

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2010.02.013

含油污泥资源化技术研究进展*

雍兴跃¹ 王万福² 张晓飞² 刘晓辉² 王际东¹

(1.北京化工大学; 2.中国石油集团安全环保技术研究院)

摘要 含油污泥资源化技术的研究,应该重视多种热源热解技术开发,包括微波热解技术的研究。文章着重对含油污泥热解技术的研究进行了总结,包括微波热解技术的进展情况。研究得出:热解技术有望在固体废物处置及其资源化、有机质热解作低碳能源等方面发挥越来越重要的作用。开展含油污泥资源化研究,对解决我国国民经济持续发展过程中面临的能源短缺和环境挑战问题具有重要意义。

关键词 含油污泥 热解技术 微波热解 资源化

0 引言

含油污泥是一种组成复杂、化学性质十分稳定的棕黑色粘稠状固体废物,来源于原油开采、油田集输和炼油厂污水处理过程,其含油率约为10%~50%,含水率约40%~90%。目前,我国每年产生的含油污泥总量达500多万t^[1]。近年来,研究人员开展了大量含油污泥处理技术的研究,但多是从末端治理的角度出发,资源化利用程度较低。含油污泥中不仅含有丰富的石油类物质,而且含有大量的碱金属、碱土金属矿物质。含油污泥去油后,其残渣也是一种宝贵资源,可以作为吸附材料、建筑材料或水处理用材料。因此,开展含油污泥资源化研究,在减量化、无害化的基础上,实现含油污泥的资源化利用,对解决我国国民经济持续发展过程中面临的能源短缺和环境挑战问题具有重要意义。

1 资源化技术

目前常规含油污泥资源化技术可分为两类:物理化学转化技术,如溶剂萃取法、化学热洗与破乳法等;热转化技术,如焚烧、焦化或热解处理等。上述方法都有各自的优缺点和适用范围,其最终目的是以实现含油污泥的减量化、无害化、资源化为原则。

1.1 物理化学转化技术

物理化学转化技术工艺特点是利用溶解、分离等物理过程和絮凝、乳化等化学过程,实现含油污泥中油类物质的分离与回收。虽然此类技术可实现含油污泥中的油、水、泥三相分离,实现油类物质的资源化

回收,工艺设施比较简单,投资也较低,但主要的不足是处理后污泥的含油量仍然较高,一般为2%~3%(干重),最高可达5%,含油污泥的总量不能减少,存在二次污染等问题。

1.2 热转化技术

早期的热转化技术为焚烧法,含油污泥经焚烧后减量化效果好,污染物去除率高,处理相对安全。然而在焚烧过程中易产生有害烟气和粉尘二次污染,含油污泥资源化程度较低,特别是焚烧过程产生的含HCl烟气,具有腐蚀性,另外焚烧设备投资及运行操作费用较高,难以大规模推广。

热解技术是在催化剂、无氧条件下,把含油污泥加热到一定温度进行裂解处理。加热过程中,含油污泥中的轻质油组分优先蒸发,重质油组分则在催化剂和高温、无氧条件共同作用下发生热裂解,转化为轻质油组分。该过程不但有利于提高含油污泥的油回收率,而且在较高温度下部分重质沥青物质可结焦成固体炭;固化污泥中重金属等有害物质,实现热解残渣的无害化。

2 热解技术

按供热方式的不同,热解可以分为传统热源和微波热源两种。传统热源通常使用电加热,燃气加热和蒸汽加热等方式,热量传递主要通过热传导、对流和辐射途径。传统加热方式传热效率低,含油污泥在高温下的停留时间长,其内部温度分布不均匀,中心和表面的温差较大,其结果是含油污泥在热解过程中二

* 国家科技支撑计划项目:“采油废水与油泥污染处理及资源化利用关键技术研究”课题(2008BAC43B03)

雍兴跃,2000年毕业于中国科学院金属腐蚀与防护研究所,博士,教授级高工。现在北京化工大学化学工程学院工作。通信地址:北京朝阳区北三环东路15号,100029

次反应加剧,焦炭的生成量增加,反应器易结焦。除此之外,热解油含有较多的多环芳烃。

含油污泥的热解,实质就是在无氧或者缺氧条件下的重质油深度热裂解,即重质油组分在高温下发生热裂解或者热缩合反应。含油污泥的热解过程通常经过几个阶段完成。典型的热解过程包括^[2]:干燥脱气(50~180℃)、轻质油挥发析出(180~370℃)、重质油热解析出(370~500℃)、半焦炭化(500~600℃)与矿物质分解(>600℃)5个阶段。裂解过程中可投加催化剂,以提高轻质油收率,降低热解温度。Schemidt等^[3]使用流化床对罐底含油污泥的裂解研究表明:在裂解温度为460~650℃内,裂解油的回收率可达70%~84%。

含油污泥裂解产物包括以轻烃为主的裂解气体、含裂解油和水的裂解液体及以泥土和焦炭为主的固体产物^[4-5]。研究表明^[4,6],含油污泥在600℃下热解3h,气相产物主要含C₁~C₅烃类物质,液相产物成分比较复杂,与含油污泥的性质有关^[4],油田污水絮凝污泥热解得到的液相油中,含汽油15.66%、煤油40.76%、柴油14.46%;润滑油精制白土经过热解处理,回收的液相油中含汽油30.39%、煤油50.27%、柴油11.60%。

另外,含油污泥的热解条件对热解油的回收率、品质有重要影响。热解温度升高,轻组分油的含量提高。一般认为最佳热解温度为500~650℃,在此条件下热解过程可以得到更多的热解油^[2-3]。温度高于650℃时,裂解反应加剧,碳化产物显著增加。Inguanzo等发现^[7],在固定床反应器中,升温速率对含油污泥的热解产物分布有较明显的影响,快速加热会降低固体和液体的量。含油污泥中含有的大量矿物质会影响油的热转化反应,有利于含油污泥热解气体中氢气的生成^[5],这可能与矿物质中碱金属、碱土金属有关^[8-9]。陈超等^[6]对热解油的分析结果表明,热解油以柴油馏分(75%)为主,热值可达43 MJ/kg左右,可直接作燃料油使用,但其杂原子和芳香烃含量较高,油品质量与成品油还存在一定差距。1999年8月第一套污泥低温热解制油工业化装置在澳大利亚成功运行,之后德国汉堡大学、加拿大沃特卢大学、比利时布鲁塞尔大学,都开展了含油污泥低温催化热解的研究。在国内,不少科技工作者都相继开展了含油污泥的热解技术研究工作^[4,6]。

3 微波热解技术

20世纪60年代起,微波能作为一种能源广泛用

于加热、干燥、灭菌等^[10]。微波加热不同于一般的常规加热方式,它是材料在电磁场中由介质损耗而引起的物体加热^[11]。微波加热意味着将微波电磁能转化为热能,其能量是通过空间或者媒质以电磁波形式传递的。对物质的加热过程与物质内部分子的极化有着密切关系。

与传统热源相比,微波加热有很多独特的优点,主要体现在以下几个方面^[11]:

◆ 加热速度快且均匀 微波加热时,热量不是以热传导的方式从表面向物料内部传递,而是直接将微波能量场作用于整个物料,在物料内部迅速转化为热量。因此,加热速率很快。另外,由于微波加热是整个物料同时进行,可避免形成过高的温度梯度,对物料的加热更加均匀。

◆ 选择性加热 由于各种物质损耗因数的差异,使微波具有选择性加热的特点,即不同的物质,在同样的微波场中加热时,所吸收的热量是不同的。一般地,物料中的极性分子(如水分子)会大量地吸收微波能,而非极性分子则不与微波发生作用。

◆ 能量利用率高 微波直接与物料发生作用,不需要加热空气、器壁及输送设备等。此外,微波被限制在密闭的加热器内,由于金属器壁的反射作用,微波最终只能被物料充分地吸收,从而较好地阻止了热量的散失,充分利用了微波能。

而今,微波热解技术已经用于市政污泥^[12-14]和油页岩^[15-16]的热解,以对这些固体废物进行资源化利用,产生燃料合成气和炭渣;或从油页岩回收石油类产品。同时,微波热解技术也作为生物质的热化学转化技术^[17],比如咖啡壳^[18]和麦秸^[19]生产生物柴油、合成气和残渣炭。研究表明^[18]:与传统的电加热相比,微波热解污泥、咖啡壳固体废物过程中,得到的合成气量都比较大,得到的液相油品质较好。同样,采用微波热解技术处理油页岩得到的油比传统热解得到的油含有较少的硫、氮^[16]。此外,有关研究还发现^[12-14]:在含油污泥中添加石墨,不但可以提高微波加热速度和效率,促使含油污泥在很短时间内微波升温达到1000℃左右;而且可以促使脂肪烃链的裂解,产生更多的烯烃、单环芳香族化学物质。

国内关于含油污泥微波热解过程研究表明:含聚合物油泥微波热解温度宜控制在400~450℃,其热解油品主要成分为汽油、柴油和重油,且汽油、柴油的总含量可达70%,回收油的品质优于电加热产物。含聚合物油泥微波800℃热解残渣的重金属离子溶

出量很低,并且可以作为微波吸收剂,加速含油污泥微波升温过程。可见,采用微波热解技术,更有利于实现含油污泥减量化、无害化和资源化处理目标。

然而,基于微波加热技术的特点,也使得微波热解技术研究面临着挑战。首先作为微波反应器,只能选择微波透明材料加工。由此,微波反应器的形式、结构设计与加工受到诸多限制,需要科技工作者多方努力,开发、设计加工简单,方便工业化应用的微波反应器。其次,在微波加热过程中,被加热物质的微波吸收能力决定了该物质能否被微波加热或加热速率的快慢。需要开发含油污泥微波加热强化技术,以提高微波热解效率,降低设备投资和节约能源。最后,基于微波发射功率的限制和微波加热反应器材料的限制,对微波热解技术的工业化应用提出了更高的要求,亟待开发设计满足工业化应用的微波反应器,研制大功率、高温微波装置。

4 结束语

研究表明,热解技术将成为含油污泥资源化技术的主流发展方向。随着微波热解技术及其微波反应器装置研究的深入,基于微波热解的独特效能,微波热解技术也会越来越受到人们的重视。热解技术有望在固体废物处置及其资源化、有机质热解作低碳能源方面发挥重要作用。今后,关于含油污泥资源化技术的研究,应该重视多种热源热解技术开发,包括微波热解技术的研究。

参考文献

- [1] 匡少平,吴信荣.含油污泥的无害化处理与资源化利用[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [2] 宋薇,刘建国,聂永丰.含油污泥的热解特性研究[J].燃料化学学报,2008,36(3):286-290.
- [3] H.Schmidt, W. Kaminsky. Pyrolysis of oil sludge in a fluidized bed reactor[J]. Chemosphere, 2001, 45: 285-290.
- [4] 王万福,何银花,刘颖,等.含油污泥的热解处理与利用[J].油气田环境保护,2006,16(16):15-18.
- [5] 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,2008,28(4):340-344.
- [6] 陈超,李水清,岳长寿,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.
- [7] M. Inguanzo, A. Dominguez, J. A. Menendez, et al. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2002, 63:209-223.
- [8] Je-Lueng Shie, Jyh-Ping Lin, Ching-Yuan Chang, et al. Pyrolysis of Oil Sludge with Additives of Catalytic Solid wastes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004,71:695-707.
- [9] Je-Lueng Shie, Jyh-Ping Lin, Ching-Yuan Chang, et al. Pyrolysis of Oil Sludge with Additives of Sodium and Potassium Compounds[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2003,39:51-64.
- [10] 朱开金,马忠亮.污泥处理技术及资源化利用[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [11] 金钦汉,戴树策,黄卡玛.微波化学[M].北京:科学出版社,1999.
- [12] J.A.Menendez, M. Inguanzo, J. J. Pis. Microwave-Induced Pyrolysis of Sewage Sludge [J]. Water Research, 2002,36:3261-3264.
- [13] A.Dominguez, J. A. Menendez, M. Inguanzo, et al. Production of Bio-fuels by High Temperature Pyrolysis of Sewage Sludge Using Conventional and Microwave Heating [J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 1185-1193.
- [14] A.Dominguez, Y. Fernandez, B. Fidalgo, et al. Bio-syngas Production with Low Concentrations of CO₂ and CH₄ from Microwave-Induced Pyrolysis of Wet and Dried Sewage Sludge [J]. Chemosphere, 2008, 70: 397-403.
- [15] Douglas H. Bradhurst, Howard K. Worner. Evaluation of Oil Produced from the Microwave Retorting of Australian Shales[J]. Fuel, 1996,75(3):285-288.
- [16] K. El Harfi, A. Mokhlisse, M. B. Chanaa, et al. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) Oil Shales under Microwave Irradiation[J]. Fuel, 2000,79:733-742.
- [17] 史仲平,华兆哲,译.生物质和生物能源手册[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [18] A.Dominguez, J. A. Menendez, Y. Fernandez, et al. Conventional and Microwave Induced Pyrolysis of Coffee Hulls for the Production of a Hydrogen Rich Fuel Gas [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007,79:128-135.
- [19] Y.F.Huang, W. H. Kuan, S. L. Lo, et al. Total Recovery of Resources and Energy from Rice Straw Using Microwave-Induced Pyrolysis [J]. Bioresource Technology,2008,99:8252-8258.

(收稿日期 2010-04-10)

(编辑 李娟)