

Influence of Calcination on SiO_2 Utilization Ratio of Oil Shale Residues from Different Processing Methods

Yingmei Xu^{*1}, Demin He², Dongmei Wang², Jiawei Shi², 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: zhang qm@dlut.edu.cn

Abstract: The aim of the present study was to experimentally investigate the influence of calcination on SiO_2 utilization ratios of oil shale residues. Three kinds of residues were selected from different processing methods including retorting carbocoal by solid heat carrier method, retorting carbocoal of Fushun-type and fine residues from a circulating fluidized-bed of a power station. Effects of calcination temperature, calcination time and particle size were analyzed with XRD patterns. Results show that a maximum SiO_2 leaching rate of 80% can be received from the carbocoal by solid heat carrier method after calcination activation at 850 °C for 0.5 h, while those for the carbocoal of Fushun-type and residues from a power station are 75% and 60%, respectively, without the need of calcinations.

Keywords: oil shale residue; calcination; utilization ratio of SiO_2 ; XRD pattern

煅烧活化对不同工艺页岩残渣中 SiO_2 利用率的影响

许英梅^{*1}, 何德民², 王冬梅², 史家伟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: 以油页岩三种工艺过程产生的残渣(油页岩固体热载体法干馏半焦、油页岩抚顺炉法干馏半焦、油页岩电厂循环流化床细渣)为研究对象, 结合不同煅烧温度下的 XRD 特征研究了煅烧温度、煅烧时间和反应粒度对 SiO_2 利用率的影响规律。结果表明: 只有油页岩固体热载体半焦需要煅烧活化, 850℃下煅烧 0.5h 可获得 SiO_2 最大碱浸出率为 80%; 抚顺炉干馏半焦和热电厂灰渣无需煅烧活化, 其 SiO_2 利用率分别约为 75%和 60%左右。

关键词: 页岩残渣; 煅烧活化; SiO_2 利用率; XRD

1 引言

页岩残渣是油页岩在制页岩油和燃烧发电过程中所产生的废渣, 属煤系高岭岩系列。由于油页岩灰分含量高, 利用后会产生大量的残渣, 例如年产页岩油 60 万吨的同时, 将产生近 1000 万吨的页岩灰渣。残渣的堆放需占用大量的土地, 同时存在较大的环境污染。油页岩除碳等有机质外, 其主要矿物成分为硅铝酸盐, 油页岩的造岩矿物主要为粘土硅铝酸盐以及一部分石英 SiO_2 , 其中 SiO_2 占 50~70%, Al_2O_3 占 10~25%^[1-6]。由于油页岩残渣中二氧化硅的含量高, 所以国内外对页岩残渣中硅的利用研究较多, 主要用于制备白炭黑和改性白炭黑^[7-9], 一类研究属于酸法除杂,

得到含有一定量石英相的粗品白炭黑, 研究了煅烧工艺对铁、铝浸出率的影响^[10-11]。另一类研究属于碱法提硅, 可以得到纯品白炭黑, 分别研究了以油页岩制油残渣和油页岩原矿为原料制备白炭黑的工艺^[12-13]。对油页岩的开发利用有不同的工艺方法, 由此产生的页岩残渣具有不同的性质, 由于粘土类矿物不具有化学活性, 即不与酸也不与碱反应, 为了提高不同工艺页岩残渣中硅的利用率, 采用煅烧活化的方法使粘土矿物结构转化为活性化合物, 利于二氧化硅的提取。本文以三种工艺过程产生的残渣为研究对象(油页岩固体热载体法干馏半焦、油页岩抚顺炉法干馏半焦、油页岩电厂循环流化床细渣), 首次研究了煅烧工艺对 SiO_2 利用率的影响规律。

资助信息: 辽宁省自然科学基金资助项目(20052194)

2 实验部分

2.1 原料分析

实验所用原料为桦甸油页岩及其三种工艺残渣，经 XRF 分析 SiO_2 含量平均为 55%，其物相结构特征经 XRD 分析，结果如图 1 所示：

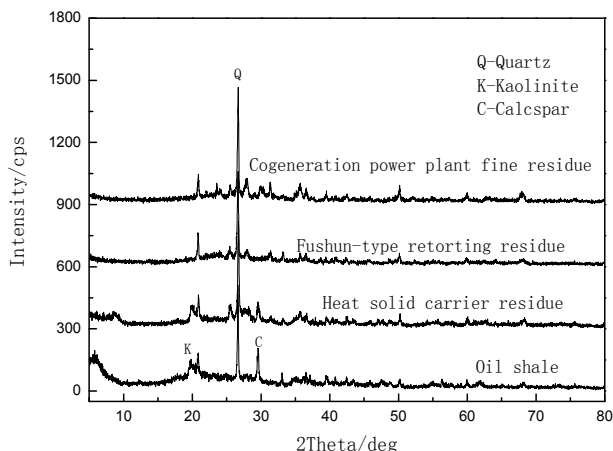


Figure 1. XRD chart of residue and raw ore of oil shale
图 1 油页岩原矿及残渣的 XRD 图

图 1 表明，这几个样品之间最明显的区别就是高岭石和方解石特征衍射峰的出现，以及新生的莫来石衍射峰。与原矿相比，固体热载体半焦中高岭石与方解石的衍射峰强度有所下降，这是由于矿物的部分分解造成的。对于抚顺炉半焦，其高岭石和方解石的特征峰已完全消失，说明这两种矿物已完全分解。在热电厂细渣中，这两种矿物的特征峰也已经完全消失，而且有新生的物相-莫来石的特征峰。这三种原料是同一种油页岩经过不同的工艺过程所得的残渣，原料的矿物组成的不同与其形成的条件相关。固体热载体半焦是由油页岩在无氧干馏制油条件下得到的油页岩半焦，其经历温度一般 $500\sim 650^\circ\text{C}$ ，而抚顺炉干馏半焦是油页岩在不完全燃烧制油条件下得到的油页岩半焦，其经历温度为 $800\sim 850^\circ\text{C}$ ，对于热电厂细渣是油页岩在流化床中完全燃烧发电条件下得到的油页岩灰渣，其所经历温度为 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 。根据矿物加热过程中的变化可知，由于其所经历的温度不同，原料的矿物组成有所变化。

2.2 三种工艺残渣中 SiO_2 的浸取

称取一定量经粉碎至一定粒度的页岩残渣放入坩埚中，置于马弗炉中在不同温度下煅烧一定的时间，取出冷却至室温后，选用浓度为 25% 的 NaOH 溶液，在 100°C 下反应 2h，浸取 SiO_2 得到 Na_2SiO_3 滤液，以

此滤液为研究对象，分别测定三种工艺残渣中 SiO_2 的浸取率。

2.3 SiO_2 浸出率的测定

2.3.1 原理

在 $\text{pH } 1.1 \pm 0.2$ 条件下，钼酸钠与硅酸生成硅钼酸盐，在草酸-硫酸介质中用坏血酸将其还原为蓝色络合物。于分光光度计 $700\sim 800\text{nm}$ 处测量其吸光度。

2.3.2 试剂与溶液

盐酸溶液 (1:1; 1:2; 1:9)；硫酸溶液 (1:3)；草酸 5% 溶液；2.5% 抗坏血酸溶液；对硝基酚-乙醇溶液 (0.5%)；钼酸钠溶液 (14%)；二氧化硅标准溶液 (20.0 mg/L)

2.3.3 绘制标准曲线

用移液管取 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 ml 二氧化硅标准溶液分别置于一组 100ml 容量瓶中，用水稀释至 30ml，加 1 滴对硝基酚指示液，用盐酸调节溶液由黄色刚变为无色。加 4.0ml 盐酸，摇匀。加 10.0ml 钼酸钠溶液，摇匀，放置 10 min (此时溶液 $\text{pH}=1.1 \pm 0.2$)，在摇动下加 10ml 草酸溶液，放置 5 min。加 5ml 硫酸摇匀。加 2ml 抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。10min 后，选用 1cm 比色皿，于分光光度计在 $700\sim 800\text{nm}$ 范围，选择合适的波长，以水为参比溶液，测量其吸光度。以二氧化硅含量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，见图 2，可得回归方程： $Y=0.38463X+0.01504$

式中：Y-吸光度；X- SiO_2 含量， $\mu\text{g/ml}$ ；

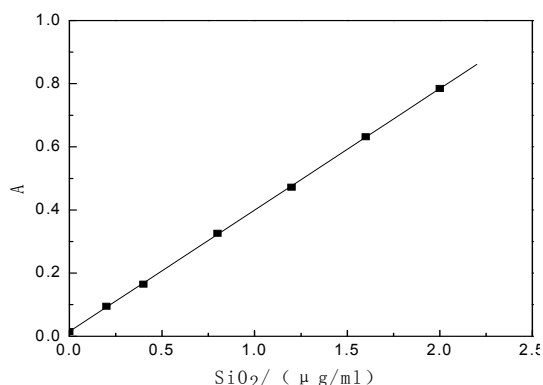


Figure 2. The standard curve of SiO_2
图 2 SiO_2 标准曲线

2.3.4 滤液中 SiO_2 浸出量的测定

用移液管移取 2ml 滤液于 100ml 容量瓶中，加水至约 20ml。以下步骤重复绘制标准曲线时的过程即可。根据所测得的吸光度值，从图 2 查得相应的微克数，乘以稀释倍数，即得滤液中 SiO_2 浸出量。

2.3.5 结果计算

SiO_2 浸出率的计算公式如下：

$$X = \frac{m_1 \times a \times v}{m_2 \times b} \times 100$$

式中：X—SiO₂的浸出率，%；

m₁—由标准曲线中查得的滤液中 SiO₂ 的浸出量，g/ml；

m₂—反应称取的试样的重量，g；

a—滤液稀释放大的倍数；

b—灰渣中 SiO₂ 的含量，%；

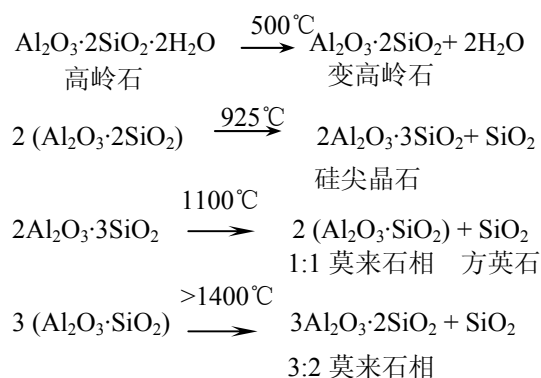
v—滤液的体积，ml

3 结果与讨论

3.1 煅烧温度对 SiO₂ 浸出率的影响

煅烧过程的主要作用分两个方面：一方面是为了从页岩残渣中提取SiO₂制备白炭黑，而页岩残渣中因有残碳而呈黑色，严重影响产品颜色，煅烧是目前最经济、最有效的除碳和除挥发份的方法。另一方面是为了分解页岩残渣中的造岩矿物，使高岭石中的硅氧四面体骨架裂解，活性增大，通过碱处理和酸处理使SiO₂ 易于同Al₂O₃ 等其他杂质分离，而获得较为纯净的白炭黑。

著名的黏土矿物结构研究专家布令得里 (Brindley G W) 将高岭石加热过程中的变化表示为：



煅烧温度影响到页岩残渣的活化程度，活化转变程度越高，相应的 SiO₂ 浸出率越大。图 3 为油页岩固体热载体干馏半焦煅烧温度对 SiO₂ 浸出率的影响。由图 3 可以看出，在 650℃ 以前煅烧，SiO₂ 的浸出率都很低，而当温度达到 850℃ 时浸出率出现最大值 80%，但当温度大于 850℃ 时，SiO₂ 的浸出率会出现明显的下降。由此可知，油页岩固体热载体干馏半焦在煅烧温度为 850℃ 时处于最佳活化状态，在该温度下残渣中 SiO₂ 的浸出率达到最大值。

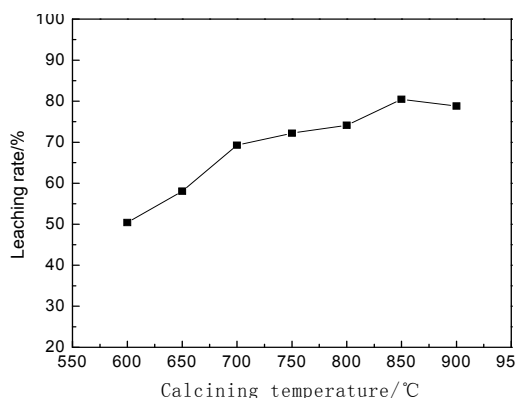


Figure 3. Influence of calcining temperature of semicoke of oil shale-retored solid heat carrier on leaching rates of SiO₂
图 3 油页岩固体热载体干馏半焦煅烧温度对 SiO₂ 浸出率的影响

为进一步验证这一结论，又分别做了油页岩固体热载体干馏半焦在不同煅烧温度下的 XRD 谱图分析，结果如图 4 所示。根据 XRD 谱图中衍射峰的 d 值判断试样中的矿物组成，从而确定页岩残渣中某些矿物成分与活性之间的关系。分别将油页岩固体热载体干馏半焦经 600~900℃ 煅烧，并与未经煅烧的半焦样品对照，可以看出，高岭石形态的转变情况和峰强的逐渐减弱。与未煅烧半焦样相比，600℃ 煅烧样部分衍射峰发生变化，主要是方解石的衍射峰 (d 值为 3.1074) 和高岭石的衍射峰 (d 值 4.4648) 有所下降，同时钙长石的特征衍射峰 (d 值为 3.4929) 和石英的衍射峰 (d 值 3.3434) 强度有所上升，这主要是由于方解石的部分分解造成的，同时由于半焦中残留有机质的燃烧及高岭石和云母类矿物中部分结构水的脱除使得石英和钙长石的相对含量提高，衍射峰强度增强。经 600℃ 到 850℃ 煅烧后，试样明显的变化是高岭石的峰强度逐渐减小，是由于该矿物的 OH 被部分脱除，使晶面结构遭到破坏，高岭石向偏高岭石转变。直至 850℃ 煅烧后，XRD 谱图中已无明显的高岭石衍射峰，说明高岭石已完全分解。当温度达到 900℃ 时，α-石英的衍射峰 (d 值为 3.3434) 的峰强有所下降，说明了 α-石英的结构已开始受到破坏，同时有莫来石的衍射峰出现。结合图 3 和图 4 的分析结果，油页岩固体热载体干馏半焦的最佳煅烧活化温度为 850℃，并可得到 SiO₂ 的最大浸出率为 80%。

油页岩抚顺炉干馏半焦是在不完全燃烧制油条件下得到的油页岩半焦，经历温度为 800~850℃。图 5 和图 6 分别为油页岩抚顺炉干馏半焦煅烧温度对 SiO₂ 浸出率的影响和在不同煅烧温度下的 XRD 图，由图 5 可知，在 850℃ 之前，SiO₂ 浸出率变化不大，基本都在 75% 左右。当温度达到 900℃ 时，浸出率有一下降的趋势，说明半焦在 850℃ 之前都处于一个较好的活化状态。结合图 6 不同煅烧温度下的 XRD 分析可知，在 850℃ 之前，残渣中的矿物组成基本无变化，当温

度达到 900℃时,残渣中出现了一些新的特征衍射峰,经分析为莫来石的衍射峰。由于莫来石不溶于酸碱,不利于 SiO_2 的浸出,所以在图 5 中,硅的浸出率有所下降。因此,油页岩抚顺炉干馏半焦本身已经经历了高温煅烧,再煅烧已经没有活化作用,可直接碱溶提取 SiO_2 ,其中残渣中 SiO_2 的利用率可达 75%左右。

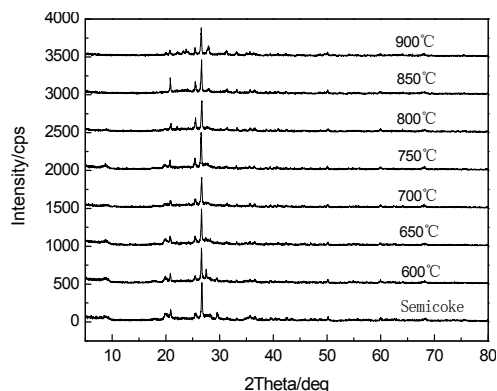


Figure 4. XRD chart of semicoke of oil shale-retored solid heat carrier calcinated at various temperatures

图 4 油页岩固体热载体干馏半焦在不同煅烧温度下的 XRD 图

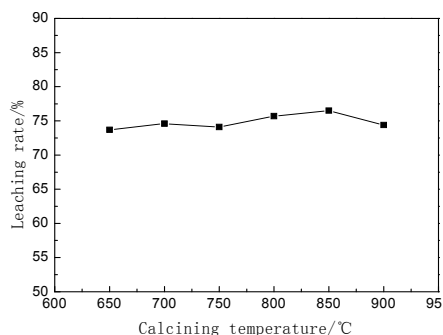


Figure 5. Influence of calcining temperature of semicoke of oil shale-retored Fushun Furnaces on leaching rates of SiO_2

图 5 油页岩抚顺炉干馏半焦煅烧温度对 SiO_2 浸出率的影响

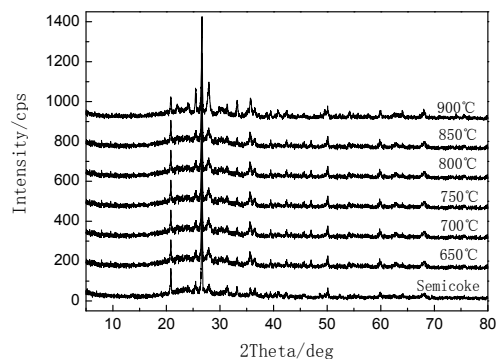


Figure 6. XRD chart of semicoke of oil shale-retored Fushun Furnaces calcinated at various temperatures

图 6 油页岩抚顺炉干馏半焦在不同煅烧温度下的 XRD 图

油页岩热电厂细渣是在电厂发电过程中经过完全燃烧所产生的一种油页岩灰渣,经历的温度为 850~950℃。图 7 和图 8 分别为油页岩热电厂细渣中 SiO_2 浸出率与煅烧温度的关系和不同煅烧温度下灰渣的 XRD 分析。图 7 说明,随着煅烧温度的增加,灰渣中 SiO_2 的浸出率基本无变化,其浸出率大约在 60%左右。对照图 8 可知,经过不同温度下煅烧的灰渣其 XRD 谱图也基本无变化,这说明煅烧对灰渣已无活化作用。因此,油页岩热电厂细渣可直接碱溶提取 SiO_2 ,无需进行煅烧活化,残渣中 SiO_2 的利用率可达 60%左右。

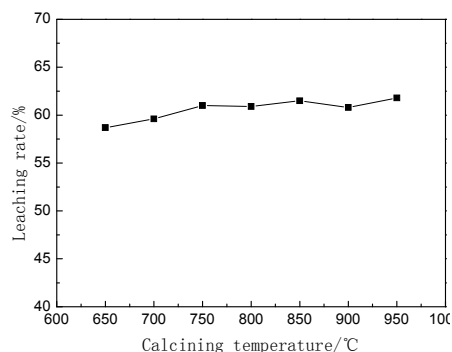


Figure 7. Influence of calcining temperature of fly ash of oil shale-fired circulating fluidized bed on leaching rates of SiO_2

图 7 油页岩热电厂细渣煅烧温度对 SiO_2 浸出率的影响

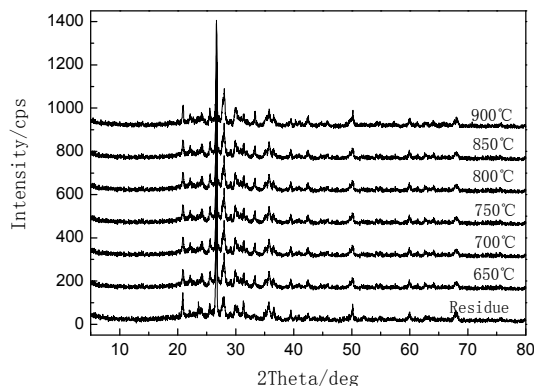


Figure 8. XRD chart of fly ash of oil shale-fired circulating fluidized bed calcinated at various temperatures

图 8 油页岩热电厂细渣在不同煅烧温度下的 XRD 图

3.2 煅烧时间对 SiO_2 浸出率的影响

由 3.1 煅烧温度的影响规律可知,油页岩抚顺炉干馏半焦和油页岩热电厂细渣无需煅烧活化,可直接利用,因此只需研究油页岩固体热载体半焦煅烧时间对 SiO_2 浸出率的影响规律,结果如图 9 所示。煅烧时间在 0.5~2h 之间, SiO_2 的浸出率基本上稳定在一定的值(最大值 80%),当煅烧时间大于 2h 后,浸出率

反而呈现下降趋势。这是由于煅烧时间过长,灰渣易烧结。反应为液固相反应,灰渣烧结会使反应过程中灰渣与碱的接触面积减少,致使硅的浸出率下降。因此,综合考虑 SiO_2 的浸出率以及在煅烧过程中所消耗的能源问题,选择 0.5h 作为最佳煅烧时间。

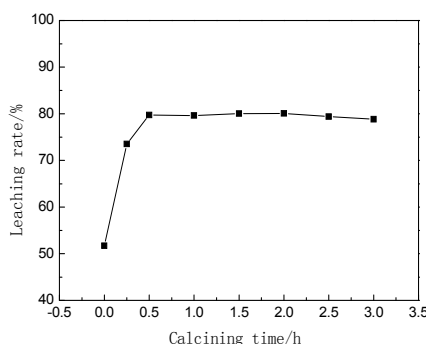


Figure 9. Influence of calcining time on leaching rates of SiO_2 of semicoke of oil shale-retorted solid heat carrier

图9 油页岩固体热载体干馏半焦煅烧时间对 SiO_2 浸出率的影响

3.3 粒度对 SiO_2 浸出率的影响

油页岩残渣可以通过碱溶反应实现 SiO_2 的提取,残渣中的 SiO_2 和 NaOH 溶液反应,属固-液相反应,残渣粒径越小, SiO_2 和 NaOH 接触越充分,反应速率越高, SiO_2 浸出率也越高。但在碱溶阶段过度的要求小粒径,不仅存在粉尘污染的问题,并且分离困难,处理过程中能耗大。桦甸油页岩固体热载体干馏半焦是由大工新法干馏试验所产生的半焦,其粒径小于等于 6mm,而桦甸油页岩抚顺炉干馏半焦是由工业生产所产生的油页岩残渣,呈块状,其粒径分布范围更广。由于桦甸油页岩热电厂细渣为粉状灰渣,其粒径在 0.2mm 以下,因此不考虑灰渣粒度问题。本研究分别选择粒径为 1.0、0.5、0.2、0.1 和 0.075mm 的页岩残渣为研究对象,研究粒度对油页岩固体热载体干馏半焦和油页岩抚顺炉干馏半焦中 SiO_2 浸出率的影响,结果如图 10 所示。可以看出,油页岩残渣的粒径越小,比表面积越大, SiO_2 提取率越高。固体热载体半焦的粒径达到 0.2mm 时, SiO_2 的浸出率能达到 60% 左右。当粒度为 0.1mm 时, SiO_2 的浸出率基本上已达到实验条件下所能达到的最大值。虽然 0.075mm 残渣的浸出率有所上升,但是粒度过小为后期的分离带来了困难,且粒度小于 0.1mm 时, SiO_2 的浸出率上升的幅度较小,因此继续降低粒度对 SiO_2 浸出率的影响并不大。对于抚顺炉半焦,其浸出规律与固体热载体半焦的规律相

似。只是浸出率较之略有下降大约在 75% 左右。所以对于这两种半焦都选择 0.1mm 为较佳的反应粒度。

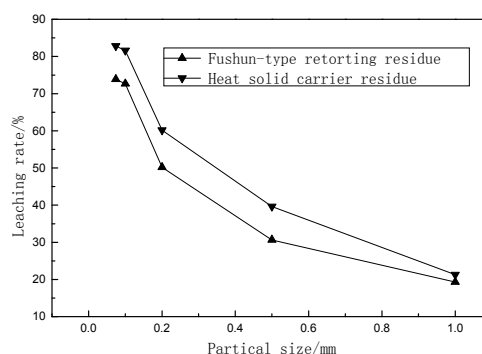


Figure 10. Influence of particle size on SiO_2 leaching rate of calcinated residue of oil shale

图 10 油页岩残渣煅烧样中 SiO_2 的浸出率随粒径的变化关系

4 结论

(1) 不同工艺页岩残渣中 SiO_2 的利用率不同。油页岩固体热载体半焦由于其经历的温度较低,需在 700-850℃ 煅烧活化, 850℃ 时可获得 SiO_2 最大碱浸出率为 80%; 抚顺炉干馏半焦由于其经历的温度较高(在 800~850℃), 残渣中的高岭石已基本分解完全, 无需煅烧活化, SiO_2 的利用率可达 75% 左右; 热电厂细渣在燃烧过程中经历的温度已在 900℃ 以上, 其矿物已部分转化为难溶于酸碱的矿物, 残渣中 SiO_2 的利用率仅为 60% 左右。

(2) 为获得较大的 SiO_2 浸出率, 对油页岩固体热载体半焦采用 850℃ 下煅烧 0.5h 为最佳。

(3) 油页岩固体热载体半焦和抚顺炉半焦中 SiO_2 浸出率受粒度的影响规律相似, 两种半焦都选择 0.1mm 为较佳的反应粒度。

References (参考文献)

- [1] Liu Zhaojun, Dong Qinghui, Ye Songqing et al. The Situation of Oil Shale Resources in China[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 2006, 36 (6), P 869-876 (Ch). 刘招君, 董清水, 叶松青等. 中国油页岩资源现状[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36 (6), P 869-876.
- [2] Gao Jian. Brief introduction on the oil-shale distillation in countries worldwide[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2003, 2, P 44-46 (Ch). 高健. 世界各国油页岩干馏技术简介[J]. 煤炭加工与综合利用, 2003, 2, P 44-46.
- [3] He Hongmei, Xu Deping, Zhang Xianglan. Development and Utilization of Oil Shale[J]. Clean Coal Technology, 2002, 8(2), P 44-47 (Ch). 何红梅, 徐德平, 张香兰. 油页岩的开发与利用[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(2), P 44-47.
- [4] Dyni J.R., Geology and resources of some world oil shale deposits[J]. Oil Shale, 2003, 20(3), P 193-252.

- [5] Arro H, Prikk A, Pihu T et al. Utilization of semi-coke of Estonian shale oil industry[J]. Oil shale, 2002, 19(2), P 117-125.
- [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] Gao Gui-mei, Zou Hai-feng, Gan Shu-cai et al. Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash [J]. Powder Technol. 2009. 191(1- 2) P. 47-51.
- [8] Xu Ying-mei, Qi Ji, He De-min, Wang Dong-mei, Chen Hui-ying, Guan Jun, Zhang Qiu-min. Preparation of Amorphous Silica from Oil Shale Residue and Surface Modification by Silane Coupling Agent[J]. Oil Shale, 2010,27(1) ,P.37-46.
- [9] Tan Xin,Wang Fuliang,Wang Rongsheng.Study On Preparation Of White Carbon Black From Deoiled Residue Of Oil Shale[J]. Mining And Metallurgy, 2004,13(1), P 59-63 (Ch) .
谭欣,王福良,王荣生等.油页岩脱油残渣制备白炭黑的试验研究[J].矿冶,2004,13(1), P 59-63.
- [10] Xu Ying-mei, He De-min, Wang Dong-mei, Lian Yu-huan, Guan Jun, Zhang Qiu-min. Influence of calcination temperature on leaching rate of aluminum and iron impurities in oil shale ash [J]. Oil Shale. 2009,26(2) , P 163-168.
- [11] Xu Ying-mei, He De-min, Jiang Hui-ming, Lian Yu-huan, Zhang Wei, Guan Jun, Zhang Qiu-min. Characterization of Oil Shale Processing Residues And Separated Products [J].Oil Shale. 2009,26(4) , P 500-512.
- [12] FENG Zong-yu, LI Yong, XUE Xiangxin, HE Yan, LIU Pingxian. Preparation of Alumina 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, 贺燕, 刘平先. 利用油页岩渣制备氧化铝和白炭黑[J]. 矿冶工程, 2008, 28 (4) , P 53-57.
- [13] Li Yong, Feng Zongyu,Xue Xiangxin,He Yan, Qiao Guiboz. Ecological utilization of oil shale by preparing silica and alumina[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(4), P 1501-1507 (Ch).
李勇, 冯宗玉, 薛向欣, 贺燕, 乔桂波. 生态化利用油页岩制备白炭黑和氧化铝[J].化工学报, 2008, 59(4), P 1501-1507