

文章编号:1674-9669(2024)05-0641-09 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.05.002

引文格式:孙美,余雪峰,石建红,等.轧钢油泥热解产物及动力学分析研究[J].有色金属科学与工程,2024,15(5):641-649.

## 轧钢油泥热解产物及动力学分析研究

孙美<sup>1</sup>, 余雪峰<sup>\*1</sup>, 石建红<sup>2</sup>, 李卫国<sup>2</sup>, 由晓敏<sup>1</sup>, 王静松<sup>1</sup>, 薛庆国<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083; 2. 广东华欣环保科技有限公司, 广东 韶关 512199)

**摘要:**为实现轧钢油泥的资源化利用,对轧钢油泥的热解产物进行了研究,着重分析了不同热解温度下固体产物的表面形貌、比表面积和孔结构,采用拉曼光谱对固体产物的碳结构变化进行分析,并对轧钢油泥的热解过程进行动力学分析。结果表明,热解气的主要成分为 $H_2$ 和 $CH_4$ ,在700~800℃之间 $CH_4$ 中C-H键断裂导致 $CH_4$ 含量减少、 $H_2$ 含量增高;在热解温度为800℃时,通过固体产物的SEM像可以观察到表面有粗糙密集的微凸,总比表面积达到最大值33.682 m<sup>2</sup>/g,氮气吸附平衡时的吸附量也最高;通过拉曼光谱分析发现,在500~800℃范围,随着热解温度升高, $I_{D1}/I_G$ 值从2.12逐渐升高到3.38,无定形碳结构增多;在热解过程中,合理地控制反应的温度和时间,可以提高油泥的脱油率,热解时间为2 h时,不同热解温度的油泥脱油率均大于94%,热解温度为800℃时,油泥的脱油率为97.29%;通过Friedman-Reich-Levi法分析得出轧钢油泥热解反应活化能 $E$ 随转化率的增加而呈现先增加后减少再增加的趋势。

**关键词:**轧钢油泥;热解;固体产物;脱油率

**中图分类号:**TF09 **文献标志码:**A

## Research on pyrolysis products and kinetic analysis of steel rolling oil mud

SUN Mei<sup>1</sup>, SHE Xuefeng<sup>\*1</sup>, SHI Jianhong<sup>2</sup>, LI Weiguo<sup>2</sup>, YOU Xiaomin<sup>1</sup>, WANG Jingsong<sup>1</sup>, XUE Qingguo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Guangdong Huaxin Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shaoguan 512199, Guangdong, China)

**Abstract:** In order to achieve the resource utilization of steel rolling oil sludge, this article studied the pyrolysis products of steel rolling oil sludge, focusing on analyzing the surface morphology, specific surface area, and pore structure of solid products at different pyrolysis temperatures, as well as analyzed the carbon structure changes of solid products based on Raman spectroscopy. Moreover, the dynamic analysis was conducted on the pyrolysis process of steel rolling oil sludge. The results show that the main components in the pyrolysis gas are  $H_2$  and  $CH_4$ . The C-H bond from  $CH_4$  fractured between 700 °C and 800 °C, resulting in the decrease of  $CH_4$  content and the increase of  $H_2$  content. At a pyrolysis temperature of 800 °C, the SEM image of the solid product show densely packed and rough micro-convexities on the surface, with a total specific surface area of 33.682 m<sup>2</sup>/g, and the highest adsorption capacity during nitrogen adsorption equilibrium. This indicates that the pore volume at this pyrolysis temperature is greater than at other temperatures. Based on the Raman spectrum analysis, in the range of 500 °C to 800 °C, the value of  $I_{D1}/I_G$  gradually increases from 2.12 to 3.38 with the increasing temperature, and the amorphous carbon structure increases. In the pyrolysis process, the de-oil rate of oil sludge can be improved by properly

收稿日期:2023-04-06;修回日期:2023-09-27

基金项目:国家重点研发计划重点专项资助项目(2019YFC1905703);广东省省级科技计划资助项目(GDKJ2020002)

通信作者:余雪峰(1978—),博士,教授,主要从事冶金废弃物与能源研究方向。E-mail:shexuefeng@ustb.edu.cn

controlling the temperature and the reaction time. The de-oil rate of oil sludge at different pyrolysis temperatures is more than 94% when the pyrolysis time is 2 hours, and the de-oil rate of oil sludge at 800 °C is 97.29%. Through Friedman Reich Levi method analysis, it is found that the activation energy  $E$  of the pyrolysis reaction of steel rolling oil sludge shows a trend of first increasing, then decreasing, and then increasing with the increase of conversion rate.

**Keywords:** steel rolling oil sludge; pyrolysis; solid products; de-oil rate

轧钢油泥指在钢铁生产过程中产生的含油废弃物,其主要成分为油、水、铁和其他杂质,其中油的含量较高<sup>[1]</sup>。由于其含有大量有毒有害物质,根据《国家危险废物名录》(HW08),轧钢油泥被定义为危险废物<sup>[2]</sup>,如果不进行有效处理,其对环境和人类健康都存在潜在危害。轧钢油泥的长期堆放和未经处理的排放都会污染空气、土壤和水源,威胁到生态环境的稳定性和人类的健康安全<sup>[3]</sup>。因此,对于这种废弃物的处理和利用成为当前环境保护和可持续发展的重要议题。通过对轧钢油泥进行科学有效地处理和回收,是“双碳”目标下的必然趋势,不仅能够减轻其对环境的负面影响,还可以实现资源的有效再利用。

常见处理油泥的方法主要包括焚烧法、热洗涤法、溶剂萃取法、调质-分离法、高温蒸馏法、生物处理法及超声分离法等<sup>[4-9]</sup>。但上述方法大多数存在一些不可避免的问题,如高成本、工艺复杂、高能耗和环境污染等。相比之下,热解技术是一种高效、经济、环保的处理油泥的方法,其优点在于处理彻底、能源回收率高、减量效果好、污染排放少等方面<sup>[10]</sup>。热解技术是将轧钢油泥在高温条件下进行分解和转化,产生有机气体、油和焦炭等多种有用物质,可实现资源化利用和减量化处理。詹咏等<sup>[11]</sup>研究了热解终温对含油污泥产物特性的影响,结果表明在 400~800 °C 区间,随着温度的升高,热解气产率升高,其可燃气的比例也上升,热解残渣量下降,油泥的油回收率提高。GONG 等<sup>[12]</sup>采用扫描电子显微镜(SEM)观察热解固体产物的表面形貌后发现,热解温度为 350 °C 和 400 °C 时孔隙结构较为简单、不发达,而当温度高于 450 °C 时,生成的孔隙结构得到了显著的发育和改善。王江林等<sup>[13]</sup>研究发现,轧钢油泥与聚丙烯共热解能够促进液相产物的轻质化以及氧的脱除,促进羟基的裂解,使得 CO 和 CO<sub>2</sub> 产率提高。LIU 等<sup>[14]</sup>对烟煤的热解展开研究,结果显示,停留时间长和高温导致碳晶体结构更加有序,停留时间对碳微观结构的影响取决于热解温度。

然而,目前国内外关于轧钢油泥热解产物基础

研究相对较少。为此,本文通过对轧钢油泥进行热解实验,探究不同热解温度及热解时间等因素对热解产物的影响。通过气相色谱、SEM、BET、XRD 和拉曼光谱等表征手段,为轧钢油泥热解处理提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

本文所选用轧钢油泥样品取自宝钢某轧钢厂,室温条件下呈黑褐色且较为黏稠,并伴有刺鼻性气味。采用共沸蒸馏法<sup>[15]</sup>测定油泥含水率、含油率、含渣率,测得轧钢油泥中含水率为 23.76%、含油率为 60.64%、含渣率为 15.60%。图 1 所示为实验所使用的轧钢油泥样品。对轧钢油泥的理化特性进行分析,元素分析是采用有机元素分析仪测定,工业分析按照国家标准 GB/T 212—2008 进行分析,原料的分析结果见表 1。



图 1 轧钢油泥样品

Fig.1 Steel rolling oil sludge sample

轧钢油泥成分复杂,除了 C、H、N、S 元素外,还含有其他金属及非金属成分,采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测定其元素含量,结果如表 2 所列。

表1 轧钢油泥的元素分析和工业分析

Table 1 Element analysis and industrial analysis of steel rolling oil sludge

单位:%(质量分数)

成分	元素分析				工业分析		
	N	C	H	S	水分	挥发分	灰分
含量	0.142	41.847	8.822	0.841	22.660	56.210	18.570

表2 轧钢油泥 ICP 测试结果

Table 2 ICP test results of steel rolling oil sludge

元素种类	含量/(mg/g)	元素种类	含量/(mg/g)
Fe	143.50	Mo	0.20
Al	1.72	Ca	0.06
P	1.61	Sb	0.04
Cu	0.76	Na	0.03
As	0.74	Si	0.02
Mn	0.62	B	0.02
Ti	0.59	Mg	0.01
Ni	0.30	—	—

注:“—”代表无数据。

## 1.2 实验装置与方法

采用竖式管式炉进行轧钢油泥的热解实验。称取一定量充分混合的油泥样品于刚玉坩埚中,用吊篮放置于石英管底部,石英管带有密封法兰阀,按照示意图连接好热解装置。

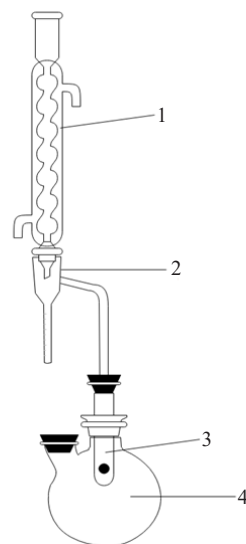
实验开始前,打开控温仪器进行实验参数设置,通入管式炉氮气的流量设定为 100 mL/min,升温速率为 8 °C/min,设定热解终温(500、600、700、800、900 °C)和一定的热解时间,在加热前往石英管反应器持续通入 10 min 的氮气,以确保把管内的空气排出后开始加热,然后用气体采样袋收集热解气体,用于热解气体的分析,实验结束后,在氮气的气氛下冷却至室温,取出轧钢油泥固体产物。

采用 Agilent 7890B 气相色谱分析仪进行热解气体成分检测,进样温度 120 °C,出样温度:检测器 FID(300 °C);TCD2(250 °C);TCD3(250 °C)。柱箱初始温度 60 °C,平衡时间 0.5 min,最高柱箱温度 190 °C。采用 GeminiSEM 500 扫描电子显微镜观察轧钢油泥

热解固体产物的微观结构;采用 Autosorb-IQ-MP 全自动比表面积和孔径分布分析仪(美国康塔仪器公司)对固体产物进行孔结构表征,样品的预处理温度为 150 °C,吸附气体为 N<sub>2</sub>,测试温度 77 K;采用 Smartlab 型 X 射线衍射仪对固体产物进行表征;采用 HORIBA scientific-LabRAM HR evolution 型拉曼光谱仪表征热解固体产物碳结构变化,检测波长选定为 532 nm,拉曼位移为 800~2 000 cm<sup>-1</sup>。

## 1.3 数据处理

为探究热解终温与热解时间对轧钢油泥脱油率的影响,通过共沸蒸馏法得到轧钢油泥热解前后的含油率。共沸蒸馏实验装置如图 2 所示。



1. 冷凝管;2. 分水器;3. 开有溢流孔的玻璃试管;4. 圆底烧瓶。

图2 共沸蒸馏实验装置

Fig.2 Azeotropic distillation experimental device

得到轧钢油泥热解前后的含油率,进而计算出轧钢油泥脱油率,脱油率( $x$ )的定义见式(1)。

$$x = \frac{m_1 \times w_1 - m_2 \times w_2}{m_1 \times w_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $m_1$ 是热解前轧钢油泥的质量; $w_1$ 是进料前轧钢油泥的含油率; $m_2$ 是轧钢油泥热解后热解产物的质量; $w_2$ 是热解后干燥后热解产物的含油率。

为了对轧钢油泥热解过程进行更进一步的理论分析,更好地了解轧钢油泥热解反应的变化,采用动力学模型对热解过程进行动力学分析,通过对活化能大小的比较来判断反应发生的难易程度。

Friedman-Reich-Levi(Friedman)法是一种典型无模式的等转化率法<sup>[16]</sup>,是通过多条升温速率曲线



确定动力学参数,该模型与反应机理函数 $f(\alpha)$ 的选取无关,使得到的活化能更接近真实值。采用热重分析仪(HCT-4)在不同的升温速率(10、20 °C/min和30 °C/min)下,由室温升温到1 000 °C,对轧钢油泥进行热重分析。

Friedman动力学方程为:

$$\ln \left[ \frac{\beta d\alpha}{dT} \right] = \ln [A f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式(2)中: $A$ 为频率因子,单位: $\text{min}^{-1}$ ;  $R$ 为摩尔气体常数, $R=8.314$ ,单位: $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;  $\beta$ 为升温速率,单位: $\text{K}/\text{min}$ ;  $E$ 为活化能,单位: $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $T$ 为温度,单位: $\text{K}$ 。

取同一转化率 $\alpha$ ,通过不同升温速率下相应 $(d\alpha/dT)_T$ 的温度 $T$ ,绘制 $\ln[\beta d\alpha/dT]$ 与 $1/T$ 的关系图,通过直线斜率求出的轧钢油泥的活化能,得出活化能与转化率之间的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解气体产物分析

将轧钢油泥在500、600、700、800、900 °C 5个热解温度,保温2 h的条件下进行热解,所收集的热解气体采用气相色谱法对其组成以及含量进行分析。图3所示为不同热解温度下轧钢油泥热解气体组分变化趋势。

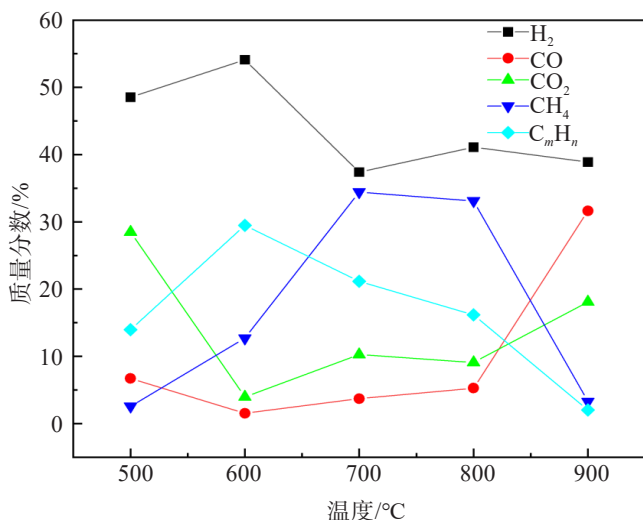


图3 不同温度下轧钢油泥热解气体组分变化趋势

Fig.3 Change trend of pyrolysis gas components of steel rolling oil sludge at different temperatures

因为保护气为 $\text{N}_2$ ,为了消除通入的 $\text{N}_2$ 对热解气体所带来的误差,所以热解气组分不计 $\text{N}_2$ 的百分含量。从图3可以看出,检测到的气体成分有 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_m\text{H}_n$ 烃类,主要成分为 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 。当温

度从500 °C升至600 °C时,油泥热解过程中 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ 以及 $\text{C}_m\text{H}_n$ 烃类含量增加,这是由于油泥中大量油类物质和有机物质从中析出,并发生了二次裂解,部分长链有机物受热后分解成为不凝性小分子热解气体。在600~700 °C温度区间,加氢反应的发生造成了 $\text{H}_2$ 占比下降, $\text{CH}_4$ 的占比上升,在之后的热解温度下发现 $\text{H}_2$ 含量受温度影响较小,保持在较稳定水平。热解温度的提高,使轧钢油泥中的铁元素易于还原,有较强的还原性的单质铁会使芳香烃结构中的 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键的断裂更容易发生<sup>[17]</sup>,这导致了温度在700~900 °C时 $\text{CH}_4$ 的含量减少, $\text{H}_2$ 含量的升高,同时在此温度范围内,甲烷会发生重整反应,可能会影响气体中 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 的变化,导致了 $\text{CH}_4$ 的含量降低,而提高 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 的含量。当热解终温为900 °C时, $\text{CO}$ 含量迅速增加,这是大分子有机物的裂解和缩聚导致。由于当热解温度为800 °C时, $\text{H}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 体积总占比最大, $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}$ 为可燃气体,从回收热解气的角度考虑,热解终温选择800 °C为宜。

### 2.2 热解固体产物分析

#### 2.2.1 表面形貌分析

将热解固体产物研磨成粉末,喷金处理后放入电镜的真空系统抽真空后进行扫描。不同热解温度轧钢油泥固体产物SEM像如图4所示。

可以从扫描电镜照片观察到,样品表面有较密集微凸,颗粒大小和分布存在不均匀情况,部分颗粒较大。当热解温度从500 °C升高到800 °C时,随着温度的升高,表面的小颗粒凸起且更聚集,粗糙密集的微凸起会增大样品的比表面积;当热解温度为900 °C时,表面凸起微观颗粒数量减少、颗粒增大;增大观察倍数后观察到样品表面呈现为板片状,表面较为光滑,板块碎裂明显,空隙和微观小颗粒减少,这也会使得样品的比表面积急剧降低。

#### 2.2.2 BET分析

图5所示为不同热解温度下轧钢油泥固体产物的氮气吸附—脱附等温线和相应的孔径分布。从图5(a)中可以观察到,根据IUPAC提出的物理吸附等温线分类<sup>[18]</sup>,样品的吸附等温线为典型的I型和IV型等温线结合,表明轧钢油泥热解过程中即产生了微孔结构,又产生了一定数量的中孔。当热解温度从500 °C升高至800 °C时,轧钢油泥热解固体产物吸附平衡时的吸附量逐渐升高,在800 °C时吸附平衡时的吸附量最高,也说明了此热解温度下的孔容积大于其他温度。

从图5(b)中的DFT孔径分布图可以看出,5个样品在2.5~2 nm范围内均出现了明显的峰,说明在

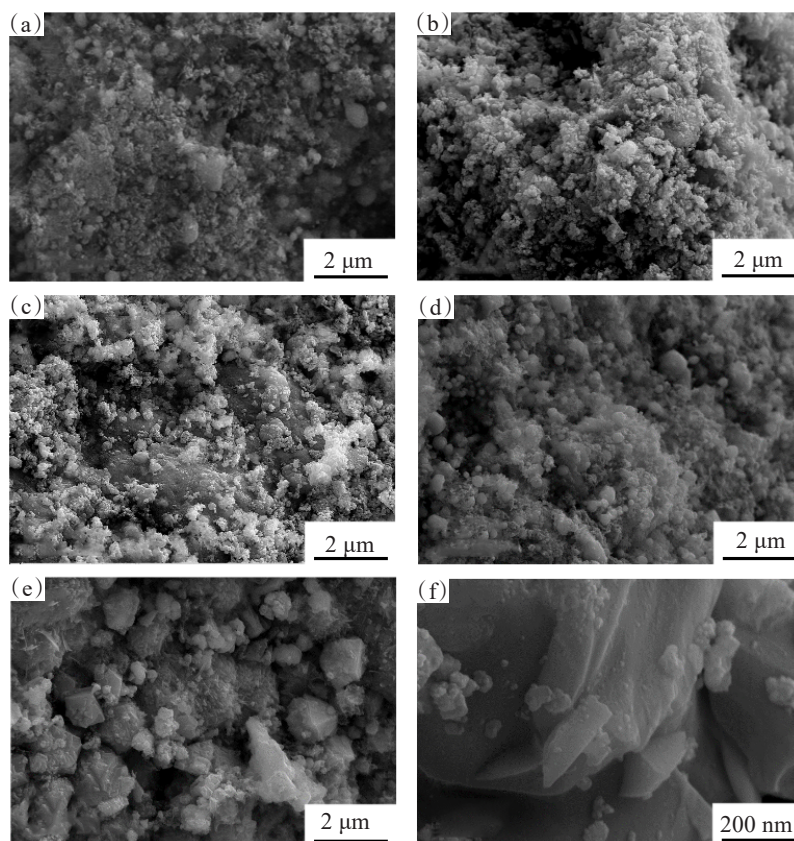


图 4 不同热解温度下固体产物 SEM 像: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 900 °C

Fig.4 SEM diagram of solid products at different pyrolysis temperatures: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 900 °C

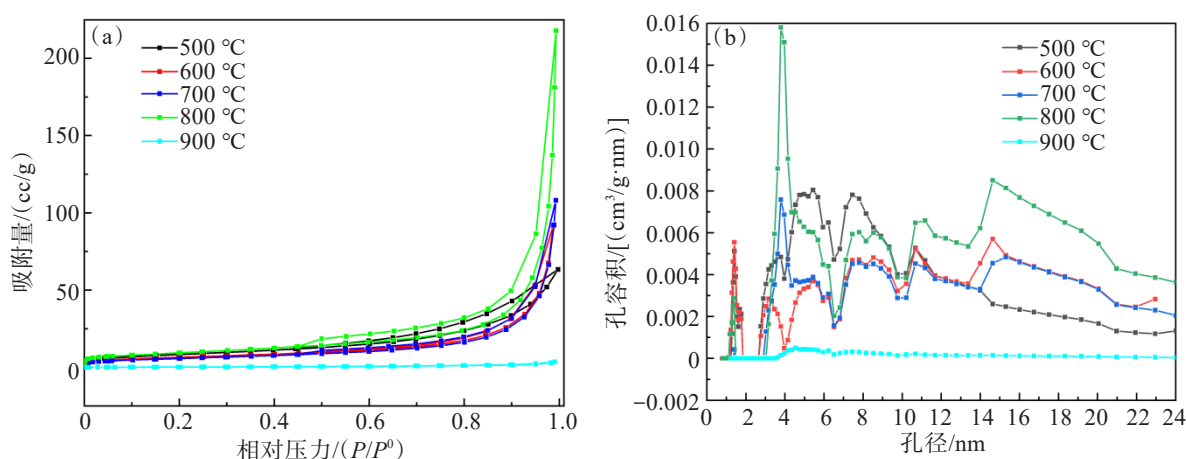


图 5 轧钢油泥固体产物的  $N_2$  吸附-脱附等温线和 DFT 孔径分布:

(a) 轧钢油泥固体产物的  $N_2$  吸附-脱附等温线; (b) DFT 孔径分布

Fig.5  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and DFT pore size distribution of solid products of steel rolling oil sludge:

(a)  $N_2$  adsorption-desorption isotherm of solid products of steel rolling sludge; (b) distribution map of DFT pore size; (b) DFT aperture distribution map

这个范围内有一定的微孔结构;在 2~25 nm 范围内多次出现宽峰,说明样品存在大量中孔结构。当热解终温为 800 °C 时,峰面积更大、强度更高,说明 800 °C 含有更多的中孔结构,这与其氮气吸附-脱附等温

线结果一致。表 3 所列为轧钢油泥不同热解温度下比表面积和孔结构参数。从结果中可以看出,800 °C 时样品的比表面积、总孔容积和平均孔径均达到最大;当温度升高到 900 °C 时,样品的比表面积和总孔

容积急剧减少,这是由于此温度下轧钢油泥中的铁氧化物大量还原,对孔径造成堵塞或焦炭大量的消耗导致的孔隙的坍塌。

表 3 不同热解温度下比表面积和孔结构参数  
Table 3 Specific surface area and pore structure parameters at different pyrolysis temperatures

温度/℃	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_t/(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_p/\text{nm}$
500	30.532	0.098	12.84
600	23.575	0.141	23.99
700	20.861	0.167	32.06
800	33.682	0.337	40.40
900	0.794	0.005	27.61

注: $S_{\text{BET}}$ 为 BET 比表面积, $V_t$ 是总孔容积, $D_p$ 为平均孔径。

2.2.3 XRD 分析

为了研究轧钢油泥热解固体产物中的晶体变化,采用 X 射线衍射对热解终温为 500~900 ℃的热解固体产物进行物相组成分析,XRD 图谱结果如图 6 所示。

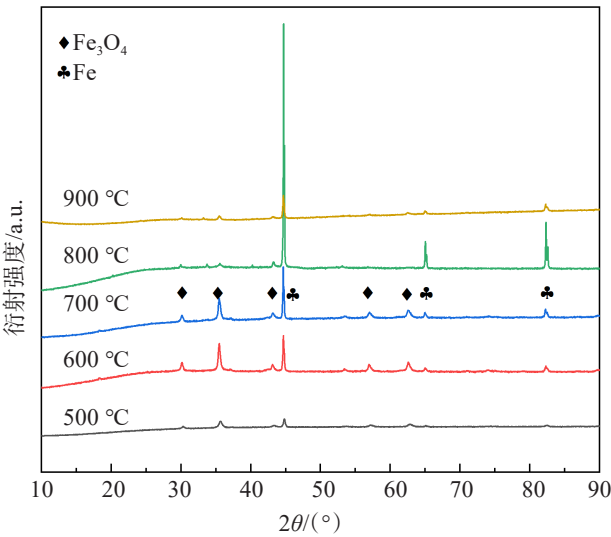


图 6 不同热解温度下固体产物 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of solid products at different pyrolysis temperatures

在不同热解温度下,样品的 XRD 图谱有所不同。图谱中出现了较为明显的 3 个晶面衍射峰(110)、(200)和(211)晶面,与 Fe 的衍射峰相一致;对于热解终温为 700 ℃的固体产物,在  $2\theta$  为  $30.1^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $43.1^\circ$ 、 $56.9^\circ$ 、 $62.5^\circ$  处的衍射峰属于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。轧钢油泥

碳化过程中,铁氧化物的还原是一个关键的反应过程,还原过程从  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}(\text{OH})$  到  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ ,最终还原成  $\text{Fe}^{[19]}$ ,这证实了热解过程 TG 曲线的第三阶段(680~916 ℃)样品的失重主要是轧钢油泥中的铁氧化物与热解生成的半焦产物发生还原反应造成的。

2.2.4 拉曼分析

在拉曼测试中每个样品取 3 个点进行检测,使用多个数据点并计算平均值,以减少任何单个数据点的可能误差对结果的影响,以确保数据的可靠性。使用 Origin 对拉曼 Raman 数据进行分峰拟合。轧钢油泥固体产物碳结构的拉曼光谱如图 7 所示。

在拉曼光谱分析中,D1 峰通常位于波长为  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  的位置,对应的是无定形碳或无序碳的振动频率,与材料的缺陷程度相关,当材料中存在碳链的不规则性或缺陷会导致其 D1 峰的强度增加<sup>[20]</sup>。而 G 峰则通常位于  $1\,580\text{ cm}^{-1}$  处,对应的是有序的石墨碳结构的振动频率,它是由碳环或长链中的所有  $\text{sp}^2$  杂化轨道对的拉伸振动所引起的<sup>[21]</sup>;除此之外,还可以通过计算  $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$  的比值来确定样品中碳结构的缺陷程度和石墨化程度, $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$  代表峰强度的比值,其值越大,表示样品中无定形碳和缺陷的程度越高;相反, $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$  的值越小,表示样品中石墨晶格的数量越多,石墨化程度越高<sup>[22]</sup>。从 500~800 ℃,随着热解温度升高, $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$  的值逐渐增大,在 800 ℃时  $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$  数值达到最大,意味着此温度的碳化产物无定形碳结构更多,也具有较大的比表面积。

2.3 油泥脱油率

2.3.1 热解温度对脱油率的影响

热解反应的温度是影响反应过程的关键因素之一<sup>[23]</sup>,只有在适当的温度下,油泥中的大分子物质才能被高效地分解。因此,在热解过程中,合理地控制反应的温度,可以提高油泥的脱油率。

表 4 所列为热解时间 2 h,不同热解终温下轧钢油泥固体产物的含油率和脱油率。

由表 4 可知,随着热解温度的升高,油泥产物的含油率会逐渐降低,而油泥的脱油率逐渐升高。这是由于随着温度升高,油泥中的大分子化合物开始分解转变为小分子量物质,油含量降低,产生更多的气态物质,这也有助于提高油泥中的脱油率。热解时间为 2 h 时,油泥脱油率均大于 94%,含油率在热解温度为 800 ℃时低于 10%,比较 900 ℃和 800 ℃的脱油率,发现两者之间变化不大,呈现出趋于稳定的趋势,考虑经济和能耗,热解温度选取为 800 ℃。



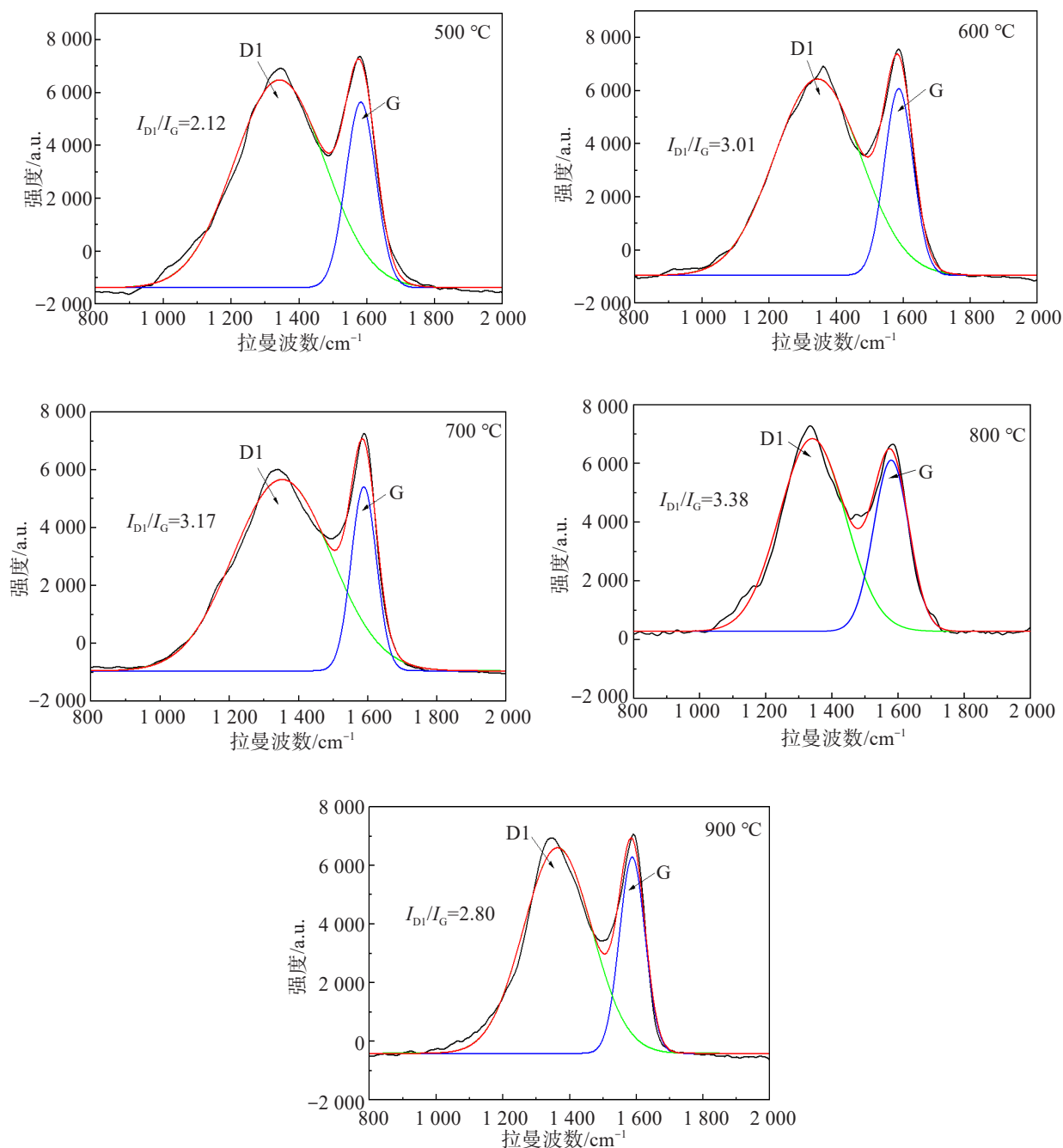


图7 轧钢油泥固体产物碳结构的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectrum of carbon structure of solid product of steel rolling oil sludge

表4 不同热解温度条件下轧钢油泥脱油率

Table 4 De-oil rate of rolling oil sludge at different pyrolysis temperatures

热解温度/°C	含油率/%	脱油率/%
500	13.46	94.37
600	12.06	95.38
700	11.69	95.98
800	8.26	97.29
900	7.85	97.46

## 2.3.2 热解时间对脱油率的影响

表5所列为800 °C时,热解时间从1 h增至3 h条件下轧钢油泥固体产物的含油率和脱油率。

由表5可以看出,热解时间对热解固体产物的含油率和油泥的脱油率有一定的影响,当热解终温相同时,随着热解时间增加,产物的含油率降低,轧钢油泥的脱油率升高,但差异微小。比较热解温度与热解时间2个影响油泥脱油率的因素,可以发现热解温度对脱油率的影响更大。热解时间为2 h,脱油率为97.29%,继续延长热解时间可以发现脱油率的变

表 5 不同热解时间条件下轧钢油泥脱油率

Table 5 De-oil rate of rolling oil sludge under different pyrolysis time conditions

热解时间/h	含油率/%	脱油率/%
1.0	10.66	96.00
1.5	8.74	96.85
2.0	8.26	97.29
2.5	7.53	97.63
3.0	7.21	97.78

化不大,结合文献[24-25]报道可知,热解时间设置为 2 h 比较合理。

2.4 动力学分析

采用 Friedman-Reich-Levi (Friedman) 法对轧钢油泥的热解进行动力学分析。取转化率( $\alpha$ )为某些特定值,找到不同升温速率( $\beta$ )下所对应的( $da/dT$ )和温度  $1/T$ ,利用  $\ln[\beta da/dT]$  对  $1/T$  作图,采用线性拟合直线,然后根据拟合直线的斜率( $E/R$ ),即可求出活化能( $E$ )。图 8 所示为轧钢油泥热解时采用 Friedman 法进行动力学分析的拟合结果。

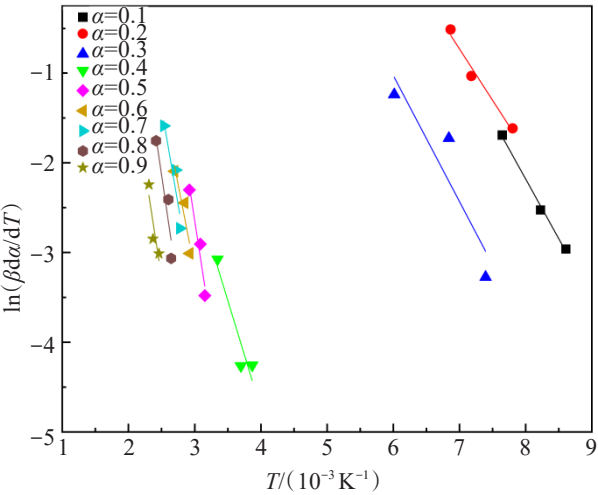


图 8 轧钢油泥 Friedman 法拟合结果

Fig.8 Fitting results of Friedman method for steel rolling oil sludge

其热解反应活化能见表 6。活化能( $E$ )随着转化率的增加先增加后减少再增加,与文献[1]中  $E-\alpha$  关系相符。第一次活化能的升高是由于挥发分沸点的升高,活化能的再次升高可能的原因为重质油的热解或高温段时轧钢油泥中铁氧化物与残炭发生还原反应,使得反应难度加大,活化能升高。

表 6 轧钢油泥 Friedman 法得到的热分解反应活化能

Table 6 Activation energy of thermal decomposition reaction obtained by Friedman method for steel

转化率( $\alpha$ )	活化能/(kJ/mol)	$R^2$
0.1	21.06	0.996 0
0.2	29.51	0.976 0
0.3	31.68	0.844 2
0.4	50.13	0.895 6
0.5	79.95	0.949 9
0.6	51.48	0.894 3
0.7	35.76	0.879 9
0.8	42.02	0.880 5
0.9	49.69	0.817 5

3 结 论

1)轧钢油泥热解气的主要成分是  $H_2$  和  $CH_4$ ,同时也含有其他短链烃和  $CO$ 。单质铁的存在会使烃结构中的  $C-C$  和  $C-H$  键的断裂更容易发生,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,单质铁对甲烷产生催化效果,使得甲烷的产量减少, $H_2$  含量升高。

2)热解温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,轧钢油泥固体产物的表面形貌呈现更多密集微凸,表面粗糙的微小凸起使样品的表面积增加,所以此温度样品的比表面积最大,这与其氮气吸附—脱附等温线结果一致;通过对拉曼光谱进行分析,发现热解温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $I_{D1}/I_G$  数值最大,此温度下的热解产物无定形碳结构更多,具有最大的比表面积。

3)在对影响轧钢油泥脱油率 2 个因素的研究中发现,热解温度对轧钢油泥脱油率的影响比热解时间的影响更明显。油泥的脱油率随着热解温度的升高、热解时间增加都呈现上升趋势的,合理地控制反应的温度和时间是有效提高油泥的脱油率的关键,考虑经济和能耗,热解温度选取为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,热解时间为 2 h,可达到较优的脱油效果。

4)通过 Friedman 模型动力学方程发现,轧钢油泥热解反应活化能( $E$ )随转化率的增加呈现先增加



后减少再增加的趋势。在转化率 $\alpha=0.5$ 时,活化能出现第一个转折点,活化能的大小为79.95 kJ/mol;第二次活化能升高的原因为高温条件下重质油的热解或轧钢油泥中铁氧化物与残炭发生反应,使反应难度增加。

## 参考文献:

- [1] BISWAL B K, TIWARI S N, MUKHERJI S. Biodegradation of oil in oily sludges from steel Mills[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(4): 1700-1703.
- [2] 周佩. 轧制油泥资源化工艺研究[D]. 上海:华东理工大学, 2019.
- [3] 侯洪宇,于淑娟,耿继双,等. 一种利用废酸泥生产烧结矿的方法:CN104419821A[P]. 2015-03-18.
- [4] 孟照瑜,袁新,赵金刚,等. “清洗-离心-热解法”处理油泥砂试验研究[J]. 山东化工, 2019, 48(22): 134-136.
- [5] 安静,周龙涛,贾悦,等. 新疆油田含油污泥破乳-离心脱水工艺优化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2721-2729.
- [6] 朱雨晴,佟乐,刘蔷薇,等. 生物法处理含油污泥研究进展[J]. 辽宁化工, 2020, 49(4): 393-395.
- [7] 徐鹏飞,杨大正,耿继双,等. 热轧油泥在线气浮除油中试研究[J]. 鞍钢技术, 2019(1): 36-40.
- [8] 余彬,王恩志,李江平,等. 热解条件对废旧电路板微波热解特性影响[J]. 江西冶金, 2023, 43(2): 114-120.
- [9] 李宇轩,张纯,刘辉,等. 微波辅助热解制备铁氮/生物炭及其芬顿催化活性[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(6): 34-41.
- [10] JIN Y Q, ZHENG X Y, CHU X L, et al. Oil recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(27): 9213-9217.
- [11] 詹咏,张领军,谢加才,等. 热解终温对含油污泥三相产物特性的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2409-2416.
- [12] GONG Z Q, LIU C, WANG M, et al. Experimental study on catalytic pyrolysis of oil sludge under mild temperature[J]. Science of the Total Environment, 2020, 708: 135039.
- [13] 王江林,林顺洪,杨宇,等. 轧钢油泥与聚丙烯共热解特性及产物分布[J]. 石油学报(石油加工), 2022, 38(3): 644-652.
- [14] LIU M J, BAI J, YU J L, et al. Correlation between char gasification characteristics at different stages and microstructure of char by combining X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(4): 4162-4172.
- [15] 朱嘉卉. 含油污泥的理化特性研究与分析[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [16] LIU J G, JIANG X M, ZHOU L S, et al. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1208-1215.
- [17] ZHU J, SHI H W, ZHUO X, et al. Fe-catalyzed synthesis of porous carbons spheres with high graphitization degree for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(10): 5995-6000.
- [18] QIU J H, WANG G H, BAO Y C, et al. Effect of oxidative modification of coal tar pitch-based mesoporous activated carbon on the adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 129: 85-90.
- [19] 鲁文涛,何晶晶,邵立明,等. 轧钢含油污泥的热解与动力学分析[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1024-1030.
- [20] AZARGOHAR R, NANDA S, KOZINSKI J A, et al. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass[J]. Fuel, 2014, 125: 90-100.
- [21] WU S Y, HUANG S, JI L Y, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained-flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122: 67-75.
- [22] 林炳丞. 高含油污泥的定向催化热解研究[D]. 杭州:浙江大学, 2020.
- [23] 宋健清,李玉虎,张敏,等. 直接热解法制备棒状二氧化锆粉体[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(4): 28-34.
- [24] 汤超,刘忠运,赵楠,等. 辽河油田含油污泥资源化利用的研究[J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(4): 52-53.
- [25] 郑发,李浩文,林法伟,等. 大庆罐底油泥热解特性及污染物释放特性[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 476-484.

(责任编辑:王庆龙)