

油污泥部份氧化反應特性研究 (II)
- 添加物對反應的影響

執行期間：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫參與人員：謝哲隆

☐赴國外出差或研習心得報告一份

☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

中 華 民 國 89 年 月 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

油污泥部份氧化反應特性研究(II) – 添加物對反應的影響

Partial oxidation reaction characteristics of oil sludge (II) – the influence of additives on the reaction

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-013

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：張慶源 教授 台灣大學環境工程學研究所

共同主持人：林致平 副教授 復興工商專科學校環境工程科

計畫參與人員：謝哲隆 台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究針對添加不同種類之非貴重且對環境無害之添加物下，探討其對油污泥熱裂解反應與產物之影響。研究中所使用的添加物分為四大類，分別是含鈣(CaO 、 Ca(OH)_2 、 CaCl_2 及 CaCO_3)、鋁(Al 粉、 Al_2O_3 、 AlCl_3)、鐵(Fe 粉、 Fe_2O_3 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)及鈉(Na_2CO_3 、 NaCl 及 NaOH)之化合物。研究結果顯示在反應溫度控制在 650 ~ 710 K 之間，上述添加物均會增進反應速率。其中以 NaOH 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 及 Na_2CO_3 當添加物時，增進反應速率最為明顯。而在增進轉化率方面，則以 NaOH 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 效果最好。在液體產率方面，以 Na_2CO_3 、 Al 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe 所得之產量最多。

關鍵詞：油污泥、熱裂解、添加物、觸媒

Abstract

The influences of using inexpensive and non-harmful additives on the pyrolysis of oil sludge are investigated in this study. The additives employed include four groups: 1) calcium compounds (CaO , Ca(OH)_2 , CaCl_2 and CaCO_3); 2) aluminum compounds (Al , Al_2O_3 and AlCl_3); 3) iron compounds (Fe , Fe_2O_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); 4) sodium compounds (Na_2CO_3 , NaCl and NaOH). It appears that the above additives enhance the reaction rate when the temperatures are in the range of 650 ~ 710 K. Using the additives of NaOH , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 and Na_2CO_3 , the increases of the reaction rate are most significant. In the increases of conversion, the additives of NaOH , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 and Fe_2O_3 provide the best offers. Nevertheless, the additives of Na_2CO_3 , Al , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and Fe give the greatest liquid yields.

Keywords: oil sludge, pyrolysis, additives, catalysis.

二、緣由與目的

本研究群在完成(1)油污泥純氮熱裂解反應動力式之建立及純氮熱裂解所產生之氣體、冷凝液體與剩餘固體之分析、(2)及有氧環境下，油污泥熱裂解反應動力式的探討與產物分析等之研究後（張與林，1999 及 2000），針對在添加不同種類之非貴重添加物下，其對油污泥熱裂解反應與產生產物之影響加以研究。

利用貴重金屬或其他非貴重金屬添加物以幫助油污泥熱裂解或反應的研究尚未見到。但在油煤液化、煤氣化、重汽油裂解、真空殘餘物、廢油及生質能裂解等之研究中，使用貴重金屬觸媒當催化劑的研究詳見於各文獻資料中(Katikaneni et al., 1995; Hajdu et al., 1996; Ramdoss et al., 1996; Farag et al., 1993; Joo et al., 1999; Arauzo et al., 1997)。但是探討非貴重金屬之添加物對煤裂解或氣化反應之影響的研究雖有見提出 (Ohtsuka and Asami, 1997)，但卻不多見。由於油污泥本身就是廢棄物，若以成本較高之貴重金屬當添加物，則在經濟上並不實際。因此本研究著重在以價錢較低且對環境無害之非貴重金屬化合物當添加劑，探討其對油污泥熱裂解所造成之影響。結果可以作為程序設計及實際操作上之參考。

三、研究方法

(一)、樣品

本實驗油污泥樣品是於 1997 年 9 月 22 日從北部某煉油廠儲存場油槽 (S611) 中，所取得的槽底底泥。原樣品前處理方法係使用循環送風乾燥烘箱烘乾 24 小時，即得熱裂解實驗樣品。

(二)、熱重分析實驗

取油污泥樣品 1 g 放於石英盤中，氣體流量維持 50 mL/min。以溫度控制爐讓石英管維持 378 K (105 °C) 2 小時，確定質量不再變化後，開始熱裂解實驗。此實驗採用等速率加熱方式，加熱速率為 5.2 K/min。使用之氣體為氮氣。使用之添加物分別區分為含鐵、鋁、鈣及鈉四種種類。含鐵之化合物分別有 Fe 粉、 Fe_2O_3 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。含鋁之化合物分別有 Al 粉、 Al_2O_3 、 AlCl_3 。含鈣之化合物有 CaO 、 Ca(OH)_2 、 CaCl_2 。

及 CaCO_3 。含鈉之化合物則分別有 Na_2CO_3 、 NaCl 及 NaOH 。添加量為 100 mg (10 wt.% 油污泥)。

(三)、反應物剩餘質量分率 (Residues, M and M')

油污泥無添加物及加上添加物時，其反應剩餘質量分率可以兩種方式表示。一種是有扣除添加物隨溫度變化之質量的剩餘質量分率(M)，另一種是沒有扣除添加物隨溫度變化之質量的剩餘質量分率(M')。其定義分別如下：

1.

$$M = W/W_0 = 1 - X$$

其中：

$$W = m(T) - m_a(T),$$

$$W_0 = m_0 - m_{a0},$$

$$X = \text{轉化率} (-)$$

其中：

$m(T)$ ：於溫度 T 時的總剩餘質量 (mg)，

$m_a(T)$ ：於溫度 T 時，添加物的剩餘質量 (mg)，

m_0 ：於初始反應溫度時的總質量 (mg)，

m_{a0} ：於初始反應溫度時的添加物質量 (mg)。

2.

$$M' = W'/W'_0$$

其中：

$$W' = m(T),$$

$$W'_0 = m_0$$

其中：

$m(T)$ ：於溫度 T 時的總剩餘質量 (mg)，

m_0 ：於初始反應溫度時的總質量 (mg)。

(四)、液體產量 (Liquid yield)

$$\text{Liquid yield (wt. \%)} = m_L / W_0$$

其中：

m_L ：冷凝管收集到之液體總質量 (mg)，

W_0 ： $m_0 - m_{a0}$ ；(mg)，

m_0 ：於初始反應溫度時的總質量 (mg)，

m_{a0} ：於初始反應溫度時的添加物質量 (mg)。

四、結果與討論

(一)、鈣、鋁、鐵及鈉化合物之熱重變化分析

當油污泥加入添加物進行熱裂解時，隨著溫度的上升，會有熱重量變化。雖然加入的添加物量只有 10 wt.%，但若是添加物本身隨著溫度的上升而質量發生變化，則會影響到油污泥轉化率的判別及液體的收集量。因此先針對單獨的添加物作熱重量分析，以確認其加入油污泥後是否亦會隨著溫度的上升而變化。結果如 Figure 1 所示。由圖中可以發現， AlCl_3 、 FeCl_3 、 NaOH 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 均會隨著溫度的上升而有或多或少的變化。其餘如 Fe 粉、 CaO 、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Al 粉、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 及 CaCl_2 均無明顯的變化。 AlCl_3 和 FeCl_3 質量分別在 390 K 及 420 K 開始下降。對

照 AlCl_3 和 FeCl_3 之低沸點(分別為 451 和 592 K)，其質量變化隨著溫度的升高而加劇。而 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 則因為均含有結合水，因此分別在 410 和 520 K 時，質量開始下降，可能是結合水開始溢散。其質量變化分別到 480 和 530 K 時即不再變化。 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 則分別在 570 和 680 K 時質量開始下降，在 640 和 720 K 後則質量維持不變。 NaOH 的熔點在 591K，因此，可能 NaOH 在 570K 後開始揮發。雖然 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的熔點在 853 K， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 則可能有少部分降解形成 CaO 或揮發溢散掉。

(二)、以鈣化合物當添加物對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響

以含鈣化合物當添加物(如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 CaO 和 CaCO_3)其對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響如 Figures 2、6 及 7 所示。由圖中可知，反應溫度超過 650 K 之後，有添加物跟無添加物的差異開始顯現。由 Figure 2 可顯示出添加 CaCO_3 在 730 K 之前都有最小的剩餘量(即最大的轉化率)。反映在反應速率上，添加 CaCO_3 在 710 K 之前反應速率都是最大的。在溫度為 720K 時，添加 CaCO_3 之反應速率開始下降，而以添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之反應速率為最大。而在 730K 時，無添加物的反應速率躍居為第一，其餘有添加物的反應速率均開始下降。由此可以顯示出，在添加添加物後，除了使轉化率、反應速率增加之外，亦會使發生最大反應速率的溫度點向低溫處移動。以轉化率來看，效果依序是 $\text{CaCO}_3 > \text{CaO} = \text{CaCl}_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{無添加}$ 。在液體產量方面，產量分佈在 60.43 ~ 68.38 wt.% 之間。依序是 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{無添加} > \text{CaCl}_2 > \text{CaO} > \text{CaCO}_3$ 。液體產量只有在添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 時有些微的增加。由轉化率與液體產量的關係可以推測，可能高轉化率下，其形成無法冷凝之氣體產物量會增多。所以高轉化率下，液體產量會減少。

(三)、以鋁化合物當添加物對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響

以含鋁及其化合物當添加物(如 Al 、 Al_2O_3 、和 AlCl_3)其對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響如 Figures 3、6 及 8 所示。在溫度為 730 K 之前，轉化率依序為 $\text{AlCl}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}$ 粉 > 無添加。反應速率在 670 ~ 710 K 之間時，有添加跟無添加有明顯的差異。同樣的以添加 AlCl_3 之反應速率為最高。至於液體產量方面，為 Al 粉 > 無添加 > $\text{AlCl}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。可能在高轉化率下，無法冷凝(25 °C)收集到的氣體之產量增多。

(四)、以鐵及其化合物當添加物對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響

以含鐵及其化合物當添加物(如 FeCl_3 、 Fe 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)其對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響如 Figures 4、6 及 9 所示。在溫度為 730 K 之前，轉化率依序為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Fe} = \text{FeCl}_3 > \text{無添加}$ 。液體產量依序為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} >$

$\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{無添加} > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。此顯示出，除了 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 外，增加之轉化率可能轉變成液體產量。反應速率整體上還是以 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 為最大。

(五)、以鈉化合物當添加物對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響

以含鈉化合物當添加物(如 NaCl 、 Na_2CO_3 和 NaOH)其對反應物剩餘量、液體產量及反應速率之影響如 Figures 5、6 及 10 所示。在溫度為 730 K 之前，轉化率依序為 $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{無添加}$ 。而液體產量卻為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{無添加} > \text{NaOH}$ 。由此可顯示出 NaOH 可以增加轉化率，增加之轉化率多轉化為氣體產物。而 Na_2CO_3 所增加的轉化率則增加到液體產物上。在溫度 710 K 之前，反應速率的排序與轉化率一致。在 720 K 之後，反應速率開始下降。相較於其他添加物， NaOH 和 Na_2CO_3 之反應速率最高點發生在 710 K 而非在 720 K。整體反應速率向低溫處移動的趨勢非常明顯。

(六)、金屬粉末、金屬氯化物、金屬氧化物、金屬氫氧化物及金屬碳酸化合物對反應影響之比較

以添加 Fe 、 Al 粉和無添加時做比較，在溫度 730 K 之前，轉化率均為 Fe 粉 $>$ Al 粉 $>$ 無添加。但在 740 K 時，三者轉化率則為 Al 粉 $>$ Fe 粉 $>$ 無添加。 Al 的活性比 Fe 高。通常活性愈高，其催化效果越強。因此以最後溫度之轉化率來看，顯示與實驗結果一致。液體產量則依序為 $\text{Al} > \text{Fe} > \text{無添加}$ 。比較 Fe 和 Al 的陰電性(electronegativity)。 Fe 是 1.83 而 Al 是 1.61。通常陰電性越大，金屬與熱裂解反應瞬間中間產物的自由基之間的結合力也會越強(Guoxi et al., 1999)。會有較高的穩定度，因此會降低液體產量。與此次實驗結果亦一致。

以添加金屬氯化物做比較時，其反應剩餘物曲線如 Figure 13 所示。在溫度 730 K 之前，其轉化率依序為 $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{無添加}$ 。但是四種金屬氯化物之轉化率差距不大。而在 740 K 時，其轉化率幾乎四種氯化物一樣。同樣的，其液體產量除了 AlCl_3 較無添加低一點外(63.87 < 66.37 wt. %)，其餘幾乎與無添加一樣。因此金屬氯化物除了可增進轉化率外，其間的差異不明顯。

以添加金屬氧化物做比較時，其反應剩餘物曲線如 Figure 14 所示。在溫度 730 K 之前，其轉化率依序為 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{無添加}$ 。液體產量則依序為 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{無添加} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ 。由此可見， Fe_2O_3 除了可增進轉化率外，亦可增加液體產量。

以添加金屬氫氧化物做比較時，可以非常明顯的看出 NaOH 在增進轉化率與反應速率上，均遠比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有效果。而添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 時，與無添加並無明顯的差異。但在液體產量上， $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{無添加} > \text{NaOH}$ 。 NaOH 加速了反應，但在液體產量上卻降低了，最可能的原因就是裂解程度加劇，氣體產量升高所致。

以添加金屬碳酸化合物做比較時，在轉化率方面， $\text{CaCO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{無添加}$ 。而在液體產量方面，卻是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{無添加} > \text{CaCO}_3$ 。

(七)、有扣除添加物與無扣除添加物之剩餘質量分率曲線之差異

以添加鋁化合物為例，有扣除添加物質量變化後之剩餘質量分率曲線如 Figure 3 所示。而無扣除添加物質量變化曲線之曲線則如 Figure 12 所示。可以很明顯的發現，在有扣除添加物質量變化之曲線中，有添加添加物之剩餘質量曲線均在無添加添加物曲線的下方。而在無扣除添加物質量變化之曲線中，有些添加添加物之剩餘質量曲線會在無添加添加物曲線的上方(如 Al 及 Al_2O_3)。特別是在增進轉化率不強及質量不隨溫度變化的添加物上非常的明顯。此會對轉化率的比較造成困擾。因此扣除添加物質量變化曲線後再做比較，其意義較大。

(八)、綜合比較與結論

將四種不同種類添加物中轉化率最高的添加物挑出來做比較，如 Figure 15 所示。在 720 K 之前，轉化率依序是 $\text{NaOH} > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} > \text{CaCO}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{AlCl}_3$ 。其中液體產量則為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{無添加} > \text{AlCl}_3 > \text{NaOH} > \text{CaCO}_3$ 。除了添加三價鐵化合物增加產量外，其餘三種添加物均降低液體產量。在把每個溫度下之有添加添加物的反應速率除以無添加添加物的反應速率之比值做比較，如 Figure 11 所示。可以發現，在溫度 710 K 之前，所有有添加添加物的反應速率除了少數幾點外，幾乎所有的比值都在 1 以上。有添加物之反應速率在此溫度內均比無添加時為高。但在 730 K 之後，幾乎所有有添加添加物之反應速率均比無添加時為低(比值 < 1)。整體反應往低溫處移動的趨勢非常明顯。因此在加入添加物後，在溫度 710 K 之前，幾乎所有的添加物都會有增進反應速率的作用。在添加各不同添加物下，溫度對反應速率的影響可非常明顯的由此圖看出。為了凸顯添加添加物後的效果，反應操作溫度應控制在在 650 ~ 710 之間才適當。從 Figure 11 中，在溫度 700 K 之前，以 NaOH 的反應速率比值為最高。其次是 Fe_2O_3 、 Na_2CO_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

綜和以上的討論，在反應溫度控制在 650 ~ 710 K 之間時，添加 NaOH 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 或 Na_2CO_3 當添加物時，對油污泥熱裂解反應均有非常明顯的幫助。

五、參考文獻

1. 張慶源、林致平，"油污泥資源化研究"，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，計畫編號：NSC86-CPC-E-002-002，1999。
2. 張慶源、林致平，"油污泥部分氧化反應特性研究(I)"，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，計畫編號：NSC 88 - 2211 - E - 002

3. Katikaneni, S. P. R., J. D. Adjaye and N. N. Bakhshi, "Studies on the Catalytic Conversion of Canola Oil to Hydrocarbons: Influence of Hybrid Catalysts and Steam," *Energy & Fuels*, 9, pp. 599-609, 1995.
4. Hajdu, P. E., J. W. Tierney and I. Wender, "Effect of Catalytic Hydropretreatment of Petroleum Vacuum Residue on Coprocessing with Coal," *Energy & Fuel*, 10, pp. 493-503, 1996.
5. Ramdoss, P. K., C. H. Kuo and A. R. Tarrer, "Utilization of Petroleum Waste in Coal Liquefaction," *Energy & Fuels*, 10, pp. 996-1000, 1996.
6. Farag, H., S. Ng and H. D. Lasa, "Kinetic Modeling of Catalytic Cracking of Gas Oils Using in Situ Traps (FCCT) To Prevent Metal Contaminant Effects," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, pp. 1071-1080, 1993.
7. Joo, H. K., J. N. Hool and C. W. Curtis, "Determination of Effective Conditions for Two-Stage Coprocessing of Coal with Waste Plastics and Petroleum Resid," *Energy & Fuels*, 13, pp. 1128-1134, 1999.
8. Arauzo, J., D. Radlein, J. Piskorz and D. S. Scott, "Catalytic Pyrogasification of Biomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, pp. 67-75, 1997.
9. Guoxi, X., L. Rui, T. Qinhu and L. Jinghua, "Mechanism Studies on the Catalytic Degradation of Waste Polystyrene into Styrene in the Presence of Metal Powders," *Journal of Applied Polymer Science*, 73, pp. 1139 – 1143, 1999.
10. Ohtsuka, Y. and K. Asami, "Highly Active Catalysts from Inexpensive Raw Materials for Coal Gasification," *Catalysis Today*, 39, pp. 111-125, 1997.

六、圖表說明

Figure 1. Residue mass fraction ($M = 1-X$) curves of additives used in this study at 5.2 K/min heating rate.

Figure 2. Residue mass fractions ($M = 1-X$) for pyrolysis of oil sludge without and with calcium compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 3. Residue mass fractions ($M = 1-X$) for pyrolysis of oil sludge without and with aluminum compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 4. Residue mass fractions ($M = 1-X$) for pyrolysis of oil sludge without and with iron compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 5. Residue mass fractions ($M = 1-X$) for pyrolysis of oil sludge without and with sodium compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 6. Liquid yields of pyrolysis of oil sludge without and with additives at 5.2 K/min heating rate for temperature range of 378 ~ 740 K.

Figure 7. Instantaneous reaction rate (dX/dt) vs. T at 5.2 K/min heating rate for pyrolysis of oil sludge without and with calcium compound additives.

Figure 8. Instantaneous reaction rate (dX/dt) vs. T at 5.2 K/min heating rate for pyrolysis of oil sludge

without and with aluminum compound additives.

Figure 9. Instantaneous reaction rate (dX/dt) vs. T at 5.2 K/min heating rate for pyrolysis of oil sludge without and with iron compound additives.

Figure 10. Instantaneous reaction rate (dX/dt) vs. T at 5.2 K/min heating rate for pyrolysis of oil sludge without and with sodium compound additives.

Figure 11. Ratios of instantaneous reaction rate with to that without additives for pyrolysis of oil sludge at 5.2 K/min heating rate.

Figure 12. Residue mass fractions ($M = 1-X$) without deducting amounts of additives for pyrolysis of oil sludge without and with aluminum compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 13. Residue mass fractions ($M = 1-X$) for pyrolysis of oil sludge without and with metal chloride compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 14. Residue mass fractions ($M = 1-X$) for pyrolysis of oil sludge without and with metal oxide compound additives at 5.2 K/min heating rate.

Figure 15. Comparison of variation of minimum residue mass fraction (maximum conversion) of four groups of additives with T for pyrolysis of oil sludge at 5.2 K/min heating rate.

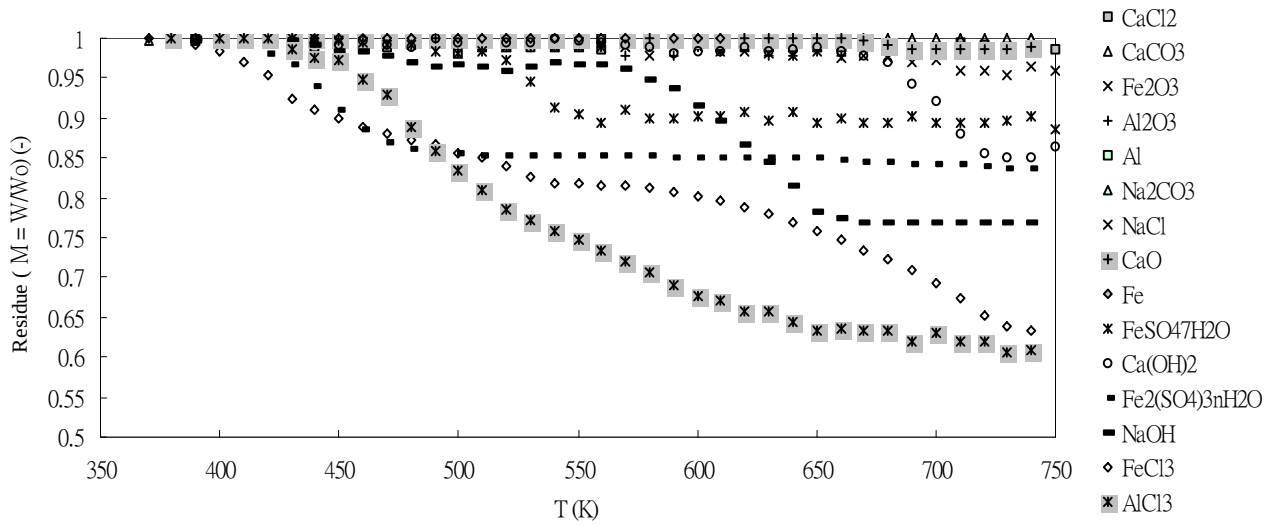


Figure 1.

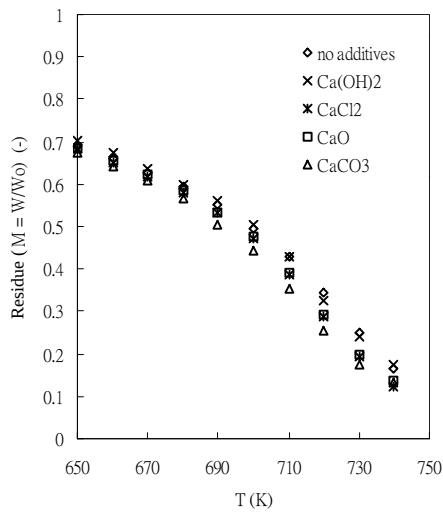


Figure 2.

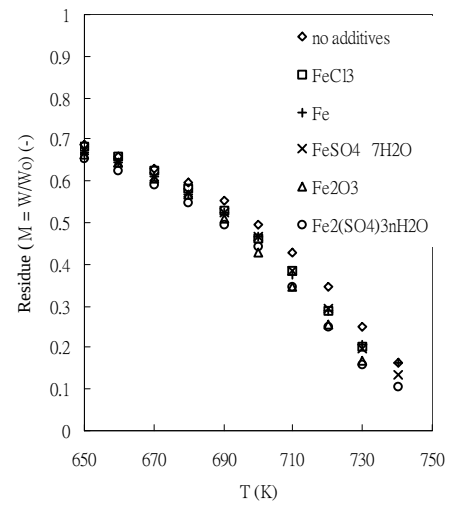


Figure 4.

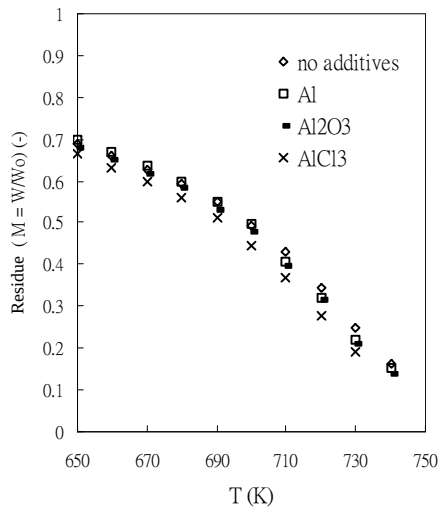


Figure 3.

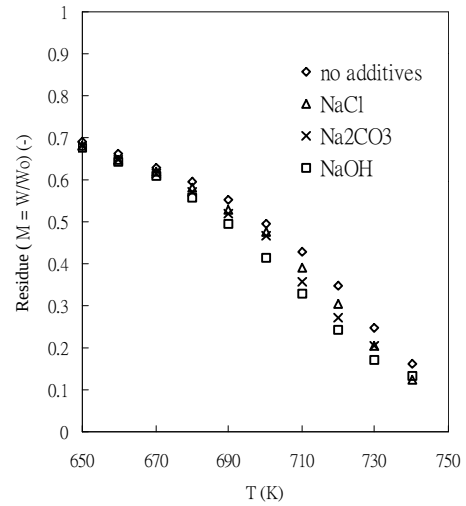


Figure 5.

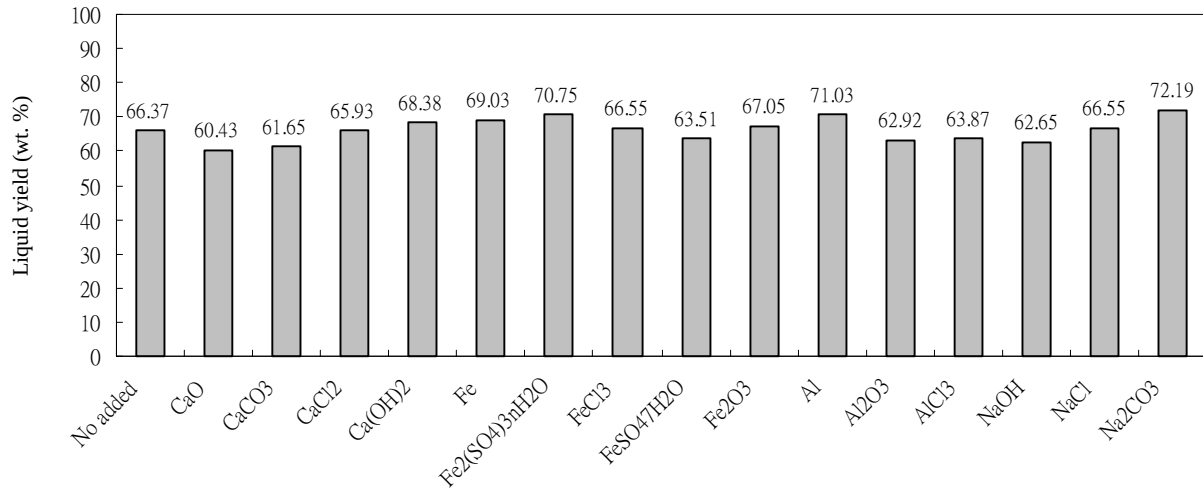


Figure 6.

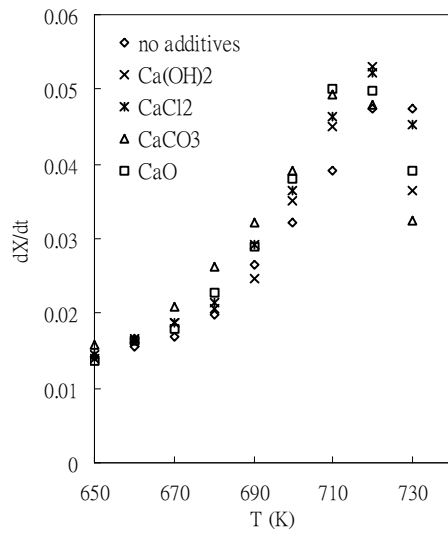


Figure 7.

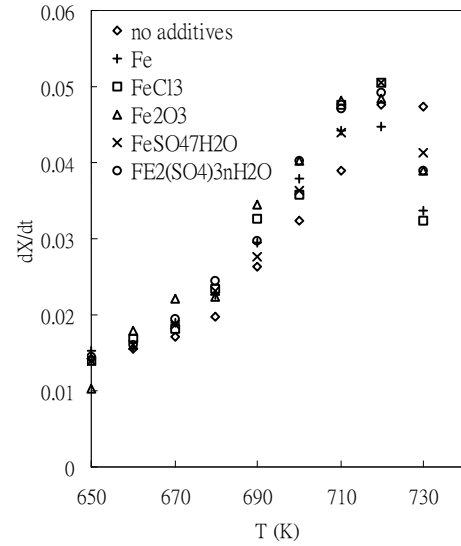


Figure 9.

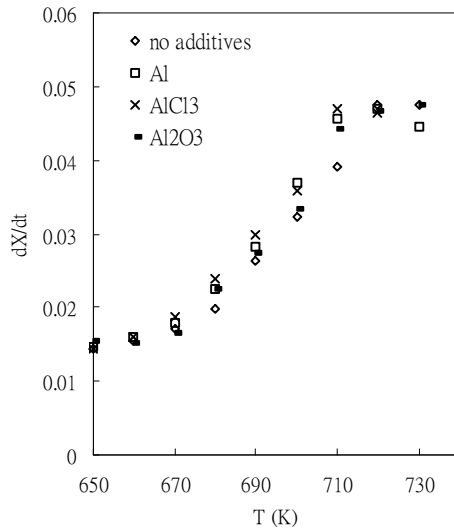


Figure 8.

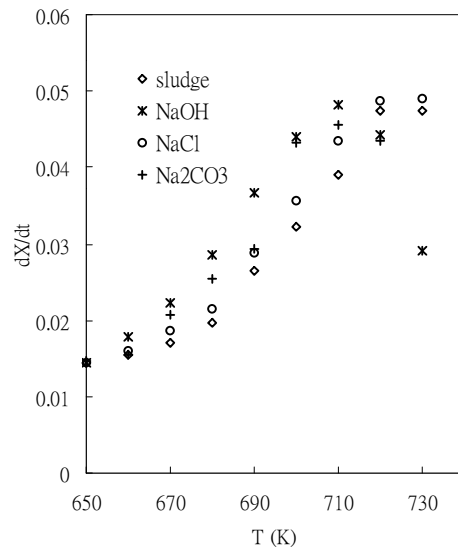


Figure 10.

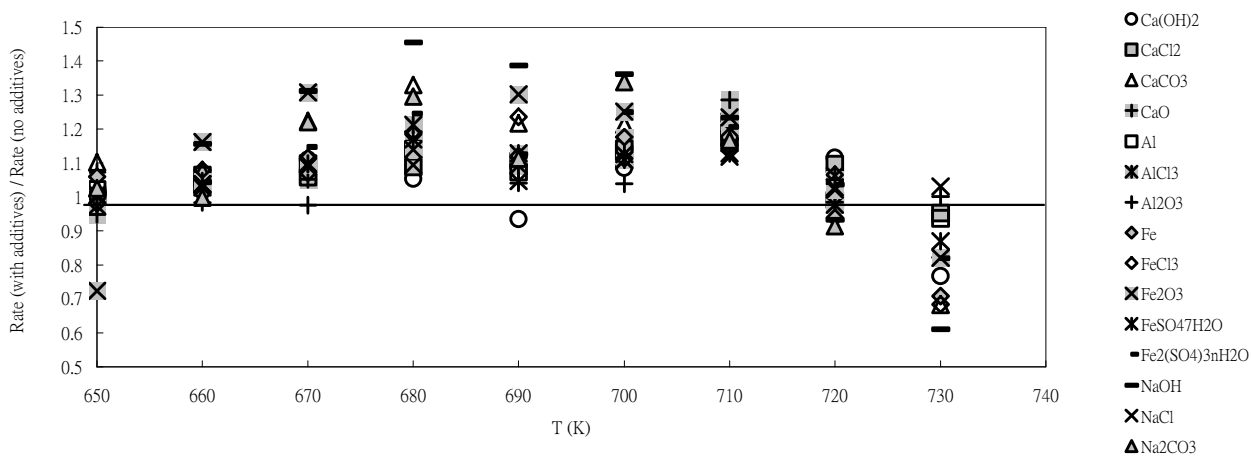


Figure 11.

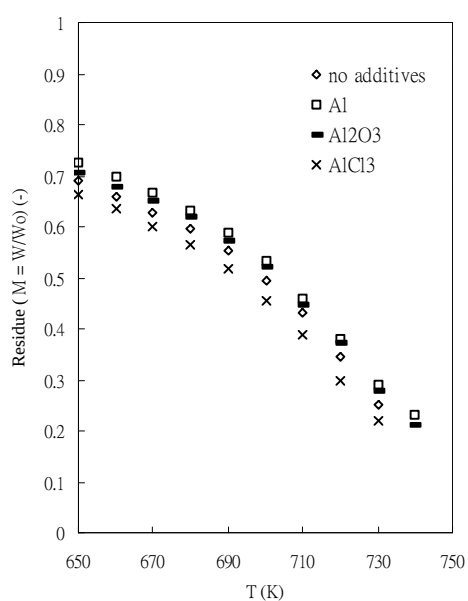


Figure 12.

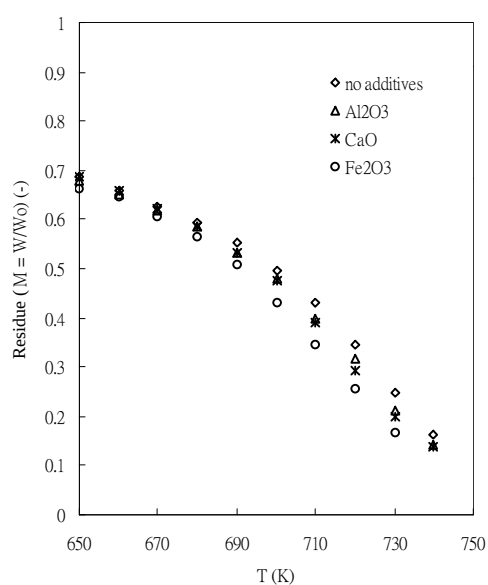


Figure 14.

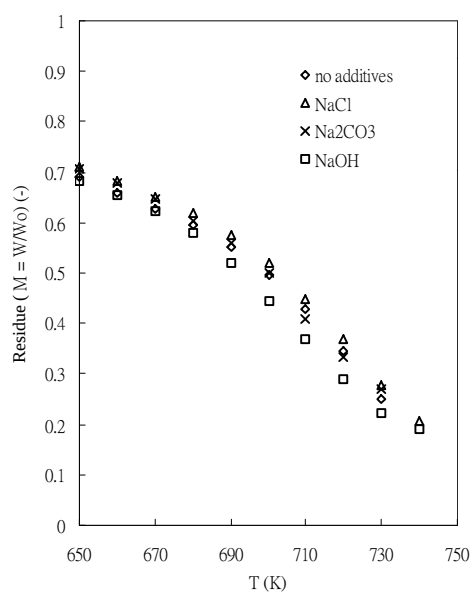


Figure 13.

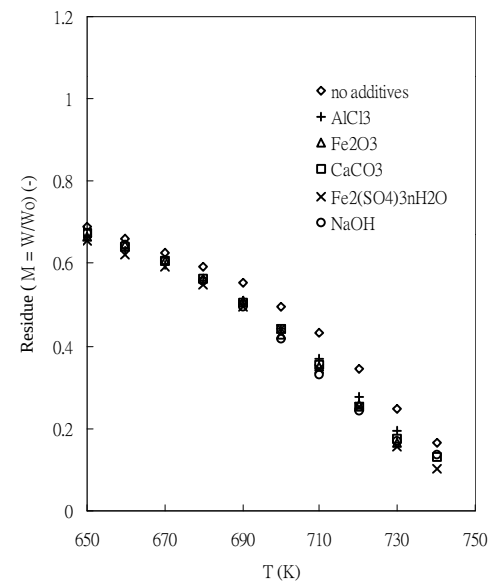


Figure 15.