



刘武军,中国科学技术大学环境科学与工程系教授,博士生导师。2014年于中国科学技术大学获博士学位,2016年获中国科学院优秀博士学位论文奖。先后主持了国家自然科学基金委优秀青年科学基金项目、面上项目和青年项目等。主要从事有机固废污染控制与清洁转化研究,发展了可持续的有机固废热分解产物定向增值转化方法。以第一/通讯作者在《Nature Communications》《Environmental Science & Technology》《Energy & Environmental Science》《Chemical Reviews》等刊物发表论文40余篇,其中ESI高被引论文8篇。担任《ACS ES&T Engineering》及《Frontiers of Environmental Science & Engineering》等多个环境类刊物的青年编委。



移动扫码阅读

刘武军. 含油污泥热解资源化及过程污染控制研究进展及发展趋势[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 196-204.

LIU Wujun. Research progress and developing trend of oil sludge pyrolysis and the process pollution control[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 196-204.

含油污泥热解资源化及过程污染控制 研究进展及发展趋势

刘武军

(中国科学技术大学 环境科学与工程系 中科院城市污染物转化重点实验室,安徽 合肥 230026)

摘要:如何实现含油污泥的无害化处理和资源化回收,是目前石油生产领域面临的一个重大挑战。热解,作为一种在缺氧环境下热化学分解有机物的方法,在无害化处置和资源化利用含油污泥方面具有重大的应用潜力。含油污泥的热解资源化已经成为当前石油开采、提炼及环境保护领域的一个重要关注点,近年来相关研究十分广泛。本文综述了当前国内外学者对含油污泥热解资源化及过程污染控制技术的最新研究成果,以无害化处置和资源化转化含油污泥的热化学新技术为导向,对含油污泥热解资源化及过程污染控制进行全面深入的总结和分析,旨在揭示热解过程中含油污泥组分的增值转化过程及其机制、含氮含硫污染物的产生/转化和迁移途径及其相应机制,重点考察催化热解及共热解过程中的催化剂设计原则及反应工艺优化、含硫含氮小分子有机化合物的生成过程及其影响因素以及重金属元素的迁移转化等,并对其未来工业化规模应用前景和发展趋势进行了展望,以期对未来含油污泥无害化处置和资源化回收工作提供理论和技术参考。

关键词:含油污泥;热解;污染控制;资源化;发展趋势

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2023)02-0196-09

Research progress and developing trend of oil sludge pyrolysis and the process pollution control

LIU Wujun

(CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: How to realize the harmless treatment and resource recovery of oily sludge is a major challenge in the field of petroleum production. Pyrolysis, as a method of thermochemical decomposition of organic matter in an anoxic environment, has great application potential in the harmless disposal and

resource utilization of the oily sludge. Pyrolysis of oily sludge has become an important concern in the field of oil exploitation, refining and environmental protection, which has attracted intensive studies in recent years. In this paper, the latest achievements of the pyrolysis and process pollution control technology of oily sludge were reviewed. Guided by the new thermochemical technology of harmless disposal and recycling of the oily sludge, this paper comprehensively summarized and analyzed the recycling of oily sludge pyrolysis and process pollution control, aiming to reveal the transformation process and mechanism of oily sludge components conversion in the pyrolysis process, as well as the generation, transformation and migration routes of nitrogen and sulfur pollutants and their corresponding mechanisms. The design principles of catalysts and the optimization of reaction processes during catalytic pyrolysis and co-pyrolysis, the formation process and influencing factors of small organic compounds containing sulfur and nitrogen, and the migration and transformation of heavy metal elements were investigated. The future application prospect and development trend of this technology were prospected.

Keywords: Oily sludge; Pyrolysis; Pollution control; Resource recovery; Developing trend

0 引言

含油污泥是石油开采、储运、炼制及含油污水处理过程中产生的危险固废,包括钻井油泥、储运油泥、炼化油泥、水处理油泥等^[1]。目前每年国内含油污泥产生量和存储量都非常大,并且每年的产生量还呈现出递增的趋势,尤其是在我国的各大油田^[2-3]。含油污泥组成成分极其复杂,除自身含有的大量老化原油、蜡质、沥青、胶体等,还包含石油生产过程中投加的大量凝聚剂、抗腐蚀剂、阻垢剂等水处理剂。此外,含油污泥中还有可能含有大量的病原菌、寄生虫(卵)、重金属等难降解有毒有害物质,若直接和自然环境接触,将会对土壤、水体和植被造成较大污染。含油污泥中含氮含硫的挥发性物质扩散至周围空气中,产生恶臭难闻的气味,而且挥发性物质中还含有大量的多环芳烃类致癌物,长期接触对人的皮肤和粘膜危害极大,同时也造成石油资源的浪费^[4-5]。

1 含油污泥无害化处置及资源化回收概述

如何实现含油污泥的无害化处理和资源化回收,是目前石油生产领域面临的一个重大挑战(图1)。随着节能环保和可持续发展理念深入人心,以及新修订的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》对含油污泥等危险固体废物污染防治提出的更加严格的要求,含油污泥的无害化处置已经成为石化领域污染控制的主要工作内容之一^[6]。

此外,由于固体废弃物产生量的激增及天然资源的短缺,许多国家把固体废物作为“资源”积极开展综合利用,固体废物已逐渐成为可开发的“再生资源”,含油污泥资源化利用也将是其今后最终处置的根本方式^[7]。而将含油污泥进行资源化和能源化回收也是我国推进节能减排,促进循环经济发展的一个重要组成部分^[8]。

长期以来,我国对含油污泥的处置方式主要

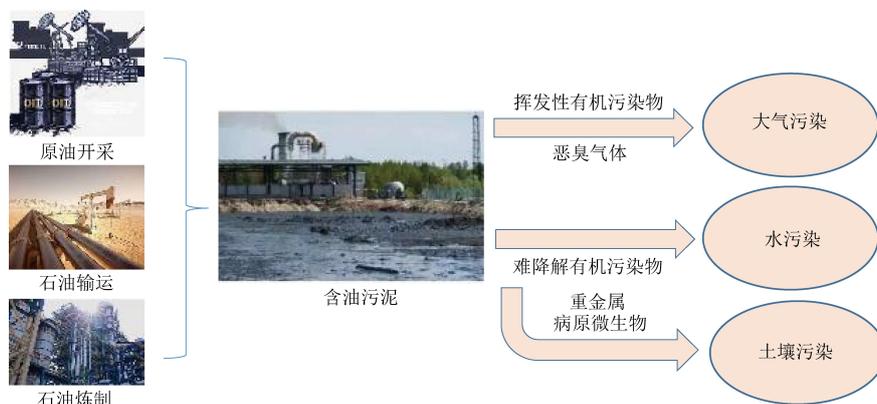


图1 含油污泥的来源及其污染情况

Fig. 1 The source and pollution of the oily sludge

以最原始的掩埋为主,这种处理方式尽管可以短期处理大量污泥,但是占用大量的填埋场地,而且含油污泥中的有害组分长期存在,会通过渗透的方式对周围的土壤和地下水产生污染。此外,污泥中存在的大量烃类有机物得不到有效的回收,造成了资源的极大浪费^[9],而目前常用的含油污泥无害化处理方法主要包括生物处理法、固化处理法和焚烧法等(表1)^[10]。其中生物处理法虽然可以大量节省能耗,但是耗时较长,且产生的废水和废渣需要进一步处理^[11]。固化处理技术是通过向含油污泥中加入一定量的固化材料,使含油污泥和固化材料之间发生一系列水解、水化反应形成固化物,将污泥中的有害物质包容或固化于惰性基材中,从而达到无害化的目的。衡量固化处理效果的两项主要指标是固化体的浸出率和强

度。固化法处理速度快,能有效把多环芳烃和重金属等有害物质稳定于固体产物中,便于运输,能减少对环境的危害和影响,但多环芳烃和重金属无法完全分解,可能渗漏造成环境污染。而焚烧法是我国目前主流的含油污泥处置方法^[12],可以有效对含油污泥进行无害化处置,减容效果显著,且焚烧产生的能量可以用于集中供暖或者发电,但是含油污泥的焚烧容易产生诸如含氧多环芳烃,二噁英等持久性有机污染物,对环境造成严重的危害,同时也会排放出大量的二氧化碳温室气体^[13-14]。而对于含油污泥的资源回收,溶剂萃取和化学热洗是应用最为广泛的方法,这些方法具有处理量大,可以有效回收资源等特点,但是通常需要使用大量的化学溶剂,成本高昂,且操作较为复杂,对设备要求很高^[15-17]。

表1 含油污泥的不同处理处置方法的适用性及优缺点分析

Table 1 Applicability, advantages, and disadvantages of different oily sludge treatment methods

处理处置方法	适用性	优点	缺点
物理填埋	各类含油污泥	操作简单、成本低	资源浪费、需要大量填埋场地、容易造成二次污染
微生物降解	含油率较低的油泥	能耗低、成本低,可对有毒碳氢化合物进行无害化降解	处理周期长、受环境影响大、场地占用面积大
溶剂萃取	含油率较高的污泥	简单高效、处理周期短、资源化回收效率高	萃取剂消耗量大、成本高、有机溶剂挥发容易造成污染
植物修复	含油率较低的油泥	能耗低、成本低,可对有毒碳氢化合物进行无害化降解	需要满足植物生长的条件,治理周期长,受环境和气候影响较大,需要大量修复场地
热洗	各类含油污泥	适应性强,处理周期短、可回收部分原油	原油回收不彻底、对工艺条件要求高
调质-离心	各类含油污泥	适应性强,处理周期短、可回收大部分原油	投资成本高,含油率难以降低到2%以下,对工艺要求高
焚烧	各类含油污泥	热能利用率高、油泥减量化显著、处理周期短	投资成本高,原油不可回收、容易造成大量碳排放和环境污染
热解	各类含油污泥	适应性强,处理周期短、可回收大部分原油、可固化重金属	投资成本高,设备要求高

2 含油污泥的热解资源化

2.1 概述

含油污泥的热解是指在缺氧条件下,将含油污泥加热到400~1 000 ℃,使得其中的有机物分解,产生氢气、C1-C3 烃类气体以及 C4-C8 的可冷凝液态烃类等,同时可以获得固态的热解残炭。这些热解产物和原始油泥相比,利用价值显著增加^[2]。热解技术在无害化处置和资源化利用含油污泥方面主要有如下几个优势:(1)热解过程是在缺氧条件下进行的,因此过程中生成二恶因和含氧多环芳烃等持久性有机污染物的概率将大为降

低;(2)热解过程对于含油污泥的减容效果十分明显;(3)在热解过程中,含油污泥发生一系列热分解反应,转变成小分子气体或者液体,可以用作燃料或者是化学品原料,实现资源的回收再利用^[18]。由于这些优势,热解技术广泛应用于含油污泥的无害化处置和资源回收^[19-23]。含油污泥的热解资源化已经成为当前石油开采、提炼及环境保护领域的一个重要关注点,近年来相关研究十分广泛。本文综述了当前国内外学者对含油污泥热解资源化及过程污染控制技术的最新成果,并对其未来工业化规模应用前景和发展趋势进行了展望,以期将来含油污泥无害化处置和资源

化回收工作提供理论和技术参考。

2.2 含油污泥的热解及其影响因素

目前,含油污泥的常规热解技术主要是采用传统热源进行加热,将含油污泥的组分转化为以小分子烃类为主要成分的热解油和含碳量较高的热解残炭,实现其减量化和资源回收^[24]。影响含油污泥热解过程及其产物产率的因素有热解温度、反应时间、及升温速率等。其中温度对热解产物的成分组成及产率等均有较大的影响。通常来说,含油污泥的热解主要分为5个过程,(I)干燥脱气阶段,主要发生在80~150℃,(II)轻质油挥发阶段,主要发生在180~370℃,(III)重质油析出阶段,主要发生在370~500℃,(IV)半焦炭化阶段,主要发生在500~600℃,(V)矿物组分分解阶段,主要发生在热解温度超过600℃时。温度越高时热解气和热解油的产率越高,而热解残炭及残渣含油率越低。油泥中有机质的分解主要发生在350~500℃和575~625℃两个区间。若热解温度超过600℃时,可将热解残渣含油率控制在0.3%以下,实现含油污泥组分的全回收^[25-26]。

影响含油污泥热解过程的另一个重要因素是升温速率。提高热解过程的升温速率,将会明显降低热解液相产物的收率。主要原因是随着升温速率的增加,热解反应剧烈程度增加,导致相应的气相产物增多,因而使得二次反应加剧;此外随着热解升温速率的增加,反应器内将出现爆沸,导致少量的含油污泥残留于热解反应器上难以继续参加反应,从而降低了液相产物的收率。当热解升温较慢时,需要更长的时间将热解反应器加热至反应所需温度,相当于延长了含油污泥在较低温度下的热解时间,从而提高热解液相产物的收率^[27-29]。

热解反应时间是另一个影响含油污泥热解的重要因素。不同的反应时间,含油污泥的热解程度和热解产物收率都各不相同。通常来说,当热解时间维持在30~60 min区间内,热解液相产物收率与含油污泥转化率随着热解时间的增加而不断增加;但是当热解时间超过60 min后,热解时间对液相产物收率和含油污泥转化率的影响减弱。主要原因是随着热解反应时间的增加,含油污泥中的挥发组分不断减少,反应速率也不断降低,反应时间影响液相产物收率的程度也不断减弱。然而随着反应速率的不断降低,热解初次反应产物在反应器中的停留时间增长,导致二次裂解反应

程度加剧,小分子气相产物也不断增加^[30-31]。

2.3 催化热解

含油污泥的常规热解通常存在热解产物品质不稳定、能耗较高、产率较低等问题。为了解决以上问题,研究人员提出在热解过程中加入特定的催化剂以提高热解产物的产率和选择性,降低能耗同时改善热解产物的品质,发展了含油污泥的催化热解技术。根据热解催化剂的添加方式的差异,可将含油污泥的催化热解分为原位催化热解和异位催化热解^[32-33]。

原位催化热解是将含油污泥与催化剂直接混合后作为进料进行热解。目前报道较多的含油污泥热解催化剂主要包括金属氧化物、碳酸盐或者氢氧化物等。例如,中国石油大学研究人员将氧化铁和碳酸钾与含油污泥混合进行催化热解^[34],结果表明,这些催化剂的添加可以显著提高热解速率和油品回收率,同时热解残炭中的重金属将被固定,降低其生态风险。西安石油大学的研究人员采用盐酸对活性白垩土进行改性之后作为热解催化剂对含油污泥进行催化热解^[35],结果发现催化剂的添加量为1%时,在430℃下热解可以获得液体油品产率达85.5%,与未加催化剂相比,热解时间缩短半个小时,液体产物的回收率也显著提高。尽管原位催化可以提高液体油品的回收率和品质,但是热解催化剂难以从热解残炭中分离,不利于催化剂的循环利用,造成了资源的浪费。此外,某些热解催化剂含有诸如铜、钴、镍等有害金属种类,可能催化剂的二次污染。因此,如何从热解残炭中高效分离出热解催化剂是目前含油污泥原位催化热解技术的进一步发展需要解决的首要问题^[29]。

异位催化热解是在两级反应器进行催化热解,其中催化剂将被置于下段的第二级反应器中参与热解反应,用于催化第一级反应器中含油污泥热解产生的挥发性有机物以提高其产物品质或者产率。例如,Cheng等采用油泥灰作为催化剂,通过两级固定床反应器对含油污泥进行催化热解^[36],结果表明液体油产物中环烃化合物含量显著降低,重质烃类组分也可被转化为轻质组分。浙江大学黄群星教授团队以碱性白云石作为催化剂^[37],通过两段式催化对含油污泥进行热解,结果发现,较高的热解温度可以显著提高热解气体的产率,和未添加催化剂情况下的热解相比,催化热解含油污泥获得的气体产物中氢气的含量可以

提高14倍。异位催化热解是含油污泥催化热解未来发展的一个主要方向,它可以将催化热解过程分成两段进行,利用催化剂的性能接力,实现含油污泥的高效资源回收和污染控制。

目前,含油污泥的催化热解研究已经取得了非常多的研究成果,但仍然存在很多技术和工艺问题亟待解决。首先是目前含油污泥的催化热解通常采用“一锅煮”的工艺模式,将催化剂与含油污泥均匀混合后进行催化热解。该方法存在油泥处理能力较低,热解后催化剂回收困难,无法重复利用等问题。针对这些问题,开发连续催化热解技术可以显著提高油泥的处理能力,实现催化剂的循环利用,降低成本。其次是在热解催化剂的设计和选择上,目前含油污泥的热解催化仍然是照搬重油催化裂解的催化剂,尽管可以显著增加热解油品的产率,但是成本较高,且难以有效实现对热解油品的品质调控和优化。因此,根据含油污泥的结构和组成特征,研发设计适合含油污泥热解的专用催化剂,优化调控含油污泥热解产物的品质,是未来含油污泥催化热解技术发展的一个重要方向。

2.4 共热解

针对常规热解过程所需能耗大,含油污泥处理效率较低,处理成本较高且容易产生大量固废等问题,除了催化热解之外,共热解技术因其处理效率高,污染低等优势呈现出了较大的优势和发展潜力^[27, 38]。无机矿渣、煤、生物质废弃物等都可以作为共热解进料和含油污泥进行共热解,实现含油污泥资源的回收和污染控制。目前,含油污泥热解过程中加入其他固体废弃物进行共热转化已被广泛研究了。例如,中国石油大学研究人员通过将铝渣和含油污泥进行共热解,发现当铝渣和含油污泥添加比为1:3时,热解产物中乙烯的含量能提高2~3倍,同时氢气的产率也大大提升,热解反应的速率也显著增加^[39]。大连理工大学研究人员将油泥热解灰重新添加进含油污泥进行共热解,结果表明,在水蒸气和油泥灰分的共同作用下,热解残炭的产量显著降低,同时,含油污泥中的氮和硫元素向热解油品中的迁移显著降低^[40]。将以上大宗无机固废用于含油污泥的共热解,不仅可以实现这些固废和含油污泥资源的共同回收,也可以体现以废制废的可持续发展思想。但是,目前这方面的研究还处于比较初级的阶段,后期研究需要着重于寻找到能够对含油污

泥起较高催化活性的无机固体废弃物。

除了矿渣等无机固体废物,近年来生物质等有机固废与含油污泥共热解的研究也多见报道,诸如农作物秸秆、坚果壳等农林废弃物以及微藻生物质等,均可用于与含油污泥的共热解^[41-42]。西北大学周协鸿博士将杏仁壳与含油污泥进行共热解,发现添加一定质量的生物质进料不仅利于提高含油污泥的脱水性能,同时也将显著影响含油污泥的热解行为及产物。尤其添加杏仁壳生物质时不仅可促进产生甲烷和一氧化碳等气体,也可以提高热解残炭的热值,抑制热解残炭焚烧烟气中污染气体成分的产生。此外,当含油污泥与生物质共热解体系中添加质量比4.0%的0.5-Fe/Al的柱撑膨润土催化剂,可将热解油的产率从29%增加到64%^[43]。中国石油大学研究人员将微藻与含油污泥共混进行热解,对热解过程进行反应阶段划分。通过Doyle积分及Hancock经验公式对热解动力学参数进行拟合求解,并将油泥与微藻共热解过程划分为5个阶段;其中,阶段II、III、IV的反应级数分别为1级、1.5级、0.5级,对应的活化能分别为15.1~42.3 kJ/mol、62.7~76.9 kJ/mol和8.0~15.7 kJ/mol。通过共热解,可以改善油泥的颗粒形态,提高传热传质效率,降低反应阻力,从而降低热解过程中的活化能,实现含油污泥的高效资源化^[44]。

将含油污泥与生物质等有机固废进行共热解,可以充分利用生物质本身的结构和组成特点,平衡含油污泥自身的成分波动问题。在实际操作中,将生物质与含油污泥均匀混合可以有利于解决含油污泥热解过程中的传热不均的缺点,增加热解油和气体产物的回收效率。

3 含油污泥热解过程的污染控制

以上研究结果表明,热解不仅可以有效回收资源和能源,而且避免占用大量的填埋空间,因此是一个理想的无害化处置和资源回收含油污泥的方法。然而,含油污泥的热解尽管可以有效避免生成二噁英和含氧多环芳烃等持久性有机污染物,但是由于油泥成分复杂,除了碳氢元素之外,还含有较大量的氧、氮、硫及重金属元素^[45-46]。尤其是氮、硫元素,其含量占污泥总量均超过1%,主要以含氮、含硫有机物的形式存在,是含油污泥产生恶臭气味的主要来源。这些元素在污泥热解过程中,将发生一系列的热化学转化反应,形成一

些诸如氨气、硫化氢、含氮小分子杂环化合物、含硫小分子有机物(二硫化碳、硫醇等)等污染物^[47-48]。这些污染物的种类、分布、产生过程和机制尚不清楚,且缺少有效手段来抑制热解过程中污染物产生和释放。我们通过设计合成具有选择性氮硫污染元素固定作用的 Fe-Mg 氧化物作为含油污泥热解催化剂,通过热重-红外光谱-质谱(TG-FTIR-MS)联用技术对含油污泥热解过程中氮硫的迁移转化过程进行了探究^[49],重点考察了含硫含氮小分子有机化合物的生成过程及其影响因素。在明晰氮硫元素热解过程迁移转化过程和机制的基础上(图2),通过调节热解过程参数,并添加一定的热解催化剂及氮硫元素固定剂,使氮硫元素主要固定在热解残炭中,减少其转化为挥发性氮硫化合物进入热解油相或者气相的可能性,从而降低热解过程的污染物释放水平,为含油污泥的低成本、环境友好处置和资源化利用提供新的思路和科学依据。

除了氮硫元素及其化合物之外,重金属元素

及其化合物的迁移转化过程和机制也是含油污泥热解资源化过程中不得不考虑的问题^[50-52]。根据含油污泥的产地的不同,含油污泥中重金属元素的种类和含量各不相同,但一般都会含有铅元素,可能对周围土壤和水体等造成较大的危害。中国石油大学王磊博士采用实验和模拟结合的方法探究了含油污泥热解过程中重金属迁移和转化特性^[53]。研究发现,当温度由 800 °C 上升到 1 100 °C 时,热解过程中重金属铬、铅、锌、铜的释放量不断增大,其中铬的气态氢氧化物,铅和铜的气态氯化物含量显著上升,而锌和镍化合物的变化不明显。此外,另一项研究表明^[54],氯元素的存在可以促进含油污泥中重金属镉、铅、锌、铜元素热解过程中的挥发,但对镍和铬的挥发影响较小。硫元素的存在一定程度上可以抑制锌、镉、镍的挥发,但是可以促进铅的挥发。磷元素对不同重金属的挥发过程影响各不相同,随着含油污泥中磷元素含量的增加,铬和镍的挥发率不断增大,但是铬、铅、锌的挥发率则逐渐降低。

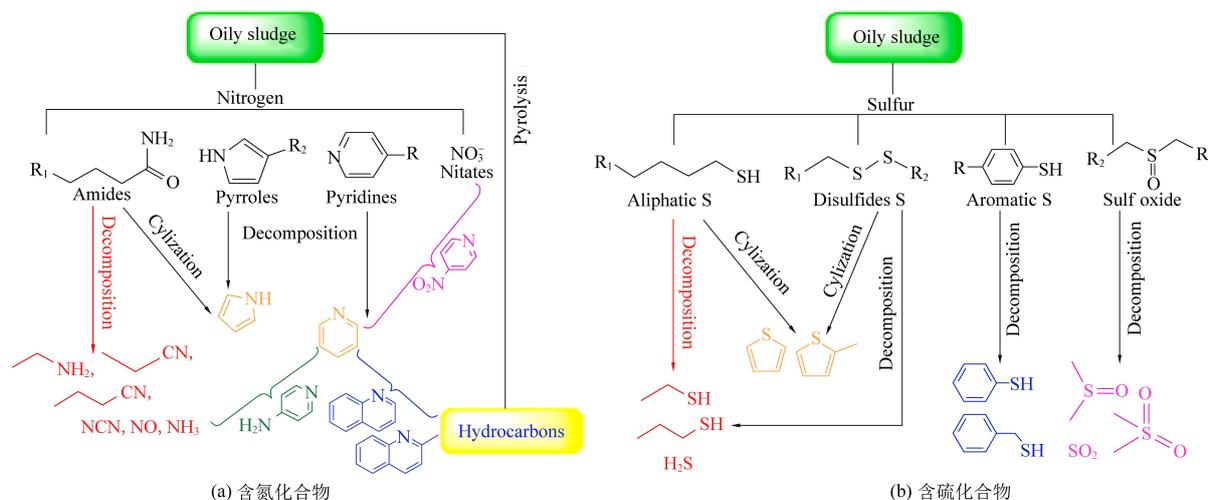


图2 含油污泥热解过程中含氮含硫化合物的迁移转化过程解析

Fig. 2 Transformation pathways for the N- and S-containing pollutants during the pyrolysis of the oily sludge

4 结论与展望

含油污泥的产生及无害化处置是石油开采及冶炼行业发展过程中无法避免的问题。热解是一种高效的含油污泥无害化处置和资源回收技术,包括常规热解、催化热解、共热解等,近年来都得到了长足的发展,取得了一系列的成果,但是仍然存在一系列的问题亟待解决。

针对含油污泥热解过程,未来主要的发展趋势是精细调控影响含油污泥热解的因素,深入研究其热解反应的过程和机制,降低热解过程的能

源消耗,提高热解过程高价值产物的产生效率和选择性,进而提高含油污泥的资源回收效率。

针对含油污泥的热解工艺,目前以催化热解为主,大部分采用一锅煮的间歇模式,将催化剂和油泥一起进行热解,反应后固体残炭与催化剂难以分离,使得催化难以重复使用,同时热解残炭处理负荷增加。未来的研究需要集中在开发连续催化热解的工艺,以及含油污泥和催化剂分开添加的催化体系,大幅度提高油泥的处理能力。在热解催化剂的选择上,未来的研究需要基于含油污泥的原始成分,针对性的设计热解催化剂,以提高

热裂解的产物品质量和产率,增加含油污泥回收利用的价值和效率。

针对含油污泥中大量存在的重金属和有机污染物等,未来研究需要进一步加强对含油污泥热解后所产生的污染物的分析和相应环境风险的评估,降低其可能的环境风险。在此基础上,探索对热解所产生生物炭材料的功能化及二次利用,使其产生更大的价值并减少热解后废弃物的排放。

参考文献 (References):

- [1] 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,2018,47:45-50.
SUN Haocheng, WANG Yidi, HUI Jun, et al. Research progress of sludge treatment process in China [J]. Current Chemical Engineering, 2018, 47: 45-50.
- [2] HU Guangji, LI Jianbing, ZENG Guangming. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 470-490.
- [3] 齐加胜,黄欣欣.含油污泥工程化处理工艺技术研究[J].石油化工应用,2018,37:29-32.
QI Jiasheng, HUANG Xinxin. Research on engineering treatment technology of oily sludge [J]. Petrochemical Applications, 2018, 37: 29-32.
- [4] ZHANG Ju, LI Jianbing, THRING Ronald, et al. Application of ultrasound and fenton's reaction process for the treatment of oily sludge [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 686-693.
- [5] 李凡修.含油污泥无害化处理及综合利用的途径[J].油气田环境保护,1998,8:42-44.
LI Fanxiu. Approach to harmless treatment and comprehensive utilization of oily sludge [J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 1998, 8: 42-44.
- [6] 赵彦辉.浅析油田含油污泥的减量处理技术[J].中国化工贸易,2018,10(16):75.
ZHAO Yanhui. Analysis on the reduction treatment technology of oil-bearing sludge in oilfield [J]. China Chemical Engineering Trade, 2018, 10(16): 75.
- [7] 王飞飞,屈璇,张欢,等.含油污泥处理现状及新的研究进展[J].广州化工,2018,10(16):27-29.
WANG Feifei, QU Xuan, ZHANG Huan, et al. Current situation and new research progress of oily sludge treatment [J]. Guangzhou Chemical Engineering, 2018, 46: 27-29.
- [8] 解振华.中国循环经济年鉴[M].北京:中国财政经济出版社,2008.
- [9] 付长营.含油污泥资源化利用技术的前景分析[J].中国石油和化工标准与质量,2018,12:68.
FU Changying. Prospect analysis on the utilization technology of oily sludge resources [J]. China Petroleum and Chemical Standards and Quality, 2018, 12: 68.
- [10] 孙晓红,耿孝恒,郭海莹,等.含油污泥主要危害及处理工艺研究[J].广州化工,2018,46:36-45.
SUN Xiaohong, GENG Xiaoheng, GUO Haiying, et al. Study on main harm and treatment technology of oily sludge [J]. Guangzhou Chemical Engineering, 2018, 46: 36-45.
- [11] MISHRA Sanjeet, JYOT Jeevan, CHANDER Ramesh Kuhad, et al. In situ bioremediation potential of an oily sludge-degrading bacterial consortium [J]. Current Microbiology, 2001, 43: 328-335.
- [12] ZHOU Lingsheng, JIANG Xiumin, LIU Jianguo. Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 175-179.
- [13] HU Guangji, FENG Haibo, HE Pengwei, et al. Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 251: 119594.
- [14] TENG Qing, ZHANG Dongmei, YANG Chunping. A review of the application of different treatment processes for oily sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 121-132.
- [15] 朱越平,殷旭东.石化含油污泥处理技术与进展[J].河南化工,2017,34:7-11.
ZHU Yueping, YIN Xudong. Treatment technology and progress of petrochemical oily sludge [J]. Henan Chemical Engineering, 2017, 34: 7-11.
- [16] 刘发强,曲天煜,张媛.炼油厂含油污泥处理技术进展[J].工业水处理,2017,37:1-5.
LIU Faqiang, QU Tianyu, ZHANG Yuan. Technological progress of oily sludge treatment in oil refinery [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37: 1-5.
- [17] 吴少林,孙智毅,楼紫阳.含油污泥研究现状及发展方向[J].有色冶金设计与研究,2017,6:36-43.
WU Shaolin, SUN Zhiyi, LOU Ziyang. Research status and development direction of oily sludge [J]. Design and Research of Non-Ferrous Metallurgy, 2017, 6: 36-43.
- [18] Changjun Liu, Huamin Wang, Ayman M Karim, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 7594-7623.
- [19] 李彦,胡海杰,屈撑囤,等.含油污泥催化热解影响因素研究及热解产物分析[J].现代化工,2018,38:67-71.
LI Yan, HU Haijie, QU Chengtun, et al. Study on influencing factors of catalytic pyrolysis of oily sludge and analysis of pyrolysis products [J]. Current Chemical Engineering, 2018, 38: 67-71.
- [20] GAO Ningbo, WANG Xiao, QUAN Cui, et al. Study of oily sludge pyrolysis combined with fine particle removal using a ceramic membrane in a fixed-bed reactor [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 37: 35-39.
- [21] WANG Jun, LIN Bingcheng, HUANG Qunxing, et al. Aromatic hydrocarbon production and catalyst regeneration in pyrolysis of oily sludge using ZSM-5 zeolites as catalysts [J]. Energy & Fuels, 2017, 31: 11681-11689.
- [22] LIN Bingcheng, MALLAH Moussa Mallaye Alhadj. Effects of

- temperature and potassium compounds on the transformation behavior of sulfur during pyrolysis of oily sludge [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 7004–7014.
- [23] 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 [J]. *环境工程*, 2018, 21: 321–323.
YU Yin, JIANG Yongjun, GAO Qingguo, et al. Research and application of comprehensive treatment technology of oily sludge pyrolysis [J]. *Environmental Engineering*, 2018, 21: 321–323.
- [24] QIN Linbo, HAN Jun, HE Xiang, et al. Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 154: 177–182.
- [25] 刘彤, 马跃, 岳长涛. 含油污泥热解及传热特性研究现状 [J]. *应用化工*, 2022, 51: 2675–2680.
LIU Tong, MA Yue, YUE Changtao. Research status of pyrolysis and heat transfer characteristics of oily sludge [J]. *Applied Chemical Engineering*, 2022, 51: 2675–2680.
- [26] LI Jiantao, LIN Fawei, LI Kai, et al. A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124706.
- [27] GAO Ningbo, JIA Xiangyu, GAO Guanqun, et al. Modeling and simulation of coupled pyrolysis and gasification of oily sludge in a rotary kiln [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118152.
- [28] IMTIAZ ALI, RUMAISA TARIQ, SALMAN RAZA NAQVI, et al. Kinetic and thermodynamic analyses of dried oily sludge pyrolysis [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 95: 30–40.
- [29] QUAN Cui, ZHANG Guangtao, XU Lianhang, et al. Improvement of the pyrolysis products of oily sludge: Catalysts and catalytic process [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 104: 67–79.
- [30] LI Jiantao, ZHENG Fa, LI Qiushi, et al. Effects of inherent minerals on oily sludge pyrolysis: Kinetics, products, and secondary pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133218.
- [31] HOCHBERG Sabrina Yael, BERRIN Tansel, LAHA Shonali. Materials and energy recovery from oily sludges removed from crude oil storage tanks (tank bottoms): A review of technologies [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 305: 114428.
- [32] LI Peng, ZHANG Xuan. Process characteristics of catalytic thermochemical conversion of oily sludge with addition of steel slag towards energy and iron recovery [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 103911.
- [33] KAMALI Ali, HEIDARI Setareh, GOLZARY Aboali, et al. Optimized catalytic pyrolysis of refinery waste sludge to yield clean high quality oil products [J]. *Fuel*, 2022, 328: 125292.
- [34] GONG Zhiqiang, LIU Chang. Experimental study on catalytic pyrolysis of oil sludge under mild temperature [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 135039.
- [35] 王飞飞, 杨鹏辉, 鱼涛, 等. 含油污泥催化热解工艺的优化及热解产物分析 [J]. *环境工程*, 2019, 37: 171–176+204.
WANG Feifei, YANG Penghui, YU Tao, et al. Optimization of catalytic pyrolysis of oily sludge and analysis of pyrolysis products [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37: 171–176+204.
- [36] CHENG Shuo, LI Aimin, YOSHIKAWA Kunio. High quality oil recovery from oil sludge employing a pyrolysis process with oil sludge ash catalyst [J]. *International Journal of Waste Resources*, 2015, 5: 656–660.
- [37] 王君. 基于热处理的含油污泥资源化利用技术 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 82–93.
WANG Jun. Resource recovery from oily sludge through thermal treatment technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 82–93.
- [38] LIN Bingcheng, HUANG Qunxing, CHI Yong. Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 177: 275–282.
- [39] 王军. 铝渣和含油污泥协同处理可行性实验研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017: 32–45.
WANG Jun. Feasibility experiment research on treatment of aluminum dross and oily sludge [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017: 32–45.
- [40] CHENG Shuo, WANG Yuhua, FUMITAKE Takahashi, et al. Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis [J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 146–157.
- [41] ZHOU Xiehong, JIA Hanzhong. Low-temperature co-pyrolysis behaviours and kinetics of oily sludge: Effect of agricultural biomass [J]. *Environmental Technology*, 2017, 38: 361–369.
- [42] HU Guangji, LI Jianbing, ZHANG Xinying, et al. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 234–242.
- [43] 周协鸿. 杏壳等生物质在含油污泥脱水及热解中作用的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2016: 26–35.
ZHOU Xiehong. Study on the effect of apricot shell and other biomasses on the dehydration and pyrolysis of oily sludge [D]. Xi'an: Northwest University, 2016: 26–35.
- [44] 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(石油加工)*, 2019, 35: 312–319.
GONG Zhiqiang, DU Aixun, WANG Zhenbo, et al. Pyrolysis kinetics of sludge mixed with microalgae biomass [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing)*, 2019, 35: 312–319.
- [45] GAO Ningbo, LI Jiaqi, QUAN Cui, et al. Product property and environmental risk assessment of heavy metals during pyrolysis of oily sludge with fly ash additive [J]. *Fuel*, 2020, 266: 117090.
- [46] WAN Gan, BEI Lei, YU Jie, et al. Products distribution and hazardous elements migration during pyrolysis of oily sludge from the oil refining process [J]. *Chemosphere*, 2022,

- 288; 132524.
- [47] CHEN Guanyi, LI Jiantao, LI Kai, et al. Nitrogen, sulfur, chlorine containing pollutants releasing characteristics during pyrolysis and combustion of oily sludge [J]. *Fuel*, 2020, 273: 117772.
- [48] WANG Ziyi, WANG Zhenbo, SUN Zhiqian, et al. Evolution of S/N containing compounds in pyrolysis of highly oily petroleum sludge [J]. *Fuel*, 2022, 318: 123687.
- [49] LIU Wujun, SHAO Zhiguo, XU Yu. Emission characteristics of nitrogen and sulfur containing pollutants during the pyrolysis of oily sludge with and without catalysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123820.
- [50] QUAN Cui, ZHANG Guangtao, GAO Ningbo, et al. Behavior study of migration and transformation of heavy metals during oily sludge pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36: 8311-8322.
- [51] LI Jiantao, LIN Fawei, XIANG Li, et al. Hazardous elements flow during pyrolysis of oily sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124986.
- [52] WANG Lili, XU Yuanshun, ZHAO Zehua, et al. Analysis of pyrolysis characteristics of oily sludge in different regions and environmental risk assessment of heavy metals in pyrolysis residue [J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 26265-26274.
- [53] 王磊. 含油污泥掺烧微藻生物质燃烧特性及重金属迁移转化特性研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018: 56-67.
- WANG Lei. Study on the combustion characteristics of oily sludge and the transformation characteristics of heavy metals during combustion of oily sludge blended with microalgae[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018: 56-67.
- [54] 陈宗良. 添加剂对污泥焚烧过程中重金属迁移特性的影响[J]. *广东化工*, 2012, 39: 141-142.
- CHEN Zongliang. Effect of additives on heavy metal migration during sludge incineration [J]. *Guangzhou Chemical Engineering*, 2012, 39: 141-142.