

吉化油泥热解燃烧特性及动力学研究

王斌¹, 马跃^{1*}, 岳长涛¹, 李术元¹, 唐勋², 常少英²

1 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249

2 北京国电龙源环保工程有限公司, 北京 100039

* 通信作者, mayue198417@163.com

收稿日期: 2019-12-13

大型燃煤锅炉处置污泥废弃物关键技术研究项目(KH-2018-06)和大型燃煤锅炉资源化处置多种污泥固废关键技术研究及工程示范(GJNY2030XDXM-19-10.2)联合资助

摘要 本文对吉化集团炼厂油泥进行基本性质分析、热重实验、热解和燃烧特性分析及动力学研究。结果表明, 吉化油泥含油率为 14.74%, 含水率为 72.82%。通过设置 5、10、15、20、30 °C/min 共 5 组升温速率, 得到热解和燃烧特性及动力学参数。油泥热解过程由挥发阶段及热解阶段组成, 主要分为有机物的挥发以及少量易反应杂原子的热解、少量有机物挥发以及重组分热解两个过程。燃烧过程由挥发燃烧阶段与固定碳燃烧阶段构成, 第一阶段为小分子有机物挥发燃烧, 第二阶段为大分子有机物挥发热解进而燃烧, 以及氧气扩散至坩埚内部发生固定碳燃烧。燃烧受升温速率影响较小, 活化能不会因有机物消耗而明显增长。而且在燃烧过程中, 挥发燃烧比热解挥发难发生, 固定碳燃烧比热解容易发生。本文将油泥热解过程中存在相互影响的挥发和热解阶段拆解, 利用 Coats-Redfern、DAEM 两种模型计算动力学参数, 并与正常处理方法结果对比, 优化动力学计算过程。DAEM 模型挥发阶段活化能为 61.82~81.05 kJ/mol, 热解阶段活化能初始值为 121.60 kJ/mol, 随着转化率增大升高至 237.07 kJ/mol。采用 DAEM 模型对油泥燃烧过程进行计算, 燃烧活化能为 73.95~110.93 kJ/mol, 并与 Coats-Redfern 模型及热解过程相对比。Coats-Redfern 模型假设反应单一, 所得为某一区间的活化能均值, 局限性较大; DAEM 活化能模型的假设更加贴合油泥复杂的组成, 方法更优。热解计算中分峰方法将热解阶段与挥发段分离, 所得动力学数据更接近真实数据。研究表明 DAEM 模型准确性更好, 可靠性更高。最后通过热重实验, 研究吉化油泥热解及燃烧特性, 并计算动力学参数, 本文研究成果可以为油泥热解处理技术提供基出实验数据支撑。

关键词 含油污泥; 热解特性; 热解动力学; 燃烧特性; 燃烧动力学

Thermal and kinetic study into pyrolysis and combustion of Jihua oil sludge

WANG Bin¹, MA Yue¹, YUE Changtao¹, LI Shuyuan¹, TANG Xun², CHANG Shaoying²

1 College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Beijing GuodianLongyuan Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Beijing 100039, China

Abstract The basic properties, thermogravimetry, pyrolysis characteristics and combustion characteristics of Jihua oil sludge were determined in this manuscript. The results show that the oil content of Jihua sludge is 14.74% and the water content is 72.82%. The characteristics and kinetic parameters of pyrolysis and combustion were obtained by using thermogravimetric analysis with heating

引用格式: 王斌, 马跃, 岳长涛, 李术元, 唐勋, 常少英. 吉化油泥热解燃烧特性及动力学研究. 石油科学通报, 2021, 02: 292-301

WANG Bin, MA Yue, YUE Changtao, LI Shuyuan, TANG Xun, CHANG Shaoying. Thermal and kinetic study into pyrolysis and combustion of Jihua oil sludge. Petroleum Science Bulletin, 2021, 02: 292-301. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.02.023

rates of 5, 10, 15, 20 and 30 °C /min. The pyrolysis process includes volatilization and pyrolysis stages. One is the volatilization of organic matter at 150~380°C, and a small proportion of reactive heteroatoms is pyrolyzed. The other is the pyrolysis process of a small amount of volatile heavy components at 380~550°C. The combustion process includes the volatilization combustion stage and the fixed carbon combustion stage. The combustion of Jihua sludge in the first stage is the volatile combustion of small molecular organics. The second stage is the volatile combustion of large molecular organics and pyrolysis combustion, and the diffusion of oxygen into the crucible to produce fixed carbon combustion. The effect of heating rate on combustion is small, and the activation energy will not increase significantly due to the consumption of organic matter. In addition, the volatilization combustion stage occurs with more difficulty than pyrolysis volatilization, and the fixed carbon combustion stage occurs more easily than pyrolysis.

Two models, Coats-Redfern and the Distributed Activation Energy Model (DAEM), are used to calculate the kinetic parameters and the results are compared with those of normal treatment methods to optimize the calculation process. In the DAEM model, the activation energy of the volatilization stage is 61.82 to 81.05 kJ/mol, while the activation energy in the pyrolysis stage increased from 121.60 kJ/mol to 237.11 kJ/mol with the increase of conversion. When the DAEM model is applied to the calculation of the combustion process of oil sludge, the combustion activation energy ranges from 73.95 to 110.93 kJ/mol, which is then compared with Coats-Redfern model and pyrolysis process. Coats-Redfern model assumes that the reaction is single, and the activation energy obtained is the mean value of a certain range, which has great limitations. The DAEM model is more suitable for the complex composition of oil sludge, and the method is better. In the pyrolysis calculation, the peak splitting method separates the pyrolysis stage from the volatilization stage, and the kinetics obtained are closer to the real data. According to the research, the DAEM model is more accurate and reliable. The research results of this paper can provide experimental data foundation support for the sludge pyrolysis treatment technology.

Keywords sludge; pyrolysis characteristics; pyrolysis kinetics; combustion characteristics; combustion kinetics

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.04.023

0 前言

含油污泥是油与矿物颗粒、水及其他污染物形成的生产伴生品,通常为深色黏稠状固体,呈复杂的悬浮乳状液体系^[1]。其成分复杂、化学性质稳定,根据不同来源其组分含量存在很大的差异。油泥一般含油率在10%~50%,含水率在40%~90%^[2]。油泥中的烃类物质、重金属离子、大量化学药剂的添加增加了含油污泥处理的难度^[3]。

随着环保要求的深化,降低处理油泥的资源损耗与成本成为尖锐问题^[4]。目前,国内外在含油污泥处理方面开展了大量的研究,主要应用方法为热解法、溶剂萃取法、生物法、微波辐射法、热水洗涤法、油泥调剖法、化学破乳法等^[5-12]。热解法将含油污泥在无氧条件下高温处理,使含油污泥有机物挥发、裂解。通过对热解产物冷凝,得到热解油、热解气及半焦等产物^[13]。热解法具有处理无害化,易于工业化,成本可控化的特点,可实现含油污泥的资源综合利用^[14-15]。

学者研究表明热解油产率随热解温度升高先增大后减小,至500 °C左右达到最大值^[16-17]。随着热解时间延长,液相产物将再次分解,进行二次反应,因而热解油产量减少。热解油再次分解会形成小分子烃类,导致液相产物减少,气相产物增加^[18-19]。

考虑到油泥热解过程复杂,学者运用多种模型对

对不同温度段下油泥动力学进行计算,并比较各模型的优缺点^[20-23]。其中以Coats-Redfern法居多,还有学者研究Starink法、平行一级法、Doyle积分法、Hancock经验公式法、Kissinger法、FWO法、Popescu法,DAEM法,并比较其优缺点。本文优选常用Coats-Redfern法及比较先进的DAEM法进行计算,并首次通过分峰处理将油泥热解与挥发拆解开来单独计算,消除两者之间的相互影响,对热解过程进行更加深入的研究。

目前主要针对预处理后油泥、油泥与其他废固混合物的燃烧特性进行研究,并对油泥燃烧阶段做出不同划分,动力学计算较少^[24-33]。在油泥燃烧动力学计算中,处理模型集中于FWO法与Coats-Redfern法,少量学者使用KAS法、Friedman法。本文首次使用DAEM模型对油泥进行燃烧动力学分析,并与常规Coats-Redfern法比较。通过物化分析及动力学计算为热解燃烧工艺的优化提供基础资料。

1 实验部分

1.1 材料

实验所用油泥属于炼厂油泥,呈黑色黏稠状。样品干基为经105 °C烘干后粉碎研磨,过筛取<0.2 mm油泥粉末,留作热重分析使用。吉化油泥收到基工业

分析、干燥基元素分析及收到基铝甬含油率分析结果见表1。

由表1可知吉化油泥含油率为14.74%，含水率为72.82%，经烘干处理后含油率升高。通过发热量测试吉化油泥干基热值为27 454 kJ/kg，热解油热值42 966 kJ/kg，具有良好的利用价值，半焦热值为9587 kJ/kg，也可以作为补充燃料使用。

1.2 热重实验

实验采用北京恒久科学仪器厂所研制HCT-3微机差热天平进行实验，设置升温速率(5、10、15、20、30 °C/min)，流量为50 mL/min，升温条件为常温至870 K。热解过程为Ar气吹扫，燃烧过程为空气吹扫。

2 实验数据

吉化油泥干基热解、燃烧实验所得特性曲线如图1所示。

2.1 TG、DTG曲线分析

图1(a)表明吉化油泥干基热解过程分为两个阶段。第一阶段为400~645 K，此阶段为有机物质的挥发。第二阶段为645~850 K，主要为热解阶段，大分子有机物发生裂解反应。高温也会导致环化反应以及芳香烃的脱氢以及缩合。

图1(d)表明吉化油泥干基燃烧过程主要分为两个阶段。第一阶段初始温度至620 K，此阶段为有机物质的挥发燃烧。第二阶段为620~850 K，主要为固定碳燃烧阶段。对比图1(a)与图1(d)，油泥干基燃烧反应更加剧烈，失重快，失重速率更大。

2.2 α -T曲线分析

图1(b)、图1(e)表明同一升温速率下，随着温度升高，转化率不断增大。随升温速率增大，达到相同转化率时间向高温方向移动。这是因为随着升温速率的升高，油泥受热时间变短，热解、燃烧所需的热量需要时间延长进行补偿。

2.3 $d\alpha/dT$ 曲线分析

由 $d\alpha/dT$ 图1(c)可知随着温度的提高，反应速率呈现出先增大后减小，再增大到极值后下降至零的趋势。各阶段最大反应速率对应的温度随升温速率增大而升高。而且第一阶段 $d\alpha/dT$ 随升温速率提高小幅度下降，第二阶段 $d\alpha/dT$ 随升温速率提高有较大幅度增长。说明随升温速率升高，热解阶段占比增加。

由图1(f)可知燃烧第一阶段规律与热解相似，第二阶段在升温速率提高时更为平缓，升温速率降低，反应延后更为突出。

将热解 $d\alpha/dT$ 图像1(c)运用origin软件进行峰的拆分，得到图2如下。

与图1(c)对比，图2中油泥挥发过程与热解过程彻底分离，可以得到挥发阶段为423~723 K。热解阶段为643~773 K。依此可以分别计算挥发及热解两部分的动力学参数，对工程应用有进一步的意义。对于燃烧阶段，燃烧过程更为剧烈，曲线不平稳，分峰方法不适用。

3 动力学模型

3.1 Coats-Redfern模型

假设吉化油泥收到基的有机物质结构单一，在整个热解过程中作为单一的物质考虑其分解，当分解的过程符合阿伦尼乌斯方程时，可以得到公式(1)^[34-35]：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha)^n \quad (1)$$

方程中各符号含义如下： α 表示吉化油泥转化率； t 表示时间，单位为s； k 表示反应速率常数，单位为 s^{-1} ； n 表示反应级数； A 表示频率因子，单位为 s^{-1} ； T 表示开尔文温度，单位为K； E 表示表观活化能，单位为J/mol； R 表示通用气体常数因子，其值约为8.314 J/(mol·K)。

油泥热解、燃烧反应基本为1级反应，当反应级数 n 为1时，方程转化为公式(2)：

表1 吉化油泥的基本性质

Table 1 Basic properties of Jihua sludge

收到基工业分析/%				干燥基元素分析/%					收到基铝甬分析/%			
M	V	A	FC	C	H	O	N	S	油	水	半焦	气
23.33	69.15	6.04	1.48	52.88	6.77	10.07	1.39	3.96	14.74	72.82	10.18	2.26

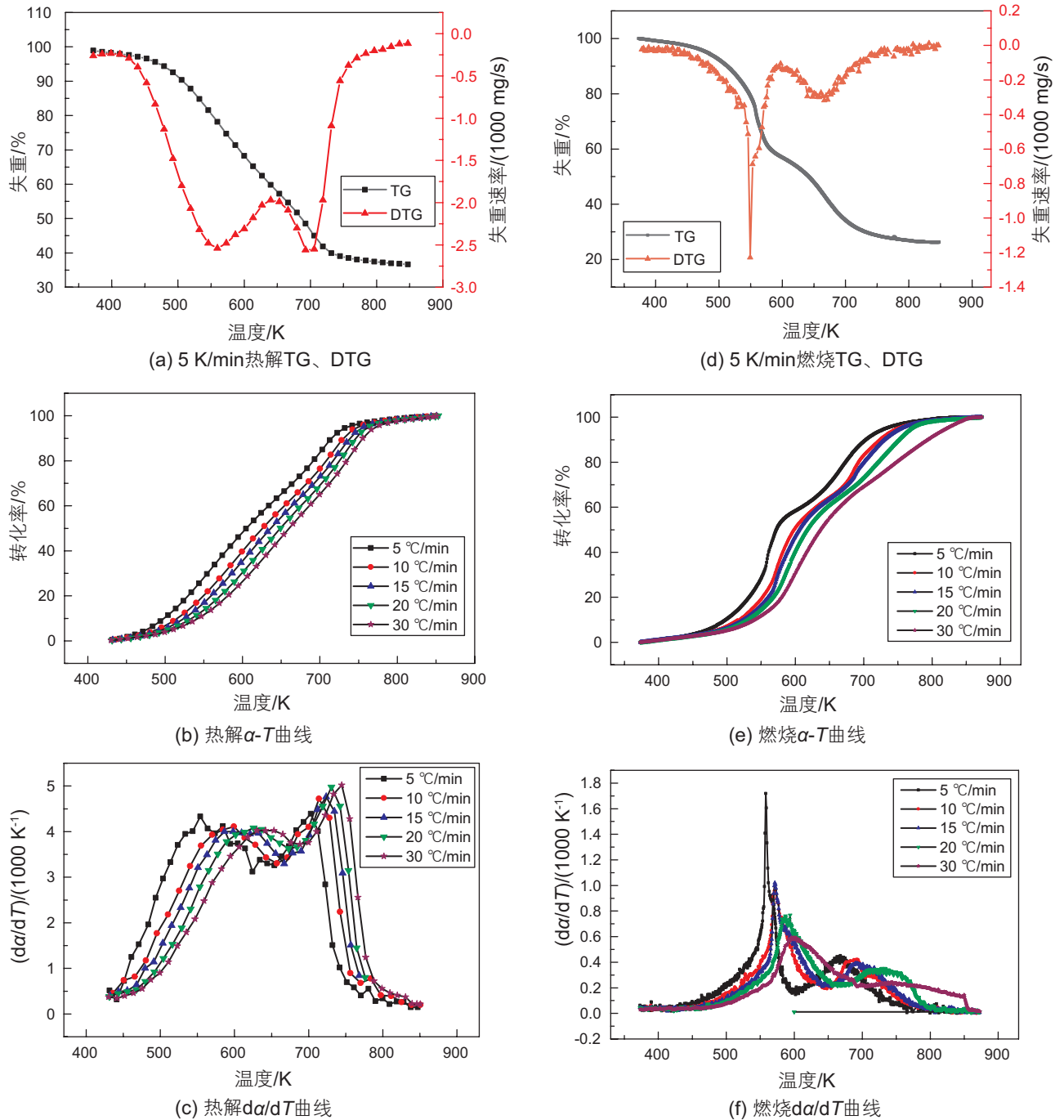


图 1 吉化油泥热解及燃烧特性曲线
 Fig. 1 Pyrolysis and combustion characteristic curve of Jihua oil sludge

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha) \quad (2)$$

升温速率 β 为设置的升温条件, 将 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 同时带入上式, 使等式两边同时除以 β , 得到:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{m} e^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha) \quad (3)$$

使用微分法计算, 同时将等式两边求微分, 得到:

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dT}}{1-\alpha}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

在同一升温速率条件下, 将实验数据绘制成 α - T 曲线, 并将其求导后得到 $d\alpha/dT$ 曲线, 分阶段取实验数据做

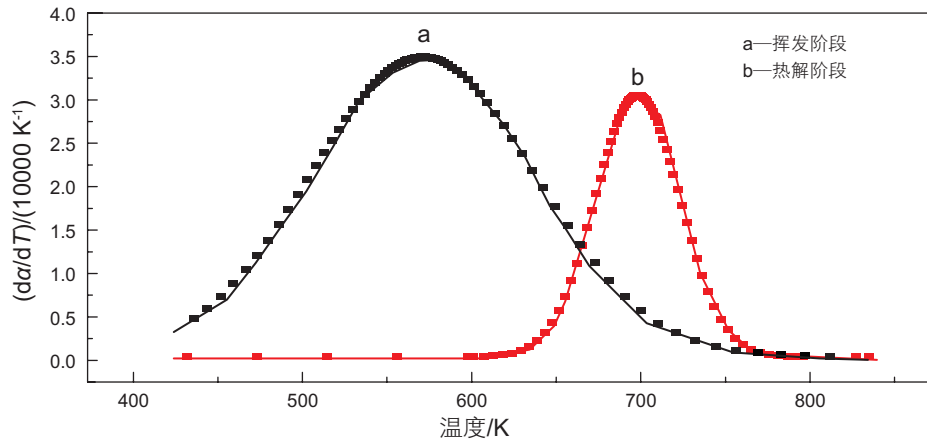


图2 吉化油泥 $d\alpha/dT$ 曲线 ($\beta=5\text{ }^\circ\text{C/min}$)

Fig. 2 $d\alpha/dT$ curves of Jihua sludge ($\beta=5\text{ }^\circ\text{C/min}$)

图。以 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ 作为 Y ，以 $\frac{1}{T}$ 作为 X ，用最小二乘法

回归，得到曲线的斜率与截距，进而求得吉化油泥表观活化能 E 与视频率因子 A 。

3.2 DAEM模型

DAEM模型^[36-37]又称分布活化能模型由vand等人提出，该反应模型有如下假设：热解反应体系由无限平行的1级反应组成，反应相互独立且不可逆，各个反应的活化能不同。不同反应的活化能均符合某一连续分布的函数。油泥热解的转化率 α 可以表示为：

$$\alpha = 1 - \int_0^{\infty} \Phi(E, T) f(E) dE \quad (5)$$

其中 $f(E)$ 为分布函数，且满足 $\int_0^{\infty} f(E) dE = 1$ ， $\Phi(E, T)$ 可用公式(6)表示：

$$\Phi(E, T) \cong \exp\left(-\frac{ART^2}{\beta T} e^{-E/RT}\right) \quad (6)$$

通过积分法对方程进行转化，得到 $f(E)$ 的分布函数如下：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln[-\ln(1-\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

当取同一转化率时， $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 即可得到一系列常数。

对不同 β 和 α 时， $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 作线性回归，即可求 E 和 A 。

4 热解动力学计算

4.1 Coats-Redfern 热解模型

依据分峰后的 $d\alpha/dT$ 曲线，截取不同阶段升温速率

数据，以 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ 作为 Y ，以 $\frac{1}{T}$ 作为 X ，用 30 K/min

升温速率挥发阶段的数据做图(图3)。

通过拟合得出不同曲线的拟合方程，并求得不同升温速率下初始阶段及主要阶段的动力学参数，见表2。

动力学计算结果表明随着升温速率增加，挥发阶段活化能与视频率因子变动较小，热解阶段的动力学参数初始值为 148.14 kJ/mol ，随着升温速率加快增加

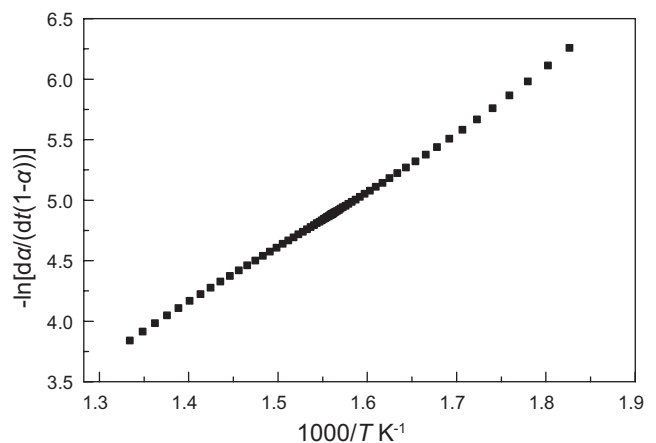


图3 30 °C/min 热解挥发阶段 Coats-Redfern 拟合

Fig. 3 Coats-Redfern fitting of pyrolysis at volatile stage with $30\text{ }^\circ\text{C/min}$

表2 挥发、热解阶段数据

Table 2 Volatilization and pyrolysis stage data

升温速率 β	挥发阶段				热解阶段			
	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2
5 °C/min	$Y=-4359X+2.8158$	36.25	1.39	0.9937	$Y=-17\ 818X+20.5944$	148.14	7.32×10^7	0.9900
10 °C/min	$Y=-4479X+2.6677$	37.24	2.40	0.9967	$Y=-18\ 437X+20.8610$	153.29	1.91×10^8	0.9920
15 °C/min	$Y=-4503X+2.4938$	37.44	3.03	0.9923	$Y=-19\ 924X+22.4897$	165.65	1.46×10^9	0.9909
20 °C/min	$Y=-4568X+2.4305$	37.98	3.79	0.9979	$Y=-20\ 177X+22.5732$	167.75	2.12×10^9	0.9911
30 °C/min	$Y=-4737X+2.4967$	39.38	6.07	0.9979	$Y=-22\ 250X+24.9190$	184.97	3.32×10^{10}	0.9997

至 184.97 kJ/mol, 说明随着升温速率增加, 油泥热解需要的热量供给不足, 活化能升高。

与不分峰所得活化能对比(挥发阶段为 38~40 kJ/mol, 热解阶段为 105~117 kJ/mol), 分峰处理后, 热解阶段与挥发段分离, 所得动力学数据更接近真实数据。

本模型将复杂的油泥热解假设为一种单一反应, 对应温度区间有限, 不能表现反应整体活化能。因此所得活化能较低。

4.2 DAEM 热解模型结果

依据分峰后的 $d\alpha/dT$ 曲线以 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 做线性回归, 挥发、热解部分见图 4, 计算结果见表 3。

采用 DAEM 模型时, 挥发部分热解活化能为 60.82~81.05 kJ/mol, 热解部分热解活化能为 120.60~237.07 kJ/mol。随着反应进行, 有机物不断消耗, 热解过程所需的活化能不断增加。

与不分峰所得活化能做对比(80~178 kJ/mol)发现, 分峰热解阶段的动力学数据没有受到挥发阶段的

影响, 未被平均拉低。在复杂的油泥热解体系中, 该模型将油泥热解看作活化能连续分布的无限平行反应, 符合从低温至高温的非等温过程, 更适用油泥复杂的组成。

5 燃烧动力学计算

5.1 Coats-Redfern 燃烧模型

依据干基空气条件下 $d\alpha/dT$ 曲线截取不同阶段升

温速率数据, 以 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ 作为 Y , 以 $\frac{1}{T}$ 作为 X 作图,

用于基 30 °C/min 升温速率第一阶段和第二阶段数据做图(图 5), 计算结果见表 4。

计算发现, 油泥干基燃烧第一阶段反应活化能与升温速率关系较小, 基本保持在 50 kJ/mol 左右。第二阶段呈现先增后减趋势。数值上, 干基燃烧活化能

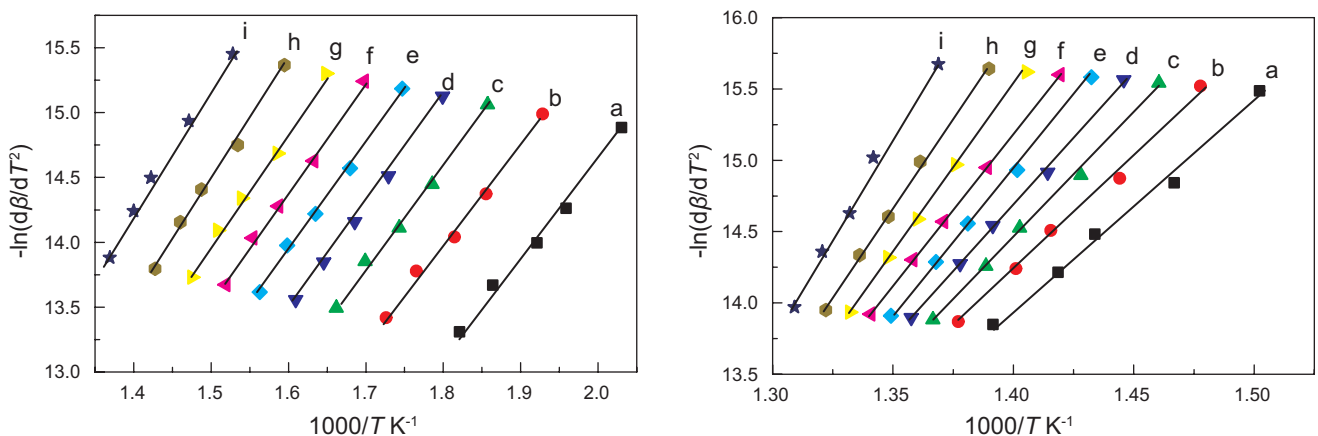


图4 挥发、热解阶段 DAEM 模型拟合

Fig. 4 DAEM model fitting of volatilization and pyrolysis stage

a: $\alpha=0.1$; b: $\alpha=0.2$; c: $\alpha=0.3$; d: $\alpha=0.4$; e: $\alpha=0.5$; f: $\alpha=0.6$; g: $\alpha=0.7$; h: $\alpha=0.8$; i: $\alpha=0.9$

表3 挥发、热解阶段DAEM模型拟合方程及动力学参数

Table 3 Fitting equation and kinetic parameters of DAEM model in the peak-peak volatilization stage

转化率 α	挥发阶段				热解阶段			
	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2
0.1	$Y=-7315X+0.01512$	60.82	4045.45	0.9919	$Y=-14\ 505X+10.4463$	120.60	2.72×10^8	0.9908
0.2	$Y=-7583X-0.3318$	63.04	2963.90	0.9926	$Y=-16\ 155X+12.4854$	134.32	2.33×10^9	0.9941
0.3	$Y=-7839X-0.4794$	65.17	2643.78	0.9947	$Y=-17\ 461X+14.0802$	145.17	1.24×10^{10}	0.9965
0.4	$Y=-8242X-0.2800$	68.52	3392.85	0.9989	$Y=-18\ 688X+15.5718$	155.38	5.90×10^{10}	0.9982
0.5	$Y=-8328X-0.6183$	69.24	2444.19	0.9959	$Y=-19\ 943X+17.0909$	165.81	2.87×10^{11}	0.9994
0.6	$Y=-8574X-0.6699$	71.28	2389.78	0.9961	$Y=-21\ 314X+18.7454$	177.21	1.61×10^{12}	0.9999
0.7	$Y=-8838X-0.7188$	73.48	2345.84	0.9956	$Y=-22\ 922X+20.6814$	190.57	1.20×10^{13}	0.9996
0.8	$Y=-9140X-0.7757$	75.99	2292.08	0.9942	$Y=-25\ 022X+23.2079$	208.03	1.64×10^{14}	0.9978
0.9	$Y=-9748X-0.5814$	81.05	2968.70	0.9951	$Y=-28\ 515X+27.4185$	237.07	1.26×10^{16}	0.9918

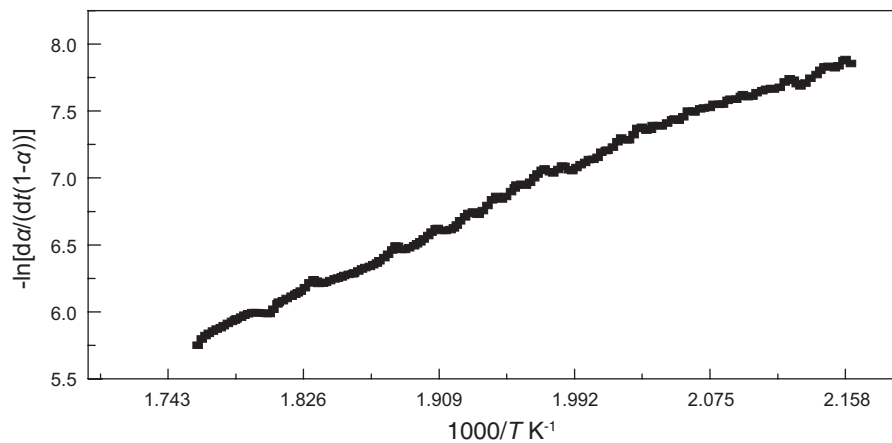


图5 30 °C/min 燃烧第一阶段和第二阶段数据 Coats-Redfern 拟合

Fig. 5 Coats-Redfern fitting of combustion at first stage and second stage with 30 °C/min

表4 干基燃烧第一阶段和第二阶段数据 Coats-Redfern 拟合

Table 4 Coats-Redfern fitting linear equation of dry basis combustion at first stage and second stage

升温速率 β	挥发阶段				热解阶段			
	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2
5 °C/min	$Y=-5599X+5.1894$	46.55	14.95	0.9817	$Y=-10\ 345X+11.5033$	86.01	8.25×10^3	0.9843
10 °C/min	$Y=-5977X+5.4998$	49.69	40.77	0.9867	$Y=-12\ 549X+14.1228$	104.33	2.26×10^5	0.9659
15 °C/min	$Y=-6384X+6.0471$	53.07	105.72	0.9891	$Y=-11\ 253X+12.0363$	93.55	4.19×10^4	0.9674
20 °C/min	$Y=-6028X+5.1743$	50.11	5.89	0.9902	$Y=-10\ 473X+10.4341$	87.07	1.13×10^4	0.9935
30 °C/min	$Y=-5389X+3.6766$	44.80	19.76	0.9945	$Y=-8883X+7.3676$	73.86	2.64×10^2	0.9871

在第一阶段大于热解第一阶段,在第二阶段小于热解第二段。表明相对于热解过程的第一阶段,燃烧需要更高温度与条件,反应更难发生。而相对于第二阶段,燃烧更加容易发生。

5.2 DAEM 燃烧模型

依据干基空气条件下 $d\alpha/dT$ 曲线,以 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 做线性回归(图6),计算结果见表5。

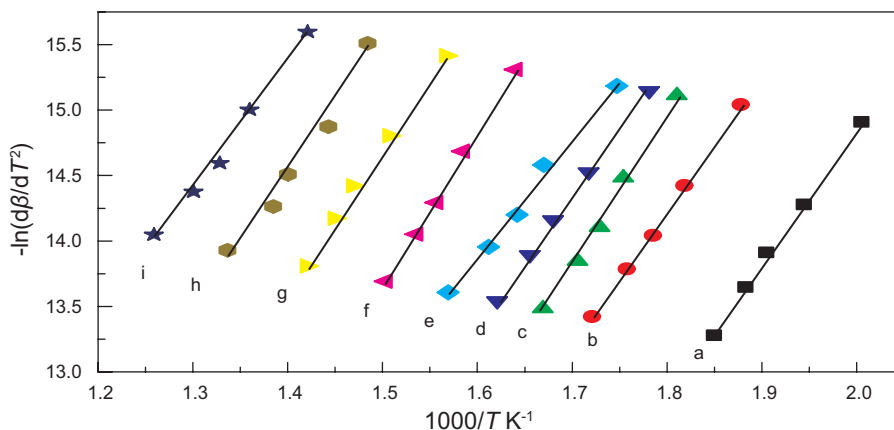


图6 干基燃烧DAEM模型拟合

Fig. 6 DAEM model fitting of combustion

a: $\alpha=0.1$; b: $\alpha=0.2$; c: $\alpha=0.3$; d: $\alpha=0.4$; e: $\alpha=0.5$; f: $\alpha=0.6$; g: $\alpha=0.7$; h: $\alpha=0.8$; i: $\alpha=0.9$

表5 干基燃烧DAEM模型拟合

Table 5 DAEM fitting linear equation of dry basis

α	拟合方程	$E/(kJ/mol)$	A/s	R^2
0.1	$Y=-10\ 468X+6.0706$	87.03	2.47×10^6	0.9987
0.2	$Y=-10\ 306X+4.3270$	85.68	4.25×10^5	0.9991
0.3	$Y=-11\ 702X+6.0803$	97.29	2.78×10^6	0.9964
0.4	$Y=-10\ 004X+2.6636$	83.17	7.82×10^4	0.9996
0.5	$Y=-8895X+0.3475$	73.95	6.86×10^3	0.9932
0.6	$Y=-11\ 794X+4.0384$	98.05	3.65×10^5	0.9978
0.7	$Y=-10\ 588X+1.1877$	88.03	1.89×10^4	0.9974
0.8	$Y=-10\ 354X-0.03278$	86.08	5.46×10^3	0.9756
0.9	$Y=-9780X-1.6743$	81.31	9.99×10^2	0.9935

由表5可知,干基活化能基本稳定在80~90 kJ/mol,与Coast-redfern燃烧活化能相比,DAEM法适用温度区间占比更大,更接近整体情况。

与DAEM热解活化能对比,可以发现燃烧受升温速率影响较小,活化能不会因有机物消耗而明显增长;在数值上,与未分峰DAEM热解活化能相比,燃烧活化能更小,认为更容易反应。与分峰DAEM热解活化能相比,同样表现为大于第一阶段,小于第二阶段,即燃烧较挥发更难发生,固定碳燃烧较有机物热解更容易发生。

6 结论

本文针对吉化油泥的基本性质及热解燃烧热性与动力学分析,主要得出以下几个结论:

(1)油泥含油率为14.7%,具有较高回收价值。油泥干基热解过程分为400~645 K挥发阶段及645~850 K热解阶段;干基燃烧过程分为初始温度至620 K的挥发燃烧阶段与620~850 K固定碳燃烧阶段。热解与燃烧过程随升温速率增大,达到相同转化率时间均向高温方向移动。

(2)Coats-Redfern模型假设反应单一,所得为某一区间的活化能均值,局限性较大;DAEM活化能模型的假设更加贴合油泥复杂的组成,方法更优。热解计算中分峰方法将热解阶段与挥发段分离,所得动力学数据更接近真实数据。

(3)采用分峰DAEM模型计算热解活化能,挥发部分热解活化能为60.82~81.05 kJ/mol,热解部分热解活化能为120.60~237.07 kJ/mol;采用DAEM计算燃烧活化能为80~90 kJ/mol。

(4)燃烧受升温速率影响较小,活化能不会因有机物消耗明显增长。且燃烧中挥发燃烧阶段较热解挥发

更难发生,燃烧中固定碳燃烧阶段较热解容易发生。

参考文献

- [1] 巩志强,杜爱勋,王振波,等.油泥与微藻生物质掺混共热解动力学研究[J].石油学报,2019,035(002):312-319.[GONG Z Q, DUA X, WANG Z B, et al. Kinetic study on pyrolysis of oil sludge and microalgae [J] Acta Petrolei Sinica, 2019, 035 (002): 312-319.]
- [2] 刘扬.国内污油泥处理方法探讨[J].化工管理,2018,(015):27.[LIU Y. Discussion on treatment methods of domestic sewage sludge [J]. Chemical Enterprise Management, 2018, (015): 27.]
- [3] 郭绍辉,彭鹤威,闫光绪,等.国内外石油污泥处理技术研究进展[J].现代化工,2008,28(3):36-39.[GUO S H, PENG G, YAN G X, et al. Research progress of petroleum sludge treatment technology at home and abroad [J]. Modern chemical industry, 2008, 28 (3): 36-39.]
- [4] 孙浩程,王宜迪,回军,等.我国含油污泥处理工艺的研究进展[J].当代化工,2018,47(09):163-166.[SUN H C, WANG Y D, HUI J, et al. Research progress of oily sludge treatment process in China [J]. Contemporary chemical industry, 2018, 47 (09): 163-166.]
- [5] 张明昭.油基泥浆钻屑处理技术发展现状及展望[J].石化技术,2016,(6期):61-61.[ZHANG M Z. Development status and prospect of drilling cuttings treatment technology of oil-based mud [J]. Petrochemical Industry Technology, 2016, (phase 6): 61-61]
- [6] 李显洲.油气田含油污泥治理技术现状与趋势分析[J].中国高新技术企业,2017,(09),42-44.[LI X Z. Analysis of current situation and trend of oily sludge treatment technology in oil and gas fields [J]. China High-Tech, 2017, (09), 42-44.]
- [7] JIE K, WEN Y. Application progress of oily sludge treatment technology[C]// International Conference on Electric Technology & Civil Engineering. IEEE, 2011.
- [8] GILLESPIE W J. A summary of data reflective of u. s. pulp and paper industry progress in reducing the tcdd/tcdf content of effluents, pulps and wastewater treatment sludges[J]. Chemosphere, 1996, 32(1), 65-71.
- [9] PERAKIS C, LOULI V, VOUSAS E, et al. Supercritical CO₂ extraction of dittany oil: Experiments and modelling[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2010, 55(2): 573-578.
- [10] FARZAD, NEZHDBAHADORI, MOHAMAD, et al. A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction[J]. Environmental monitoring and assessment, 2018. 190(7): 1-9.
- [11] MARIN J A, HERNANDEZ T, GARCIA C. Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity[J]. 2004, 98(2): 185-195.
- [12] 高伟,李斌,高占惠.含油污泥调驱技术展望[J].能源化工,2019,040(002):18-22.[GAO W, LI B, GAO Z H. Prospect of oil sludge profile control and drive technology [J]. Energy Chemical Industry, 2019, 040 (002): 18-22]
- [13] ATHANASIOS K, KARAMALIDIS, EVANGELOS A, VOUDRIAS. Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1-2): 122-135.
- [14] OTHMAN M R, PARK Y H, NGO T A, et al. Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of GiheungRespia sewage sludge[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(1): 163-167.
- [15] ALEXANDER, MARTIN. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [16] 赵晓非,张晓阳,刘立新,等.新型油泥处理技术展望[J].化工进展,2016,35(S1):276-280.[ZHAO X F, ZHANG X Y, LIU L X, et al. Prospect of new sludge treatment technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(S1): 276-280.]
- [17] LIU J, XIU M J, HAN X. Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2-3): 1205-1213.
- [18] BING C, LIN Q X, HUANG M J. et al. Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(3): 3101-3108.
- [19] 宋薇,刘建国,聂永丰.含油污泥低温热解的影响因素及产物性质[J].中国环境科学,2008(04):54-58.[SONG W, LIU J G, MIE Y F. Influencing factors and product properties of low temperature pyrolysis of oily sludge [J]. China Environmental Science, 2008 (04): 54-58]
- [20] Chang C Y, SHIE J L, LIN J P, et al. Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(6): 1176-1183.
- [21] MUSHTAQ, AHMAD, RATHER. Comparative kinetic studies on non-isothermal pyrolysis of ceratophyllum demersum macrophyte under inert conditions[J]. Energy & Environment Focus, 2016, 5(4).316-322.
- [22] SCOTT S A, DENNIS J S, DAVIDSON J F. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge[J]. Fuel, 2006, 85(9): 1248-1253.
- [23] 李桂菊,秦璐璐,白丽萍,等.罐底含油泥热解动力学参数计算方法的优选[J].环境工程学报,2014(4):1657-1662.[LI G J, QIN L

- L, BAI L P, et al. Optimization of calculation method for kinetic parameters of oil sludge pyrolysis at tank bottom [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014 (4): 1657–1662.]
- [24] BORTHAKUR P C. Thermogravimetric combustion kinetics of petroleum effluent treatment plant sludge[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 79(3): 653–662.
- [25] YanboW, Jie F, Sisi Z, et al. A thermal analysis calculation of pharmaceutical wastewater sludge[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2012, 108(1): 389–395.
- [26] Font R, Fullana A, Conesa J A, et al. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2001, 58(2): 927–941.
- [27] 岳晓明, 张双全, 董明建, 等. 城市污泥燃烧特性及动力学研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2009, (05): 139–142. [YUE X M, ZHANG S Q, DONG M J, et al. Study on combustion characteristics and kinetics of municipal sludge [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2009, (05): 139–142.]
- [28] 卢洪波, 杨健, 苏桂秋. 污泥燃烧特性及动力学分析 [J]. 东北电力大学学报, 2015, (03): 53–57. [LU H B, YANG J, SU G Q. Analysis of sludge combustion characteristics and kinetics [J]. Journal of Northeast Dianli University, 2015, (03): 53–57]
- [29] 李涛. 桦甸页岩油泥与半焦混烧特性 [J]. 化学工程, 2017, (7): 12–17. [LI T. Combustion characteristics of Huadian shale sludge and semi coke [J]. Chemical Engineering, 2017, (7): 12–17.]
- [30] 温宏炎, 张玉明, 纪德馨, 等. 油泥焦与褐煤共燃特性及动力学 [J]. 化工学报, 2020, 71(02): 755–765. [WEN H Y, ZHANG Y M, JI D X, et al. Combustion characteristics and kinetics of sludge coke and lignite [J]. CIESC Journal, 2020, 71 (02): 755–765.]
- [31] CHAO, LIU, et al. Thermogravimetric analysis of (co-)combustion of oily sludge and litchi peels: Combustion characterization, interactions and kinetics[J]. ThermochimicaActa, 2018: 207–218.
- [32] JIANLI, HUANG, JINGYONG, et al. Kinetics, thermodynamics, gas evolution and empirical optimization of (co-)combustion performances of spent mushroom substrate and textile dyeing sludge. [J]. Bioresource Technology, 2019: 313–324.
- [33] TINGTING, LIU, et al. Combination of hydrothermal carbonization and oxy-fuel combustion process for sewage sludge treatment: Combustion characteristics and kinetics analysis[J]. Fuel, 2019: 265–276.
- [34] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4914): 68–69.
- [35] JE-LUENG SHIE, CHING-YUAN CHANG, JYH-PING LIN, et al. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: Kinetics study[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2000, 75(6): 443–450.
- [36] VAND V. A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum[J]. Proceedings of the Physical Society, 2002, 55(3): 222.
- [37] WANG Q, ZHAO W, LIU H, et al. Interactions and kinetic analysis of oil shale semi-coke with cornstalk during co-combustion[J]. Applied Energy, 2011, 88(6): 2080–2087.

(责任编辑 韩晔华 编辑 马桂霞)