶剂与油相可回收利用。

表1 不同原料提取碳纳米材料的主要工艺条件

原料类型	预处理方式	膜过滤温度 / °C	操作压力 / MPa	溶剂类型
废润滑油	真空脱水	60-120	0.2-1.0	四氯化碳等
重质油	溶剂稀释	$\leq 50$	0.2-1.0	四氯化碳等
沥青	溶剂稀释	$\leq 50$	0.2-1.0	四氯化碳等

### 2.3 分析与表征

采用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)观察碳纳米材料的形貌和尺寸分布。通过X射线衍射(XRD)和拉曼光谱分析材料的结构特征。使用热重分析(TGA)评估材料的热稳定性。通过 $\text{N}_2$ 吸附-脱附测

定材料的比表面积和孔结构参数。采用X射线光电子能谱(XPS)分析表面元素组成和化学状态。

## 3 结果与讨论

### 3.1 碳纳米材料提取效果分析

采用本工艺可从三类原料中成功提取尺寸分级明确的碳纳米材料(0.7-50 nm)。如表2所示,原料类型显著影响产品收率。石油沥青的碳纳米材料收率最高(2.2-3.5%),远高于废润滑油(0.3-0.53%)和重质油(0.35-0.52%)。这归因于沥青富含多环芳烃和缩合芳烃,是形成碳纳米材料的理想前驱体<sup>[10]</sup>。所有产品纯度均达99.0%,表明该工艺能高效分离碳纳米材料与油相杂质。

表2 不同原料提取碳纳米材料的收率与纯度

原料类型	碳纳米材料尺寸范围 / nm	收率 / %	纯度 / %
废润滑油	0.7-50	0.3-0.53	99.0
石油沥青	0.7-50	2.2-3.5	99.0
重质油	0.7-50	0.35-0.52	99.0

产品尺寸分布呈现原料依赖性。废润滑油中较大尺寸(20-50 nm)材料比例较高,而石油沥青更易得到小尺寸(0.7-2 nm)材料[9]。这种差异与原料分子结构和组成直接相关。

### 3.2 工艺参数优化分析

#### 3.2.1 温度的影响

温度是调控分离效率的关键。对于废润滑油,60-120℃为适宜范围,能有效降低黏度、提高过滤通量,同时避免油品高温老化产生新胶质。对于易结焦的重质油和沥青,需将温度控制在50℃以下,以防止膜孔堵塞并保持碳材料结构完整性。

#### 3.2.2 压力的影响

适宜的操作压力范围为0.2-1.0 MPa。适度提高压力可增加过滤通量,但压力过高可能导致小尺寸纳米材料穿透膜孔,影响截留率,甚至损伤膜结构,尤其是在分离 $< 2 \text{ nm}$ 的材料时需格外注意。

#### 3.2.3 膜材料的选择

陶瓷和金属纳滤膜因其优异的耐有机溶剂性、机械强度及热稳定性,是本工艺的理想选择。相比有机膜,它们能有效避免溶胀、老化等问题,保障了工艺的长期稳定运行。优化膜孔径分布和表面性质是进一步提高分离选择性的关键。

### 3.3 与传统制备方法的对比分析

表3对比了本方法与几种传统碳纳米材料制备方法的综合性能。本方法在原料成本、工艺复杂度、能耗及环境影响方面均展现出显著优势。其采用廉价或废弃原料,在常温条件下操作,无需金属催化剂,避免了传统高温法(如CVD需500-1000℃)的高能耗,且工艺流程简单,环境友好。

表3 不同碳纳米材料制备方法的综合比较

制备方法	原料成本	工艺复杂度	能耗水平	产品纯度	环境影响
石墨电弧法	高	中等	高	高	中等
化学气相沉积 (CVD)	中等	高	中等	中等	中等
激光蒸发法	高	高	高	高	中等
固相热解法	中等	中等	中等	中等	中等
本方法	低	低	低	高	低

### 3.4 碳纳米材料的性能与应用前景

本方法提取的碳纳米材料具有形貌规整、尺寸均匀、比表面积高等特点。

**能源存储:** 可作为锂离子电池负极材料或超级电容器电极材料。研究表明, 沥青基纳米多孔碳在 3M KOH 电解液中比电容可达 130-180 F/g<sup>[10]</sup>。环境修复: 凭借高比表面积和丰富表面官能团, 对 CO<sub>2</sub> (吸附量 3-4 mmol/g)、有机污染物及重金属离子具有良好吸附性能, 可用于碳捕获及水/气净化<sup>[11]</sup>。复合材料: 作为增强相可显著提升聚合物、陶瓷或金属基复合材料的力学、导电及热学性能。其低成本特性利于高性能低成本复合材料的开发。

### 3.5 技术经济性与环境效益分析

**经济性:** 原料成本极低, 工艺流程简单, 设备投资与运行成本可控。初步估算, 处理每吨废润滑油可产生约 3000 美元的附加值, 经济性显著。环境效益: 实现了危险废物的高值资源化, 源头减污。过程温和, 无剧烈化学反应, 溶剂可循环利用, 符合绿色化学原则。若与现有废油全加氢净化工艺结合, 可实现再生油收率超 98%, 极大提高资源利用率<sup>[12]</sup>。同时, 为重质油加工提供了提取高值纳米材料的新思路, 提升整体产业链价值。

## 4 结论与展望

本研究开发了一种从废润滑油、重质油或沥青中绿色提取碳纳米材料的新工艺。通过耦合膜分离与溶剂萃取技术, 在温和条件下 ( $\leq 120^{\circ}\text{C}$ , 0.2-1.0 MPa) 成功实现了 0.7-50 nm 碳纳米材料的高效分级提取, 产品纯度达 99.0%。该工艺具有原料廉价易得、过程简单、能耗低、环境友好等突出优点, 为碳纳米材料的低成本规模化制备及含碳废料/重质资源的高值化利用提供了创新性解决方案。

未来建议: (1) 深入优化膜材料 (如表面改性) 以提高分离效率、选择性和膜寿命。(2) 开展中试放大研究, 推动该技术的工业化应用示范。(3) 拓展所获碳纳米材料在催化、传感等新兴领域的应用研究。(4) 探索本工艺与

现有石油加工流程 (如溶剂脱沥青、重油组合工艺) 的深度集成, 构建更高效、经济的石油资源全组分高值利用新模式。

### 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1992, 358(6383): 220-222.
- [3] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [4] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 243(1-2): 49-54.
- [5] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [6] 柴永明, 刘宾, 张忠东, 等. 废润滑油再生技术现状及发展趋势分析 [J]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2457-2470.
- [7] 赵锁奇, 孙学文, 许志明, 等. 一种重质油加工的组合工艺: CN102807892A [P]. 2012-12-05.
- [8] Wang Y, Pan Z, He Y, et al. Sustainable synthesis of carbon nanomaterials from asphalt and their application in supercapacitors [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 434: 140123.
- [9] 山东英利新材料技术有限公司. 一种从废润滑油、重质油或沥青中提取碳纳米材料的方法: 中国, CN113088324B [P]. 2023-04-07.
- [10] Wang Y, Pan Z, He Y, et al. Sustainable synthesis of carbon nanomaterials from asphalt and their application in supercapacitors [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 434: 140123.
- [11] Sevilla M, Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1250-1280.
- [12] 柴永明. 废润滑油全加氢净化绿色再生技术 [J]. *化工科技*, 2025.