doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2012.01.003

油田含油污泥与芦苇共热解实验研究

岳 勇[1] 刘 鹏[1] 王蓉沙[1] 段 丽[2]

(1.中国石油安全环保技术研究院; 2.中国石油大学(北京))

摘 要 以北方某油田湿地芦苇与油田某污水处理厂剩余污泥为对象,利用同步热分析仪及静态热解炉研究油田含油污泥及含油污泥-芦苇混合物的热解特性,将静态热解过程数据与同步热分析 TG(热重分析)、DTG(微分热重分析)、DSC(差示扫描量热分析)曲线结合,计算了终止温度、产物量等。结果表明:不同含油污泥样品其产物生成率差别不大,热解 TG、DTG 和 DSC 曲线有较大差别,添加一定比例的芦苇可以使含油污泥热解过程变得匀速缓和,5%(质量比)的芦苇添加量可以使热解残渣恒重温度降低约 25℃。混掺芦苇的样品残渣呈分散颗粒状,无聚结现象,对热解结焦将产生一定抑制作用。

关键词 含油污泥; 芦苇; 共热解

中图分类号: X741 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-3158(2012)01-0007-03

0 引 言

"十二五"期间中央财政将投入超过 5 000 亿元用于固废处理,固废资源化作为实践循环经济的重要产业将成为新的产业增长点[1-3]。

含油污泥处理的主要技术包括焚烧、热解、固化、调剖堵水、燃料化、蒸汽喷射、水洗、生物处理技术等,普遍存在不成熟、处理不彻底、成本高等问题[2-5]。热解技术一直以来都被认为具有无二噁英产生、固化重金属、高能量利用率等特征,是污泥减量化、无害化和资源化的有效途径[4]。但目前已经开展的含油污泥热解处理实验表明:污泥含水量超过 70%时热解能耗、成本高,并存在结焦现象[6]。

目前,生物质能源的利用份额逐年上升,但是单一生物质很难实现大规模利用。生物质与其它物质混合热解、燃烧和转化技术是一种实现废物资源化利用、提高生物质燃料的利用效率、降低技术成本、节约资源、减轻污染的双赢选择[7-8]。文章采用芦苇作为生物质,与北方某油田的含油污泥制备成均匀的混合物,进行共热解实验研究。

1 实 验

1.1 材 料

实验所用的含油污泥采自北方某油田公司污水处理厂剩余污泥。在温度 23~25℃时,其性质如下:pH 值 7~8 之间,密度 1.04~1.12 g/m^3,水含量 50%~65%,机械杂质含量 15%~30%,石油烃含量约 20%,主要含有饱和烃 23%,芳烃 25%,非烃 43%和沥青质 9%。

实验选用的芦苇为辽河三角洲湿地自然生长的芦苇,80℃烘干后粉碎,过 100 目筛备用。其主要参数为株高 100~120 cm,径周长 9~12 mm,密度 100~123 棵/m^2,干质量 16~30 g/棵,地上生物量 430~1 003 g/m^2。

实验设备主要有自制静态热解实验炉见图 1,同步热分析仪(NETZSCH STA 449F3A),100 目筛子等。

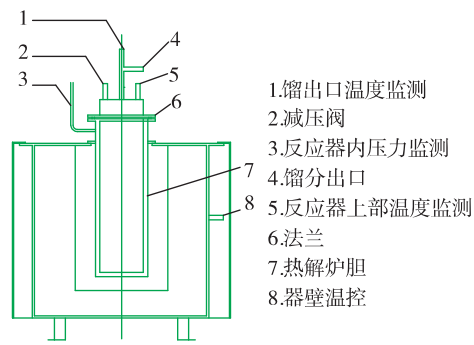


图 1 自制静态热解炉结构示意

1.2 方 法

分别称取约 500 g 含油污泥 3 份,分别按照 1%、5%的比例(质量)掺入过100目筛的芦苇粉末,充分

岳勇,2007 年毕业于北京师范大学环境科学与工程专业,博士,现在中国石油安全环保技术研究院环保所从事油气田环境保护研究工作。通信地址:北京市昌平区沙河镇西沙屯桥西 200 米中国石油科技园 A 座 603 室,102200

搅拌均匀，对比样不掺芦苇。分别取约 5～10 mg 处理完毕的含油污泥样品（芦苇含量 0，1%和 5%的样品）及芦苇粉进行 TG（热重分析）、DTG（微分热重分析）和 DSC（差示扫描量热分析）分析。其余含油污泥样品在热解炉内进行静态热解，温度范围为室温～700℃。

首先对同步热分析仪进行 3 次抽真空操作，然后开始升温实验，升温速率为 10℃/min，从室温升至 900℃，实验时设定热天平保护气氛为氮气，流量为 50 mL/min，将分解产生的产物携带出仪器，记录热重曲线 TG 和差示扫描曲线 DSC，并计算得到 TG 曲线的微分曲线 DTG。在实验之前，需要用空坩埚在同样实验条件下运行 3 次，得出基线以去除仪器对实验结果的影响。实验完成后，持续通入氮气，待仪器冷却至室温后，取出样品。

将剩余的 4 组含油污泥样品分 4 次放入静态热解实验炉，设置实验参数如下：升温速率 15℃/min，温度区间：室温～750℃，实验过程中分别记录产液量、产气量，实验结束炉温冷却至室温后取出剩余样品称量残渣质量。

2 结果与分析

2.1 同步热分析实验结果

利用 NETZSCH STA 449F3A 同步热分析自带 Proteus 软件，对实验曲线进行处理和计算，分别得到含油污泥、芦苇、1%芦苇含量和 5%芦苇含量含油污泥的 4 组曲线（TG、DTG 和 DSC），如图 2 所示。

TG 曲线表征了含油污泥样品在加热过程中的质量变化，这种变化过程有助于研究物质的脱水、解离、氧化、还原等化学现象。DTG 曲线是 TG 曲线对温度（或时间）的一阶导数。以物质的质量变化速率（dm/dt）对温度 T（或时间 t）作图。DTG 曲线上的峰代替 TG 曲线上的阶梯，峰面积正比于试样质量。DTG 曲线提高了 TG 曲线的分辨率。

可以看出，污泥的 TG 曲线（图 2-a）由 4 个失重变化阶梯组成，分别为室温～123℃、123～250℃、250～501℃、501～900℃。对应的 DTG 曲线可以看出，室温～123℃间有 2 个失重速率峰，最大为 8%/min，主要为水分分离和部分轻质组分挥发；123～250℃间也有 2 个失重速率峰，最大为 13.4%/min，主要为结合水及部分轻质组分挥发损失；250～501℃有 1 个失重速率峰，最大为 6.2%/min，主要为有机成分不凝汽和碳氢化合物分离出来，沥青质裂解为热解油及耐热物质；温度达到501℃后，重量几乎不再发生变化，对应的 DTG 曲线近似一条直线。

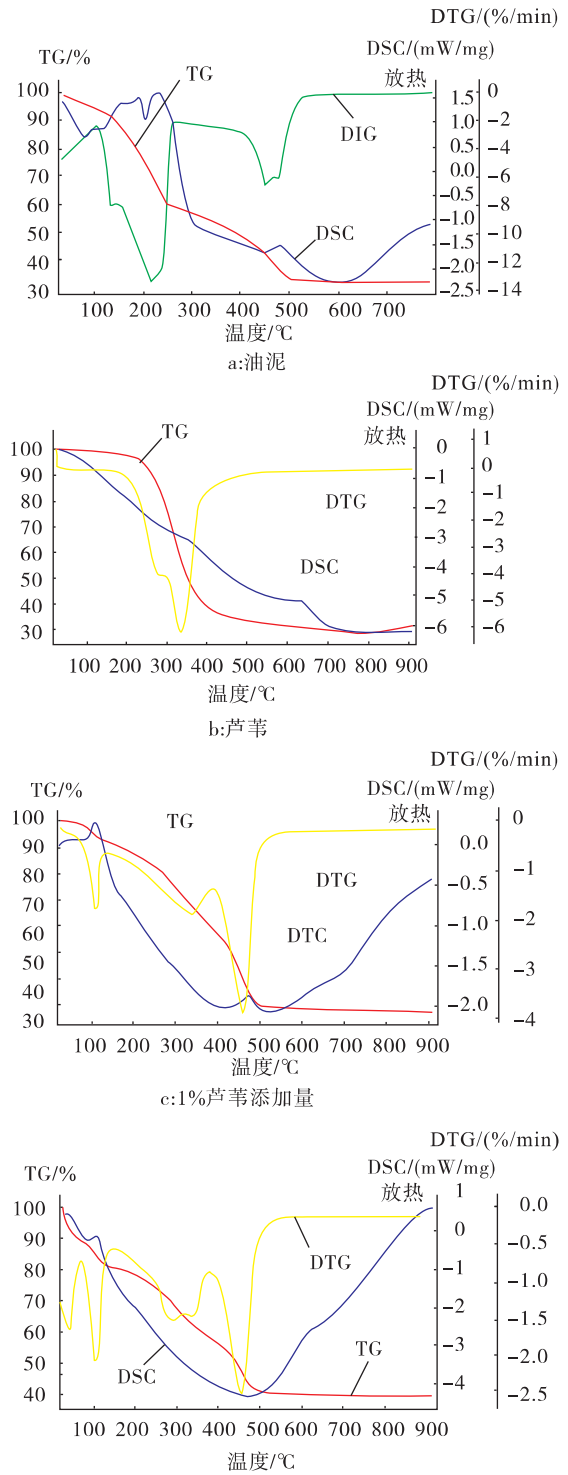


图 2 同步热分析曲线（TG、DTG 和 DSC）

芦苇样品的热解 TG 曲线包括 3 个阶梯，分别为室温～239℃，239～400℃，400～900℃。对应的 DTG 曲线可以看出，室温～239℃间有 1 个平缓的失重速率峰，主要是水分分离，239～400℃间对应 2 个失重速率峰，最大为 6.4%/min，主要为 1%和 5%芦苇含量的含油污

泥样品的 TG 和 DTG 曲线具有一定的相似性。TG 曲线可以解读为 5 个阶梯构成，DTG 曲线在 150℃以内对应 1 或 2 个失重速率峰，150～500℃之间对应多个失重速率峰，大于 500℃没有明显的失重速率峰，但有数量众多的小峰出现。说明混入芦苇对含油污泥的热解过程产生了一定影响，使含油污泥热解过程变得比较匀速缓和，没有剧烈的质量损失；同时达到质量稳定的温度由 510℃提前到 485℃，从一定程度上说明热解残渣达到恒重的最终温度降低了约 25℃。

从含油污泥的 DSC 曲线看出，在室温～310℃之间有 3 个吸热峰，主要为水分蒸发和轻组分挥发的吸热耗能，在 450～520℃间存在一个小的吸热峰，主要为沥青质裂解为热解油及其它耐热物质。由于实验温度高、混入芦苇后含油污泥组分复杂等原因造成 1%和 5%样品的 DSC 曲线的基线严重漂移，无法准确解读出热量变化信息。需要进一步探索恰当的实验条件，获得准确的 DSC 数据，以正确解读曲线信息。

2.2 静态热解实验结果

4 组含油污泥样品静态热解实验炉实验结果如图 3 和表 1 所示。

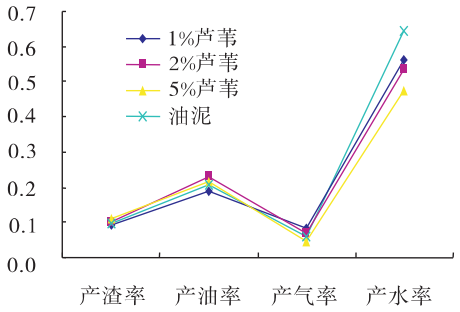


图 3　不同油泥样品产物产率

表 1　静态热解炉热解产物情况

类型	样品质量/g	产渣/g	产油/g	产气/L	产水/g
油泥＋1%芦苇	502	46.62	94.64	41.81	280.89
油泥＋2%芦苇	500	51.59	114.70	33.90	268.04
油泥＋5%芦苇	510	55.22	109.90	24.57	242.61
油泥	493	47.04	101.17	29.83	317.55

实验结果（图 3 和表 1）显示，芦苇对样品热解的产物及不同产物的产率均产生了不同程度的影响，其中影响相对较大的是产水率，由纯含油污泥的产水量 317.55 g 降低到 5%芦苇含量含油污泥产水量的 242.61 g，产渣、产油及产气率变化不如产水率明显。产水率变化较大的原因一方面可能与芦苇添加有关，另一方面可能与取样的不均匀有关。

由 4 种含油污泥样品热解后剩余残渣的形态比较可看出，在同样的含油污泥热解条件下，添加芦苇后的热解残渣颗粒小、无结块现象；而纯含油污泥的残渣则结块情况明显。这表明：添加一定比例的芦苇将对油田含油污泥热解过程中的结焦起到较好的抑制作用。

3　结　论

◆ 结合同步热分析曲线及静态热解过程数据可看出，芦苇按照一定比例与含油污泥混合会对热解过程产生一定影响，使含油污泥热解过程变得比较匀速缓和，没有剧烈的失重变化；同时 5%（质量比）的芦苇添加量可以使热解残渣恒重温度降低约 25℃；静态热解实验残渣形态说明，添加一定比例的芦苇可以对结焦现象起到较好的抑制作用。

◆ 由于含油污泥成分复杂，实验所得 DSC 曲线由于基线漂移的影响，致使过程热量变化不能与热解实际情况完全吻合，还需要进一步探索含油污泥的 DSC 实验条件和解读方法。

参 考 文 献

[1] 中国证券报. 十二五期间中央财政逾 5000 亿拟投固废处理［EB/OL］.［2010-8-17］http://news.xinhuanet.com/fortune/2010-08/17/c-12454384.htm

[2] 邓皓，王蓉沙，任雯，等. 含油污泥热解残渣吸附性能初探［J］. 油气田环境保护，2010，20(2)：1-3.

[3] 雍兴跃，王万福，张晓飞，等. 含油污泥资源化技术研究进展［J］. 油气田环境保护，2010，20(2)：43-45.

[4] 王万福，金浩，石丰. 含油污泥热解技术［J］. 石油天然气与化工，2010，39(2)：173-177.

[5] 陈爽，刘会娥，郭庆杰. 含油污泥热解特性和动力学研究［J］. 石油炼制与化工，2007，38(7)：50-53.

[6] 刘鹏，王万福，岳勇，等. 含油污泥热解工艺技术方案研究［J］. 油气田环境保护，2010，20(2)：10-13.

[7] Thilakavathi M, Pulikesi M, Jalal A, et al. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilizationand estimation of global kinetics［J］. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88: 952-958.

[8] Christian R. Co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue properties of the char and activated char products［J］. Carbon, 2001, 39: 815-825.

（收稿日期　2011-02-10）

（编辑　　李 娟）