



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202003141

中图分类号 X705

文献标识码 A

杨慧芬, 李真, 付鹏, 等. 罐底油泥热解产物高附加值利用途径[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 717-726.

YANG Huifen, LI Zhen, FU Peng, et al. High value-added utilization approach of pyrolysis products generated by tank bottom oily sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 717-726.

罐底油泥热解产物高附加值利用途径

杨慧芬^{1,*}, 李真¹, 付鹏¹, 宋振国², 杨航², 马文凯¹

1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083

2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628

第一作者: 杨慧芬(1964—), 女, 博士, 教授。研究方向: 固体废物资源化。E-mail: yanghf@ustb.edu.cn

*通信作者

摘要 为探讨罐底油泥热解产物的高附加值利用途径, 利用 GC-MS、XRF、XRD、SEM-EDS 等方法对罐底油泥热解产物进行了详细的性能分析。在此基础上, 选择 3 种典型阴离子 Cr(VI)、 PO_4^{3-} 和 F^- 和 3 种典型阳离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 进行了吸附去除实验。结果表明: 罐底油泥热解得到的油品, 其烷烃化合物含量高达 50.91%, 碳数主要分布在 (n-C12)~(n-C30), 与矿物浮选药剂制备原料的性能类似; 热解得到的残渣具有疏松多孔的结构, 其结构骨架由元素 C、S、Fe、Ca、Al、Si、O 等共同构成, 且以 FeS 、 Fe_{1-x}S 、 Fe_7S_8 、 CaS 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体矿物及非晶态物相形式镶嵌在其中, 在水中可起到还原剂、硫化物沉淀剂和钙盐沉淀剂的作用; 热解渣对水中阴、阳离子均有很高的去除率, 在热解渣用量分别为 3、10、12、1、0.8 和 0.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI)、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率分别达到 99.6%、98.9%、96.8%、99.3%、98.9% 和 99.4%。XRD 分析结果表明, 上述污染离子的去除是通过在热解渣表面生成 FeCr_2O_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaF_2 、 CdS 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CdAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 PbS 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 CuS 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 沉淀而实现的。本实验结果可为罐底油泥热解产物尤其热解渣的高附加值利用途径提供参考。

关键词 罐底油泥; 油品; 热解渣; 污染阴离子; 污染阳离子; 吸附材料

在石油勘探、开采、炼制、清罐和储运过程中, 由于事故、跑冒滴漏、自然沉降等原因会产生大量的含油污泥。这些污泥主要分为落地油泥、罐底油泥和炼厂油泥 3 类。罐底油泥是原油中的石蜡、沥青质、胶质等重质组分和所夹带的少量机械杂质、沙粒、泥土、重金属盐类等无机杂质在原油长期储存过程中, 自然沉降在储油罐底部形成的黑稠淤泥。据统计^[1-2], 罐底油泥的体积通常约占储油罐的 1%, 我国每年平均产生 100×10^4 t 以上的罐底油泥。

罐底油泥中含有苯系物、酚类及锌、铅、铜、镍、铬等少量重金属^[3], 我国已将其列入危险废物名录^[4]。罐底油泥与其他油泥相比, 碳氢化合物(油)含量较高。目前采用的集中堆放干化和集中填埋的处理方式^[5], 这不仅会造成严重的环境污染, 也会造成其中石油资源的极大浪费。因此, 通过罐底油泥中油品的回收实现罐底油泥的资源化、减量化和无害化是石化行业极为关注且亟待解决的重要课题。

目前已开发的自罐底油泥中回收油品的的方法包括溶剂萃取^[6-8]、热化学^[9-12]、热解^[13-14]、泡沫浮

收稿日期: 2020-03-21; 录用日期: 2020-10-22

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目 (BGRIMM-KJSKL-2019-15)

选^[15-16]、超声波^[17]、水强化CO₂萃取^[18]、生物法^[19-20]等。其中,通过热解法回收油品是在无氧或缺氧条件下,将油泥加热到一定温度,使其中的大分子烃类物质裂解成轻质组分,再通过冷凝方式分离获取油品的办法。热解法处理规模大并可获得高附加值油品,从而受到了广泛的关注^[21]。为了获得更高的油品回收率并降低热解温度,研究人员在热解工艺、设备方面进行了深入研究。ZUOJIAO等^[22]在罐底油泥热解前,对罐底油泥进行HNO₃氧化/酸化预处理,使热解温度由700℃降到550℃,同时油品回收率从4.41%提高到27.53%,热解渣的亚甲基蓝吸附值达到89.25 mg·g⁻¹。LIN等^[23]利用白云石作为催化剂,在特殊的U型反应器中对罐底油泥进行催化热解,发现油品中饱和烃含量增加了45.0%,沥青质含量减少了88.5%。CHENG等^[14]探讨了在罐底油泥热解过程中注入蒸汽和添加灰分对油品成分分布和质量的影响,发现注入蒸汽和添加灰分对提高油品的质量和回收率均有积极的影响。DOMINGUEZ等^[24]对微波、电炉热解罐底油泥所得油品进行了比较,发现微波热解所得油品的主要成分是正构烷烃、1-烯烃和芳香族化合物,而电炉热解产生的油品与微波炉完全不同。GONG等^[13]在研究罐底油泥热解回收其中油品的同时,也研究了热解碳的产量及其燃烧性能,发现当热解温度大于600℃时会降低油品的产量,而热解碳的产量始终维持在55%左右。截至目前,针对罐底油泥资源化的研究较多集中在回收其中的油品上,但针对热解过程产生的热解渣的利用方面则鲜见报道。ZUOJIAO等^[22]和GONG等^[13]对热解渣性能进行了分析,但未涉及热解渣的高附加值利用研究。本研究拟通过对罐底油泥热解产物尤其是热解渣的性能分析,寻找热解产物高附加值利用的途径,以期对罐底油泥的无害化、资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 罐底油泥

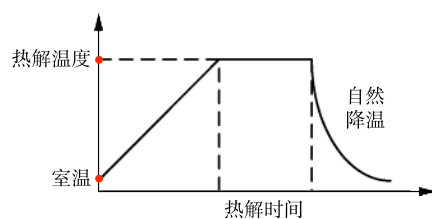
罐底油泥取自北京燕山石化公司储油罐。取回的油泥为黑色黏稠膏状物,流动性差,有油亮光泽,乳化严重,散发出恶臭气味,其水分、总有机物、无机物含量分别为24.29%、70.82%、4.89%。总有机物中,饱和烃、芳香烃、胶质、沥青质分别占54.92%、19.68%、13.96%、10.07%。

1.2 罐底油泥热解方法

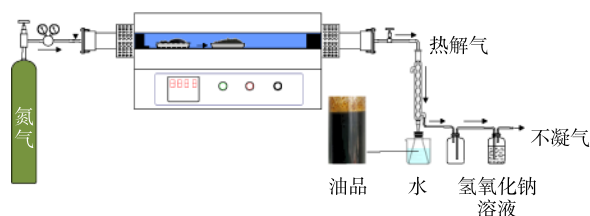
罐底油泥的热解在管式炉中进行,图1为热解装置示意图。罐底油泥充分混匀后,置于弧形刚玉坩埚舟,放入管式炉恒温区,在热解温度750℃、氮气流量100 mL·min⁻¹、升温速度5℃·min⁻¹条件下热解反应75 min。挥发出的热解气通过冷凝管,冷凝后作为热解油品;不凝气通入碱液,处理后排空;坩埚中剩余残渣为热解渣,在炉中冷却至室温后取出,磨细至1 mm以下,备用。

1.3 分析和实验方法

利用Agilent 7890-5975气相色谱质谱(GC-MS)联用仪测试和分析油品成分及含量,利用德国MRU VARIO PLUS烟气分析仪测定不凝气成分和含量。利用X-射线荧光光谱仪(XRF)普查热解渣成分,再利用化学分析法准确测定其主要成分含量。利用《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557-2010)^[25]与《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)^[26]分别进行热解渣的浸出实验,并根据



(a) 热解时间与热解温度示意图



(b) 热解装置

图1 罐底油泥热解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis device for tank bottom oily sludge

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[27] 判断其毒性。利用扫描电镜-能谱仪 (SEM-EDS) 分析热解渣的形貌及微观成分, 利用 X-射线粉晶衍射 (XRD) 方法分析其物相组成, 利用 HQ30d 便携式 pH 计测量热解渣溶液的碱性。

选择 3 种典型污染阴离子 Cr(VI) 、 PO_4^{3-} 和 F^- 和 3 种典型污染阳离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 进行污染离子的吸附去除实验。分别用分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 H_3PO_4 和 HF 药剂配制污染阴离子浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液, 用硫酸调整溶液 pH 至 2。分别用分析纯 CdSO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 药剂配制污染阳离子浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液, 不调整溶液 pH。量取配置的污染离子水溶液 100 mL, 放进 250 mL 锥形瓶中, 再称取设计重量的热解渣加入其中。锥形瓶置于 30°C 恒温摇床, 以转速 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 60 min 后取出, 在 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心机中离心 10 min, 获得上清液, 用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定上清液中剩余污染离子浓度, 并根据式 (1) 计算污染离子的去除率, 污染离子的去除率越高, 说明热解渣对这种污染离子的吸附去除能力越强。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为污染离子去除率; C_0 、 C_e 分别为溶液中污染离子的初始浓度和反应后的剩余浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热解油品及热解渣特性分析

罐底油泥热解产物包括油品、不凝气和热解渣 3 种, 以油品为主。图 2 为热解油品的 GC-MS 谱图。谱图中明显可见饱和烃的典型峰^[28], 其碳数为 C10~C33, 但主要分布于 C12~C30, 而且主要是烷烃混合物。烯烃等其他有机化合物占比较少。油品中鉴定出 57 种有机化合物, 包括烷烃、烯烃、萘、蒽、菲等。

表 1 为 GC-MS 法鉴定的油品中主要化合物及其相对含量。由表 1 可见, 油品中烷烃化合物的含量高达 50.91%, 占总油品的 75.14%。其中, (*n*-C12)~(*n*-C30) 正构烷烃化合物、(*i*-C13)~(*n*-C15) 异构烷烃化合物含量分别为 47.05%、3.86%, 分别占总烷烃化合物 92.42%、7.58%。油品中也含有 (1-C13)~(1-C19) 烯烃化合物占 7.61%。其他类型的有机化合物占 9.23%。(*n*-C12)~(*n*-C30) 的油品除了可作为燃料油和石化工业原料^[29] 使用外, 也是制备矿物浮选药剂的极好原料^[30]。例如, 氧化石蜡皂就是以石油炼制过程的副产物 (含 15~40 个碳原子的饱和烃类混合物) 为原料, 在温度为 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 时, 以空气为氧化剂, 高锰酸钾为催化剂进行氧化加工、皂化而制得的一种浮选药剂。

热解渣产率一般为 13%~15%, 是一种黑色粉末, 无特殊气味, 其密度为 $0.835 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。利用 XRF 法检出了 22 种无机元素, 结果见表 2。热解渣中的主要元素包括 Fe、S、Ca、Al、Si, 还含有少量的 Zn、Ni、Cu、Cr、Pb、As 等重金属元素。

热解渣中主要成分 Fe、CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、S、C 的准确含量分别为 25.69%、11.40%、8.52%、8.06%、18.43%、22.70%, 其中 Fe、S、C 三者含量合计 66.82%, 由于 C 的相对分子质量仅为 12, 所以, C 的摩尔分数较 Fe、S 高, 表明热解渣是一种炭质复合材料。

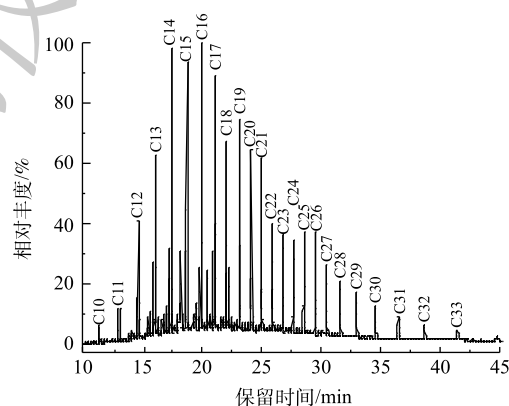


图 2 油品的 GC-MS 谱图

Fig. 2 GC-MS spectrum of oils received by pyrolysis

表1 GC-MS法鉴定的油品中主要化合物及其相对含量
Table 1 Main compounds identified by GC-MS and their relative contents

序号	时间/min	化合物	面积比/%	序号	时间/min	化合物	面积比/%
1	6.23	1-C9烯烃	0.04	30	20.91	1-C17烯烃	1.09
2	9.66	<i>n</i> -C9	0.06	31	20.99	<i>n</i> -C17	3.55
3	11.23	1-C10烯烃	0.22	32	21.05	Pr	1.86
4	11.37	<i>n</i> -C10	0.22	33	21.99	1-C18烯烃	1.00
5	12.88	1-C11烯烃	0.50	34	22.07	<i>n</i> -C18	2.80
6	13.02	<i>n</i> -C11	0.69	35	22.18	Ph	1.18
7	14.43	1-C12烯烃	0.76	36	22.50	菲	0.32
8	14.55	<i>n</i> -C12	1.72	37	22.60	蒽	0.12
9	14.69	萘	0.14	38	22.73	甲基菲	0.16
10	14.75	<i>i</i> -C13	0.58	39	23.03	1-C19烯烃	1.08
11	15.28	C6-环己烷	0.55	40	23.09	<i>n</i> -C19	2.80
12	15.49	<i>i</i> -C13	0.35	41	24.01	1-C20烯烃	0.65
13	15.61	<i>i</i> -C13	0.70	42	24.07	<i>n</i> -C20	2.43
14	15.90	1-C13烯烃	1.03	43	24.95	1-C21烯烃	0.55
15	16.00	<i>n</i> -C13	2.57	44	25.01	<i>n</i> -C21	2.41
16	16.32	2-甲基萘	0.33	45	25.85	1-C22烯烃	0.63
17	16.59	1-甲基萘	0.35	46	25.91	<i>n</i> -C22	2.01
18	17.06	<i>i</i> -C14	0.80	47	26.76	<i>n</i> -C23	2.52
19	17.26	1-C14烯烃	1.15	48	27.60	<i>n</i> -C24	2.33
20	17.36	<i>n</i> -C14	3.58	49	28.46	<i>n</i> -C25	2.28
21	17.83	C2-萘	0.37	50	29.39	<i>n</i> -C26	2.08
22	18.04	C2-萘	0.55	51	30.41	<i>n</i> -C27	1.86
23	18.10	C2-萘	0.74	52	31.58	<i>n</i> -C28	1.57
24	18.18	<i>i</i> -C15	1.43	53	32.92	<i>n</i> -C29	1.40
25	18.28	C2-萘	0.26	54	34.49	<i>n</i> -C30	1.15
26	18.55	1-C15烯烃	1.15	55	36.37	<i>n</i> -C31	0.95
27	18.65	<i>n</i> -C15	4.10	56	38.61	<i>n</i> -C32	0.72
28	19.77	1-C16烯烃	1.11	57	44.61	<i>n</i> -C33	0.34
29	19.85	<i>n</i> -C16	3.89				

注：面积比总计为67.75%。

表3反映了热解渣中重金属含量、浸出浓度与排放浓度对比结果。可见，2种浸出方法浸出的重金属浓度不同。HJ/T 299-2007法浸出浓度明显高于HJ 557-2010浸出浓度，但2者浸出浓度均远低于GB 8978-1996重金属排放标准。可以判断，热解渣即使在强酸性体系中使用，其重金属也是稳定的，不会造成二次环境污染。

图3反映了热解渣的SEM-EDS分析结果。可以看出，热解渣中主要存在A、B、C3种代表性颗粒，3种颗粒的内部结构分别见图3(b)、图3(c)、图3(d)。显然，颗粒A内部为多孔空间网状结构，颗粒B、C内部均为空间层状结构。在3种颗粒中选择代表性的D、E、F3点进行EDS分析，

表 2 热解渣的 XRF 分析

Table 2 XRF analysis of pyrolysis residue

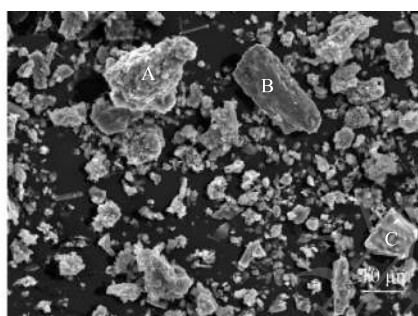
元素	质量分数/%	标准差	元素	质量分数/%	标准差
Fe	25.35	0.330	Sr	0.078	0.003
S	18.87	0.210	Ni	0.062	0.01
Ca	5.920	0.200	Ti	0.062	0.022
Al	4.210	0.440	Cu	0.039	0.007
Si	2.160	0.130	Cr	0.023	0.009
Cl	0.398	0.030	Pb	0.007	0.002
Mn	0.394	0.028	Sb	0.006	0.002
Zn	0.300	0.013	Zr	0.005	0.001
Ba	0.278	0.013	As	0.004	0.002
K	0.183	0.034	Mo	0.003	0.001
V	0.100	0.015	Nb	0.003	0.001

表 3 热解渣中重金属质量分数及其浸出浓度和排放标准

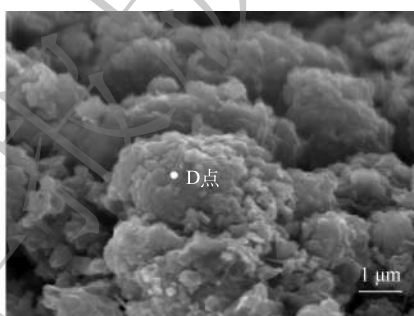
Table 3 Mass fraction and leaching concentration of heavy metals in pyrolysis residue and discharge standards

重金属种类	重金属质量分数/%	重金属浸出浓度/(mg·L ⁻¹)		排放标准/(mg·L ⁻¹)
		A ¹⁾	B ²⁾	
Cu	0.032	ND	ND	500
Cr	0.021	3.16	25.19	500
Pb	0.007	ND	0.468	1 000
Zn	0.20	22.62	432	2 000
As	0.004	0.038	9.369	500
Ni	0.071	3.02	52.61	1 000

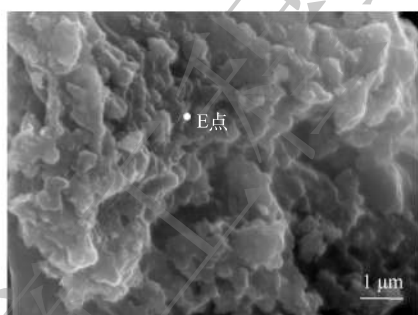
注：ND为未检出；1)为HJ 557-2010；2)为HJ/T 299-2007；3)为GB 8978-1996。



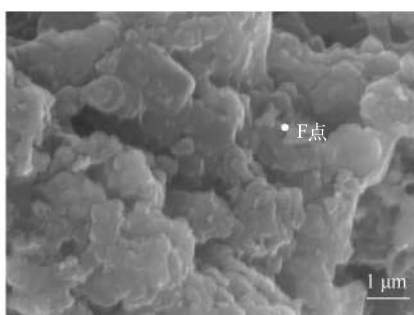
(a) 热解渣



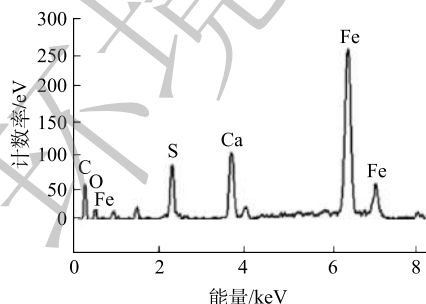
(b) A颗粒的放大图



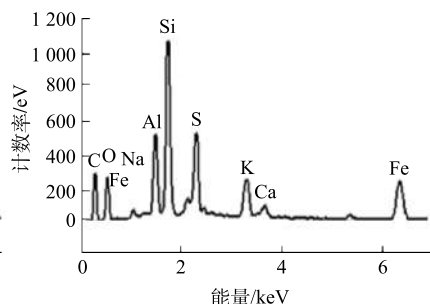
(c) B颗粒的放大图



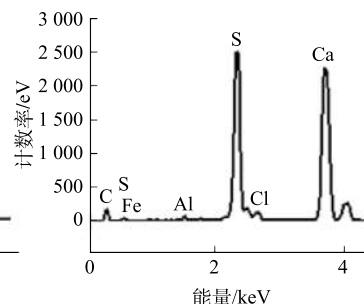
(d) C颗粒的放大图



(e) D点的能谱图



(f) E点的能谱图



(g) F点的能谱图

图 3 热解渣中 A 颗粒、B 颗粒、C 颗粒的 SEM 和 D 点、E 点、F 点的能谱图

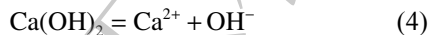
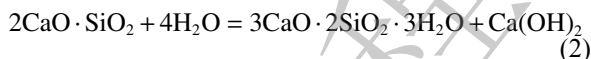
Fig. 3 SEM images of particle A, particle B and particle C in pyrolysis residue and EDS of points D, E and F

结果见图3(e)、图3(f)、图3(g)。可以看出,不同点均由C、S、Fe、Ca、Al、Si等元素组成,但不同点的元素含量不同,表明热解渣多孔结构的骨架由含量不同的元素C、S、Fe、Ca、Al、Si等共同构成。

图4反映了热解渣的物相组成。可以看出,热解渣中的S、Fe、Ca、O、Al、Si元素主要以 FeS 、 Fe_{1-x}S 、 Fe_7S_8 、 CaS 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体化合物的形式存在。在XRD中未见元素C的衍射峰,表明元素C是以非晶态的形式存在于热解渣中。热解渣中 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 含量较高,而XRD中仅见到 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体衍射峰,说明热解渣中多数的 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 可能以非晶态的硅酸盐或铝硅酸盐的形式存在。

2.2 热解渣吸附去除水中污染离子的可行性

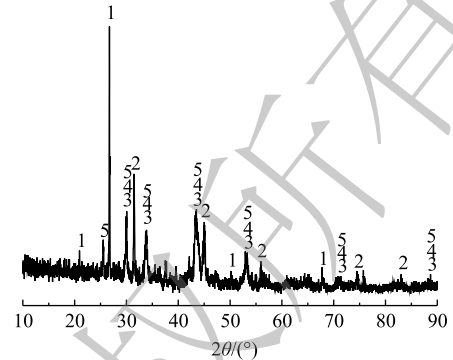
由热解渣特性分析可知,热解渣中的S多以低价形式存在,而低价 S^{2-} 具有还原性,也具有与重金属离子生成硫化物沉淀的作用。这一特性使热解渣具有充当水中污染 Cr(VI) 的还原剂、污染重金属的硫化剂使用的可能。此外,热解渣在水溶液中呈碱性,图5为热解渣用量对 $\text{pH}=2$ 的硫酸溶液 pH 的影响。显然, $\text{pH}=2$ 的硫酸溶液加入热解渣后,其 pH 得到提高。且随着热解渣用量的增大,溶液 pH 逐渐增大,最后趋于平衡。可以判断,热解渣在水中可能发生了式(2)~式(4)的水化反应。



热解渣发生水化反应后,使水溶液呈碱性,其表面或溶液出现 Ca^{2+} 。因此,水溶液中污染重金属离子还有可能在加入热解渣后形成氢氧化物沉淀而被去除,水溶液中污染阴离子有可能与其 Ca^{2+} 反应生成钙盐沉淀而被去除。

图6为热解渣用量对3种典型污染阴离子去除率的影响。可见,热解渣对3种污染阴离子均具有较好的去除作用。随着热解渣用量的增大,去除率亦随之迅速增大,然后趋于平衡。但不同类型的阴离子,要达到最大去除率时所需的热解渣用量不同。当 Cr(VI) 、 PO_4^{3-} 和 F^- 达到其最大去除率99.6%、98.9%和96.8%时,需要的热解渣用量分别为3、10、12 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,表明热解渣可以作为水中污染阴离子 Cr(VI) 、 F^- 和 PO_4^{3-} 的去除材料使用,去除能力顺序为 $\text{Cr(VI)} > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^-$ 。

为考察 Cr(VI) 、 PO_4^{3-} 和 F^- 的去除机理,对其在热解渣表面吸附生成的物相分别进行了XRD分析,结果见图7。通过图7和图4的对比可知,热解渣去除典型阴离子前后,其表面的主要物相没有发生明显变化,仍然以 FeS 、 Fe_{1-x}S 、 Fe_7S_8 、 CaS 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 为主。不同的是,用于去除典型阴离子后,热解渣表面的 CaS 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 衍射峰有所减弱,特别是 CaS 衍射峰减弱到几乎消失,热解渣表面新生成了 FeCr_2O_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaF_2 等物相。这表明水中 Cr(VI) 、 PO_4^{3-} 和 F^- 在热解渣表面



1. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2. CaS ; 3. FeS ; 4. Fe_{1-x}S ; 5. Fe_7S_8

图4 热解渣的XRD分析

Fig. 4 XRD analysis of pyrolysis residue

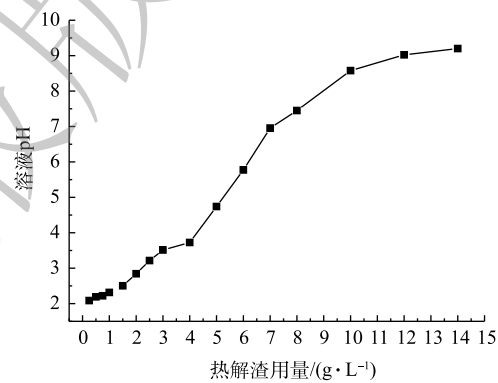


图5 热解渣用量对硫酸溶液 pH 的影响 ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 反应 60 min)

Fig. 5 Effects of pyrolysis residue dosage on sulfuric acid solution pH ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ for 60 min)

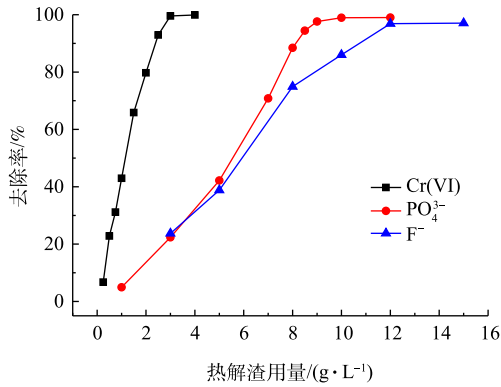
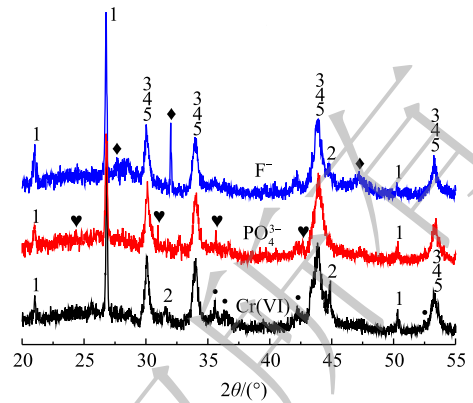


图 6 热解渣用量对典型阴离子去除率的影响

Fig. 6 Effects of pyrolysis residue dosage on the removal efficiencies of typical anions



1. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2. CaS ; 3. FeS ; 4. Fe_{1-x}S ; 5. Fe_7S_8 ;
 ● FeCr_2O_4 ; ▼ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ◆ CaF_2

图 7 吸附 Cr(VI) 、 PO_4^{3-} 和 F^- 后热解渣的 XRD 分析
 Fig. 7 XRD patterns of pyrolysis residue after adsorption of Cr(VI) , PO_4^{3-} and F^-

发生了吸附，并与其表面相关成分发生了反应，可能的化学反应如式 (5)~式 (11) 所示。通过这些反应，使水中 Cr(VI) 、 PO_4^{3-} 和 F^- 得以去除。

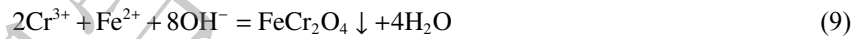
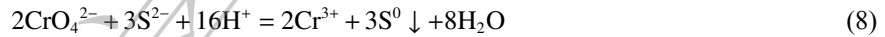
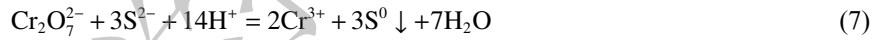


图 8 为热解渣用量对 3 种污染阳离子去除率的影响。可见，热解渣对 3 种阳离子均具有较好的去除作用。随着热解渣用量的增大，去除率亦随之迅速增大，然后趋于平衡。不同类型的 3 种阳离子，其达到最大去除率时所需的热解渣用量差别不大。当 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 达到最大去除率 99.3%、98.9% 和 99.4%，需要的热解渣用量分别为 1、0.8、0.8 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，表明热解渣可以作为水中污染阳离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除材料，且热解渣对这 3 种阳离子的去除能力相近。

为考察 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除机理，对其在热解渣表面吸附生成的物相进行了 XRD 分析，结果见图 9。如图所示，与去除阴离子类似，热解渣表面主要物相也没有发生明显变化，仅 CaS 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 衍射峰较图 4 明显减弱。分别去除 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 后，热解渣表面出现了 CdS 、 Cd(OH)_2 、硅铝酸镉， PbS 、 Pb(OH)_2 、硅铝酸铅和 CuS 、 Cu(OH)_2 的新衍射峰，表明 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 与热解渣表面的 S^{2-} 、 OH^- 和 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ 发生了化学反应，生成了

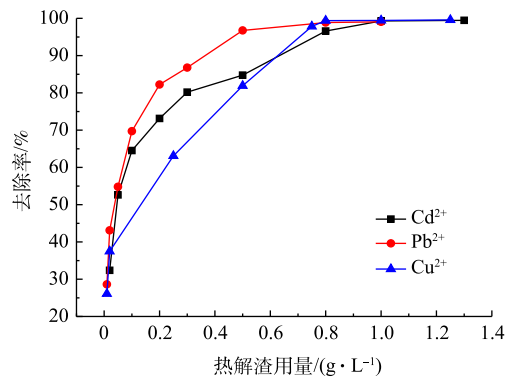
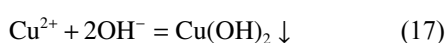
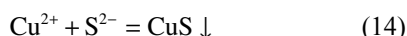
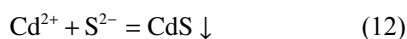


图 8 热解渣用量对典型阳离子去除率的影响

Fig. 8 Effects of pyrolysis residue dosage on the removal efficiencies of typical cations

相应的硫化物、氢氧化物及硅铝酸盐沉淀。其可能发生的化学反应如式(12)~式(19)所示。通过这些反应,使水中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 得以去除。



3 结论

1) 在罐底油泥通过热解得到的油品中, (n -C12)~(n -C30) 正构烷烃化合物占比为 47.05%, (i -C13)~(n -C15) 异构烷烃化合物占比为 3.86%。热解渣具有疏松多孔的骨架结构, 元素 C、S、Fe、Ca、Al、Si 等以 FeS、 Fe_{1-x}S 、 Fe_7S_8 、CaS、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体矿物及非晶态硅酸盐或硅铝酸盐镶嵌在其骨架结构中。热解渣表面能水解生成 Ca^{2+} 、 S^{2-} 、 OH^- 等离子, 其中 Ca^{2+} 可促使溶液中污染阴离子生成难溶性钙盐, S^{2-} 既可充当还原剂又可充当硫化物沉淀剂, OH^- 可与 S^{2-} 一起共同沉淀去除溶液中污染的重金属离子。

2) 热解渣不仅能有效去除溶液中的阴离子 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、F 和 PO_4^{3-} , 也能有效去除溶液中的阳离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} , 但对于不同离子, 去除机理亦不同。

3) 热解渣的特殊组成和结构使其可在阴、阳离子处理中获得高附加值利用, 有望成为去除工业废水中阴、阳离子的吸附材料。

参考文献

- [1] 黄永港, 徐如良, 侯天明, 等. 油罐底含油污泥处理技术[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(5): 60-62.
- [2] LIU J G, JIANG X M, HAN X X. Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 1205-1213.
- [3] WANG Y H, ZHANG X M, PAN Y Y, et al. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(29): 18681-18684.
- [4] 王晨. 2016年8月1日起施行新版《国家危险废物名录》[J]. 精细与专用化学品, 2016, 24(7): 29.
- [5] 葛丹, 赵晓非, 张晓阳, 等. 全油田含油污泥的综合利用[J]. 化工科技, 2016, 24(3): 91-94.
- [6] 李美蓉, 张建, 桂召龙. 原油罐底泥的溶剂提取法处理技术[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(1): 120-122.
- [7] 巫树锋, 吴迪, 刘发强, 等. 石油储运罐底油泥溶剂萃取工艺优化[J]. 石化技术与应用, 2014, 32(2): 170-173.
- [8] 巫树锋, 刘发强, 杨岳, 等. 罐底含油污泥萃取溶剂的选择与优化[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 3191-3195.
- [9] 姜亦坚. 油田罐底油泥热化学处理工艺技术[J]. 化学工程师, 2014(7): 36-37.

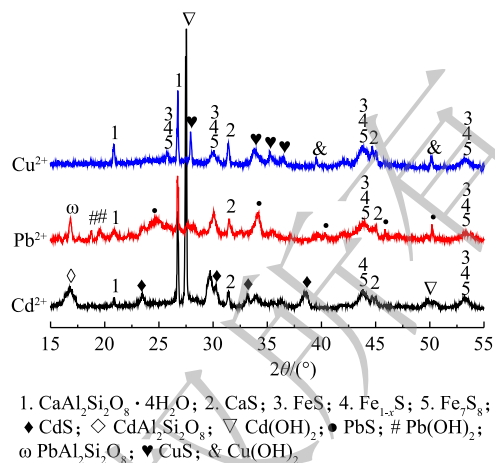


图9 吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 后热解渣的XRD分析

Fig. 9 XRD patterns of pyrolysis residue after adsorption of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+}

- [10] 杨飞飞, 回军, 李宝忠, 等. 热化学清洗法处理罐底油泥的研究[J]. *当代化工*, 2014, 43(6): 890-892.
- [11] 徐轶. 罐底油泥处理技术研究[J]. *辽宁化工*, 2015, 44(1): 105-108.
- [12] 阎松, 许维相, 郭铁, 等. 罐底油泥的药剂法处理研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2015, 28(3): 22-26.
- [13] GONG H Q, WANG Z T, WANG Z B, et al. Study on pyrolysis characteristics of tank oil sludge and pyrolysis char combustion[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 135: 30-36.
- [14] CHENG S, WANG Y H, FUMITAKE T, et al. Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 146-157.
- [15] 陈红硕, 刘佳驹, 林俊岭, 等. “球磨+浮选”联合工艺处理罐底油泥的效果[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(5): 1186-1193.
- [16] RAMASWAMY B, KAR D D, DE S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 85(1): 150-154.
- [17] 张小庆, 王枫, 匡民明, 等. 超声波辅助破乳法回收石化罐底油泥中的原油[J]. *化工环保*, 2015, 35(4): 399-402.
- [18] WU X F, QIN H B, ZHENG Y X, et al. A novel method for recovering oil from oily sludge via water-enhanced CO₂ extraction[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 513-520.
- [19] TAIWO E A, OTOLORIN J A. Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2009, 27: 836-844.
- [20] EVANS M N, CHIDINYANE T M, OLUWADEMILADE M F, et al. Biosurfactant assisted recovery of the C5-C11 hydrocarbon fraction from oily sludge using biosurfactant producing consortium culture of bacteria[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 261-269.
- [21] ZHANG Y N, CUI Y L, LIU S Y, et al. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 297: 122480.
- [22] ZUOJIAO K C, ZHANG Z, LI P J, et al. Enhanced oil recovery and residues utilization of oil sludge through nitric acid pretreatment process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3): 103089.
- [23] LIN B C, HUANG Q X, ALI M, et al. Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2018, 37(2): 3101-3108.
- [24] DOMINGUEZ A, MENENDEZ J A, INGUANZO M, et al. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1012(2): 193-206.
- [25] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法: HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [26] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法: HJ/T 299-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [27] 国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [28] 于世林. 图解气相色谱技术与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [29] LIU C H, ZHANG Y, SUN S S. Oil recovery from tank bottom sludge using rhamnolipids[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 170: 14-20.

[30] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅)

High value-added utilization approach of pyrolysis products generated by tank bottom oily sludge

YANG Huifen^{1,*}, LI Zhen¹, FU Peng¹, SONG Zhenguo², YANG Hang², MA Wenkai¹

1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing 102628, China

*Corresponding author, E-mail: yanghf@ustb.edu.cn

Abstract In order to discuss the high value-added utilization approach of the pyrolysis products, generated by tank bottom oily sludge, the properties of pyrolysis products were carefully analyzed by GC-MS, XRF, XRD and SEM-EDS techniques. On this basis, the adsorption removal experiments of three typical anions Cr(VI), PO_4^{3-} and F^- and three typical cations Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} were carried out. The results showed the alkane content of the oils received by pyrolysis of tank bottom oily sludge was as high as 50.91%, and the carbon number was mainly distributed between $n\text{-C}_{12}$ and $n\text{-C}_{30}$, which was similar to the carbon number of the raw material for the preparation of mineral flotation agent. The structural framework of the pyrolysis residue with a loose porous structure was composed of elements C, S, Fe, Ca, Al, Si, O, etc., and the crystal minerals such as FeS, Fe_{1-x}S , Fe_7S_8 , CaS, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and the amorphous phase forms were embedded in it. And the pyrolysis residue in water could act as reducing agent, sulfide precipitator and calcium salt precipitator. It was found that pyrolysis residue was of the high removal efficiency on those anions and cations in water. When the dosage of pyrolysis residue was 3, 10, 12, 1, 0.8 and 0.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal efficiencies of Cr(VI), PO_4^{3-} , F^- , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} reached 99.6%, 98.9%, 96.8%, 99.3%, 98.9% and 99.4%, respectively. XRD analysis revealed that the removal of those pollution ions was achieved by precipitation of FeCr_2O_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , CdS, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CdAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, PbS, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, CuS, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ on the surface of pyrolysis residue. The experimental results provided a reference for the high value-added utilization of pyrolysis products, especially pyrolysis residue.

Keywords tank bottom oily sludge; oils; pyrolysis residue; pollution anions; pollution cations; adsorption material