

化学法处理油页岩渣制备白炭黑的研究

薛彦辉, 郭婷婷, 薛真

(山东科技大学化工学院, 山东 青岛 266510)

摘要:以油页岩渣为原料,分别用酸浸法和碱溶法制备了白炭黑。酸浸法主要是先用浓盐酸溶解其中的铁和铝的化合物,然后再用氢氧化钠处理剩下的残渣,得到白炭黑。而碱法与其相反,先用碱煮,将其中主要的二氧化硅和铝的化合物溶解,再用酸回收剩余的铁。试验结果表明酸法处理油页岩渣工艺的白炭黑提取率为22.1%,碱法处理油页岩渣工艺的白炭黑提取率为30.6%,碱法工艺比酸法工艺优越。进一步探讨了碱法处理油页岩渣制备白炭黑工艺的反应温度、反应时间以及碱浓度等对白炭黑提取率的影响,较佳工艺条件为:反应温度100℃、反应时间4.0h、 $\text{NaOH}/\text{SiO}_2=4$,该条件下白炭黑提取率可达48.5%。化学法处理油页岩渣制备白炭黑可使油页岩渣得到充分合理的利用,实现废物资源化。

关键词:化学法;油页岩渣;白炭黑;碱法

中图分类号:TD972 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)02-0040-04

油页岩作为一种重要的补充能源资源以其巨大的储量、丰富的综合利用层次,引起了全世界的关注。油页岩资源的主要利用方式是提炼页岩油和直接燃烧发电,但由于油页岩矿化程度很高,含油率较低,所以不管是低温干馏或燃烧发电,其废渣生成率都很高。即使以油页岩的最高含油率30%计算,干馏之后也会有70%的残渣排放,除了少量的挥发分之外,大部分是固体灰渣^[1-3]。而废渣的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SO_3 等。另外,还含有多种微量元素,其中不乏有毒有害元素^[4-5]。因此,存在较大的环境污染等问题,如何提高油页岩灰渣的综合利用率,提高油页岩资源的附加值,是亟待解决的技术问题。

1 试验原理

油页岩残渣中的主要造岩矿物为硅铝酸盐,另外,还有一些有机物等杂质,这些物质对白炭黑的制备是不利的,特别是有机物严重影响白炭黑的色度^[3],因此必须进行煅烧处理,除去有机物,使油页岩渣转变为油页岩灰。煅烧后的油页岩灰与 NaOH 溶液在一定温度下反应,使其中的 SiO_2 和 Al_2O_3 转变为可溶性的 Na_2SiO_3 和 NaAlO_2 , Fe_2O_3 转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,过滤除去铁化合物,滤液用 HCl 调节

pH 值为8~9, Na_2SiO_3 转变为 SiO_2 白色沉淀,过滤后即可使 SiO_2 和 NaAlO_2 分离而得到白炭黑。

2 试验结果与分析

2.1 碱法与酸法比较

2.1.1 酸法

称取10g灰的油页岩渣,加入33mL水溶解,再加入13mL浓 HCl 搅拌,放到水浴里搅拌加热2h,取出过滤,洗涤干燥,将得到的滤渣称重后用水溶解,并称取8.25g NaOH 颗粒加入搅拌溶解,将其放到水浴里加热6h,后取出趁热过滤,向滤液中滴加2.5% (按滤液量计算)正丁醇,并用 HCl 调 pH 至8左右,此时有白色絮状沉淀,过滤、洗涤、烘干后称重,试验结果见表1。

表1 酸法处理油页岩渣的残渣率及产率

Table 1 Data for Residue ratio and yield of oil shale residue by acid process

酸溶后残渣质量/g	3.4525
残渣率/%	34.50
白炭黑的质量/g	2.2120
白炭黑产率/%	22.10

2.1.2 碱法

将10g灰油页岩、10mL水、16.5g NaOH 加入到

收稿日期:2011-04-17; 改回日期:2011-05-03

作者简介:薛彦辉(1963-),男,副教授,主要从事固体废物的污染控制与治理工作。

250mL 三口烧瓶中,放到水浴里开始加热搅拌到设定温度,维持反应温度,反应一定时间后,停止加热、搅拌,过滤,并用水洗涤。按滤液量的 2.5% 加入分散剂(正丁醇),搅拌,滴加 HCl 至 pH 至 8 左右,产生白色絮状沉淀,过滤,洗涤干燥后用 H_2SO_4 溶解其中的 $Al(OH)_3$,剩下的残渣即为白炭黑产品,试验结果见表 2。

表 2 碱法处理油页岩渣的残渣率及产率数据

Table 2 Data for Residue ratio and yield of oil shale residue by alkaline process

碱溶后残渣质量/g	6.1338
残渣率/%	61.30
白炭黑的质量/g	3.0575
白炭黑产率/%	30.60

对比表 1、表 2 可知,碱法白炭黑的提取率比酸法白炭黑的提取率高,因此选择用碱溶法。

2.2 影响碱法效果的参数

2.2.1 水/油页岩

称取 5g 样品四份分别加入 5mL、10mL、20mL、30mL 水,和 8.25gNaOH,搅拌溶解,开始水浴加热 6h,适当补充水,待加热完成后取出趁热过滤,按滤液量的 2.5% 滴加正丁醇,再用 HCl 调 pH 至 8 左右,产生大量絮状沉淀,过滤洗涤后干燥称重。碱溶后的滤渣用 HCl 水浴加热溶解 2h,取出残渣,洗涤烘干称重,加水量对白炭黑提取率的影响结果见图 1,酸浸残渣与加水量的关系见图 2。

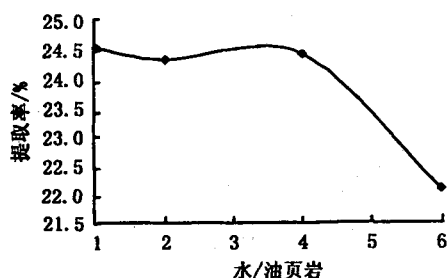


图 1 加水量与提取率的关系

Fig. 1 Relationship between water dosage and extraction rate

由图 1 可以看出,加入的水量越多,白炭黑提取率越低。当水/油页岩 = 1 时,白炭黑提取率最高,因此加水量的最佳条件为水/油页岩 = 1。

由图 2 可以得到,当水/油页岩为 1~2 之间时,

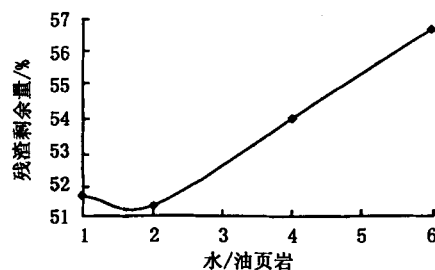


图 2 酸浸残渣与加水的关系

Fig. 2 Relationship between acid leaching residue and water dosage

残渣的量较少,我们可以近似认为加入水量水/油页岩 = 1 时,溶解的最多,最后残渣最少,这与白炭黑提取率的结果相符合。

2.2.2 NaOH 添加量

称取 2g 样品五份分别加入 4.12g、6.18g、8.24g、10.31g、12.37gNaOH 和 2mL 水,搅拌溶解,开始水浴加热 6h,并补充水,待加热完后取出趁热过滤,按滤液量的 2.5% 滴加正丁醇,再用 HCl 调 pH 至 8 左右,产生大量絮状沉淀,过滤洗涤后干燥称重。碱溶后的滤渣用 HCl 水浴加热溶解 2h,取出残渣,洗涤烘干称重。酸浸残渣量与 NaOH 添加量关系见图 3。

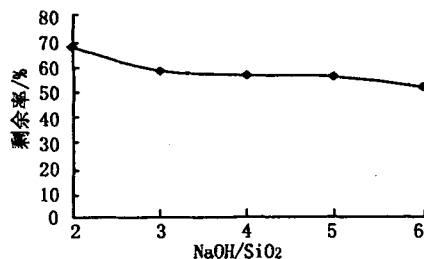


图 3 酸浸残渣量与 NaOH/SiO₂ 关系

Fig. 3 Relationship between acid leaching residue dosage and NaOH/SiO₂

由图 3 看出,NaOH/SiO₂ 越高,酸浸残渣量越少,溶解的越多,因此 NaOH 加入的量越多越好,但当 NaOH/SiO₂ = 4 以后继续加入 NaOH 时,溶解的量增加较少,考虑到加入 NaOH 的量越多成本越高,我们选择 NaOH/SiO₂ = 4,此时,反应溶解的量较大,为最佳的试验条件。

2.2.3 碱溶时间

称取 2g 样品五份分别加入 4.12gNaOH 和 2mL 水,搅拌溶解,开始分别水浴加热 1、2、4、6、8h,并加补充水,待加热完后取出趁热过滤,按滤液量的 2.5% 滴加正丁醇,再用 HCl 调 pH 至 8 左右,产生大量絮状沉淀,过滤洗涤后干燥称重。碱溶后的滤渣用 HCl 水浴加热溶解 2h,取出剩余残渣,洗涤烘干称重。酸浸残渣量与碱溶时间关系见图 4。

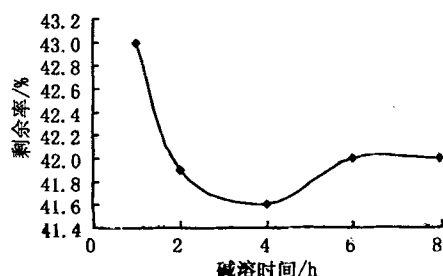


图 4 酸浸残渣量与碱溶时间关系

Fig. 4 Relationship between acid leaching residue quantity and alkali dissolution time

由图 4 可以看出,碱溶时间越长,反应量越大,剩余率越低,且时间越长,相同时间内溶解的越少。当时间超过 4h 后,反应溶解的量变化不明显,考虑到时间越长,能耗越高,选择碱溶时间为 4h。

2.2.4 碱溶温度

称取 2g 样品四份分别加入 4.12gNaOH 和 2mL 水,搅拌溶解,分别在 25℃、50℃、80℃、100℃ 下加热 6h,并加补充水,待加热完后取出趁热过滤,按滤液量的 2.5% 滴加正丁醇,再用 HCl 调 pH 至 8 左右,产生大量絮状沉淀,过滤洗涤后干燥称重。碱溶后的滤渣用 HCl 水浴加热溶解 2h,取出剩余残渣,洗涤烘干称重,酸浸残渣量与碱溶温度关系见图 5。

由图 5 可以看出,温度越高,溶解量越大,剩余残渣量越少,且当达到一定温度后,继续增加温度,

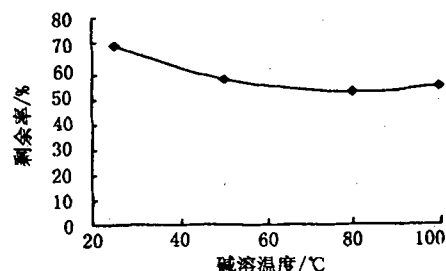


图 5 酸浸与碱溶温度关系

Fig. 5 Relationship between acid leaching residue quantity and alkali dissolution temperature

反应溶解的量变化的不明显,再考虑到温度越高能耗越高,选择了 100℃ 为较佳反应温度。

4 结 语

根据试验结果可知,碱法比酸法的处理效果更好。通过试验确定较佳的试验条件为:水/油页岩 = 1, NaOH/SiO₂ = 4, 碱溶温度为 100℃, 碱溶时间为 4h, 此时,白炭黑的提取率可达到 48.5%。

参考文献:

- [1] 荆红卫,刘虹,张平,等. 页岩油工业固体废弃物农业利用试验研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2001, 37(2): 260 - 265.
- [2] 张明华,陈宇腾,张美琴,等. 我国油母页岩综合利用的现状和可能利用的途径[J]. 吉林建材, 2003(3): 15 - 21.
- [3] 刘招君,柳蓉. 中国油页岩特征及开发利用前景分析[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 315 - 323.
- [4] 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, 23(3): 261 - 265.
- [5] 姜秀民,韩向新,崔志刚. 油页岩综合利用技术的研究[J]. 自然科学进展, 2005, 15(11): 1342 - 1345.

Research on Preparation of White Carbon Black from Oil Shale Residue by Chemical Way

XUE Yan-hui, GUO Ting-ting, XUE Zhen.

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: White carbon black was prepared by acid leaching and alkali dissolving using oil shale residue as materials. When acid leaching was conducted, the iron aluminides were dissolved first, then the residue was treated by sodium hydroxide to get white carbon black. On the contrary, when alkali dissolving was conducted, alkali heating went first, dissolving the compounds of silicon dioxide and aluminum, then iron was recovered by acid. The experi-

矿冶废弃物填料对生活污水的吸附性能研究

郑好¹, 龚香宜^{1,2}, 黄自力¹,

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:填料是人工湿地的主要组成部分,通过实验研究了粉煤灰、钢渣、高铁尾矿、铁尾矿、铁屑五种产量较大的矿冶废弃物作为人工填料对生活污水中 TP、TN 及 COD 的吸附性能。结果显示,24h 内五种填料对污染物的去除随投加量的增加而增大。五种填料对 TP 的吸附比较明显,其中粉煤灰和钢渣去除效率最高,10min 内去除效率可达 90% 以上。同时发现五种填料对 TN、COD 的吸附效果不理想,在 24h 内 TN 和 COD 去除率最高的均为钢渣,分别为 15.73% 和 12.38%。

关键词:人工湿地; 矿冶废弃物; 填料; 生活污水

中图分类号:TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)02-0043-05

人工湿地系统是利用物理、化学和生物的协同作用实现污染物净化的污水处理工艺,具有投资低、能耗低、运行费用低、运行管理及操作简便、出水水质好、处理效果理想等特点^[1-3],集环境效益、经济效益和社会效益于一体,是一种适合可持续发展战略的污水处理新兴工艺。填料是人工湿地的重要组成部分,在湿地中发挥着重要作用^[4-5]。填料在承载植物的同时,本身对污染物也有很好的吸附作用。

粉煤灰是冶炼厂、火力发电厂排放的固体废渣,21 世纪初我国粉煤灰的产生量已超过 1.8 亿 t,综合利用率低于 40%^[6];钢渣、尾矿、铁屑等同属于冶金废弃物,产量巨大,我国目前对此类废物的利用率远低于发达国家^[7-10]。这些矿冶废弃物的堆放不仅占用土地,而且对环境造成二次污染,严重危害生态环境。在我国可持续发展战略目标下,将矿冶废弃物作为新的矿物资源,探索新途径提高其综合

利用率,达到资源再生的目的。本文研究了粉煤灰、铁屑、钢渣、铁尾矿及高铁尾矿五种工业废弃物对 TP、TN、COD 的吸附性能,为人工湿地填料的选择提供依据。

1 试验部分

1.1 试验填料

粉煤灰取自武钢自备电厂、铁屑和钢渣均取自武汉钢铁集团冶金渣分公司、铁尾矿取自大冶铁矿尾矿、高铁尾矿取自鄂西赤铁矿选矿尾矿。各填料主要成分见表 1,粒径分布及含量见表 2。

1.2 试验主要仪器

主要仪器有:电子分析天平 BS2224S、增力电动搅拌器 DJ1C、KDB-Ⅲ COD 快速消解仪、不锈钢双层立式蒸汽压力消毒器 YX-400B、紫外可见分光光度计 T6 新世纪、紫外可见分光光度计 UV-

mental result showed that the technology of alkali dissolving is better than that of acid leaching, the leaching rate of acid leaching is 22.1%, alkali 30.6%. Thus, the optimum technological condition by alkali dissolving was determined: the reaction temperature is 100℃, the reaction time is 4h, the ratio of NaOH to SiO₂ is 4. Under this condition, the leaching rate of white carbon black can reach 48.5%. The oil shale residue can be utilized rationally, realizing waste recovery.

Key words: Chemical way; Oil shale residue; White carbon black; Alkali dissolving

收稿日期:2011-07-11; 改回日期:2011-09-16

基金项目:生物地质与环境地质教育部电脑实验室开放课题(BGEGF200806);武汉科技大学校基金(2008XY30)。

作者简介:郑好(1986-),女,硕士研究生在读,研究方向水污染控制。