

文章编号:1673-5005(2007)04-0116-05

含油污泥热解动力学研究

陈 爽¹, 郭庆杰¹, 王志奇², 刘会娥¹

(1. 中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061; 2. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:采用热重分析仪对含油污泥在氮气气氛下的热解特性进行实验研究,考察了不同操作参数下污泥的热重曲线和微分热重曲线。采用微分法对实验数据进行回归拟合,确定污泥热解机理方程,并求出反应动力学活化能和频率因子。实验结果表明,污泥的有机物热解阶段分为 200~450℃和 450~900℃;升温速率对污泥热解影响不明显,升温速率不同时,每个阶段活化能变化不大,热解第二阶段的活化能小于第一阶段的活化能;污泥的干燥程度对热解动力学参数影响较小。

关键词:含油污泥;热重分析;活化能;频率因子

中图分类号: TQ 013.2 **文献标识码:** A

Study on pyrolysis kinetics of refinery oil sludge

CHEN Shuang¹, GUO Qing-jie¹, WANG Zhi-qi², LIU Hui-e¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China;

2. College of Chemical Engineering in Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics of oil sludge with the presence of nitrogen were experimentally studied using thermogravimetric analyzer (TGA). The TG curves and DTG curves were examined under different operating conditions such as heating rate and moisture content of oil sludge. The mechanism equation of pyrolysis reaction, activation energy (E) and frequency factor (A) were obtained by using differential method to fit experimental data. The experimental results show that there are two temperature ranges in the organic matter pyrolysis period: 200-450℃ and 450-900℃. The effects of different heating rates were indistinct for pyrolysis. The activation energy in the first period was more than that in the second period. The effects of different water contents on E were indistinct.

Key words: oil sludge; thermogravimetric analysis; activation energy; frequency factor

含油污泥是一种富含矿物油的固体废物^[1]。处理含油污泥的方法有土地填埋^[2]、焚烧、农田利用^[3]、回收污油法^[4]、焦化法等。热解法^[5]处理污泥是新兴的工艺技术,污泥热解是利用污泥中有机质的热不稳定性,在无氧条件下使有机质受热分解得到气体、液体燃料和碳。热解法能有效使污泥资源化、减量化、无害化^[6]。含油污泥的水分和干基挥发分含量较高,固定碳含量较低。笔者对含油污泥进行热重分析,研究污泥热解的特性,建立污泥热解反应动力学模型,推测污泥热解的机理。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料取自中国石油大学胜华教学实验厂污水处理车间隔油池底含油污泥。污泥样品的工业分析(质量分数)为:水分 77.44%,挥发分 9.38%,灰分 11.28%,固定碳 1.90%;元素分析(采用德国 elementar 公司 VARIO EL III 型 CHNS/O 元素分析仪)为:碳 51.82%,氢 8.41%,氮 1.77%,硫 2.78%。

收稿日期:2007-04-09

基金项目:教育部科学技术重点资助项目(105106)

作者简介:陈爽(1973-),女(汉族),山东东营人,讲师,硕士,研究方向为化学工程。

1.2 实验设备及条件

污泥热解实验采用北京光学仪器厂制造的WCT-2微机差热天平。将污泥样品置入真空干燥箱烘干,制得干燥度(指污泥干燥后失重量与污泥未经干燥量之比)为30%和50%的实验样品。称取未经干燥污泥及干燥度不同的试样,质量分别为 (10 ± 0.005) mg,均匀地放在坩埚中置入差热天平,载气为高纯氮气(99.99%),流量为50 mL/min,检查装置的气密性,开始进行实验,升温速率分别为5,10,15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终止温度为950 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 实验结果分析

1.3.1 不同升温速率下的热重分析

取未经干燥的污泥样品,升温速率分别为5,10,15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时样品的热重(TG)曲线及升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的微分热重(DTG)曲线如图1所示。

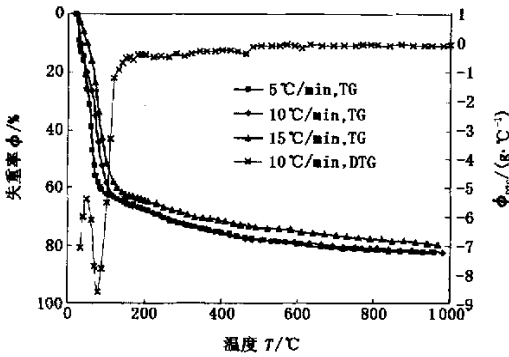


图1 污泥原样在不同升温速率下的差热分析曲线

由图1可以看出,成分相同的污泥在不同升温速率下的热重曲线大致相同,升温速率增大,相同时间和温度下,失重量相对减少,由于升温速率越大,加热炉炉壁的温度与试样的温度相差越大,产生的热滞后现象越明显,导致热重曲线上起始温度与终止温度都偏高。不同升温速率时,总失重率基本相同,升温速率对污泥热解影响不明显。

由图中TG曲线和DTG曲线可以看出,含油污泥存在两个失重阶段,第一阶段的温度范围为室温~150 $^{\circ}\text{C}$,是水分的挥发阶段,失重率约为65%,小于工业分析中水分含量77.44%,说明这个阶段污泥中自由水分挥发基本完全,还存在一部分化合水;第二阶段是主要的有机物热解阶段,温度范围为200~900 $^{\circ}\text{C}$,总失重率约为80%。由于热解的速率小于水分挥发的速率,因此第二阶段污泥失重速率比第一阶段小。

1.3.2 干燥度对污泥热解的影响

取污泥原样和干燥度分别为30%,50%的污泥

样品,升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 样品时的热重曲线和微分热重曲线如图2和图3所示。

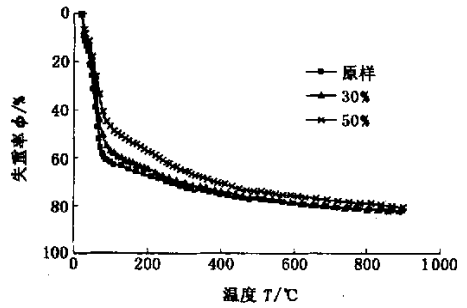


图2 干燥度不同的污泥热重曲线

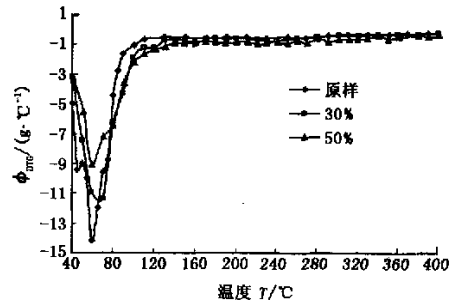


图3 干燥度不同的污泥微分热重曲线

由图2的热重曲线可以看出,在温度低于400 $^{\circ}\text{C}$ 时,失重率差异明显,污泥干燥度越高,失重率越低,温度超过400 $^{\circ}\text{C}$,失重率基本没有变化。由图3的微分热重曲线看出,温度低于150 $^{\circ}\text{C}$ 的水分挥发阶段,污泥干燥度越高,挥发速率越小,这是因为干燥度越高,污泥中的水分含量越少。在温度超过200 $^{\circ}\text{C}$ 的初始热解阶段,污泥的干燥程度增大,热解的速率相应增大。原因可能是含水量较大的污泥,在热解过程中胶结成团,影响污泥的传热和传质作用,所以干燥程度低的污泥热解的速率出现滞后。从试样的外观来看,干燥程度低的污泥呈固体粒状,而干燥程度高的污泥呈粉末状,这也能说明污泥的胶结成团特性。在温度超过400 $^{\circ}\text{C}$ 热解的中高温区,干燥度不同对热解速率影响不大,因为此时污泥中的水分已基本挥发完全,主要是重油的热解。

2 含油污泥动力学研究

2.1 热解动力学参数的求解原理

根据热重曲线,利用微分法求解污泥的反应动力学参数。根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)定律,动力学基本方程^[7]可表示为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (1)$$

式中, α 为转化率; T 为热解温度, K; A 为频率因子, min^{-1} ; β 为升温速率, K/min ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为理想气体常数。

式(1)中函数 $f(\alpha)$ 取决于热解反应机理, 假设反应遵循简单反应的动力学方程, 则有

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)得

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n. \quad (3)$$

式中, n 为反应级数。经 Doyle 积分^[8]及 Hancock 的经验公式^[9], 可得

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = -\frac{E}{RT} + \left(\ln \frac{AE}{R\beta} - 5.33\right), \quad n=1, \quad (4)$$

$$\ln \frac{(1 - \alpha)^{1-n} - 1}{n - 1} = -\frac{E}{RT} + \left(\ln \frac{AE}{R\beta} - 5.33\right), \quad n \neq 1. \quad (5)$$

$\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ 或 $\ln \frac{(1 - \alpha)^{1-n} - 1}{n - 1}$ 与 $-\frac{1}{T}$ 呈线性关系, 可以回归拟合成一条直线, 根据直线的斜率和截距可求得动力学参数表观活化能 E 和频率因子 A 。

2.2 热解反应动力学参数的求解

在热解初始阶段, 污泥失重主要由污泥中的水挥发造成, 不属于化学变化。因此只对温度在 200 ~ 900 °C 有机物的热解阶段进行求解。根据热重曲线, 在此温度范围内将污泥的热解过程分为 200 ~ 450 °C 和 450 ~ 900 °C 两个温度段。取未经干燥污泥原样, 在升温速率为 10 °C/min 时分别以不同的反应级数作图, 结果见图 4 和图 5。其中 $n=1$ 时, $k = -\ln(1 - \alpha)$; $n \neq 1$ 时, $k = \frac{(1 - \alpha)^{1-n} - 1}{n - 1}$ 。

由图 4 和图 5 得到的动力学拟合结果见表 1。由表 1 的拟合结果可知, 未经干燥的污泥样品在升温速率为 10 °C/min 污泥热解的第一阶段, 反应级数 $n=2$ 时线性拟合的相关性最好, 即热解温度范围为 200 ~ 450 °C 时反应级数为 2 级, 由该方程的截距和斜率可以求出反应的活化能 E 为 36.63 kJ/mol, 频率因子 A 为 $1.14 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$, 第二阶段反应级数 $n=0.8$ 时线性拟合的相关性最好, 即热解温度范围为 450 ~ 900 °C 时反应级数为 0.8 级, 求出反应的活化能 E 为 12.98 kJ/mol, 频率因子 A 为 290.3 min^{-1} 。热解第一阶段活化能比第二阶段大, 原因可能是污泥中除有挥发组分外, 还有其他不挥发组分, 在热解时期包覆在尚未裂解的那部分挥发组分之

外, 形成挥发组分在挥发时还要通过增强的不挥发组分分层的物理扩散过程, 以致降低总体活化能(或表观活化能)。

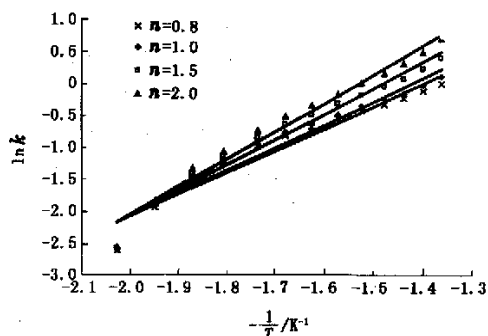


图 4 污泥热解第一阶段微分图

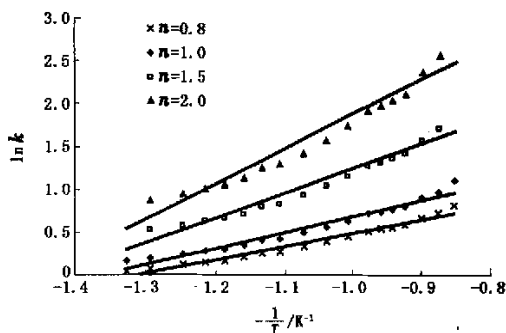


图 5 污泥热解第二阶段微分图

表 1 升温速率为 10 °C/min 时污泥热解动力学拟合结果

热解阶段	反应级数 n	拟合方程	相关系数
1	0.8	$y = 3.4541x + 4.8415$	0.945
	1.0	$y = 3.5991x + 5.1361$	0.951
	1.5	$y = 3.9855x + 5.9177$	0.964
	2.0	$y = 4.4052x + 6.7627$	0.974
2	0.8	$y = 1.5615x + 2.0483$	0.973
	1.0	$y = 1.8815x + 2.5654$	0.964
	1.5	$y = 2.8689x + 4.1096$	0.944
	2.0	$y = 4.0982x + 5.9815$	0.928

2.3 升温速率对动力学参数的影响

分别对升温速率为 5, 10, 15 °C/min 时未经干燥的污泥样品热解的第一阶段和第二阶段进行线性拟合, 结果如图 6 和图 7 所示。升温速率为 5 °C/min 第一阶段的线性拟合方程为 $y = 4.0826x + 6.2859$, 第二阶段的拟合方程为 $y = 1.9619x + 2.5352$; 升温速率为 15 °C/min 时第一阶段的线性拟合方程为 $y = 4.6901x + 6.9219$, 第二阶段的拟合方程为 $y = 1.9211x + 2.2372$ 。

根据拟合方程求得反应在不同升温速率时的活化能和频率因子列于表 2。

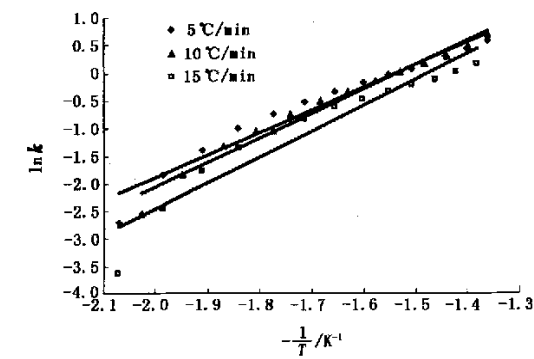


图6 污泥热解第一阶段不同升温速率时的微分图

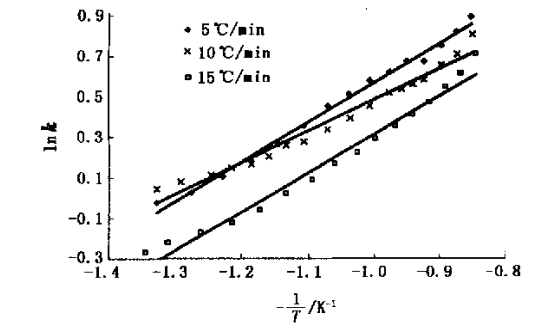


图7 污泥热解第二阶段不同升温速率时的微分图

表2 不同升温速率动力学参数对比

热解阶段	升温速率 $v/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	频率因子 A/min^{-1}
1	5	33.95	7.58×10^3
	10	36.63	1.14×10^4
	15	38.99	1.28×10^4
2	5	16.31	369.3
	10	12.98	290.29
	15	15.97	290.0

由表2看出,每个阶段的活化能变化不大。

2.4 污泥干燥度对动力学参数的影响

干燥度不同的污泥样品在不同升温速率的失重变化趋势大致相同。污泥热解的第一阶段和第二阶段,选取升温速率为10 °C/min时分别对未经干燥污泥原样、干燥度为30%和50%的污泥样品进行线性拟合,结果见图8和图9。

干燥度为30%,50%的污泥样品,在升温速率为10 °C/min时,第一阶段的线性拟合方程分别为 $y=4.0091x+6.2747$, $y=4.6805x+7.2703$;第二阶段的拟合方程分别为 $y=2.1379x+2.7565$, $y=1.4596x+1.8815$ 。根据拟合方程求得表观活化能和频率因子,列于表3。

由表3可知,在升温速率10 °C/min时,干燥度不同的污泥在每个阶段的活化能变化不大。说明温

度在200 °C以上,水和低分子烃类已经完全挥发,主要是有机物的热解。不同含水量对污泥热解反应的动力学影响较小,因为污泥中水分主要是外在水分和内在水分,而化合水分含量很低。

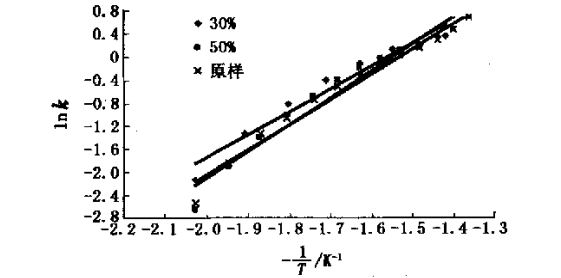


图8 干燥度不同的污泥热解第一阶段的微分图

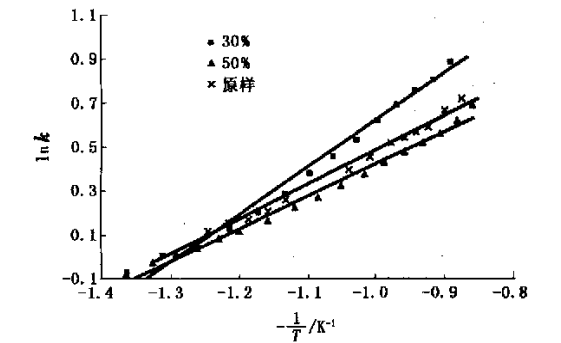


图9 干燥度不同的污泥热解第二阶段的微分图

表3 不同干燥度动力学参数对比

热解阶段	干燥度 $\beta/\%$	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	频率因子 A/min^{-1}
1	原样	36.63	1.15×10^4
	30	33.33	7.74×10^3
	50	38.92	1.79×10^4
2	原样	12.98	290.29
	30	17.77	430.47
	50	12.13	262.84

3 结 论

(1)含油污泥在氮气气氛下热解,有两个失重阶段:水分的挥发阶段和有机物的热解阶段。主要的有机物热解阶段分为两个阶段,第一阶段温度为200~450 °C,反应级数为2级,第二阶段温度为450~900 °C,反应级数为0.8级。

(2)成分相同的污泥在不同升温速率下的热重曲线大致相同,升温速率对热解影响不明显。在相同升温速率下,污泥干燥度越大,失重率越低。

参考文献:

[1] 展江宏,孟伟.炼油厂三泥分离回收技术研究[J].石

- 化技术与应用, 2003, 21(2): 121-123.
- ZHAN Jiang-hong, MENG Wei. Study on wastewater sludges treatment in refinery[J]. Petrochemical Technology & Application, 2003, 21(2): 121-123.
- [2] 彭自学. 油田含油污泥处理新方法——污泥浓缩干化法[J]. 油气田环境保护, 1996, 6(1): 9-11.
- PENG Zi-xue. New method of oil sludge in field—concentration and anhydration method[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 1996, 6(1): 9-11.
- [3] 王洪君, 张忠智, 李庆忠. 堆肥法处理含油污泥研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 86-89.
- WANG Hong-jun, ZHANG Zhong-zhi, LI Qing-zhong. Development of treatment of oil-contaminated sludge by composting[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(4): 86-89.
- [4] 程雁, 李必文. 含油污泥处理工艺研究进展[J]. 油气田环境保护, 1997, 7(4): 46-50.
- CHENG Yan, LI Bi-wen. Research progress of the treating methodology to oily sludge[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 1997, 7(4): 46-50.
- [5] 王琼. 污水污泥的热解处理[J]. 再生资源研究, 2004(4): 38-41.
- WANG Qiong. Pyrolysis disposal of sewage[J]. Recycling Research, 2004(4): 38-41.
- [6] SCHMIDT H, KAMINSKY W. Pyrolysis of oil sludge in a fluidized bed reactor[J]. Chemosphere, 2001, 45: 285-290.
- [7] 陈江, 杨金福, 蔡泓林, 等. 污泥的热解特性实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(3): 315-318.
- CHEN Jiang, YANG Jin-fu, CAI Hong-lin, et al. Experimental study on pyrolysis characteristics of sludges[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(3): 315-318.
- [8] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990: 145-156.
- [9] HANCOCK D, HSHARP J. Thermal analysis is of sludges[J]. Ceram Soc, 1972, 55(2): 74-76.

(编辑 刘为清)

下期要目

- | | |
|--------|--------------------------|
| 赵 伦, 等 | 砂岩储层孔隙度评价的热解失重方法 |
| 李海燕, 等 | 低渗透储层成岩储集相及储集空间演化模式 |
| 冯建伟, 等 | 测井资料定量识别河流相储层建筑结构要素 |
| 邵才瑞, 等 | 遗传神经克里金储层属性插值预测方法及应用 |
| 谷建伟, 等 | 导致特低渗透油藏生产井初始高含水率的微观机理 |
| 王成文, 等 | 溶洞-裂缝型复杂井堵漏新型触变水泥体系研究 |
| 何岩峰, 等 | 低渗透油藏油井产能预测新方法 |
| 王朝晖, 等 | 声发射技术在管道泄漏检测中的应用 |
| 闫光绪, 等 | 聚酯污水的 FBOF 深度处理技术研究 |
| 孙凤侠, 等 | 催化裂化沉降器新型高效旋流快分器的结构优化与分析 |
| 王爱国, 等 | 适于污水的聚丙烯酰胺合成及配制工艺研究 |
| 李 磊, 等 | 混合地震反演技术在东海南部陆架盆地的应用 |
| 蔡吉刚, 等 | 基于小波神经网络的自适应控制器设计 |
| 王赞春, 等 | 一类非齐次线性微分方程解的增长性 |