

含油污泥微波热解技术应用现状及展望

李春颖¹, 孟凡玉¹, 魏利², 李晓燕¹, 魏东²

¹哈尔滨商业大学能源建筑与工程学院, 黑龙江 哈尔滨

²哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

Email: heart.li@163.com

收稿日期: 2020年12月1日; 录用日期: 2021年3月8日; 发布日期: 2021年3月16日

摘要

含油污泥是石油的伴生品, 给生态环境带来污染的同时也蕴含着丰富的油气资源。微波热解技术是一种处理含油污泥的高效方法, 微波的热效应和非热效应可以促进油水乳状液的破乳, 由于微波加热的选择性加热、穿透性、即时性等特点, 微波技术被用于加热含油污泥进行热解, 产生油、气、渣三相产物, 减轻能源负担, 降低环境污染。微波热解过程复杂, 热解机理还不确定, 采用Fluent对热解装置进行数值模拟和结合室内和现场试验, 进一步优化工艺参数, 提高设备的使用效率, 为微波热解工业化应用提供技术支撑。

关键词

含油污泥, 微波热解, 数值模拟, 参数优化, 应用

Application Status and Prospect of Microwave Pyrolysis Technology of Oily Sludge

Chunying Li¹, Fanyu Meng¹, Li Wei², Xiaoyan Li¹, Dong Wei²

¹School of Energy and Civil Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin Heilongjiang

²State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang

Email: heart.li@163.com

Received: Dec. 1st, 2020; accepted: Mar. 8th, 2021; published: Mar. 16th, 2021

Abstract

Oily sludge is an associated product of petroleum, which not only pollutes the ecological environment, but also contains rich oil and gas resources. Microwave pyrolysis technology is a highly efficient means of treating oily sludge. The thermal effect of microwave is that the microwave energy is absorbed by the dielectric material and converted into heat energy, which can promote the demulsification of oil-water emulsion. The weak Zeta potential can weaken the constraint on water molecules and promote the aggregation of small molecules of water, which is why the non-thermal effect of microwave can promote demulsification. Due to the characteristics of selective heating, penetration and immediacy of microwave heating, microwave technology has been used to heat oil sludge for pyrolysis. It can produce oil, gas and solid residue. Oil and gas resources can be used as fuel, which can reduce the energy burden and environmental pollution. And the solid residue can be used as adsorbents, catalysts and so on. The microwave pyrolysis process is complex, and the pyrolysis mechanism is still uncertain. Therefore, fluent is used to conduct numerical simulation of the pyrolysis device and combine with laboratory and field tests. It can not only further optimize the process parameters, but also improve the efficiency of the equipment. Finally, it provides technical support for the industrial application of microwave pyrolysis.

Keywords

Oily Sludge, Microwave Pyrolysis, Numerical Simulation, Parameter Optimization, Application

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,我国经济发展迅速,能源需求在不断增加,能源生产与消耗不相适应,供不应求导致能源短缺。含油污泥是水、油和固体组成的混合物,其中含有有机物、微生物、重金属以及各种无机化合物,对生态环境和人类危害严重,已被列入国家危险废物名录。同时,含油污泥中富含石油烃类,合理的处

置可以回收资源加以利用。热解法由于其处理彻底、二次污染少、处理效率高、能源可回收等特点而得到广泛的关注。热解是指含油污泥在隔绝氧气的条件下高温裂解得到油水混合物、可燃气体和固体残渣。

微波加热技术应用于生物质、煤、油页岩和各种有机废物等材料的热解。微波加热是指介质材料中的偶极子在电磁场的作用下不断地旋转运动摩擦生热，使微波能转化为热能，以及离子在微波作用下不断振动将能量转化为热量。传统热解方式有电加热热解和燃油/燃气热解，热量是通过热传导、热对流和热辐射进行传递，是从表面到内部的缓慢传热。与传统加热方式不同，由于微波的穿透性，微波加热是电磁能量转化为分子动能，是一种由内而外[1]的体加热，微波加热使物料内外受热均衡。因此，与传统的加热方式相比，微波加热具有时间短、速度快、热量损失小和温度分布均匀的优点。微波热解是指利用微波加热的方式进行热解。目前国内的污泥微波热解技术大多还停留在室内的实验阶段，且大多从原料特性[2]以及环境的污染控制[3]等方面进行了研究，但是针对现场实验的研究分析比较少；而国外的研究对热解产物分析、热解过程描述及热解工艺参数优化[4]等方面十分关注，但是由于国内外自然地理环境的差异性，国外的研究不能完全适用于国内现状，可以借鉴国外的经验因地制宜。含油污泥的微波热解过程可以分为烃类物质蒸发阶段、微波热解阶段以及微波煅烧阶段3个阶段[5]。该技术流程图如图1：

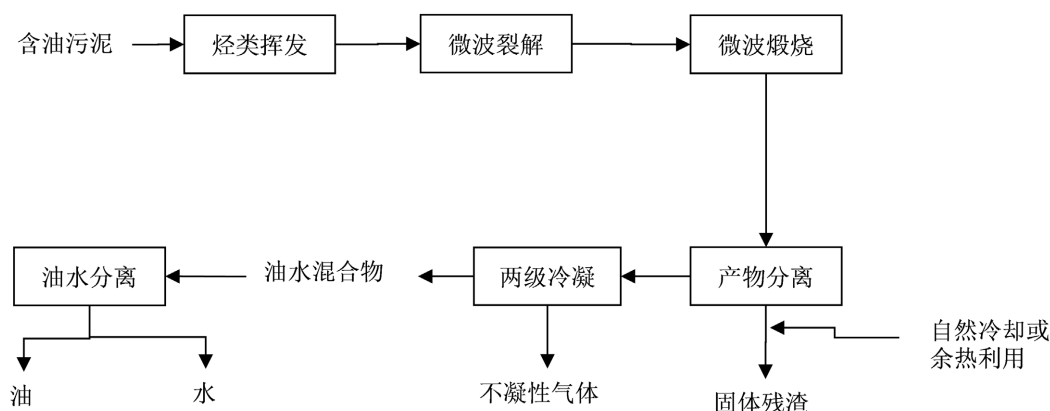


Figure 1. Flow chart of microwave pyrolysis technology of oily sludge

图1. 含油污泥微波热解技术流程图

其中微波裂解阶段为最重要的阶段，该阶段会发生长链烃的断链和脱氢反应、含氧有机物的脱氧反应以及烯烃的芳构化，还会发生二次裂解反应，反应条件的不同也会引起产物的不同。

2. 微波热解技术

微波是指频率为 300 MHz~300 GHz 的电磁波，微波的基本性质表现为透射、反射、吸收三个特性。含油污泥中的油为非极性分子，基本上不吸收微波[6]。水是极性分子，可以吸收微波而使自身发热。而对金属类东西，则会反射微波。微波具有瞬时性、选择性以及穿透性、热惯性小的特点。

2.1. 微波热解

微波热解可以将废弃物转化为具有潜在用途的热解产物，微波热解具有热解时间短，能耗低，效率高的优点。Li Hong 等[7]研究表明，与常规热解相比，微波热解提高了液态产物的产率，减少了气体和固体残渣的生成，微波增强了高极性物质的相对挥发性。与传统热解相比，微波处理产生的热解油脂脂肪化程度较高，多环芳烃含量下降；固体残渣对有机物和重金属的浸出有较强的抵抗能力，具有更强的抗浸出性；微波热解还可以有效的减少有害气体的产生。权熙等[8]发现温度在 700℃以上时，传统热解方

式下发生了噻吩类含硫化合物的二次裂解，而在微波热解过程中没有发生该裂解途径，减少了可燃气中 H_2S 的产率，将S元素固化在热解残渣中。含油污泥中含有重金属，微波加热下金属的放电效应类似于形成了一个内热源，会加速有机物的分解。杨亚青等[9]采用废轮胎胶粉进行微波热解实验，发现添加钢丝有利于深化热解程度。

2.2. 微波功率

温度、停留时间、微波功率、含水率以及含油污泥成分均会对微波热解产生影响，微波功率是微波热解所特有的一个影响因素。微波功率会影响系统吸收微波能的总量，从而影响升温速率；微波功率越高，热解终温越高，升温速率越快，热解的时间越短。许昌等[5]研究表明，随着微波功率的升高，热解炭含量不断降低，由于微波热解深化了热解程度，发生了二次反应，热解油的产率先上升后下降，热解气的产量不断上升。黄晓菲等[10]研究表明，随着微波功率的升高，热解油的热值先升高后降低，脂肪烃和单环芳烃的含量增加，功率超过1200 W略有下降；热解气中 H_2 、 CO 、 CH_4 和合成气($\text{H}_2 + \text{CO}$)的产量上升， CO_2 的产量下降，且功率升高有利于提高热解气的品质和热值。耿海红等[11]研究表明，微波功率为1200 W时，热解炭的空隙结构最佳，微孔数量最多，微孔比表面积和总比表面积最大，经过活化后可以用作吸附剂。

2.3. 吸波介质

微波加热的效果取决于材料对微波的吸收能力，吸波能力越强，损失的能量越少，电能转化为热能的速率越快，升温越快。在微波热解中，添加合适且适量的吸波介质可以提高其加热速度，从而缩短微波加热时间；吸波介质过量或不足，都会影响产物的组成与品质。SIVAGAMI等[4]研究表明，碳基载体对污泥的热解效果优于沸石、分子筛等硅基载体。徐士祺等[12]研究表明，微波可以促进胶质和沥青质的热裂解，添加吸波介质可以增加含油污泥的吸波强度，有利于热解反应的进行。FRANCIS等[13]对储油罐底泥采用了微波加热的方式进行催化热裂解，发现在600 W微波功率下，达到700℃需要34分钟，添加10%的活性炭与罐底泥混合后，20分钟达到700℃，且油产率有略微的上升，固和气产率下降，但活性炭添加过多会降低油产率而增加气体产量。添加吸波介质还可以提高重金属的固定化效率[3]。

3. 微波热解影响因素

3.1. 含水率

含水率会影响油泥的资源利用价值和后续的处理成本，是热解过程中一个非常重要的影响因素，不仅会影响热解效率，还会影响热解产物的组成与品质，含水率过高会降低其热值。通过热重分析发现，含水率会影响热解过程中的热量平衡。由于水分子具有良好的微波吸收能力，微波加热过程中含水率高的污泥具有较高的升温速率。俞音等[14]发现含油污泥的热解终温会随着含水率的升高而升高。油泥所含的水分为自由水和结合水，自由水比较容易去除，结合水去除比较困难。含油污泥中的水和油以油包水(W/O)、水包油(O/W)的形式存在。

3.1.1. 微波破乳

油田开采进入中后期，采出的原油以及形成的含油污泥含水率均比较高，油水乳化液高度稳定且复杂，会增加泵和运输成本，还会腐蚀设备，破乳成为原油脱水以及含油污泥处理的一个非常关键的步骤。破乳[15]是指改变油和水混合物的界面表面结构，降低界面膜的强度，从而破坏水和油的稳定性并促进两相的分离。乳液的破乳方法包括物理法、化学法和生物法。物理破乳法有超声波破乳法、微波破乳法、电破乳法、膜破乳法和研磨破乳法。

近年来,微波作为一种破乳方式被研究。微波的热效应和非热效应可以促进破乳[16],微波破乳没有二次污染。热效应是指水分子吸收微波能转化为热能,受热膨胀使油水界面膜变薄;温度升高使油水混合物粘度降低,油的溶解度升高,降低了油水界面膜的强度[17],有利于水滴的聚并沉降,促进了油水乳液的分离。非热效应是指双电层结构被破坏,Zeta 电位减弱,趋于中性[18],减弱了电位对水分子的束缚作用,水分子聚集,从而与油分子分离;微波形成的磁场还可以使非极性的油分子磁化,形成涡旋电场,涡旋电场可以减小分子间的引力,降低其粘度。Abdurahman 等[19]采用自制的油包水乳剂,发现微波辐照可以提高乳液的温度,降低粘度,提高分离速率。吕旭等[20]研究表明微波破乳可以降低破乳温度和破乳时间。Wang Zhenjun 等[21]通过对微观结构的观察,发现微波辐照后沥青乳状液的破乳速度大大加快。

3.1.2. 干化技术

由于油田采用注水驱油来提高采油率,含油污泥的含水率比较高,需要进行污泥的脱水处理。水分的脱除可以采用机械分离、重力沉降和热干燥等方式。脱水会影响热解的能耗和效率,水分的蒸发占据热解很大一部分能耗,会增加含油污泥的总热解焓。据估计,干燥过程的能耗约为热解 1000 公斤含油污泥所需能量的五分之一[22]。

干化是指水分子吸收热量转变成水蒸汽从油泥中脱离出来。干化处理可以杀菌,还可以减少污泥体积,体现了减量化处理的原则;而且污泥干化后含水率显著降低,提高了其热值,有利于其后续处理。微波干化是指极性水分子在电磁场作用下自旋运动而使温度升高,微波干化时间远小于直接热干化所用的时间。刘念汝等[23]研究表明,微波功率为 600 W 的条件下,干化所需时间为相同厚度时直接热干化的 1/20~1/8。与热干化不同,微波干化传热传质方向相同。曾恩等[24]观察干化后的污泥表现形态,发现热风干燥后的污泥颜色外浅内深且裂纹较多,而微波干化过程中污泥饼颜色外深内浅且结构紧凑,出现裂纹较少。苏文湫等[25]研究表明,微波可以将含水率为 82%的污泥干燥至含水率为 10%。但是干化后的含水率不宜过高也不宜过低,过高还会呈现乳化状态,过低会产生粉尘,影响环境,而且干化过度消耗的能量也比较多,干燥后适宜的含水率为 5%~10% [26]。

3.2. 原料特性

微波加热依赖于微波辐射和原料的相互作用,含油污泥由于其来源不同,其组成和性质也会有所不同,对微波热解产生的影响也会有所不同。污泥的性质和组成包括有机物、水分和灰分的含量,污泥有机元素主要包括 C、H、O,污泥性质的差异反映了 C、H、O 浓度的差异。因此,污泥来源和组成的差异会影响微波热解产物的特性,从而影响微波热解技术的产业化和污泥资源利用效率。

灰分是含有多种金属的无机物,污泥中有些灰分是良好的微波吸收剂,可以提高升温速率,热解终温也会随之提高;灰分含量高会促进二次裂解反应的发生,降低热解油产率;灰分高的污泥能量损失大。有机物含量高的污泥限制了分子在电磁场中的旋转,温度比高灰分污泥低;有机物含量高有利于热解油产率的提高。FRANCIS 等[13]研究表明,碳、氢和挥发性物质多的油泥热解油产率最高可达 87%,灰分和氮、硫元素含量高的混合油泥热解产油率约为 41%。Luo Juan 等[27]研究表明,H/C 增加,有利于脂肪烃的生成,芳香烃的减少,从而提高热解油的质量,此外,高 H/C 值有利于热解气中 H₂ 的生成;低 O/C 值有利于 CO 的产生,但是会增加油中含氧化合物的量,降低油质量。

污泥颗粒大小、加热时间、原料预处理、微波设备、催化剂和共热解等也会对微波热解产生影响。柯萍等[28]研究表明,酸洗预处理后褐煤中灰分含量降低,褐煤与玉米芯共热解产物中热解气和半焦产率下降至 28.61%和 42.34%,焦油产率提高了 5.15%,焦油中脂肪族含量上升,杂原子含量下降,半焦孔隙更发达。

4. 微波热解工艺参数优化——数值模拟

数值模拟作为传统实验的补充,为复杂系统的研究工作提供了一种新思路。通过结合物理化学反应和相间传热传质,计算流体动力学(CFD)模拟被用于模拟不同的系统,如生物质热解和燃烧,煤燃烧和气化,以及流体催化裂化。CFD模型可以模拟真实条件下的系统,并将流体力学与工程过程相结合,可以进行进一步的设计和优化,同时减少了成本和时间。

含油污泥热解反应过程复杂,其中涉及到复杂的物理和化学现象,包含有流体流动、传热、传质、裂解、缩合等,反应机理尚没有完全明确[29]。受限于测量条件,并且基于安全考虑,不利于含油污泥热解条件和热解设备的优化,采用数值模拟的方式可以对温度、浓度以及反应速率等进行计算,预测装置的流动传热性能,并且可以指导实践。唐鑫鑫等[30]采用 Fluent 软件对碳化机进行分析,采用组分传输模型来模拟含油污泥的组分变化,利用有限速率/涡耗散模型对含油污泥的热解反应过程进行数值计算,对反应速率和浓度场进行了模拟,结果表明可以模拟实际情况。微波加热涉及到传热与电磁方程的耦合问题,可以通过有限元法、有限差分法或有限体积法进行求解。梁坤等[31]对煤微波热解进行了数值模拟,采用电磁传热耦合模型,研究了微波功率、热解时间和煤样位置对温度场分布的影响。Yu Shangzhi 等[32]研究表明,进料方式会影响传热,雾化进料方式有利于温度均匀。

5. 结论与展望

含油污泥含油率高,油水乳化现象严重,对其进行破乳处理,油水分离除去一部分油,再进行干化处理,将干化处理后的污泥再送入热解设备进行后续处理,既可以节省能源,又可以提高效率。

由于微波对于不同的材料表现出不同的性质,热解机理不够明确,目前微波热解大多处于实验阶段,很少有进入中试阶段,距离微波热解技术产业化还很遥远,因此热解机理还需要进一步的研究。采用数值模拟的手段对不可见、复杂的过程进行分析,可以弥补实验的不足,通过总结前人经验的基础上,不断的改进方法和模型,将模拟结果与实验相比较,选择并总结出可行的、正确的模型;并将模拟与实验相结合来研究热解过程,既可以对热解工艺参数进行优化,也可以对热解设备进行改进,提高设备使用率,为微波热解工业化应用提供技术支撑,也为绿色、健康的环境发展贡献一份力量。

基金项目

城市水资源与水环境国家重点实验室开放研究基金(2019TS05)。

参考文献

- [1] 付必伟,艾志久,胡坤,等.微波辐射稠油降粘脱水实验研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2015,33(3):49-54.
- [2] Zhang, Y.N., Chen, P., Liu, S.Y., et al. (2017) Effects of Feedstock Characteristics on Microwave-Assisted Pyrolysis—A Review. *Bioresource Technology*, **230**, 143-151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>
- [3] Sun, S., Huang, X., Lin, J., et al. (2018) Study on the Effects of Catalysts on the Immobilization Efficiency and Mechanism of Heavy Metals during the Microwave Pyrolysis of Sludge. *Waste Management*, **77**, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.046>
- [4] Sivagami, K., Tamizhdurai, P., Mujahed, S., et al. (2021) Process Optimization for the Recovery of Oil from Tank Bottom Sludge Using Microwave Pyrolysis. *Process Safety and Environmental Protection*, **148**, 392-399. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.004>
- [5] 许昌. 炼厂油泥微波热解特性实验研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2019.
- [6] 商辉, 张文慧, 翟玉娟, 等. 含油钻井废弃物微波热解析技术[J]. 油田化学, 2019, 36(1): 169-173.
- [7] Li, H., Shi, P., Fan, X., et al. (2018) Understanding the Influence of Microwave on the Relative Volatility Used in the Pyrolysis of Indonesia Oil Sands. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**, 1485-1492. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.02.035>

- [8] 权熙, 张军, 尹琳琳, 等. 污泥微波热解与传统热解过程硫转化途径解析[J]. 环境卫生工程, 2020, 28(4): 110.
- [9] 杨亚青. 废轮胎微波热解过程及产物分布特性试验研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017.
- [10] 黄晓菲. 微波热解模拟污泥产生物燃料及有机元素迁移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 深圳: 深圳大学, 2018.
- [11] 耿海红. 微波热解模拟污泥产生物炭的重金属转化与资源化利用研究[D]: [硕士学位论文]. 深圳: 深圳大学, 2018.
- [12] 徐士祺, 马勇, 郝上京. 微波处理含油污泥影响因素实验研究[J]. 清洗世界, 2019, 35(10): 28-29.
- [13] Francis, P.P., Shravani, B., Vinu, R., *et al.* (2021) Production of Diesel Range Hydrocarbons from Crude Oil Sludge via Microwave-Assisted Pyrolysis and Catalytic Upgradation. *Process Safety and Environmental Protection*, **146**, 383-395. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.025>
- [14] 俞音, 蒋勇军, 高庆国, 等. 含油污泥热解综合处理技术研究与应用[C]//《环境工程》2018年全国学术年会. 北京: 工业建筑杂志社, 2018: 5.
- [15] Abdulredha, M.M., Siti, A.H. and Luqman, C.A. (2020) Overview on Petroleum Emulsions, Formation, Influence and Demulsification Treatment Techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 3403-3428. <https://doi.org/10.1016/j.arabic.2018.11.014>
- [16] 陆洋. 油水乳液微波与超声波破乳研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2017.
- [17] 潘志娟. 基于微波破乳和热解的含油污泥资源化处理研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [18] 孙娜娜. 塔河稠油乳化降黏及微波化学破乳研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- [19] Abdurahman, N.H., Yunus, R.M., Azhari, N.H., *et al.* (2017) The Potential of Microwave Heating in Separating Water-in-Oil (w/o) Emulsions. *Energy Procedia*, **138**, 1023-1028. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.123>
- [20] 吕旭. 微波强化炼厂含油污泥破乳脱水试验研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2020.
- [21] Wang, Z., Dai, N., Wang, X., *et al.* (2020) Early-Stage Road Property Improvements of Cold Recycled Asphalt Emulsion Mixture with Microwave Technology. *Journal of Cleaner Production*, **263**, Article ID: 121451. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121451>
- [22] Hu, G., Feng, H., He, P., *et al.* (2020) Comparative Life-Cycle Assessment of Traditional and Emerging Oily Sludge Treatment Approaches. *Journal of Cleaner Production*, **251**, Article ID: 119594. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119594>
- [23] 刘念汝, 王光华, 李文兵, 等. 城市污泥微波干化及污染物析出特性研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(7): 80-83.
- [24] 曾恩. 污泥防粘附与两级节能干燥系统研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- [25] 苏文湫. 微波干燥技术处理市政污泥实验研究[J]. 价值工程, 2016, 35(17): 105-107.
- [26] 黄永锋. 含油污泥脱水-干化技术研究与应用[J]. 化工管理, 2017(4): 192-194.
- [27] Luo, J., Lin, J., Ma, R., *et al.* (2020) Effect of Different Ash/Organics and C/H/O Ratios on Characteristics and Reaction Mechanisms of Sludge Microwave Pyrolysis to Generate Bio-Fuels. *Waste Management*, **117**, 188-197.
- [28] 柯萍, 曾丹林, 崔佳伟. 酸洗对褐煤-玉米芯微波共热解特性的影响[J]. 应用化工, 2020, 49(11): 2733-2736.
- [29] Rodriguez-Alejandro, D.A., Zaleta-Aguilar, A., Rangel-Hernández, V.H., *et al.* (2018) Numerical Simulation of a Pilot-Scale Reactor under Different Operating Modes: Combustion, Gasification and Pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, **116**, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.05.007>
- [30] 唐鑫鑫. 含油污泥低温热解过程实验研究及数值分析[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2019.
- [31] 梁坤, 周军, 吴雷, 等. 低变质煤微波热解数值模拟研究[J]. 煤炭转化, 2020, 43(4): 20-28.
- [32] Yu, S., Duan, Y., Zhou, X., *et al.* (2019) Three-Dimensional Simulation of a Novel Microwave-Assisted Heating Device for Methyl Ricinoleate Pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, **153**, 341-351. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.003>