

Technique of Preparing Modified Silica from Oil Shale Processing Residues

Yingmei Xu^{*1}, Ji Qi¹, Jiawei Shi², Demin He², Dongmei Wang², Jun Guan², Qiumin Zhang^{*2}

1. Key Laboratory of Biotechnology and Bioresources Utilization, The State Ethnic Affairs Commission-Ministry of Education,

School of Biological Science of Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;

2. School of Chemical Engineering of Dalian University of Technology, Dalian 116012, China

1. E-mail: xym@dlnu.edu.cn, 2. E-mail: zhangqm@dlut.edu.cn

Abstract: The oil shale residues from oil production were taken as raw material and cationic surfactant as modifier, the hydroxyl groups on the aggregated silica surface were alkylated directly. The structure of alkylated Si-hydroxyl on modified silica surface was characterized by means of infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance analysis, thermal gravimetric analysis and scanning electron microscopy analysis. The results showed that the modified silica was obtained and modification rate of surface hydroxyl groups is about 84%. The modification conditions were optimized on the base of the application of orthogonal experimental method, and the optimum parameters are that the reaction temperature is 40°C, pH value is within the range of 9-10 and the molar ratio of cationic surfactant to silica surface hydroxyl is 2:1.

Keywords: residue of oil shale; silica white; modification;cationic surfactant;characterization

油页岩制油残渣制改性白炭黑的工艺研究

许英梅^{*1}, 齐济¹, 史家伟², 何德民², 王冬梅², 关珺², 张秋民^{*2}

1. 大连民族学院 生物技术与资源利用国家民委-教育部重点实验室, 生命科学学院, 中国大连 116600

2. 大连理工大学 化工学院, 中国大连 116012

1. E-mail: xym@dlnu.edu.cn, 2. E-mail: zhangqm@dlut.edu.cn

摘要: 以油页岩制油残渣为原料, 以阳离子表面活性剂为改性剂, 直接将白炭黑沉淀物的表面羟基烷基化, 得到了表面羟基改性率约 84%的改性白炭黑。通过红外光谱分析、核磁共振分析、热重分析和扫描电镜分析, 系统研究了产品改性白炭黑表面硅羟基被烷基化的特征结构。采用正交实验法确定了优化改性工艺条件为: 反应温度为 40°C、反应的 pH 值为 9-10、改性剂的用量为阳离子表面活性剂与白炭黑表面羟基摩尔比为 2: 1。

关键词: 油页岩残渣; 白炭黑; 改性; 阳离子表面活性剂; 表征

1 引言

中国作为世界上油页岩储量丰富的国家之一, 已探明资源储量为 500 亿吨, 主要分布在吉林桦甸、农安、广东茂名, 辽宁抚顺等地区^[1]。各地区油页岩的矿物组成研究表明^[2], 有机质含量较低(3%-6%), 而以石英、云母、高岭石和方解石为主要矿物成分。所以将油页岩用于提炼页岩油或直接燃烧发电供热都将产生大量的残渣或灰渣,

例如年产页岩油 60 万吨的同时, 将产生近 700 万吨的页岩残渣, 油页岩制油残渣中含量最多的是 SiO_2 (大约为 50%以上), 以油页岩制油残渣为原料制取白炭黑是油页岩综合利用的方法之一^[3-10]。作为橡胶、涂料等制品中的补强剂和增稠剂, 白炭黑由于其表面羟基, 不仅易团聚, 而且与有机物的相容性差, 难以湿润和分散, 故需将表面羟基烷基化, 从而改性成疏水亲油性, 即改性白炭黑^[11-17]。分别以乙烯基三甲氧基硅烷 (AH-171) 和 N-(正丁基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷

资助信息: 辽宁省自然科学基金资助项目 (20052194)

(DYNASYLAN 1189) 为改性剂, 将油页岩制油残渣采用煅烧活化→碱溶→乙酸乙酯均相沉淀→硅烷偶联剂改性的工艺路线, 可得到表面羟基改性率分别为 93.7% 和 71.2% 的改性白炭黑^[17], 此工艺中由于需要大量的乙醇做溶剂, 另外硅烷偶联剂的价格较高, 都增加了工艺成本和工艺的复杂性。本文以价格较低的阳离子表面活性剂为改性剂, 以水为反应介质, 首次研究了油页岩制油残渣制改性白炭黑的较优化的工艺, 并进行了结构分析。

2 实验部分

2.1 样品

桦甸油页岩制油残渣: 采用固体热载体法将桦甸油页岩经 510℃~650℃ 的干馏热解, 制取页岩油后所得残渣(半焦)的成分如表 1 所示。

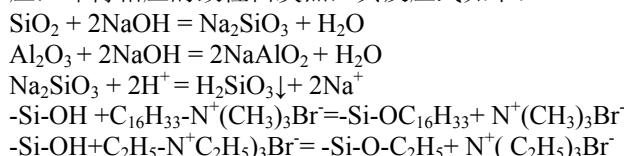
Table 1. The XRF analysis of the ash of emicoke of Huadian oil shale-retorted solid heat carrier

表 1. 桦甸油页岩固体热载体干馏半焦的 XRF 分析

组成	含量 (w%)	组成	含量 (w%)
SiO ₂	54.3	P ₂ O ₅	0.158
Al ₂ O ₃	18.6	SrO	0.0917
CaO	9.16	CuO	0.0618
Fe ₂ O ₃	8.55	Cr ₂ O ₃	0.0532
SO ₃	3.16	MnO	0.0466
MgO	2.54	NiO	0.0251
K ₂ O	1.74	ZrO	0.0228
Na ₂ O	0.794	CoO	0.0156
TiO ₂	0.685		

2.2 制备原理及方法

油页岩制油残渣的主要矿物组成为粘土类矿物, 不具有化学活性, 既不与酸也不与碱反应, 采用煅烧活化的方法使其转化为活性化合物, 与 NaOH 溶液在一定温度下反应, 使其中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 转变为可溶性的 Na₂SiO₃ 和 NaAlO₂ 而进入滤液中, 调整滤液的 pH 值为 8~9 时, Na₂SiO₃ 转化为水合二氧化硅沉淀(白炭黑)而分离出来, 铝仍以 NaAlO₂ 的形式存在于滤液中。将沉淀物(白炭黑)用阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵和四乙基溴化铵)进行表面羟基改性反应, 即得相应的改性白炭黑, 其反应式如下:



将残渣样品粉碎至 0.2mm 左右, 预先置于马弗

炉中在 700℃~800℃ 下煅烧活化 1.5h 后, 进行碱溶反应, 按 4: 1 的液固比加入 25% 的 NaOH 溶液, 磁力搅拌下, 于 40℃ 恒温反应 2h (pH 值为 12~13), 趁热过滤, 在滤液中加入潜伏酸试剂乙酸乙酯, 继续在恒温水浴 (40℃) 下搅拌, 得到 H₂SiO₃ 沉淀, 离心分离并用乙醇和去离子水洗涤, 得到白炭黑沉淀物。将已知表面羟基数的白炭黑分散于 3 倍水中, 加入混合碱溶液(氢氧化钠: 碳酸钠=1: 1) 调节 pH 值为 9~10, 搅拌 3~5min, 分别称取与白炭黑表面羟基数等摩尔的十六烷基三甲基溴化铵和四乙基溴化铵(预先溶于 40℃ 水中), 恒温 40℃ 下反应 2h, 至 pH=8~12 保持不变, 离心分离并用 40℃ 水滤洗, 去除未反应的表面活性剂, 红外干燥 2h, 分别得到两种阳离子表面活性剂的改性白炭黑。分别用红外光谱仪(Nicolet AVATAR 370)、核磁共振仪(Varien MercuryPlus 400)、扫描电子显微镜(HITACHI S-4800) 和热重分析仪(TG209C) 对产物进行了分析。

2.3 改性工艺实验

改性工艺条件包括: 阳离子表面活性剂的用量(与沉淀物白炭黑表面羟基数 N 的摩尔比)、改性反应温度、反应体系的 pH 值。为了得到较高的改性率, 采用正交实验法 L₉(3⁴) 设计实验条件(如表 2 所示), 将 1.2 中得到的白炭黑在不同的条件下进行改性, 系统研究不同改性工艺条件对改性效果的影响(用改性前后表面羟基数的差值 ΔN 表示), 按下式计算每平方纳米白炭黑表面上的羟基数 N(个/nm²), 具体测定方法参考文献^[18]。

$$N = \frac{C V N_A \times 10^{-3}}{S m}$$

式中: C — 氢氧化钠溶液浓度(0.1 mol/L);

V — pH 值从 4.0 升至 9.0 时所消耗的 0.1 mol/L NaOH 的体积, ml;

N_A — 阿佛加德罗常数;

m — 样品质量, g

S — 比表面积, m²/g;

Table 2. Orthogonal experimental conditions

表 2. 正交实验条件设计

A 改性剂用量*	B 反应温度/℃	C pH 值
1: 1	30	8~9
2: 1	35	9~10
3: 1	40	10~12

*改性剂用量与白炭黑表面羟基摩尔比

3 实验结果与讨论

3.1 油页岩制油残渣制改性白炭黑的工艺筛选

以油页岩制油残渣为原料,十六烷基三甲基溴化铵为改性剂,分别对表面活性剂的用量(与白炭黑表面羟基数N的摩尔比)、改性反应温度、反应体系的pH值这三个因素在不同条件下进行正交实验,对应的改性白炭黑的表面羟基数变化值(ΔN)如表3所示。

Table3.Orthogonal experiment results modified by cetyl tri-methyl ammonium bromide

表3 十六烷基三甲基溴化铵改性正交实验结果

实验号	因素	改性剂用量	反应温度(℃)	反应pH值	ΔN
1		1: 1	30	8-9	2.67
2		1: 1	35	9-10	3.75
3		1: 1	40	10-12	3.93
4		2: 1	30	9-10	4.09
5		2: 1	35	10-12	3.87
6		2: 1	40	8-9	4.39
7		3: 1	30	10-12	3.67
8		3: 1	35	8-9	2.95
9		3: 1	40	9-10	4.43
I _j		10.35	10.43	10.01	
II _j		12.35	10.57	12.27	
III _j		11.05	12.75	11.47	
R _j		2.00	2.32	2.26	
较优水平		A ₂	B ₃	C ₂	
因素主次		B>C>A			

注: I_j、II_j、III_j—分别为对应的三个水平三次组合条件的三次实验结果 ΔN 之和;R_j为极差—表示某因素各水平(I_j、II_j、III_j)最大值与最小值之间的差值。

由表3可以看出,根据每个因素各水平之间的极差值R_j大小,可以确定主要的因素,R_j大时为主要因素,R_j小时则为次要因素,所以本实验中的影响因素的次序为:B>C>A,即对改性反应体系影响最大的因素是反应温度,其次是体系的pH值,影响最小的是改性剂的用量。比较I_j、II_j、III_j对应的 ΔN 之和,可以得出最大值对应的反应条件是B₃、C₂、A₂,即较优化的改性工艺条件为:反应温度为40℃、反应的pH值为9-10、改性剂的用量为阳离子表面活性剂与白炭黑表面羟基摩尔比为2:1。根据此优化反应条件,分别以十六烷基三甲基溴化铵和四乙基溴化铵为改性剂,由油页岩制油残渣分别制取了具有较高改性率的改性白炭黑,结果如表4所示。由表4的数据可知,十六烷基三甲基溴化铵和四乙基溴化铵的改性率都约为84%,这是由于白炭黑的表面结构所影响,如图1所示。其表面包括三种羟基(孤立羟基、邻位羟基和双重羟基),由于邻位羟基的氢键缔合和双重羟基的空间位阻,一定程度上影响了改性率。

Table 4 Modified rates of cationic surfactant

表4 阳离子表面活性剂的改性率

实验项目	白炭黑改性前	十六烷基三甲基溴化铵改性后	四乙基溴化铵改性后
表面羟基数N _{OH-} (个/nm ²)	5.66	0.89	0.87
表面羟基数变化值ΔN _{OH-} (个/nm ²)		4.77	4.79
改性率/%		84.2	84.6

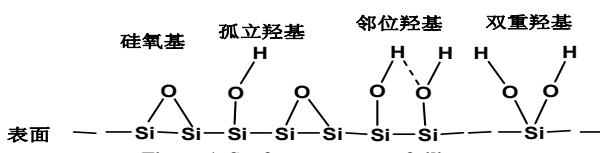


Figure 1. Surface structure of silica

图1. 白炭黑的表面结构

3.2 油页岩制油残渣制改性白炭黑的结构分析

以油页岩制油残渣为原料,分别以十六烷基三甲基溴化铵和四乙基溴化铵为改性剂得到的两种改性白炭黑进行红外光谱分析,结果如图2所示,并与未改性白炭黑的红外光谱(图3)进行比较,结果表明,改性后3422.94cm⁻¹处-OH的伸缩振动峰强度减少,因为改性后表面羟基数减少,但-OH仍未消失,这是因为改性率为84%,还有约16%的表面羟基较难转化。改性后在2920cm⁻¹和2850 cm⁻¹处出现两个新峰,为C-H键的伸缩振动峰,表明了表面硅羟基被烷基化的特征结构。

表5是两种改性白炭黑的核磁共振¹HNMR分析结果,未改性白炭黑只在高场存在一组硅羟基的氢峰(化学位移在1.0-1.5ppm),三重峰分别对应于三种硅羟基的氢峰(孤立羟基、相邻羟基、双重羟基)。对于改性的白炭黑,在核磁谱图中的较高场分别出现了新的氢峰,该氢峰属于硅烷链中的氢。分别对应于-C₁₆H₃₃和-C₂H₅,表明了表面硅羟基被烷基化的特征结构。

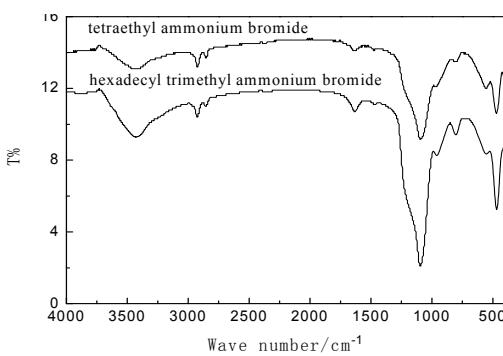


Figure2. IR Spectrogram of silica modified with cationic surfactant

图2. 阳离子表面活性剂改性白炭黑的红外谱图

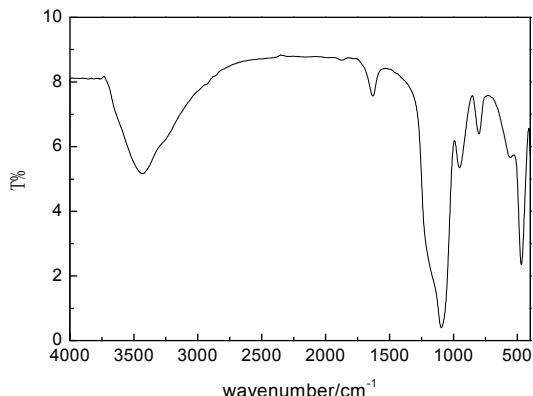


Figure 3. IR spectrogram of unmodified silica

图 3. 未改性白炭黑红外谱图

Table 5. Results of nuclear magnetic resonance on silica
表 5 核磁共振 ^1H NMR 分析结果

Sample	Chemical shift δ (ppm)	H peaks number	H group
Unmodified silica	1.0-1.5	triplet	-OH
Cetyl tri-methyl ammonium bromide-modified	2.2、1.9	multiplet	$-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
Tetraethyl ammonium bromide-modified	2.1、1.7	triplet、quartet	$-\text{C}_2\text{H}_5$

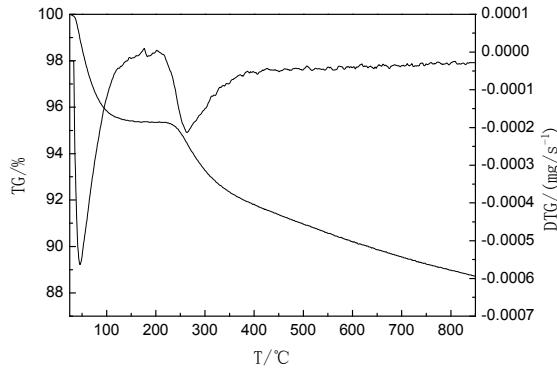


Figure 4. TGA curve of silica modified with tetraethyl ammonium bromide

图 4 四乙基溴化铵改性白炭黑的热失重曲线

将两种改性白炭黑分别进行热重分析，并与未改性白炭黑对比，结果如图 4-6 所示。由图 4 和图 5 可以看出，改性白炭黑在加热过程中有两个明显的失重阶段：首先在室温至 150℃ 左右出现失重过程，这是表面吸附水造成的，这与未改性前是一样的。在 250℃~400℃ 之间又出现了显著的热失重，对应于硅氧烷中烷基链的断裂，失重率在 4~4.5% 左右。这表明改性白炭黑中已经形成了新的价键-Si-O-R，接枝了烷基

链。

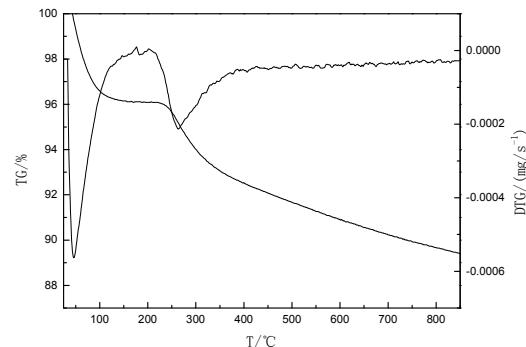


Figure 5. TGA curve of silica modified with cetyl tri-methyl ammonium bromide

图 5. 十六烷基三甲基溴化铵改性白炭黑的热失重曲线

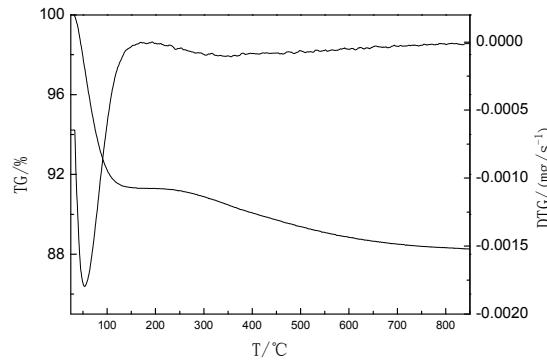


Figure 6. TGA curve of unmodified silica

图 6. 未改性白炭黑的热失重曲线

图 7-图 9 是未改性白炭黑与改性白炭黑的扫描电镜图，可以看出，改性白炭黑的颗粒团聚程度明显降低，呈现出均匀的分散状态，特别是十六烷基三甲基溴化铵改性白炭黑的颗粒大小均匀，呈球形，改性效果最佳。这是因为烷基链的引入，避免了原羟基之间的缔合，从而大大抑制了团聚现象。由于十六烷基链长于乙级链，改性效果更佳。

4 结论

(1) 分别以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和四乙基溴化铵为改性剂，由油页岩制油残渣分别制取了具有较高改性率（84%）的改性白炭黑，正交实验法确定了较优化的改性工艺条件为：反应温度为 40℃、反应的 pH 值为 9-10、改性剂的用量为阳离子表面活性剂与白炭黑表面羟基摩尔比为 2: 1。

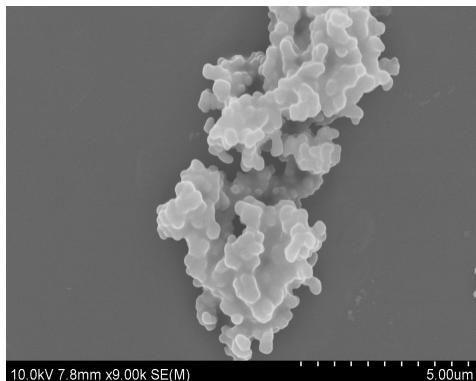


Figure 7. SEM picture of unmodified silica
图 7 未改性白炭黑 SEM 图

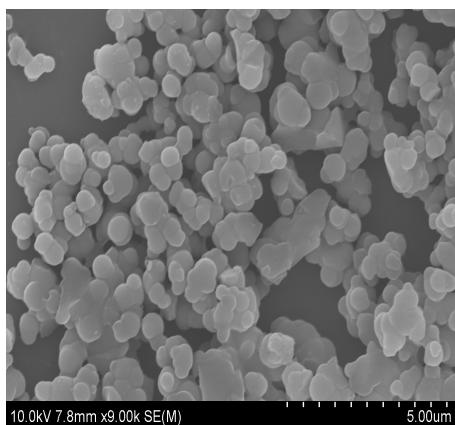


Figure 8. SEM picture of silica modified with cetyl tri-methyl ammonium bromide
图 8 十六烷基三甲基溴化铵改性白炭黑的 SEM 图

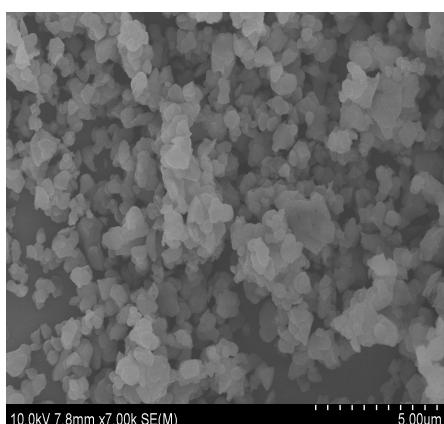


Figure 9. SEM picture of silica modified with tetraethyl ammonium bromide
图 9 四乙基溴化铵改性白炭黑的 SEM 图

(2) 通过红外光谱分析、核磁共振分析和热重分析, 系统研究了表面硅羟基被烷基化的特征结构, 表明改性白炭黑中已经形成了新的价键-Si-O-R, 接枝了烷基链。

(3) 扫描电镜分析表征了改性白炭黑颗粒均匀的分散状态。

References (参考文献)

- [1] LI Shuyuan, QIAN Jialin, WANG Jianqiu et al. 27th International Oil Shale Conference summary report[J]. Chinese Journal of oil shale, 2007, (5), P 22-27(Ch). 李术元, 钱家麟, 王剑秋等. 第 27 届国际油页岩会议总结报告 [J]. 中国油页岩专刊 , 2007, (5), P 22-27.
- [2] WANG Dongmei, XU Yingmei, HE Demin, GUAN Jun , ZHANG Qiumin. Investigation of mineral composition of oil shale[J] Asia-Pac. J. Chem. Eng., 2009.,(4), P 691-697.
- [3] XU Yingmei, HE Demin, WANG Dongmei, LIAN Yuhuan, GUAN Jun, ZHANG Qiumin. Influence of calcination temperature on leaching rate of aluminum and iron impurities in oil shale ash[J].Oil Shale,2009, 26(2), P163-168.
- [4] XU Yingmei, HE Demin, JIANG Huiming, LIAN Yuhuan, ZHANG Wei, GUAN Jun, ZHANG Qiumin. Characterization of Oil Shale Processing Residues And Separated Products[J]. Oil Shale,2009, 26(4), P 500-512.
- [5] FENG Zong-yu, LI Yong, XUE Xiangxin, HE Yan, LIU Pingxian. Preparation of A lumina and Silica White from Oil Shale Residue[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2008, 28(4), P 53-57(Ch). 冯宗玉, 李勇, 薛向欣等. 利用油页岩渣制备氧化铝和白炭黑 [J] . 矿冶工程 , 2008, 28(4), P53-57.
- [6] Trikkel A, Kuusik R, Maljukova N. Distribution of organic and inorganic ingredients in Estonian oil shale semicoke[J]. Oil Shale,2004, 21(3), P 227-236.
- [7] WANG Qing, BAI Jingru, SUN Baizhong, SUN Jian . Strategy of Huadian oil shale comprehensive utilization[J]. Oil Shale , 2005 , 22(3), P 305-316.
- [8] YOU Junjun, YE Songqing,LIU Zhaojun,WANG Yunzhe. Comprehensive development and utilization of oil shale [J]. Geology of the World, 2004,24(3), P 251-256(Ch). 游君君, 叶松青, 刘招君等. 油页岩的综合开发与利用 [J]. 世界地质 , 2004, 24 (3) , P 251-256
- [9] Arro H, Prikk A, Pihu T. Utilization of semi-coke of Estonian shale oil industry[J]. Oil shale,2002,19(2), P 117-125.
- [10] LI Yong , XUE Xiangxin, FENG Zongyu .Preparation of precipitated silica from oil shale residue[J]. Journal of Process Engineering.,2007, 7 (4), P 751-754(Ch). 李勇, 薛向欣, 冯宗玉. 用油页岩渣制备白炭黑的工艺 [J].. 过程工程学报 , 2007, 7 (4), P 751-754
- [11] GAO Gui-mei, ZOU Haifeng, GAN Shucui, LIU Zhaojun, AN Baichao, XU Jijing, LI Guanghuan. Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash[J]. Powder Technology,2009,191, P 47-51.
- [12] TANG Hongbo, ZHANG Ximeng , MA Bingjie, ZHONG Yuhua. Modification technology of Nano-silica using hexamethyldisilazane [J]. Journal of Shenyang University of Technology,2007, 29(6), P 663-666(Ch). 唐洪波, 张欣萌, 马冰洁, 钟玉华. 六甲基二硅胺烷改性纳米二氧化硅工艺 [J]. 沈阳工业大学学报 , 2007, 29(6), P 663-666
- [13] Teofil Jasionowski, Karol Bula, Jerzy Janiszewski and Jan Jurga. The influence of filler modification on its aggregation and dis-

- persion behaviour in silica/PBT composite [J]. Composite Interfaces, 2003,10(2), P 225–242 .
- [14] Ouyang Zhaohui, WU Lin , LI Kongbiao, CAO Shuchao , WANG Yan . Surface Modification of Nano-SiO₂ in Gas Phase[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24 (11), P 1265 -1268(Ch). 欧阳兆辉, 伍林, 李孔标, 等. 气相法改性纳米二氧化硅表面 [J]. 化工进展, 2005, 24 (11), P 1265 -1268.
- [15] Jolanta Zurawska, Andrzej Krysztafkiewicz, Teofil Jesionowski. Effect of ammonium salts on dispersive and adsorptive parameter of silicas precipitated from sodium metasilicate solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, 223, P 201~215.
- [16] YU Xinwei , CHEN Yao. Surface Modification Technology of Silica[J]. Journal of Guangzhou University, 2002,1(6), P 12-16. 于欣伟, 陈姚. 白炭黑的表面改性技术[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2002, 1 (6) , P 12-16.
- [17] XU Yingmei, QI Ji, HE Demin, WANG Dongmei, CHEN Huiying, GUAN Jun, ZHANG Qiumin.Preparation of Amorphous Silica from Oil Shale Residue and Surface Modification by Silane Coupling Agent[J]. Oil Shale, 2010, 27 (1) , P 37-46.