小颗粒油母页岩成型工艺研究

刘 晓，韩冬云，曹祖宾，李丹东，石微微
（辽宁石油化工大学石油化工学院，辽宁 抚顺 113001）

摘要：对桦甸小颗粒页岩尾矿进行了工业分析和铝甑成分组成分析，表明小颗粒页岩中含挥发分27.48%，含油12.08%。通过反复试验，研制出适应于小颗粒页岩成型的多元复合粘结剂SN，并确定了成型较佳的工艺配比：复合粘结剂6%，水13%，压力25～30MP，在此工艺条件下，成型页岩的抗碎强度和热稳定性分别能达到90.4%、91.7%，能较好的满足工业化干馏工艺要求。

关键词：小颗粒；油母页岩；粘结剂；成型；干馏
中图分类号：TD989 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6532(2012)02-0053-04

油页岩属于非常规油气资源，以丰富的资源、有利的特性和开发利用的可行性而被列为21世纪非常重要的接替能源[1]，它与石油、天然气、煤一样都是不可再生的化石能源，人们对油页岩的开发利用将近有200年的历史[2]。目前，油页岩生产加工过程中会产生20%～40%的小于5mm的细小页岩尾矿，而国内外油页岩干馏技术只能加工5mm以上的小颗粒页岩，因而，细小页岩尾矿大部分被舍弃，少部分用来直接燃烧发电，不仅造成页岩资源的极大浪费也带来了环境污染[3-4]。虽然国内外都在加紧开发小颗粒页岩干馏技术，但都存在很多的制约因素。其中加拿大的ATP技术优势较大，但是仍存在着设备庞大，动力消耗大，维修费用高、不能长周期运转等弊端[5]。

为了充分利用小颗粒页岩尾矿，提高页岩综合利用价值，将页岩尾矿再成型达到常规干馏技术要求，是利用页岩尾矿较为经济的方法。本研究对小颗粒页岩成型剂进行研究开发，并对成型后的块状页岩进行性能测试，使之达到常规干馏技术要求。

1 试验部分

1.1 试验原料

原料选用桦甸页岩尾矿，其粒径－3mm 95%，工业分析和铝甑成分分析结果见表1和表2。

1.2 成型工序

将小颗粒页岩（粒度≤5mm）与不同种类粘结剂按照一定配比加入混合容器中，然后经过充分搅拌，将混合原料加入圆柱形模具内，在成型压力25～30MP下挤压成Φ20×20～40mm圆柱型的压块，经烘干即为成品，试验工序见图1。

表1 桦甸小颗粒页岩工业分析

Table 1 Industrial analysis of small particle shale in Huadian

项目	水分 (*Mad*)	挥发分 (*Vad*)	灰分 (*Aad*)	固定碳 (*FC*)
指标/%	2.87	27.48	64.77	4.88

表2 桦甸小颗粒页岩铝甑成分分析

Table 2 Aluminum retorting component analysis of small particle shale in Huadian

项目	含油	含水	产气	产半焦
含量/%	12.08	5.99	5.71	76.22

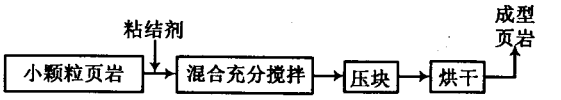

图1 页岩成型工艺流程

Fig. 1 Technological process of shale formation

1.3 粘结剂选择

采用粘结剂将粉状页岩成型后再进行干馏的方法，在国内外还是较为少用的加工方法。对粘结剂的选择应以成型效果好、干馏特性好、添加方便、成

收稿日期：2011-09-02
作者简介：刘晓（1984－），女，在读硕士研究生，主要从事非常规油气资源的综合利用研究工作。

万方数据

本适宜等为目标，进行综合考察。不同的粘结剂或配方，在相同成型条件下，成形效果各不相同。本试验采用单一粘结剂 A、B 和复合粘结剂 SN 进行粉状页岩的成型工艺考察，并对成型块状页岩进行了各项指标检测。

1.4 成型页岩指标检测

1.4.1 工业分析

分析经粘结剂成型后页岩中水分，灰分及挥发分的变化情况，具体参考国家标准 GB/T212 - 2008，主要测定出页岩中水分、灰分、挥发分及固定碳的百分含量。

1.4.2 落下强度试验

以块状页岩的抗碎强度为考察指标，检测方法参考国家标准 GB/T15459 - 1995，具体做法为：取一定数量的煤样从 2m 高处自由跌落到 12mm 厚的钢板上，筛分后取块度大于 13mm 的再次落下，反复 3 次，最后用 13mm 的筛子进行筛分，将大于 13mm 的部分占所取得页岩样总质量的百分数作为页岩的抗碎强度值。

1.4.3 热稳定性试验

以块状页岩的加热后的稳定性为考察指标，检测方法参考工业型煤热稳定性测定方法 MT/T924 - 2004，具体做法为：挑选无裂纹、基本完整的粘结成块的页岩约 500g，放入 5 个坩埚中，盖好坩埚盖，在(850 + 15)℃马弗炉中加热 30min 后取出，待冷却后，经振筛机筛出大于 13mm 的页岩，计算大于 13mm 的页岩重占总页岩重的百分数 TS_{+13} 作为页岩的热稳定性值。

1.4.4 铝甑干馏试验

考察页岩经粘结成型后页岩干馏焦油、半焦、气体及损失的变化。试验方法参考 GB/T 480 - 2010。

1.4.5 成型页岩耐磨性试验

将制好的成型页岩样品称重后放入转鼓中，转鼓转速(50 ± 2) r/min，250 转后停止，取出粒度大于 6mm 的页岩称重，再转两次，分别称重，用转后重量占原样重量的百分数表示其耐磨性。

2 试验结果与分析

2.1 不同粘结剂对页岩成型的影响

2.1.1 成型页岩工业分析

小颗粒页岩分别加入 5% 的粘结剂和 10% 的水进行成型，对不同粘结剂成型后的页岩进行工业分析，其结果见表 3，经过对比发现，成型后页岩的水分和灰分含量有所增加，这是由于添加剂中有一定量的水分和无机矿物质所致，但由于添加剂加入的量不大，故对页岩影响并不明显。

表 3 桦甸成型页岩工业分析

Table 3 Industrial analysis of forming shale in Huadian

粘结剂种类	*Mad*/%	*Vad*/%	*Aad*/%	*FC*/%
空白	2.87	27.48	64.77	4.88
A	3.08	27.65	65.05	4.22
B	3.49	26.78	65.31	4.42
SN	3.19	27.35	65.93	3.53

2.1.2 成型页岩落下强度分析

各粘结剂按照 5% 的量进行成型，成型页岩的落下强度见表 4。由表 4 可以看出，复合粘结剂 SN 的落下强度最好，可达到 78%，而 A 粘结剂的抗碎强度最低，只有 52%，B 型粘结剂为 67，均没有复合粘结剂强度高。

表 4 各成型页岩落下强度分析

Table 4 Falling strength analysis of forming shales

添加剂种类	抗碎强度/%
A	52
B	67
SN	78

2.1.3 成型页岩热稳定性分析

成型页岩样品同前，成型页岩热稳定性分析结果见表 5。

表 5 添加剂对页岩热稳定性的影响

Table 5 Influence of addictives on shale thermal stability

添加剂种类	抗碎强度/%
A	77
B	43
SN	82

由表 5 结果可知，粘结剂的加入可以大大改善页岩的热稳定性，但 B 型粘结剂经高温后，保持大于 13mm 的粒度不到 50%，可见其热稳定性是三种粘结剂中最差的，复合粘结剂 SN 最好，能达到 82%，对比落下强度，复合粘结剂 SN 成型效果更佳。

万方数据

2.1.4　粘结剂对页岩出油率的影响

成型页岩主要是用来热解干馏生产页岩油，因此，成型页岩的出油率是最重要的一个指标。成型页岩的铝甑干馏试验见表6。

表6　粘结剂对页岩出油率的影响

Table 6　Influence of binders on oil extraction rate of shale

粘结剂种类	出油率/%	半焦产率/%	水/%	气体及损失/%
无	12.08	76.22	5.99	5.71
A	11.58	73.54	6.78	7.10
B	11.96	72.77	7.02	7.25
SN	12.07	74.33	6.84	6.76

由表6结果可知，粉状页岩成型后对出油率没太大的影响，成型后水分含量有所提高，总体表明粉状页岩成型后对热解过程基本没有影响，产油率变化在误差范围内，可视为不变。

2.2　**复合粘结剂SN配比对页岩成型的影响**

根据上述试验结果，各项指标最好的是复合粘结剂SN，因此我们选择复合粘结剂SN作为页岩成型添加剂，进一步探讨粘结剂的配比对页岩性质的影响。

粘结剂和水的加入量不同对页岩成型有很大的影响，选择不同的配比进行成型实验，由表7可以看出，成型页岩的落下强度和热稳定性都随粘结剂增加而增强；水的加入量也使二者不断提高，当粘结剂量达到6%，水为13%时，成型页岩的抗碎强度和热稳定性分别为90.4%和91.7%，继续增加粘结剂量达到7%时二者增加不明显，继续增加水，二者反而有下降趋势；原则上讲，粘结剂的加入量越多，成型效果越好，水的加入量过多会降低成型页岩的机械强度；由此确定复合粘结剂的最佳成型工艺配比为SN6%，水13%。

3　成型页岩耐磨性分析

由于页岩成型的目的是进行常规的干馏制取页岩油，在干馏工艺中，页岩块会不可避免的受到磨损，由复合粘结剂SN最佳成型工艺条件下的页岩块样抗磨损试验结果见表8。

由表8可以看出，成型页岩在灼烧前平均磨损指标为91.5%，850℃灼烧后的平均磨损指标为87.68%，其数值越大，表示其相对耐磨，反之则容易

表7　粘结剂配比对成型页岩的影响

Table 7　Influence of binder ration on forming shale

编号	粘结剂SN/%	外加水/%	抗碎强度/%	TS_{+13}/%
SN1	1	8	58.2	68.2
		10	60.5	72.1
SN2	2	10	65.3	78.0
		11	68.1	78.5
SN3	3	11	75.5	82.0
SN4	4	12	82.0	85.4
SN5	5	12	85.6	87.1
		13	88.0	89.2
SN6	6	13	90.4	91.7
SN7	7	13	90.5	92.0
		16	85.2	88.1

表8　粘结剂SN成型页岩磨损指标

Table 8　Attrition index of binder SN on forming shale

样品类别	旋转次数	磨损指标/%	平均磨损指标/%
成型后页岩块样	1	95.47	91.51
	2	90.85	
	3	88.22	
850℃灼烧后页岩块样	1	90.12	87.68
	2	87.80	
	3	85.12	

碎裂成小块页岩，试验表明成型页岩的抗磨损性能较好，完全可以满足工业化的页岩干馏工艺。

4　结　　论

1. 对桦甸小颗粒页岩尾矿进行工业分析和铝甑成分分析，确定了小颗粒页岩中含挥发分27.48%，含油12.08%，具有较高的利用价值。

2. 通过对小颗粒页岩成型粘结剂的选择，确定复合粘结剂SN成型效果较好，其成型的较佳工艺配比为SN6%，水13%，压力为25～30MP。在此工艺条件下的成型页岩抗磨性较好，可以满足工业化干馏要求。

参考文献：

[1] James W Bunger, Peter M Crawford, Harry R Johnson. Is oil shale America's answer to peak－oil challenge? [J]. Oil & Gas Journal, 2004(8): 16－24.

[2] 陈明东，董良杰，史宇亮. 小颗粒油页岩热解裂解制取页岩油可行性分析[J]. 矿产综合利用，2007(6)：30－32.

[3] 曾蓬，杜喜研，魏永聚，等. 页岩油工业现状及页岩干馏

万方数据

工艺发展概况[J]. 当代化工,2006,35(3):190 - 193.
[4]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):44 - 46.
[5]刘建昌,陈金霞. 国内外油页岩干馏技术与设备[J]. 内蒙古石油化工,2007(12):69 - 70.

Research on the Shaping Processing for Small - size Oil Shale

LIU Xiao, HAN Dong-yun, CAO Zu-bin, LI Dan-dong, SHI Wei-wei
(College of Petrochemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun, Liaoning, China)

Abstract: The small-size oil shale from Huadian was analyzed by Proximate analysis and Fisher Schrader assay. The results showed that it contained 27.48% volatile matter and the yield of shale oil was 12.08%. By repeated experiments, a multielement composite additive suitable for shaping of small-size oil shale was developed, which was named SN, and the optimum formulation (mass fraction) of shaping processing was SN 6%, water 13%, and pressure 25 ~ 30MP. Under these conditions, the shattering strength and the thermal stability were 90.4% and 91.7%, respectively. The shaped oil shale met the requirement for dry distillation in industry.

Key words: Small size; Oil shale; Adhesive; Shaping; Dry distillation

(上接 13 页)

邻位,就容易生成稳定的五节环或六节环螯合物。

有人[8]分析了苯甲羟肟酸与黑钨矿的作用机理,认为苯甲羟肟酸对黑钨的捕收作用主要是生成五环环螯合物,以化学吸附为主,并从络合物的结晶稳定场论证,黑钨矿表面的 Fe^{2+} 与苯甲羟肟酸形成更稳定的产物,它是捕收作用的主要活性组分。

5 结 论

根据作者提出的'浮选同分异构原理'的论点,找到了对黑钨矿和锡石有较好捕收作用的捕收剂——苯甲羟肟酸,并验证了浮选药剂的同分异构原理的正确性,该理论对浮选药剂的合成和使用有很大的参考价值。

参考文献:

[1]朱建光,朱一民. 浮选药剂的同分异构原理和混合用药[M]. 中南工业大学出版社,2011.
[2]朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理(修订版)[M]. 中南工业大学出版社,1996.
[3]朱建光,伍喜庆. 同分异构原理在合成氧化矿捕收剂中的应用[J]. 有色金属,1990(3):32 - 37.
[4] Wu XQ, Zhu JG. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxanic acid [J]. Minerals Engineering, 2006, (19):1410 - 1417.
[5]黎东明,黎家足. 锡矿石的浮选方法[P]. CN1721080A.
[6]徐金球,朱建光. 水杨醛肟对黑钨矿的捕收性能及其作用机理[J]. 有色金属,1989(2):28 - 32.
[7]戴子林,张秀玲,高玉德. 苯甲羟肟酸浮选黑钨细泥研究[J]. 矿业工程,1995(2):24 - 27.
[8]叶志平. 苯甲羟肟酸对黑钨矿捕收机理探讨[J]. 有色金属(选矿部分),2000(5):35 - 39.

Search for New Flotation Collectors of Cassiterite and Wolframite Slime according to Flotation Reagent Isomerism Principle

ZHU Jian-guang[1], ZHU Yi-min[2]
(1. Central South University, Changsha, Hunan, China;
2. Hunan Research institute of on-ferrous Metals, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Salicylaldoxime can collect wolframite and cassiterite. But it can not be used in flotation industry. Benzohydroxamic acid is the isomeride of salicylaldoxine. They have similar functional groups. According to flotation reagent isomerism principle, benzohydroxamic acid also collects cassiterite and wolframite. The practice has proof that benzoylhydroxamic acid not only collects cassiterite and wolframite, but also its synthesizing technology is simpler, it has better floatability for cassiterite and wolframite than salicylaldoxime. Its popularization proves that the flotation reagent isomerism principle is correct.

Key words: Flotation reagents; Isomers principle; Salicylaldoxime; Benzohydroxamic acid Cassiterite; Wolframite

万方数据