

热萃取小康庄 1/3 焦煤制备超纯煤的工艺研究

崔咏梅¹, 胡永琪¹, 许永权¹, 袁中凯¹, 李立业², 张兆翔¹, 赵风云¹

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北钢铁技术研究总院, 河北 石家庄 052165)

摘要:为获得制备超纯煤的最优工艺条件,以工业洗油为溶剂,采用热萃取技术从小康庄 1/3 焦煤中制备了超纯煤,考察了初始压力、停留时间、煤粒度、冷热过滤方式、溶剂体积比等因素对煤热萃取性能的影响,同时对工业洗油的循环使用进行了考察。结果表明:在惰性环境中,萃取、过滤温度 380℃下,当煤粒度 0.177 mm(80 目),停留时间 10 min,溶剂体积与煤的质量比为 6:1(mL/g)时,超纯煤的热萃取率为 66.8%。回收后的工业洗油依然具有优良的热萃取性能,循环使用 4 次后超纯煤的热萃取率仍大于 60%。

关键词:1/3 焦煤;热萃取;工业洗油;超纯煤

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2014)01-0121-04

Study on Super Clean Coal Preparation Technique with 1/3 Coking Coal from Xiaokang Village by Heat Extraction

CUI Yong-mei¹, HU Yong-qi¹, XU Yong-quan¹, YUAN Zhong-kai¹,

LI Li-ye², ZHANG Zhao-xiang¹, ZHAO Feng-yun¹

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Iron and Steel Technology Research Institute, Shijiazhuang 052165, China)

Abstract: In order to obtain the optimal technique conditions for preparing the super clean coal, taking industry washing oil as solvent, super clean coal was prepared by heat extraction with 1/3 coking coal from Xiaokang Village. The initial pressure, residence time, coal particle size, cold-hot filtering method, volume ratio of solvents and other factors were investigated on the properties of coal heat extraction and the industry washing oil recycling times was studied. The results showed that in an inert environment, extraction and filtration temperature was 380℃, coal particle size was 0.177 mm, residence time was 10 min, the ratio of solvent volume and coal mass was 6:1(mL/g), the super clean coal extraction yield was 66.8%. The industry washing oil after recovery still had excellent heat extraction performance. After recycled four times, the super clean coal extraction yield was still bigger than 60%.

Key words: 1/3 coking coal; heat extraction; industry washing oil; super clean coal

0 引言

煤的溶剂萃取是煤化学研究的主要内容之一,20 世纪初,有学者就采用溶剂萃取法从炼焦煤中分离出黏结性组分。后来大量的研究工作转向通过研究溶剂萃取物来阐明煤结构,从分子水平揭示煤中

有机物分子结构^[1]。Lion 等^[2-3]研究发现,CS₂与单一溶剂以体积比 1:1 混合后的溶剂体系比单一溶剂具有更高的萃取率,特别是 CS₂与 N-甲基吡咯烷酮的混合体系在室温下对枣庄煤的萃取率达到 77.9%。若添加少量四氰基乙烯、四氰基对酞二甲烷等试剂可进一步提高萃取率。文献[4-5]使用一

收稿日期:2013-08-21;责任编辑:代艳玲 DOI:10.13199/j.cnki.est.2014.01.028

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2011208089);河北省科技支撑计划资助项目(13200216D);河北科技大学博士科研启动基金资助项目(QD201045);河北科技大学校立科研基金资助项目(XL201116)

作者简介:崔咏梅(1969—),女,河北阳原人,副教授,博士。通信作者:赵风云,教授,Tel:0311-81668395,E-mail:zhaofy1962@163.com

引用格式:崔咏梅,胡永琪,许永权,等.热萃取小康庄 1/3 焦煤制备超纯煤的工艺研究[J].煤炭科学技术,2014,42(1):121-124.

CUI Yong-mei, HU Yong-qi, XU Yong-quan, et al. Study on Super Clean Coal Preparation Technique with 1/3 Coking Coal from Xiaokang Village by Heat Extraction[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(1): 121-124.

种流动型的萃取装置,在 350 ℃ 时使用四氢化萘为溶剂时,烟煤的萃取率可达 65%~80%,当使用酚油为溶剂时低阶烟煤和次烟煤的萃取率可达 80%。Okuyama 等^[6]研究了近 20 种低阶煤在 1-甲基萘中的热萃取性能,发现一些煤种的热萃取率可达 70% 以上。Masaharu^[7]发现采用多步萃取法,能够提高煤的萃取率。卢田隆一^[8]以四氢化萘为溶剂,在 350 ℃ 和 10 MPa 的条件下对煤进行热萃取,烟煤的萃取率可达 65%~80%,萃取物在高温下的溶解成分分为室温析出成分和溶解成分,且萃取物几乎不含灰分。针对萃取物所具有的显著熔融性,混合非、弱黏结煤和萃取物,对萃取物进行了结焦试验^[9],所得碳化物的强度比原煤碳化物的强度大,预示了只用弱、非黏结煤炼焦的可能性。配合煤中的灰分是惰性物质,配合煤灰分高则黏结性减弱,焦炭强度降低。煤的溶剂热萃取具有脱惰质组、脱灰和脱氧的特点。因此,利用与煤分子结构相似的有机溶剂提取弱、非黏结煤中相对分子质量相对集中,黏度较大的成分,得到提取物超纯煤的灰分低于 0.1%。研究表明,无论由低煤阶煤还是高煤阶煤得到的超纯煤都具有显著的熔融性,这为只用弱、非黏结煤炼焦提供了可能。1999 年日本 KOBE 钢铁公司开始了无灰煤的研究,采用含有双环的芳烃为溶剂进行萃取,萃取率可达 70%,之后采用重力沉降法除去不溶物,产品无灰煤中灰含量小于 0.1%,提取成本与常规煤燃烧后处理灰的成本相近^[6]。石智杰等^[10]利用煤液化衍生油作为煤的热萃取溶剂,在热萃取装置上研究了大唐胜利褐煤等低阶煤的热萃取性能及其热萃取产物在煤液化中的应用。现有煤的溶剂热萃取技术中所采用的溶剂,大多是一些纯溶剂、混合溶剂或是 1-甲基萘等价格较高的溶剂,文献[10]虽然利用煤液化衍生油作为煤的热萃取溶剂,但是其固体热萃取物回收率最高值仅为 32.4%,并且对所用热萃取溶剂未做回收后再循环利用。选用焦化企业大量副产物工业洗油作为热萃取所用溶剂,其具有易得、价廉、热稳定性好等优点。基于此,笔者研究了河北邢台小康庄 1/3 焦煤在工业洗油中的热萃取性能,对影响萃取率的因素,如初始压力、停留时间、煤粒度、冷热过滤方式及溶剂体积比等进行了考察,并研究了热萃取溶剂回收后的再循环利用,从而获得采用溶剂热萃取法热萃取小康庄 1/3 焦煤制备超纯煤的最优工艺条件。

1 试 验

1.1 煤样

试验所用煤样为小康庄 1/3 焦煤,参照 GB 474—1996《煤样的制备方法》进行制样,对煤样进行破碎、筛分,于 100 ℃ 和真空条件下干燥 150 min,所得煤样置于干燥器中,并在低温、避光下保存。煤质分析结果见表 1。

表 1 煤样的工业分析和元素分析 %

工业分析				元素分析(干燥无灰基)				
<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _{ad}	<i>V</i> _{daf}	<i>FC</i> _{ad}	<i>w</i> (C)	<i>w</i> (H)	<i>w</i> (O)	<i>w</i> (N)	<i>w</i> (S)
1.48	9.36	36.04	57.03	85.43	5.17	6.99	1.84	0.57

1.2 试验方法

试验在自行设计的热萃取装置上进行^[11]。将煤样和溶剂按一定比例充分混合后,加入高压釜中,用氮气置换其中的空气并确认气密性,边搅拌边快速升温至 380 ℃,并恒温一定时间。恒温结束后利用上下釜压差直接进行热过滤,过滤介质为不锈钢烧结滤芯,孔径 1 μm,滤芯在高压釜内可以达到控制过滤温度的目的,上釜为滤渣,下釜为萃取液;萃取液经减压蒸馏得到固体萃取物超纯煤和回收洗油。取部分滤渣加入到装有 100 mL 四氢呋喃的烧杯中,50 ℃ 下超声波清洗 40 min,过滤后于真空烘箱中 120 ℃ 干燥 3 h,然后进行烧灰处理,按照 GB 212—1991《煤的工业分析方法》灰分测定中 B 方法进行灰分测定,得到残渣中的灰分含量,经计算固体萃取物超纯煤的灰分为 0.02%,采用文献[10]热萃取率计算方法计算萃取率,论文中所得到的数据均为干燥无灰基下的萃取率。

2 结果与讨论

2.1 初始压力对萃取率的影响

在煤粒度 0.105 mm(140 目),溶剂体积与煤的质量比(简称溶煤比)10:1(mL/g),萃取、过滤温度 380 ℃,停留时间为 60 min 的条件下,考察了初始压力对热萃取性能的影响。在氮气气氛下无初始压力时,超纯煤的萃取率为 65.6%;当初始压力为 1 MPa 时,萃取率为 66.1%,说明初始压力对萃取率影响不大。当给定一定的初始压力时,可以增大煤样在溶剂中的溶胀度,提高其溶解力,因而其萃取率略高,文献[9-10,12-13]中均给予了 1 MPa 的初始压力。但一定的初始压力并不能阻止溶剂的汽化,

热萃取过程中的总压力来自溶剂自压、煤分解产生气体压力以及初始压力,因而初始压力给设备增加了负荷,从工艺条件以及经济等方面出发考虑,选择初始压力为零。

2.2 停留时间对萃取率的影响

在煤粒度 140 目,溶煤比 10 : 1,萃取、过滤温度 380 ℃,初始压力为 0 条件下,考察了停留时间对热萃取性能的影响。停留时间为 10、20、30、60 min 时,超纯煤的萃取率分别为 65.5%、65.2%、65.4%、65.6%。Takanohashi 等^[14]认为溶剂首先进入到煤的空间结构网络中,削弱交联网络中分子间键合力,然后与小分子可溶物发生缔合作用,并通过扩散、渗透等作用将小分子物质从煤的空间网络结构中分离出来。当停留时间达到 10 min,溶剂分子充分进入到煤的空间结构网络中与小分子可溶物缔合,并将小分子物质分离出来,继续延长停留时间并不能显著提高萃取率,因此适宜停留时间为 10 min。

2.3 煤粒度对萃取率的影响

在溶煤比 10 : 1,萃取、过滤温度 380 ℃,停留时间 10 min,初始压力为 0 的条件下,考察了煤粒度对热萃取性能的影响。煤粒度为 40、60、80、140、160 目时,萃取率分别为 59.9%、63.1%、65.2%、65.5%、65.3%。在煤粒度 40~80 目,随着煤粒度的减小,超纯煤的热萃取率从 59.9%增加到 65.2%。任庚坡等^[15]对煤粒度与煤表面宏观结构进行了研究,发现煤粉的孔隙结构、比表面积和孔容积随着煤粒度的减小而增大。因此,煤粒度减小的过程中,煤颗粒与溶剂接触的表面积增加,溶剂更容易渗透到煤颗粒的内部,促进了萃取。80 目之后继续减小煤粒度,萃取率并不能显著提高。在工业化生产中,粉煤设备成本、生产成本随煤颗粒粒度的减小而增加,故适宜的煤粒度为 80 目。

2.4 过滤温度对萃取率的影响

在煤粒度 80 目,溶煤比 6 : 1,萃取温度 380 ℃,停留时间 10 min,初始压力为 0 的条件下,考察了过滤温度对热萃取性能的影响。在萃取温度下直接热过滤的萃取率明显高于其他温度下过滤时的萃取率,且在萃取温度下过滤时的实际固体超纯煤收率 60.3%(实际固体超纯煤收率是指萃取液经减压蒸馏出洗油后得到的超纯煤固体与加入煤样质量之比),与理论萃取率 66.8%相比,实际损失较小。国内外文献所描述的萃取率均为理论萃取率,文献^[10]报道实际固体超纯煤收率最高为 32.4%。

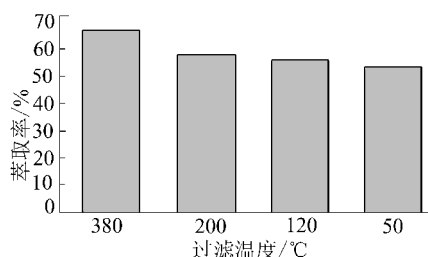


图1 过滤温度对萃取率的影响

Nishioks 等^[16]提出,煤分子间的缔合方式主要表现为各种物理缔合力,如库仑力、电荷转移力、 π - π 键相互作用力、氢键力及它们之间的协同作用。Gorbaty 等^[17]认为,将煤与溶剂加热到一定温度时,煤基本微粒间和各微粒单元间的非化学键,如氢键、范德华力及电子给予-接受力等的稳定性低于桥键,且相对较弱的—C—C—键和—O—键等化学交联键断裂,因而萃取过程中得到的固体有机质产物较多,当热萃取温度 380 ℃,即过滤温度 380 ℃时,萃取率达到最大值 66.8%。当过滤温度下降至 200 ℃时,推测此温度下溶剂不能有效阻止已经断裂的自由基碎片发生缩聚反应,因此,有些小分子相重新进入煤的大分子网络结构中,从而造成萃取率下降。

2.5 溶剂体积比对萃取率的影响

在煤粒度 80 目,溶煤比 6 : 1,萃取、过滤温度 380 ℃,停留时间 10 min,初始压力为 0 的条件下,考察了溶剂对热萃取性能的影响,结果如图 2 所示。

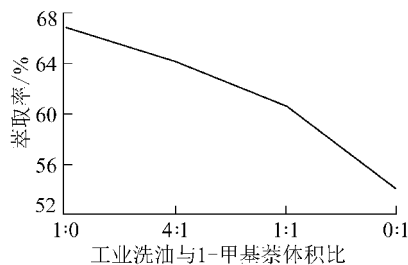


图2 溶剂体积比对萃取率的影响

Takanohashi 等^[14]认为,煤分子间的缔合作用力及溶剂对其破坏能力的大小是决定其萃取率高低的主要因素。在热萃取过程中,溶剂对煤有溶解、溶胀作用,且在煤中碳链断裂成较小的自由基碎片时,溶剂能够向自由基碎片供氢,有效减少自由基碎片重新的缩聚。因此,具有不同性质的溶剂在溶剂热萃取中的作用不尽相同。由图 2 可以看出,随着 1-甲基萘含量的增加,萃取率呈逐渐降低趋势。孙业新等^[18]认为煤分子基本结构与馏分较重的溶剂有较为相近的多环芳烃结构,而工业洗油中的多种成分与煤中单元结构相似。与工业洗油相比,1-甲

基萘与煤单元结构相似度较低,故工业洗油的萃取率较高。从经济角度来说,工业洗油的价格较1-甲基萘的价格低廉、易得,故具有更广泛的适用性。

2.6 溶剂循环使用次数考察

在煤粒度 80 目,溶煤比 6:1,过滤、萃取温度 380 ℃,停留时间 10 min,初始压力 0,溶剂为工业洗油的条件下,考察了溶剂循环使用次数对热萃取性能的影响。采用减压蒸馏的方式进行溶剂回收,将回收后的洗油中补充少量新鲜洗油达到第 1 次的溶剂量后进行循环再使用,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,第 1 次循环使用时萃取率略有下降,为 59.9%,之后便稳定在 60% 以上。结果表明,工业洗油在多次回收后没有变质,具有优良的热萃取性能。

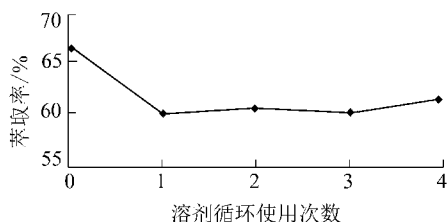


图3 溶剂回收循环再使用对萃取率的影响

3 结论

由于工业洗油的成分与煤基本单元结构相近,根据相似相溶原理,工业洗油具有优良的热萃取性能,因此首次选择工业洗油作为热萃取煤的有机溶剂。多次回收后的工业洗油没有变质,其依然具有优良的热萃取性能,循环使用 4 次后超纯煤的热萃取率大于 60%。在煤粒度 80 目,溶煤比 6:1,过滤、萃取温度 380 ℃,停留时间 10 min,初始压力 0 的条件下,煤的热萃取率为 66.8%。

参考文献:

- [1] 郭崇涛.煤化学[M].北京:化学工业出版社,1992:61-63.
- [2] Lino M, Takanohashi T, Ohkawa T, *et al.* Extraction of Coal CS₂-NMP Mixed Solvent at Room Temperature; Effect of Coal Rank and Synergism of the Mixed Solvent[J]. Fuel, 1988, 67(12): 1639-1647.
- [3] Lion M, Takanohashi T, Ohkawa T, *et al.* On the Solvent Soluble Constituents Originally Existing in Zaozhuang Coal[J]. Fuel, 1991, 70(10): 1236-1240.
- [4] Li C, Takanohashi T, Yoshida T, *et al.* Effect of Acid Treatment on Thermal Extraction Yield in Ashless Coal Production[J]. Fuel, 2004, 83(6): 727-732.
- [5] Miura K, Shimada M, Mae K *et al.* Extraction of Coal Below 350℃ in a Flowing Non-polar Solvent[J]. Fuel, 2001, 80(11): 1573-1582.
- [6] Okuyama N, Komatsu N, Shigehisa T, *et al.* Hyper-coal Process to

Produce the Ash-free Coal[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8/10): 947-967.

- [7] Masaharu N. Multistep Extraction of Coal[J]. Fuel, 1991, 70(12): 1413-1419.
- [8] 卢田隆一.劣质煤利用煤高温溶剂萃取物炼焦[J].燃料与化工, 2008, 39(6): 54-63.
- [9] Takanohashi T, Shishido T, Saito I. Effects of Hypercoal Addition on Coke Strength and Thermoplasticity of Coal Blends[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3): 1779-1783.
- [10] 石智杰, 张胜振, 邢凌燕, 等. 低阶煤在煤液化衍生油中的热萃取性能[J]. 煤炭转化, 2009, 32(1): 34-39.
- [11] 崔咏梅, 赵风云, 胡永琪, 等. 一种高温高压釜及其使用方法: 中国, 201210078999. 2[P]. 2012-03-23.
- [12] Takanohashi T, Shishido T, Kawashima H, *et al.* Characterisation of Hypercoals From Coals of Various Ranks[J]. Fuel, 2008, 87: 592-598.
- [13] Masaki K, Yoshida T, Li C, *et al.* The Effects of Pretreatment and the Addition of Polar Compounds on the Production of Hypercoal from Subbituminous Coals[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(4): 995-1000.
- [14] Takanohashi T, Iton M. Extraction of Coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone Mixed Solvent at Room Temperature and ESR Parameters of Their Extracts and Resides[J]. Energy & Fuels, 1992, 6(2): 452-455.
- [15] 任庚坡, 张超群, 姜秀民, 等. 大同煤的表面微观结构分析[J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(3): 265-268.
- [16] Nishioka M, Larson J W. Association of Aromatic Structures in Coal[J]. Energy Fuel, 1990, 4(1): 100-106.
- [17] Gorbaty M L, Larsen J M, Wender I. Coal Science[M]. New York: Academic Press, 1982: 3.
- [18] 孙业新, 江丹, 李明富. 焦油渣作黏结剂进行配型煤炼焦的实验研究[J]. 莱钢科技, 2007(5): 140-142.

(上接第128页)

- [8] 罗文. 浅埋大采高综采工作面末采压架冒顶处理技术[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(9): 122-125.
- [9] 陈苏社, 鞠金峰. 大柳塔煤矿矿井水资源化利用技术[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(2): 125-128.
- [10] 张喜武. 科技创新与世界一流: 在神华集团第三届科技大会上的讲话(摘要)[J]. 神华科技, 2012(1): 3-6.
- [11] 张喜武. 坚持自主创新, 实现本质安全: 神华创建煤矿本质安全型企业的探索与实践[J]. 煤炭工程, 2006(8): 36-39.
- [12] 张喜武. 综采加长工作面技术研究及实践[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(8): 14-17.
- [13] 翟桂武. 重型工作面在神东矿区的推广应用[J]. 煤炭学报, 2008, 33(2): 175-178.
- [14] 翟桂武. 均衡生产是煤炭企业实现生产精细化管理的重要手段[J]. 中国煤炭, 2008, 34(6): 24-26.
- [15] 翟桂武. 神东煤炭集团千万吨矿井群的技术创新与管理机制[J]. 中国煤炭, 2009, 35(9): 18-22.
- [16] 翟桂武, 杨成龙. 高产高效矿区设备管理的研究与探讨[J]. 煤炭科学技术, 2002, 30(S0): 19-23.