

含油污泥组成及其对热解特性的影响

宋薇, 刘建国*, 聂永丰

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 对含油污泥及其主要组成矿物油与矿物质进行了成分分析, 并利用热重-红外光谱联用仪与管式电阻炉对比分析了含油污泥及其组成的热解过程与热解气体析出特性。结果表明, ①含油污泥具有较高热值(15 422.41 kJ/kg), 以石英为主要成分的矿物质在含油污泥中所占比重较大(61.57%), 并与热转化性能较好的矿物油紧密结合; ②含油污泥热解过程依次经历干燥脱气(50~180℃)、轻质油分挥发析出(180~370℃)、重质油分热解析出(370~500℃)、半焦炭化(500~600℃)与矿物质分解(>600℃)5个阶段; ③矿物质通过表面作用与导热性系数提升作用影响矿物油的热转化反应, 矿物油中的杂质元素会降低矿物质的分解温度; ④矿物质的存在降低了矿物油热解气体的产量并促进 H₂ 析出。

关键词: 含油污泥; 热解特性; 热重-傅立叶变换红外光谱仪; 管式电阻炉

中图分类号: X703; X706 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-2063-05

Components of Oil Sludge and Their Influence on Pyrolysis Behaviors

SONG Wei, LIU Jian-guo, NIE Yong-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on property analysis of oil sludge and its main components (mineral oil and minerals), pyrolysis process and releasing behavior of non-condensed gas of oil sludge and its main components were studied by thermogravimetric analysis-fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) and tubular resistance furnace, respectively. The results indicated that, ① Oil sludge was characterized as relatively high heating value (15 422.41 kJ/kg), higher mineral content (61.57%) mainly composed of quartz. Mineral oil component had good thermal conversion property and adhered close with mineral in oil sludge. ② Pyrolysis process of oil sludge included 5 stages: water volatilization and gas desorption (50-180℃), light oil volatilization (180-370℃), heavy oil pyrolysis (370-500℃), semi-coke charring (500-600℃) and mineral decomposition (higher than 600℃). ③ Minerals influenced oil pyrolysis by surface function and enhancing heating conductivity, meanwhile minor elements in mineral oil could bring mineral decomposition temperature down. ④ Minerals affected the releasing behavior of non-condensed gas from mineral oil pyrolysis and resulted in lower total production and higher H₂ production.

Key words: oil sludge; pyrolysis characteristics; thermogravimetric analysis-fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR); tubular resistance furnace

含油污泥是一类由矿物质、矿物油及水构成的危险废物。据不完全统计, 2006 年我国产生量达 $1.0 \times 10^5 \sim 4.4 \times 10^5 \text{ t}^{[1]}$, 另有数量巨大的污泥积存于堆场内。含油污泥处理已成为石油开采与加工行业亟待解决的重要环境问题之一。热解技术以其处置彻底、减量减容效果好、二次污染少、资源回收率高、回收方式灵活等优点, 在含油污泥处理领域受到关注^[2]。

国内外对含油污泥热解工艺已经展开初步试验研究^[3~6], 但因污泥性质波动较大, 系统易出现运行不稳定, 难以达到环境保护与资源利用要求^[7]。对于含油污泥组成特点及各组份在热解时发挥的作用, 目前尚鲜有研究涉及。为此, 本试验在全面分析含油污泥组成的基础上, 利用热重-红外光谱联用仪分别对含油污泥及其主要组分矿物油与矿物质的热解过程进行了研究, 分析了组成在污泥热解过程中的作用以及相互之间的影响, 并利用管式电阻炉分析组成对热解气体析出的影响, 从而提高含油污泥热解

技术的适用性以及优化工艺设计与操作运行提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

含油污泥样品取自我国某大型油田联合站沉降罐的罐底泥, 以空气干燥基(50℃, 干燥 24 h)作为分析基准。矿物油与矿物质样品是含油污泥样品经由索氏抽提分离得到, 具体见 1.2.1。

1.2 实验仪器及分析方法

1.2.1 含油污泥性质分析方法

水分含量采用文献[8]中含水率测定方法; 矿物油含量用索氏抽提法测定, 抽提剂为三氯甲烷, 矿物质由减量得到; 碳、氢、氮由元素分析仪测定(CE440

收稿日期: 2007-07-13; 修订日期: 2007-12-25

作者简介: 宋薇(1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为含油污泥资源化技术, E-mail: song-w04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jgliu@tsinghua.edu.cn

型),硫元素采用电脑测硫仪(5E-8SII),氧由减量得到;氧弹量热仪(PARR128)测定热值.

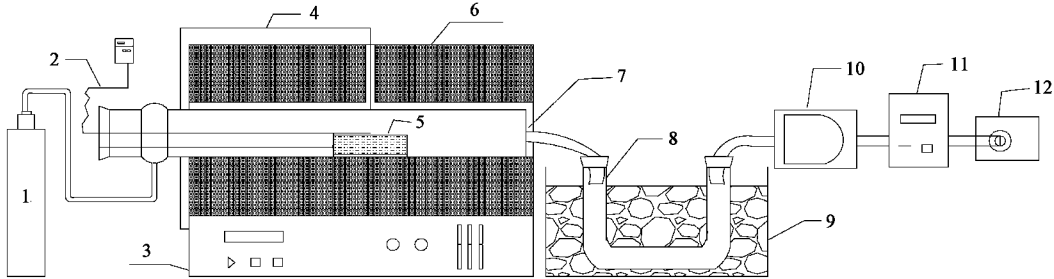
索氏抽提分离得到的矿物油,由文献[9]中的方法测定 4 组分组成(饱和分、芳香分、胶质与沥青质);抽提残渣干燥去除水分得到矿物质样品,由 X 射线衍射光谱仪测定.

1.2.2 实验平台及操作条件

(1)热重-红外联用仪 热重-红外联用仪系统是由德国 NETZSCH 公司的 STA 409C 型热重差热分析仪和美国 Nicolet 公司的 NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪组成.实验过程中同时记录热重-微商热重曲线(TG-DTG)和红外光谱图(IR).试验条件如

下:样品质量(25.00 ± 0.02)mg;升温范围 50 ~ 800℃,并在终温保持 10 min;程序升温速率选取 10℃/min;氮气气氛,吹扫速度100 mL/min.

(2)管式电阻炉 热解试验台如图 1 所示,由载气、温度控制、管式电阻炉、石英热解反应器、冷却装置、累积气体流量计和气体取样袋 6 部分组成.试验条件如下:样品质量 20 g;升温范围 20 ~ 600℃,并在终温保持 10 min;程序升温速率选取10℃/min;氮气气氛,吹扫速度100 mL/min.气体分温度段收集,由多维气相色谱定量分析,其中 FID 测定 CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、*i*-C₄H₁₀、*n*-C₄H₁₀ 与 1, 3-C₄H₁₀, TCD 测定 H₂、N₂、O₂、CO 与 CO₂.



1. 氮气瓶;2. 铠式测温表;3. 电阻炉温控装置;4. 电阻炉热电偶;5. 石英舟;6. 管式电阻炉;
7. 石英反应管;8. U 形冷凝管;9. 冰水槽;10. 过滤器;11. 累计流量计;12. 气体取样袋

图 1 管式电阻炉热解实验台示意

Fig.1 Laboratory installation of pyrolysis experiment on tubular resistance furnace

2 结果与分析

2.1 含油污泥性质

表 1 是含油污泥基本性质数据.空干基样品中矿物质含量高,水分较低;与城市污水污泥^[10]、生物质^[11]等固体废物相比,对产物资源化回收不利的氧

元素含量较低;热值较高,相当于标煤的 1/2.

表 2 为矿物油的元素分析与族组成.与同油源的渣油相比,矿物油 N_H/N_C (氢碳原子数比)大于 1.65^[12],轻质转化性能较好;族组成中沥青质含量高,热转化时易结焦生碳;硫、氧素较高,可能导致产物中杂质元素增多.

表 1 含油污泥性质分析

Table 1 Property analysis of oil sludge

三组分/%			元素分析/%					热值
水分	矿物油	矿物质	C	H	N	S	O ^[1]	$Q_{gr,ad}/kJ\cdot kg^{-1}$
0.65	37.78	61.57	35.91	5.99	0.65	0.41	5.51	15 422.41

表 2 矿物油性质分析

Table 2 Property analysis of mineral oil

项目	元素分析						四组分			
	C	H	N	S	O	N_H/N_C	饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质
矿物油	84.12	12.01	0.97	1.5	1.4	1.71	32.16	23.14	33.14	11.57
渣油 ^[12]	86.3	12.2	0.41	0.8	0.29	1.70	19.5	32.4	47.9	0.2

图 2 为矿物质的 X 射线衍射图,由 JCPDS 卡片查对鉴定主要成分有石英、方解石与钠长石.由主要

衍射峰强度可知,石英含量最高,方解石次之,钠长石最少.由卡庆斯基土粒分类制分析矿物质粒径组

成:粗砂粒(1 000 ~ 500 μm)占 6.25%、中砂粒(500 ~ 250 μm)17.01%、细砂粒(250 ~ 50 μm)47.89%与粉粒(< 50 μm)28.85%,可见矿物质以粒径较小的细砂粒与粉粒为主,致使矿物质与矿物油,尤其是沥青质粘结牢固.

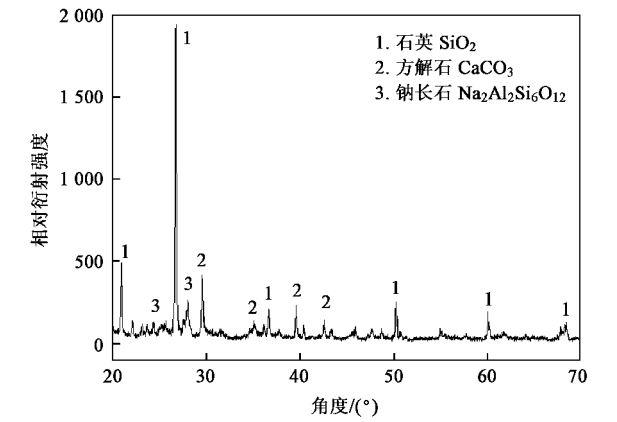


图 2 含油污泥矿物质的 XRD 图

Fig.2 X ray diffraction of mineral in oil sludge

2.2 含油污泥热解过程

图 3、图 4 为含油污泥、矿物油、矿物质热解的 TG-DTG 曲线与对应条件下不同时刻的红外谱图,主要反应产物特征吸收峰的位置列于表 3.

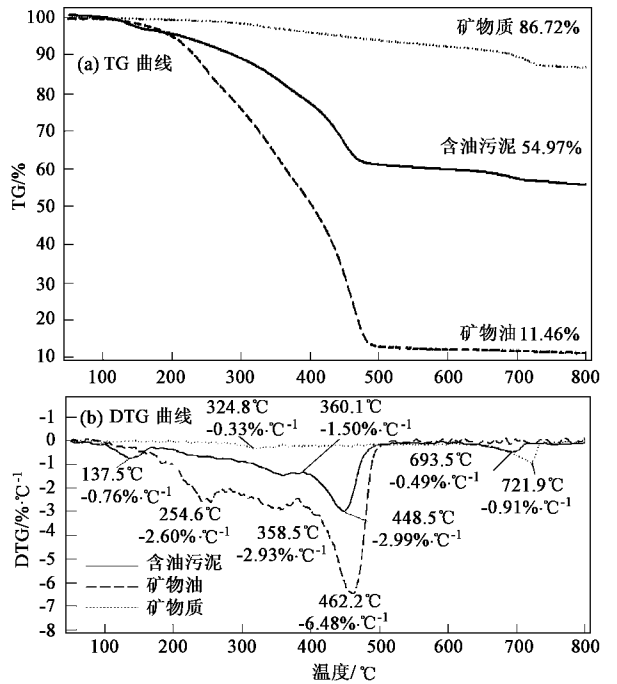


图 3 含油污泥及其组分 TG-DTG 曲线

50 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$,含油污泥失重较为缓慢,DTG 曲线上呈现小失重峰,气体产物的 IR 谱图[图 4(a),

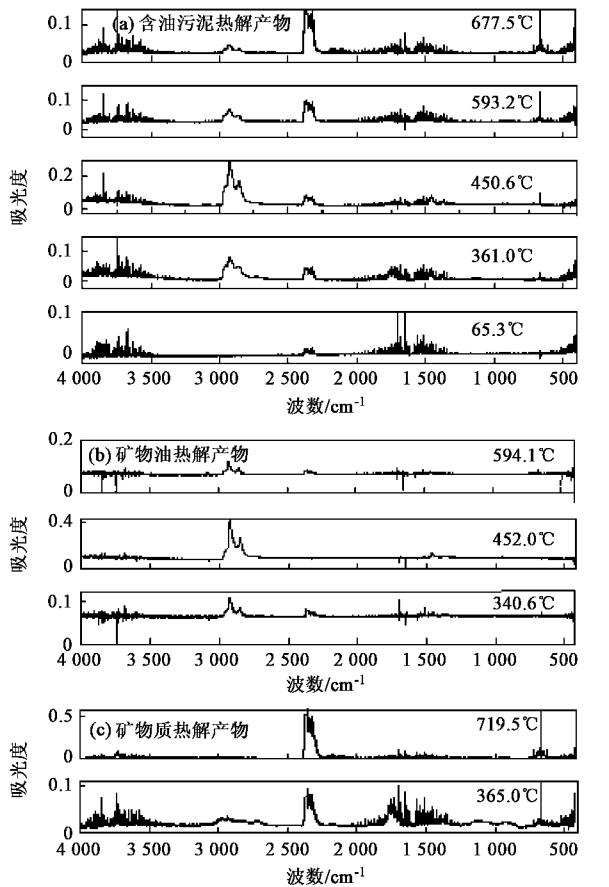


图 4 含油污泥及其组分热解产物的 IR 谱图

Fig.4 IR spectrograms of pyrolysis products of oil sludge and its components

65.3 $^{\circ}\text{C}$]呈现 H_2O 与 CO_2 的特征吸收峰,此时矿物油与矿物质失重均不明显.由此可见,含油污泥的失重主要源自水分干燥与吸附 CO_2 气体的脱除.

180 ~ 370 $^{\circ}\text{C}$,含油污泥失重快速,出现 1 个小失重峰尖,产物为烷烃与少量醛类、芳香烃[图 4(a), 361.0 $^{\circ}\text{C}$];矿物油失重明显,出现小失重峰,产物为烷烃及少量芳香烃[图 4(b), 340.6 $^{\circ}\text{C}$];而矿物质失重微小,仅在 324.8 $^{\circ}\text{C}$ 处出现醛类、羧酸类含氧有机物的失重峰[图 4(c), 365.0 $^{\circ}\text{C}$],这可能是由于抽提分离不完全,部分与矿物质结合紧密的沥青质(含氧官能团赋存其中^[12])残留其中引起的.此时温度低于石油烃裂解温度^[13],因此含油污泥以发生矿物油中轻质油分的受热挥发为主.

370 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$,含油污泥失重剧烈,出现最大失重峰,产物为以烷烃为主伴有少量烯烃与芳香烃[图 4(a), 450.6 $^{\circ}\text{C}$];矿物油此时也出现最大失重峰,产物类似[图 4(b), 452.0 $^{\circ}\text{C}$];矿物质基本不失重.因此,此过程为含油污泥中矿物油的重质油分发生热解反

表 3 热解产物 IR 谱图的特征吸收峰位置^[14]

Table 3 Infrared absorption band assignment for evolved gases from oil sludge

归属	波数/cm ⁻¹	归属	波数/cm ⁻¹
H ₂ O	4 000 ~ 3 500、2 000 ~ 1 200、730 ~ 500	烯烃	3 010 ~ 3 040、1 680 ~ 1 640、1 000 ~ 675
CO ₂	2 350 ~ 2 330、667	羧酸	3 300 ~ 2 500、1 720 ~ 1 706、1 320 ~ 1 210、920
CO	2 181、2 116	醛	2 820、2 870、1 900 ~ 1 650
烷烃	3 000 ~ 2 800、1 465 ~ 1 340	芳香烃	3 100 ~ 3 000、1 600 ~ 1 450、880 ~ 680

应,并伴有高碳氢比的半焦生成^[13]。

500~600℃,含油污泥失重平缓,产物[图 4(a),593.2℃]为少量烷烃与 CO₂;矿物油缓慢失重,产物相似[图 4(b),594.1℃];矿物质基本不失重.此时含油污泥为热解半焦继续发生脱氢、缩聚及重排的炭化反应。

大于 600℃,含油污泥失重较为明显,出现小失重峰,产物[图 4(a),677.5℃]为 CO₂ 与少量 CO;矿物油基本不失重;矿物质则出现最大失重峰,产物为 CO₂ 与 CO[图 4(c),719.5℃].此过程为含油污泥中矿物质分解,主要是分解温度较低的碳酸钙反应。

由上述分析可知,含油污泥热解过程由低温至高温依次经历:干燥脱气、矿物油轻质油分挥发、矿物油重质油分热解、矿物油热解半焦炭化与矿物质分解.其中由矿物油引起的失重占到总失重的 80.95%,即矿物油在含油污泥热解中发挥主要作用。

2.3 组分间影响方式

2.3.1 TG-DTG 曲线

将矿物油与矿物质按组成比例进行线性相加,模拟结果与试验结果比较见图 5.在 TG 曲线上,试验结果与模拟结果残渣量分别为 55.63%、55.00%,若考虑到污泥中的水分,试验结果残渣量更大于模拟结果.而在 DTG 曲线上两者的差异更为明显,试验结果与模拟结果相比,轻质油失重峰出现滞后;重质油失重峰则由 460℃提前至 447.5℃,失重速率由 0.27%·℃⁻¹升至 0.28%·℃⁻¹;同时矿物质分解温度也提前了 35℃。

由此可见,虽然矿物质与矿物油之间不发生化学反应,但含油污泥热解过程并不是组分的简单相加,它们之间存在明显的交互影响,含油污泥表现出不同的热特征.组分间相互影响方式有:①矿物质的表面作用.由于矿物质粒径较小,矿物油与矿物质形成结合牢固的粘附颗粒,轻质油分受热挥发时不仅需要一定的蒸发热量还需要脱吸附热量,致使反应温度滞后.而且,矿物质为生成焦炭提供沉积表面,使得结焦生炭量增大,热解残渣量升高;②矿物质提

高导热性.矿物质导热性远高于矿物油^[15],致使反应最大失重峰提前,反应速率增大;③矿物油中含有的杂质元素,主要是镍、钒、铁、铜等(含量<0.01%)降低了矿物质分解温度^[16]。

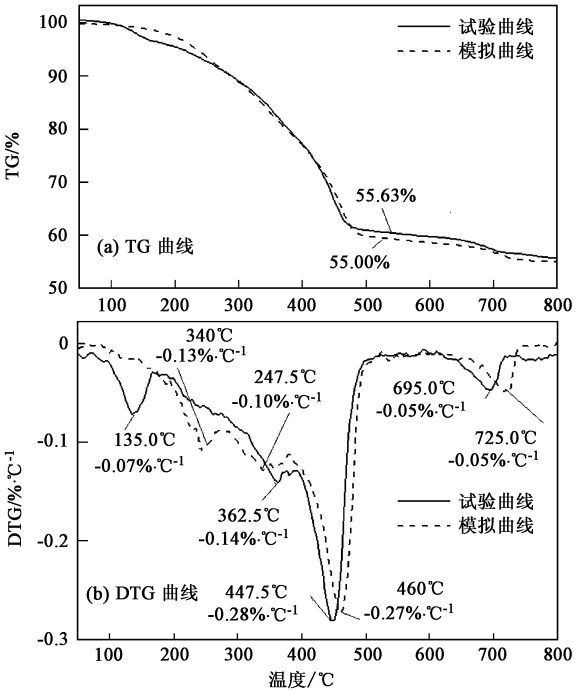


图 5 试验与模拟的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curve of experiment and simulation

2.3.2 热解气体产物比较

在管式电阻炉试验台上对含油污泥及矿物油热解气体的析出特性进行比较.由图 6 热解气体的析出过程可知,含油污泥与矿物油气体析出具有相同的趋势,均在 500~600℃达到峰值,这进一步印证了矿物油在含油污泥热解中发挥的主要作用.另外,矿物油热解时气体产量为 0.79 mmol/g,是含油污泥(0.20 mmol/g)的 3.95 倍,高于由矿物油含量引起的差异.可见,矿物质的存在具有抑制矿物油转化为气体,影响产物分布的作用.图 7 为热解气体各成分的产量,含油污泥 H₂ 最大(体积分数为 31.5%),其次为 C₂~C₄;而矿物油的 C₂~C₄ 与 CH₄ 含量较高,氢气降至 25.91%.含油污泥热解遵循自由基反应机

制,主要发生: C—C 键断链引起的生成较小分子的烷烃和烯烃与 C—H 键断裂生成烯烃和氢气^[17]. 由此推知矿物质的存在有利于 C—H 键断裂脱氢反应发生.

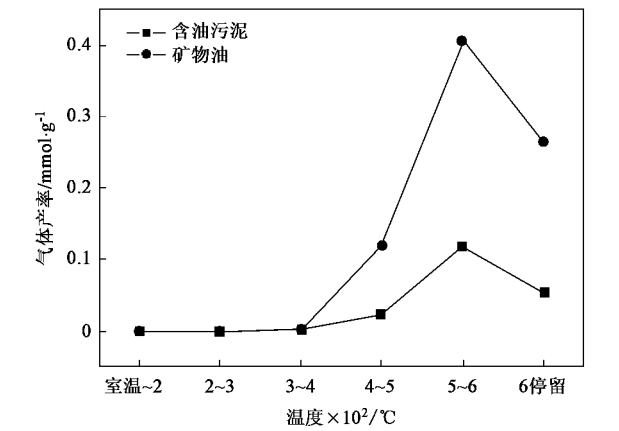


图6 含油污泥与矿物油热解气体的析出过程

Fig.6 Gas composition producing process of oil sludge and oil pyrolysis

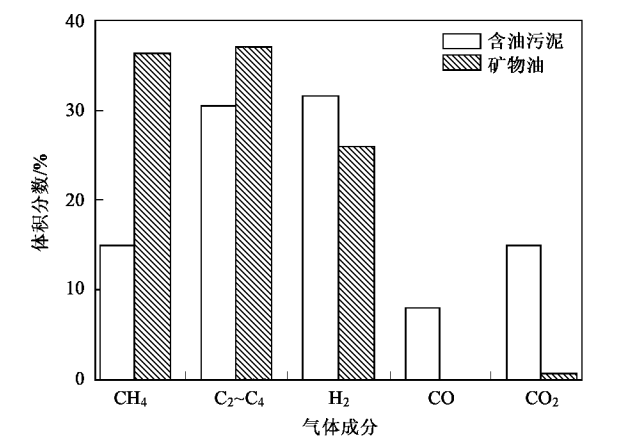


图7 含油污泥与矿物油热解气体的成分产量

Fig.7 Gas composition yield of oil sludge and oil pyrolysis

3 结论

- (1)含油污泥矿物质含量高,氧含量低,具有一定的资源回收利用价值;其中矿物油热转化性能好,易结焦生炭;矿物质以石英为主,且与矿物油结合紧密.
- (2)含油污泥热解过程由低温至高温依次经历:干燥脱气、轻质油分挥发、重质油分热解、热解半焦炭化与矿物质分解 5 种反应,矿物油的反应在含油污泥热解中发挥主要作用.
- (3)比较含油污泥组成线性加和的 TG-DTG 模

拟结果与试验结果得出:含油污泥的热解特性是矿物油与矿物质交互作用的结果;矿物质通过表面作用与提高导热性影响矿物油的反应温度与速率,增大焦炭产量;矿物油中的杂元素也降低了矿物质分解温度.

(4)分析含油污泥与矿物油热解气体的析出特性得出,矿物质对于热解气体的析出具有显著影响,表现为降低气体产量,促进 H₂ 生成.含油污泥热解气体产量为0.20 mmol/g,主要成分为 H₂、C₂~C₄ 与 CH₄.

参考文献:

[1] 邓皓,刘子龙,王蓉沙,等.含油污泥资源化利用技术研究[J].油气田环境保护,2007,17(1):27-30.

[2] Punnaruttanakun P, Meeyoo V, Kalambaheti C. *et al.* Pyrolysis of API separator sludge [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68: 547-560.

[3] 陈超,姚强,李水清,等.含油污泥回转式连续热解-质能平衡及产物分析[J].化工学报,2006,57(3):650-657.

[4] Schmidt H, Kaminsky W. Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor[J]. Chemosphere, 2001, 45(3): 285-290.

[5] Shie J L, Chang C Y, Lin J P. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000, 75(6): 443-450.

[6] Ayen R J, Swansrom C P. Low temperature thermal treatment of petroleum refinery waste sludges[J]. Environmental Process, 1992, 11: 127-132.

[7] Rasmussen G P. New desorption process treats refinery K and F wastes in demo trial oil and gas[J]. Oil and Gas Journal, 92(2): 48-51.

[8] GB 212-91, 煤的工业分析方法[S].

[9] SY/T 5119-1995,岩石可溶有机物和原油族组分柱层析分析方法[S].

[10] 李海英,张书廷,赵新华.城市污水污泥热解温度对产物分布的影响[J].太阳能学报,2006,27(8): 835-840.

[11] 朱锡锋,陆强,郑冀鲁,等.生物质热解与生物油的特性研究[J].太阳能学报,2006,27(12):1285-1289.

[12] 梁文杰.重质油化学[M].东营:石油大学出版社,1999. 12, 29.

[13] 石油炼制基本知识编写小组.石油炼制基本知识[M].北京:石油化学工业出版社,1977. 32, 66.

[14] 谢晶曦,常俊标,王绪明.红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M],北京:科学出版社,2001. 12.

[15] 周仕学.煤与生物质热解化学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2000. 36.

[16] 余兆南.碳酸钙分解的试验研究[J].热能动力工程,1997,12(4):278-280.

[17] 陈超.含油污泥热解及产物性质研究[D].北京:清华大学,2006. 44-46.