

# 煤系共伴生油页岩热解残渣利用技术

白书霞, 初 茉, 李小聪, 李 雄, 励 斌, 曹文翰

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 油页岩残渣是油页岩热解过程中排放的固体废物, 约占油页岩的 80% ~ 90%。中国油页岩残渣利用率较低, 残渣堆积量日益增多, 后续问题十分突出。煤系油页岩残渣的资源化利用成为油页岩热解提油产业发展的瓶颈。介绍了油页岩热解加工利用现状及其残渣在废水处理和废气吸附方面的应用, 分析了当前页岩热解残渣利用过程中存在利用方式单一的问题, 并结合油页岩热解残渣结构和组成的特殊性, 提出了油页岩残渣用作环保材料如吸附剂的发展方向。

**关键词:** 油页岩; 残渣; 吸附剂; 废水; 废气; 利用

**中图分类号:** TQ534 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)06-0112-03

## Application of residue produced from coal associated oil shale retorting

BAI Shuxia, CHU Mo, LI Xiacong, LI Xiong, LI Bin, CAO Wenhan

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The solid waste which is produced in oil shale pyrolysis is oil shale residue, accounting for approximately 80% to 90% of oil shale mass. The resource utilization of coal-derived oil shale residue had become the bottleneck of oil shale pyrolysis industry due to its low utilization rate and increasing yield. This paper investigated the situation of oil shale pyrolysis and the application of residue in waste water and waste gas treatment. The results showed that the single utilization of oil shale residue restricted its further use. Combined with its special composition and structure, this paper put forward that the oil shale residue could be used as environmental material such as adsorbent.

**Key words:** oil shale; residue; adsorbent; waste water; waste gas; utilization

## 0 引 言

含煤岩系中赋存有大量与煤成因有关的共伴生矿物, 其中大量的可燃有机矿产如油页岩、煤层气、石油等<sup>[1]</sup>, 具有很高的潜在经济价值。随着常规化石燃料的日渐短缺, 煤系共伴生矿物(如油页岩)的合理利用日益受到重视。由于油页岩含油率较低, 矿化程度高, 经干馏、燃烧后会产生大量的油页岩灰渣, 若将油页岩残渣直接丢弃, 不仅需占用大量土地, 而且会对环境造成极大污染。研究如何提高油页岩热解残渣的利用率, 是一个亟待解决的问题。

## 1 油页岩热解加工利用现状

当前, 将油页岩干馏提油、页岩残渣燃烧发电、

页岩灰渣作建材环保材料已形成产业链, 是油页岩资源综合利用的常规技术路线。

油页岩主要由干酪根和无机矿物质组成, 有机质含量为 10% ~ 25%。中国的油页岩含油率在 3.5% ~ 30%, 属于中等含油率水平<sup>[2]</sup>。目前, 中国油页岩资源主要用于热解提油, 现有干馏技术分为固体热载体法和气体热载体法, 而固体热载体法大都处于研究阶段, 如大连理工大学研究的 DG 干馏技术、ATP 干馏工艺等; 气体热载体法以抚顺干馏炉为主。目前, 中国绝大多数公司都采用抚顺干馏炉或改良的抚顺干馏炉<sup>[2]</sup>。抚顺干馏炉技术成熟, 可以处理含油率较低的油页岩, 但油收率较低仅为 70%, 干馏后页岩残渣占 80% ~ 90%<sup>[3]</sup>。

油页岩经过热解, 有机质中的一部分固定碳

收稿日期: 2014-06-28; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.029

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2014CB744301)

作者简介: 白书霞(1989—), 女, 内蒙古乌兰察布人, 硕士研究生, 从事油页岩热解加工研究。E-mail: cumtbbai shuxia@163.com。通讯作者: 初 茉, 教授, 博士生导师, 从事油页岩热解加工和低阶煤提质研究。E-mail: cm@cumb.edu.cn

引用格式: 白书霞, 初 茉, 李小聪, 等. 煤系共伴生油页岩热解残渣利用技术[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 112-114.

BAI Shuxia, CHU Mo, LI Xiacong, et al. Application of residue produced from coal associated oil shale retorting[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 112-114.

(通常为4%~6%)残留于页岩热解残渣中,因此油页岩热解残渣具有一定的热值,但其热值低、燃点较高、燃烧困难,可将油页岩残渣与油页岩或煤混合送入循环流化床燃烧发电<sup>[4]</sup>,同时油页岩残渣还可以起到一定的脱硫作用。油页岩热解残渣是衔接油页岩干馏提油和热解残渣燃烧发电的关键。油页岩热解残渣燃烧发电后产生大量灰渣,后续问题十分突出。

## 2 油页岩热解残渣的利用

油页岩热解残渣由部分残留有机质、非金属和金属氧化物如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等,多种微量元素氧化物及一些化学官能团组成。油页岩热解残渣的主要成分为 $\text{SiO}_2$ 占60%左右, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 占20%左右, $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 等占20%左右。目前,国内外对油页岩热解残渣的利用主要有:①制备建筑材料,如水泥、陶粒、轻质砖等;②制备精细化工材料,如提取白炭黑、提取氧化物、用作塑料和橡胶的填充剂等;此外,还可用作农业肥料和土壤的改良剂。

油页岩在高温作用下形成的热解残渣具有发达的孔隙结构,具有一定的物理吸附能力。同时,油页岩残渣表面存在着一些化学官能团,可与某些物质发生反应,从而具有一定的化学吸附能力。由于油页岩残渣结构和组成的特殊性,使页岩残渣作为吸附剂应用成为新的方向。目前,国内外对于油页岩热解残渣用作吸附剂的研究较少,还停留在实验室研究阶段。

### 2.1 处理废水

在处理废水方面,油页岩热解残渣经过处理后,可以用作金属离子、有机化合物、氨氮等的吸附剂,可达到“以废治废”的目的。

1) 工业废水。在水体污染物中,大部分含有 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{6+}$ 等重金属离子,如镉广泛存在于冶金、化工、电镀等行业所产生的废水中。刘艳辉等<sup>[5]</sup>以油页岩残渣为原料,分别用2种方法合成不同类型的沸石吸附剂,结果表明2种不同类型的沸石吸附剂对 $\text{Cd}^{6+}$ 的吸附率相差并不明显,考虑到制备吸附剂的成本,采用 $\text{NaOH}$ 溶液水合法制备吸附剂。以 $\text{NaOH}$ 溶液水合法制备吸附剂时, $\text{NaOH}$ 溶液的浓度对吸附率有很大影响,并且通过实验确定最佳浓度为 $4.6\text{ mol/L}$ <sup>[5]</sup>。

有机工业产生的废水中携带大量的有机物,不易沉淀、降解,并危害环境;还可通过不同的方式如

吸入、皮肤接触等进入人体,给人体带来不同程度的伤害。由于有机物种类繁多,性质差别较大,所以针对不同的有机物,页岩残渣所用的改性剂也有所区别。采用二氧化钛对油页岩热解残渣进行改性,改性后页岩残渣对亚甲基蓝的吸附效果可提高2~3倍,且可适用于处理不同pH值污水中的亚甲基蓝。李海军等<sup>[6]</sup>研究了 $\text{NaOH}$ 碱性溶液改性后的油页岩残渣对苯胺的吸附效果,结果表明改性后的吸附剂适用于处理pH偏中性的废水。

油页岩残渣作为吸附剂处理废水中的 $\text{Cd}^{6+}$ 与苯胺时采用相同的改性剂,若将改性后的页岩残渣制备成合适的吸附剂,同时对苯胺和 $\text{Cd}^{6+}$ 均有较好的吸附效果,可有效提高油页岩热解残渣的利用率。

2) 农业废水。杀虫剂的大量应用使农业污水的携药量骤增,威胁饮用水安全。鉴于此,将油页岩残渣经灰化、筛分、酸化、过滤、洗涤、干燥处理后,用作处理农业污水的吸附剂,该吸附剂对农业污水中的杀虫剂有一定吸附效果,吸附温度、吸附剂颗粒大小、pH值对吸附过程有明显影响。在农业生产中会经常使用大量化肥,因而农业污水中常含有许多无机污染物,如磷、氨氮等。利用油页岩灰渣中丰富的钙含量,将其用作脱磷的吸附剂,污水中的磷与富含钙的油页岩灰渣作用形成不同的钙盐,从而脱除农业污水中的磷<sup>[7]</sup>。Margit Koiv等<sup>[7]</sup>用富含钙的油页岩灰渣对污水中的磷进行了吸附实验,结果表明去除磷的机理是生成磷酸钙沉淀,并不是单纯的吸附过程。基于上述去除机理,若能找到一种添加剂加入吸附剂中,使磷与页岩灰作用尽可能形成磷酸钙,则吸附剂对磷吸附时存在的问题得以解决。

此外,鉴于目前景观湖水的富营养化问题严重,用酸改性处理的页岩残渣作为吸附剂处理湖水,结果表明,页岩残渣对湖水中的氨氮具有较好的吸附能力。但酸改性处理后油页岩残渣对氨氮的吸附仍为物理吸附,若用于处理氨氮含量较高的工业废水仍达不到排放标准。为此,寻求一种改性方法使油页岩残渣对氨氮的吸附由物理吸附转变为化学吸附,提高吸附能力变得尤为重要。对油页岩残渣的表面改性可同时去除多种水体污染物,此方法将为污水处理提供新的思路。

### 2.2 处理废气

重质油、煤炭、油页岩的燃烧,硫酸工业以及其他加工过程会释放大量的有毒气体。有毒气体进入大气,会与水反应,如 $\text{H}_2\text{S}$ 会形成酸雨,对建筑物

等造成腐蚀,使人类及动物中毒。油页岩热解残渣可作为脱除硫化氢的吸附剂。Shawabkeh等<sup>[8]</sup>对用油页岩灰渣吸附液化石油气中的 $H_2S$ 进行研究,结果表明对 $H_2S$ 的脱除有很好的效果,而且较其他的吸附剂如活性炭、金属氧化物、金属氢氧化物更有效。油页岩灰渣的粒度和水分、吸附温度、废气中 $H_2S$ 气体的含量都会影响脱除效果。总之,油页岩灰渣较大的比表面积、一定的水分、较低的吸附温度、较高的 $H_2S$ 气体含量都有利于油页岩灰渣对 $H_2S$ 的脱除。

### 3 存在问题

油页岩热解残渣在利用过程中存在利用方式单一化的问题,目前油页岩残渣的利用主要集中在建筑材料。但是,建筑材料的需求量依赖于工矿企业和居住用房的建设,受制于建筑行业。近年来,建筑材料需求量锐减,使残渣在制备建筑材料方面的应用受到限制。

页岩残渣中含有的大量重金属元素、微量放射性元素等会严重污染周围的水源和土地,从而危害居民健康<sup>[9]</sup>。因此作为农业肥料和土壤的改良剂时需深入考察残渣中有害物组成和含量。此外,油页岩残渣堆积物易吸热、自燃,并造成扬尘影响周围大气;油页岩废渣场的强酸性渗出水曾致使周围的农田及地下水受到严重影响。

### 4 发展方向

鉴于中国在提出建设环境友好型社会的目标,将油页岩热解残渣用作环保材料如吸附剂不失为一条很好的利用途径。目前,对于油页岩残渣用作吸附剂的研究主要集中在废水处理,而对于废气处理的研究很少。同时页岩残渣制备吸附剂工艺尚不成熟,油页岩残渣经过处理制备吸附剂,不仅吸附有害物质单一、吸附量有限,且吸附后吸附剂的再生困难,成本较高。在作为吸附剂使用时,多数情况下需要将油页岩残渣进行改性,而油页岩残渣中金属氧化物种类很多,这些金属氧化物可能对改性后的化学吸附过程具有催化作用或提高吸附剂的选择性,以扩大其使用范围。在研究油页岩渣对有害物质吸附性能的同时,对吸附剂再生的研究也应同步进行,再生方法应经济合理,适于工业化应用。总之,将油页岩热解残渣用作吸附剂前景十分广阔。

#### 参考文献:

- [1] 龚永昌,岳海东.与煤伴生可燃有机矿物的开发利用[J].矿产综合利用,2007(2):31-33.
- [2] 熊耀,马名杰,黄山秀,等.国内油页岩干馏炼油技术发展现状[J].现代化工,2013,33(8):40-44.
- [3] 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):44-47.
- [4] 黄伟.某电厂燃煤锅炉掺烧油页岩的可行性分析[J].洁净煤技术,2007,13(4):54-69.
- [5] 刘艳辉,薛向欣,宋海.油页岩渣制备沸石及其吸附 $Cd^{6+}$ 性能[J].过程工程学报,2008,8(6):1108-1111.
- [6] 李海军,高焕芳,朱博麟,等.改性油页岩残渣对苯胺的吸附性能研究[J].环保与分析,2012,33(7):48-51.
- [7] Margit Koiva, Martin Liira, Ulo Mander. Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material - The effect of different phosphorus loadings and waste water compositions [J]. Water Research, 2010, 44: 5232-5239.
- [8] Shawabkeh R, Harahsheh A.  $H_2S$  removal from sour liquefied petroleum gas using Jordanian oil shale ash [J]. Oil Shale, 2007, 24(2): 109-116.
- [9] 张文忠,汤达祯,杨永毅,等.中国油页岩综合利用研究及工业前景[J].洁净煤技术,2007,13(6):5-9.

(上接第111页)

#### 参考文献:

- [1] 周长丽,薛士科.浅谈中国焦化废水处理技术进展及其应用[J].洁净煤技术,2007,13(4):79-81.
- [2] 冯宗宪,于璐瑶,俞炜华.资源诅咒的警示与西部资源开发难题的破解[J].西安交通大学学报:社会科学版,2007(2):7-18.
- [3] 潘碌亭,吴锦峰.焦化废水处理技术的研究现状与进展[J].环境科学与技术,2010,33(10):86-91.
- [4] 郭胜,王光华,李文兵,等.生物活性炭深度处理焦化废水的研究[J].洁净煤技术,2010,16(3):100-103.
- [5] GB 11901—1989 水质 悬浮物的测定[S].
- [6] GB 11914—1989 水质 化学需氧量的测定[S].
- [7] HJ 535—2009 水质  $NH_3-N$ 的测定[S].
- [8] GB 6920—1986 水质 pH值的测定[S].
- [9] HJ 484—2009 水质 氰化物的测定[S].
- [10] HJ 503—2009 水质 挥发酚的测定[S].
- [11] 杨殿海,顾国维.改进型MSBR工艺特点与运行效果[J].中国给水排水,2004,20(1):62-65.
- [12] GB 16171—2012 炼焦化工污染排放标准[S].
- [13] 成泽伟,苍大强.焦化废水中挥发酚光催化降解去除影响因素的研究[J].洁净煤技术,2008,14(6):88-91.
- [14] 朱守东,程建光,陈平.pH值和碱度对焦化废水中有机物的降解及氨氮去除效果的研究[J].洁净煤技术,2009,15(6):89-92.
- [15] 张水燕,胡攀,陈昌华,等.MASS高效气浮处理焦化废水的试验研究[J].水处理技术,2011(5):81-84,88.