

内蒙高温煤焦油的流动性能改善研究

张磊, 周国莉, 曲啸洋, 刘盼, 郝昱

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘要: 为改善内蒙高温煤焦油流动性差的问题, 首先通过元素分析及 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测定等方法对其基本性质进行分析, 结果显示, 原料的黏度较大, 且与蜡结晶无关。进而探究温度对内蒙中、高温煤焦油黏度的影响, 得到了黏温曲线。结果表明, 当温度升高至 30℃ 时, 内蒙中温煤焦油有良好的流动性能, 此时黏度可降至 510 mPa·s; 而内蒙高温煤焦油在 50℃ 才能达到相同的降黏效果。因此, 进一步采用添加有机添加剂的方法来改善内蒙高温煤焦油的流动性能。分别向其中加入不同用量的甲苯、油酸、硬脂酸、乙醇、四氢呋喃等五种有机添加剂, 结果表明, 添加剂添加量越大, 高温煤焦油黏度降低得越明显, 其中, 油酸的降黏率始终保持最大, 表明油酸对高温煤焦油的降黏效果最好。

关键词: 煤化学工程; 高温煤焦油; 流动性; 添加剂; 降黏效果

中图分类号: TQ524 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2018)19-1991-06

Research on the improvement of the fluidity of Inner Mongolia high temperature coal tar

ZHANG Lei, ZHOU Guoli, QU Xiaoyang, LIU Pan, HAO Yu

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To improve the poor fluidity of Inner Mongolia high temperature coal tar (IMHTCT), its basic properties were firstly analyzed using elemental analysis and X-ray diffraction (XRD) determination in this paper. The results demonstrated that the viscosity of raw materials was relatively large and had nothing to do with the wax crystallization. Furthermore, the effect of temperature on viscosity of IMHTCT and Inner Mongolia medium temperature coal tar (IMMTCT) was respectively discussed to get the viscosity-temperature curves. The results indicated that IMMTCT had a good fluidity and the viscosity declined to 510 mPa·s, when the temperature was 30℃. However, IMHTCT could achieve the same viscosity-reducing effect when the temperature was 50℃. Therefore, the method of adding organic additives was employed to improve the fluidity of IMHTCT, which was respectively added five organic additives: toluene, oleic acid, stearic acid, ethanol and tetrahydrofuran. The results declared that the viscosity of IMHTCT significantly declined with the increasing of the proportion of five additives. Among them, the viscosity-reducing ratio of oleic acid was always superior to others, which indicated that oleic acid had the best viscosity-reducing effect on IMHTCT.

Key words: coal chemical engineering; high temperature coal tar; fluidity; additive; viscosity-reducing effect

0 引言

煤焦油是在煤干馏和气化过程中获得的一种成分极其复杂的黏稠液体, 是煤化学工业的主要原料^[1]。初温煤焦油主要含有脂肪族化合物、烷基取代的芳香族化合物及酚类; 高温煤焦油是初温煤焦油在 800~

作者简介: 张磊 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 煤焦油分离工艺

通信联系人: 周国莉, 讲师, 主要研究方向: 煤炭高效洁净利用和煤焦油分离工艺. E-mail: zhouguoli66666@163.com

1 000℃的条件下发生深度热分解的二次分解产物, 主要含有稠环芳香族化合物, 如萘、蒽和菲、沥青; 中、低温干馏焦油经过高压加氢还可以得到汽油、柴油等燃料油产品。煤焦油几乎完全是由芳香族化合物组成的一种复杂混合物, 组分的总数在一万种左右, 从中分离并已认定的单种化合物约 500 种^[2]。煤焦油流动性能是一项十分重要的评价煤焦油质量的指标, 直接影响煤焦油品质及后续的加工利用。高乳度的煤焦油流动性能差, 其传送所需的泵的功率和后续的处理费用较大, 焦油预处理中高速离心和加压过滤脱除甲苯和喹啉不溶物也十分困难^[3]。流体的黏度越大, 则表示流体的流动性能越差, 流动性能越差则对其在管道中输运所需泵的性能与维护要求越高, 不利于实际生产, 也会极大地影响蒸馏、加氢等工艺^[4]。因此, 要提高煤焦油的利用效率, 必然要对煤焦油的流动性能进行改善。

宋发举等^[5]向煤沥青中加入表面活性剂(单硬脂酸甘油酯、脂肪醇聚氧乙烯醚)来降低沥青的黏度, 由于表面活性剂显著降低了溶剂表面张力和液-液界面张力, 从而改变了煤沥青的流动性能。许斌等^[6]利用硬脂酸极性相似相引和极性相异相斥的原理, 向改性煤沥青中加入硬脂酸使两相间的表面张力降低, 从而使煤沥青的缔合度降低, 达到了降低煤沥青黏度和表面张力的效果。宋士华等^[7]以甲醛为改性剂、草酸为催化剂对煤沥青进行改性, 并对其流变性能进行了研究。本文针对内蒙高温煤焦油进行基本性质分析, 通过改变温度和有机添加剂的量来降低煤焦油黏度, 并对不同温度、不同添加量和不同种类添加剂的降黏效果进行探讨, 以使其具有更好的流动性, 这将对高温煤焦油的高效利用具有重要指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验的原料为内蒙高温煤焦油, 采用德国 Elementar 公司 Elementar Vario Micro Cube 自动元素分析仪对高温煤焦油进行元素测定, 其元素分析及工业分析结果分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 高温煤焦油元素分析

元素	质量分数/%
C	90.76
H	5.98
N	0.95
O	1.70
S	0.61

表 2 高温煤焦油工业分析

项目	质量分数/%
M_{ad}	90.76
A_{ad}	5.98
V_{ad}	0.95
FC_{ad}	1.70

另外, 实验测得高温煤焦油密度为 $1.202 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 甲苯不溶物含量为 37.225%。通过对煤焦油基本性质的分析可知, 本实验所用原料含水量很少, 甲苯不溶物的含量较多, 而甲苯不溶物是高分子量组分的代表, 能较好地反映煤焦油分子的缩聚和裂解程度及其组分情况。周春光等^[8]通过实验分析了甲苯不溶物对焦油黏度的影响, 指出甲苯不溶物的存在显著增大了体系内样品黏度。高温煤焦油的元素分析显示, 其碳含量高, 氢仅占 5.98%, 说明煤焦油中高度缩合的有机物占很大比例, 黏度也会很大。

1.2 实验仪器与方法

本实验采用上海平轩科学仪器有限公司的 NDJ-8S 型旋转式黏度计测定煤焦油的黏度, 其测量范围为 $1\sim 2\times 10^6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

XRD 分析采用荷兰 PANalytical 公司 X'pert Powder X 射线衍射仪, 最大工作电压 40 kV, 最大工作电流 45 mA, 扫描范围 $5^\circ\sim 100^\circ$, 仪器角度分辨率 $\pm 0.000 1$ 。测试条件为 Cu 靶($K\alpha$ 射线波长为 0.154 06 nm), 功率 2.2 kW, 扫描范围 $5^\circ\sim 70^\circ$, 温度 20°C 。

取一定质量的高温煤焦油样品于烧杯中,采用水浴加热,温度分别控制为室温(25℃)、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃,测定在不同温度下高温煤焦油的黏度。取一定质量高温煤焦油样品,在室温下分别向其中加入不同用量的添加剂——甲苯、乙醇、油酸、硬脂酸、四氢呋喃,各自取质量分数分别为1%、2%、3%、4%、5%的样品,在室温下搅拌均匀,当流动状态稳定时测定黏度值。

2 结果与讨论

2.1 高温煤焦油的 XRD 分析

XRD 技术主要用于晶体结构的研究,也可用于晶体折射的测量。为从理论上解释煤焦油的降黏机理,通过 XRD 测试分析了煤焦油晶形对其特性的影响,实验结果如图 1 所示。

本实验通过 XRD 对高温煤焦油进行结晶检测。由图 1 可知,在 2θ 为 20° 附近的区域存在一个弥散衍射峰,此峰形较宽,并非结晶峰;在 2θ 为 45° 左右仅有略微的凸起,这是非晶物质的存在所导致的,说明 20°C 以上高温煤焦油的高黏度与蜡结晶没有关联。

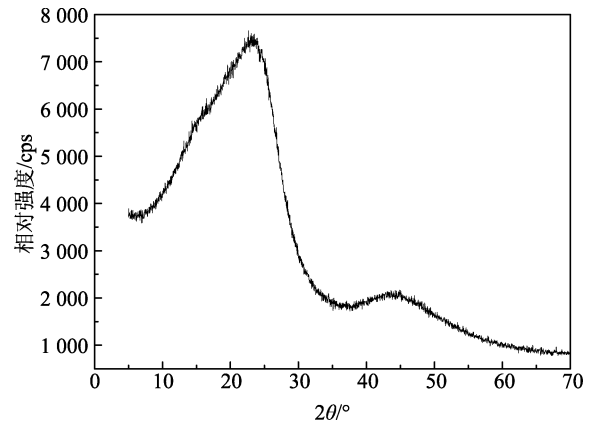


图 1 高温煤焦油的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of high temperature coal tar

2.2 温度对煤焦油黏度的影响

温度对高温煤焦油的黏度具有十分重要的影响,当前国内外对高温煤焦油黏度大小的研究,最高温度在 100°C 左右^[9]。本文探讨了不同温度对内蒙中、高温煤焦油黏度的影响,实验结果如图 2 和图 3 所示。

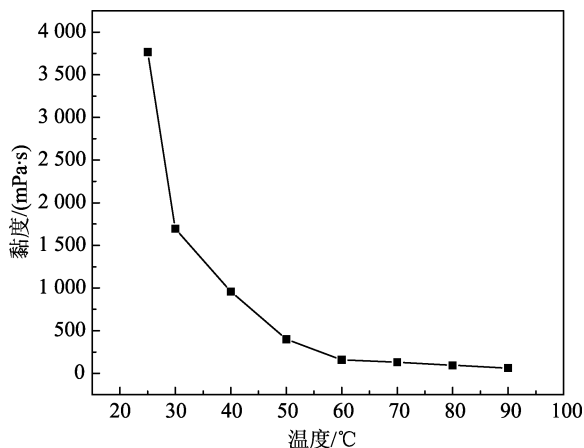


图 2 高温煤焦油黏度随温度的变化曲线

Fig. 2 Change curve of viscosity of high temperature coal tar with temperature

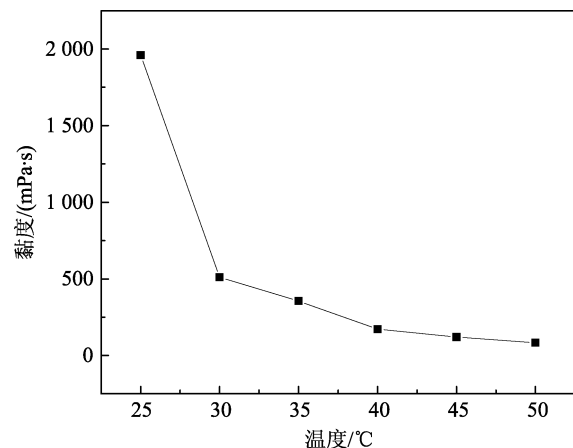


图 3 中温煤焦油黏度随温度的变化曲线

Fig. 3 Change curve of viscosity of medium temperature coal tar with temperature

由图 2 可知,在室温(25℃)下高温煤焦油的黏度高达 $3766.67\text{ mPa}\cdot\text{s}$,随着温度的升高,高温煤焦油的黏度急剧下降,在温度低于 50°C 时,每增加 10°C ,高温煤焦油的黏度成倍下降, 50°C 以后黏度下降的趋势有所减缓。在温度为 50°C 时高温煤焦油达到了较好的流动状态,其黏度已小于 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$,当温度升至 70°C 时,黏度只有 $131.67\text{ mPa}\cdot\text{s}$,此时,高温煤焦油的流动状态较好,随着温度继续升高,其黏度变化曲线逐渐趋于稳定, 80°C 以后高温煤焦油处于黏度几乎不再变化的流体状态。

对比图 2 和图 3 可知,温度对煤焦油黏度的影响较大,随着温度逐渐上升,中温煤焦油的黏度有不

同程度的下降,与高温煤焦油黏度随温度而下降的变化趋势一致。对于高温煤焦油,在 50°C 之前黏度下降得十分剧烈,从 $3\,766.67\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 下降至 $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$, $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 之间下降幅度越来越小,逐渐趋于平稳。中温煤焦油的黏度在室温(25°C) $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间就已经变化剧烈,直接从 $1\,960\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 下降至 $510\text{ mPa}\cdot\text{s}$,降黏率达 73.98% ,当温度由 30°C 升至 40°C 时,每隔 5°C 黏度变化幅度基本一致,在温度达到 40°C 时中温煤焦油的黏度为 $172.33\text{ mPa}\cdot\text{s}$,此时中温煤焦油处于较好的流动状态, 40°C 之后黏度下降的趋势有所缓和,直到温度升至 50°C 时,中温煤焦油的黏度变化曲线趋于平稳。

受工艺条件等因素的影响,不同来源的煤焦油原料黏度相差很大。通过分析可以看出,高温煤焦油的黏度比中温煤焦油大很多。并且,温度对二者的黏度影响十分明显,特别是对中温煤焦油,在相对较小的温度变化范围内黏度就有明显的降低,即在 30°C 时其黏度已降至 $510\text{ mPa}\cdot\text{s}$,降黏程度接近高温煤焦油在 50°C 时的效果。这是由于液体分子间距的变化,当温度逐渐升高时,煤焦油液体分子间的间距不断增大,分子间的相对引力减小,同时分子间的运动速度加快,相互间的滑动变得更容易,故黏度会随着温度的升高而降低。

2.3 添加剂种类对高温煤焦油黏度的影响

对于中温煤焦油,通过温度的增加可以使其具有很好的流动性能,因此,仅讨论添加剂对高温煤焦油的降黏作用。POPPLETON等^[10]在对快速热解煤焦油的黏度进行改性时,指出脂肪族化合物在降黏效果上优于芳香族化合物,借鉴现有文献对煤沥青的降黏方法,将其应用于高温煤焦油的降黏过程。通过向高温煤焦油中加入甲苯、乙醇、油酸、硬脂酸、四氢呋喃等五种有机添加剂来进行降黏处理,并比较不同添加剂的降黏效果,实验结果如图4所示。

由图4可知,随着添加剂添加量的增大,五种添加剂黏度曲线的变化趋势一致,均随添加量的增大而减小。其中,以油酸作为添加剂时煤焦油黏度下降得最为明显,黏度从初始的 $3\,530\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 下降至 $1\,647.33\text{ mPa}\cdot\text{s}$,尤其是在油酸添加量为 1% 时其黏度下降的幅度最大,下降了 $913.33\text{ mPa}\cdot\text{s}$,而后在油酸添加量逐渐增大时,其黏度变化比较稳定,平均以 $188.75\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的间隔下降,直到油酸添加量增大至 5% ,黏度下降至 $1\,647.33\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。此外,还发现乙醇的加入并没有使煤焦油的黏度有较大幅度的改善,当添加量为 1% 时其黏度为 $3\,380\text{ mPa}\cdot\text{s}$,与初始煤焦油黏度相比只减少了 $61.67\text{ mPa}\cdot\text{s}$,黏度随乙醇加入量的变化曲线相对平缓,当乙醇添加量增加至 5% 时,黏度才降低至 $3\,101.67\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。相比之下,随着甲苯、硬脂酸、四氢呋喃三种添加剂添加量的增加,煤焦油的黏度变化较稳定。可见,不同种类添加剂对黏度变化的影响各不相同,油酸对于高温煤焦油的降黏效果最好。

由图5可知,室温下五种添加剂对高温煤焦油均有不同程度的降黏效果。不同的添加量下,五种添加剂的降黏趋势保持一致,并且随着添加量的提高,五种添加剂的降黏率也随着升高。其中,油酸的降黏效果最好,降黏率始终保持最大。添加量为 1% 、 3% 和 5% 时,其降黏率依次达到 25.81% 、 39.91% 和 53.25% 。而乙醇的降黏率最低,降黏效果最差。油酸和硬脂酸均属于阴离子表面活性剂,具有不对称的线性结构,一端是具有亲水性的羧基,另一端是亲油的烃基,依据相似相容原理,其与煤焦油的表面分子进行取代,导致界面张力降低,从而降低了黏度。乙醇虽也为两亲分子,但内部含有氢键,可能与温度有关,在相同的条件下降黏效果并不理想。甲苯和四氢呋喃作为煤焦油常用的有机溶剂,具有一定的

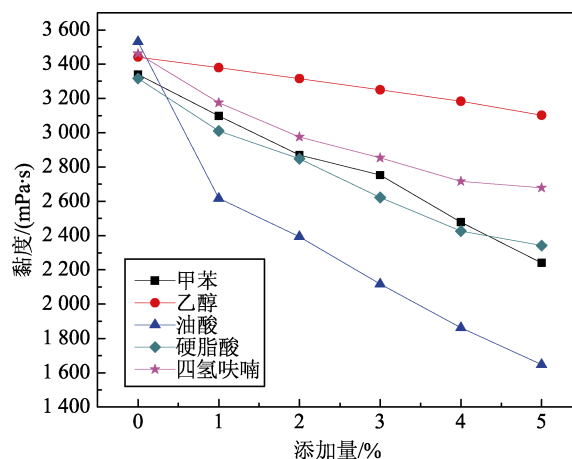


图4 不同添加剂对高温煤焦油黏度的影响

Fig. 4 Effects of different additives on the viscosity of high temperature coal tar

降黏效果。在室温下对比了添加剂添加量为 1%、3%、5% 时五种添加剂对高温煤焦油黏度的影响，结果表明，在加入相同添加量的添加剂时，油酸的降黏效果明显优于硬脂酸和有机溶剂，同时有机溶剂对高温煤焦油降黏效果从大到小依次排列为：甲苯>四氢呋喃>乙醇。

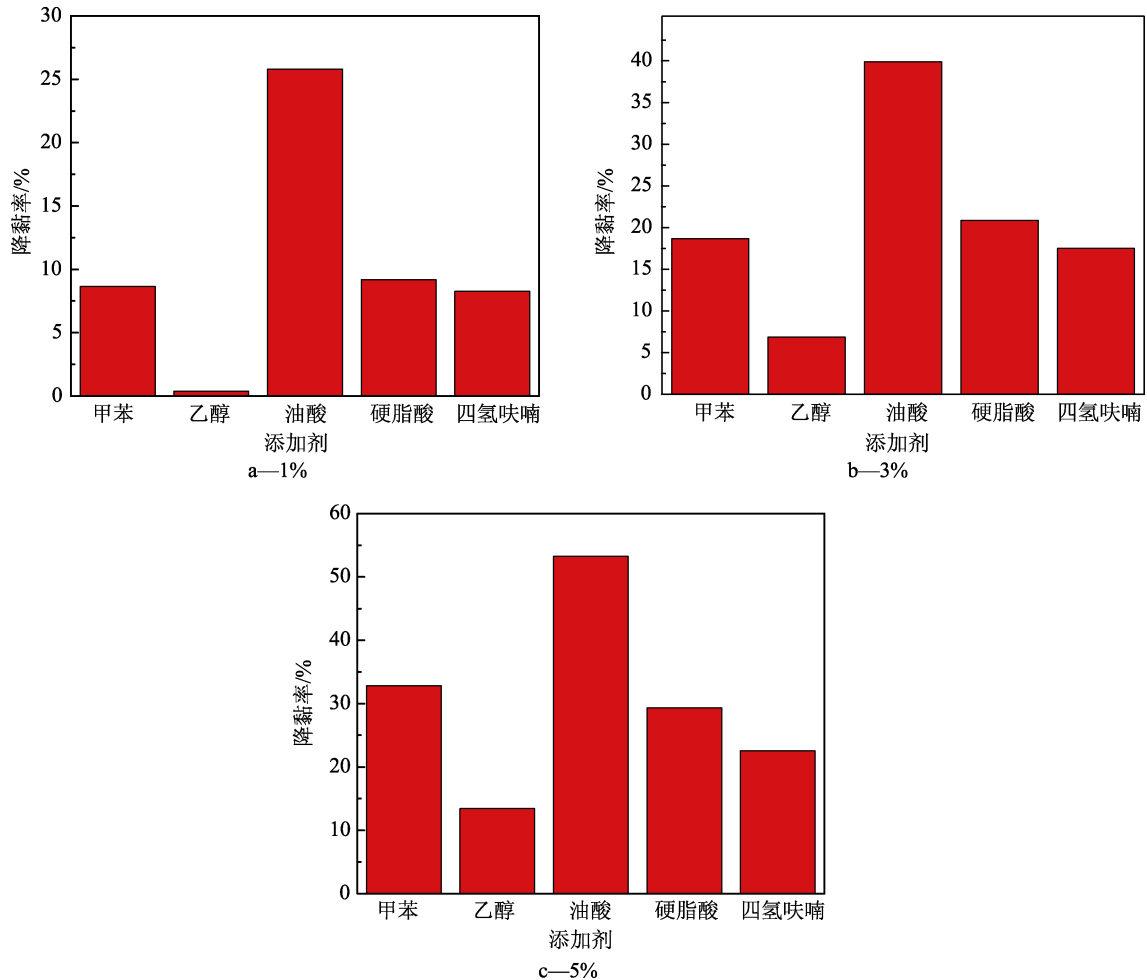


图 5 不同添加剂添加量下的高温煤焦油降黏率

Fig. 5 Viscosity-reducing rate of high temperature coal tar at different additive content

3 结论

本文给出了两种改善内蒙高温煤焦油流动性能的方法，考察了控制加热温度和加入有机添加剂对其黏度的影响，得出了以下结论：

1) 根据对内蒙高温煤焦油原料的基本性质分析、元素分析及 XRD 分析，发现煤焦油为具有高度缩合的有机物，黏度较大，但蜡结晶不是黏度增大的原因。

2) 通过对比内蒙高温煤焦油与中温煤焦油在不同温度区间的黏度变化，发现黏度与温度有极大的关系，由于内蒙中温煤焦油加热到 30℃ 左右就可以具有良好的流动性，因此研究了添加剂种类和用量对高温煤焦油黏度的影响。

3) 通过室温下向高温煤焦油中加入有机添加剂来改变其流动性能，实验所选用的五种添加剂，即油酸、甲苯、硬脂酸、四氢呋喃、乙醇，均有一定程度的降黏效果。随着添加剂添加量的增加，降黏效果趋于明显，不同添加剂对黏度有不同程度的影响，最终得到油酸的降黏效果最好。

[参考文献] (References)

- [1] 徐春霞. 煤焦油的性质与加工利用[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 63-67.
XU C X. Characteristics and processing utilization of coal tar[J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(5): 63-67. (in Chinese)
- [2] 陈爱萍, 彭建国. 低品质煤焦油的加工利用[J]. 燃料与化工, 2007, 38(6): 41-43.
CHEN A P, PENG J G. Processing and utilization of low quality coal tar[J]. Fuel & Chemical Processes, 2007, 38(6): 41-43. (in Chinese)
- [3] 肖瑞华. 煤焦油化学[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
XIAO R H. Coal tar chemical engineering[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009. (in Chinese)
- [4] 余盼龙, 方梦祥, 唐巍, 等. 流化床热解煤焦油的降黏研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(1): 27-28.
YU P L, FANG M X, TANG W, et al. Viscosity reduction of coal tar from fluidized bed pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(1): 27-28. (in Chinese)
- [5] 宋发举, 李铁虎, 王大为, 等. 表面活性剂对煤沥青浸渍性能的影响[J]. 航空材料学报, 2006, 26(5): 73-76.
SONG F J, LI T H, WANG D W, et al. Influence of surfactants on impregnation performance of coal tar pitch[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(5): 73-76. (in Chinese)
- [6] 许斌, 欧阳春发, 李铁虎. 硬脂酸改性沥青流变性能的研究[J]. 煤炭转化, 2002, 25(4): 82-86.
XU B, OUYANG C F, LI T H. Study on the rheological behavior of the stearic acid modified pitches[J]. Coal Conversion, 2002, 25(4): 82-86. (in Chinese)
- [7] 宋士华, 侯翠玲, 魏建宁, 等. 甲醛改性煤沥青的制备及流变性能研究[J]. 九江学院学报(自然科学版), 2015, 30(4): 26-28.
SONG S H, HOU C L, WEI J N, et al. Preparation and rheological properties of coal tar pitch modified with formaldehyde[J]. Journal of Jiujiang University (Natural Sciences), 2015, 30(4): 26-28. (in Chinese)
- [8] 周春光, 王树荣, 方梦祥, 等. 低温煤焦油流动性能改善的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(增): 145-149.
ZHOU C G, WANG S R, FANG M X, et al. Experimental research on the fluidity of low-temperature coal tar[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(Suppl.): 145-149. (in Chinese)
- [9] ABOUL-SEOUDA L, MOHARAMH M. A generalized viscosity correlation for undefined petroleum fraction[J]. Chemical Engineering Journal, 1999, 72(3): 253-256.
- [10] POPPLETON B J, TRIFFETT A C K. Viscosity modification of flash pyrolysis tars[J]. Fuel, 1983, 62(12): 1514-1515.