

# 溶剂热萃取法制备超低灰煤的研究进展

崔咏梅<sup>1</sup>, 赵风云<sup>1</sup>, 张兆翔<sup>1</sup>, 段晓宇<sup>1</sup>, 胡永琪<sup>1\*</sup>, 张晓力<sup>2</sup>, 黄世平<sup>2</sup>, 李立业<sup>2</sup>

(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:**为实现煤炭合理、高效、洁净的利用,需降低原料煤中所包含的灰分。经过溶剂热萃取法处理得到的超低灰煤具有无水、热活性高、流动性好等特点,可以应用于洁净燃料、炼焦、新型煤基材料、气化液化等领域。因此溶剂热萃取法制备超低灰煤的研究具有十分重要的意义。详细阐述了溶剂热萃取法制备超低灰煤过程中其萃取温度、溶剂、煤种对萃取率及生产工艺的影响。

**关键词:**超低灰煤;脱灰;溶剂热萃取;制备

中图分类号:TQ531

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0034-04

## Research progress on preparation of ultralow-ash coal by solvent thermal extraction

CUI Yong-mei<sup>1</sup>, ZHAO Feng-yun<sup>1</sup>, ZHANG Zhao-xiang<sup>1</sup>, DUAN Xiao-yu<sup>1</sup>, HU Yong-qi<sup>1\*</sup>,  
ZHANG Xiao-li<sup>2</sup>, HUANG Shi-ping<sup>2</sup>, LI li-ye<sup>2</sup>

(1. College 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 reasonably, efficiently and cleanly use the coal resource, the content of ash in raw coal is required to be reduced. The ultralow-ash coal obtained through solvent thermal extract is ash-free and water-free, and has high thermal activity and good flowability, which can be used in the clean fuels, coking, new coal-based materials, gasification and liquefaction field. The influence of extraction temperature, solvent and coal type on the extraction rate and the production process is also introduced.

**Key words:** ultralow-ash coal; de-ashing; solvent thermal extraction; preparation

煤炭是我国最主要的能源,在总能源消费中占76%左右<sup>[1]</sup>。随着经济的发展,能源短缺以及环境污染日益严重,煤炭的高附加值开发和清洁化利用越来越受到人们的重视。利用溶剂萃取技术从煤中分离得到超低灰煤是扩大其用途的方法之一。如用超低灰煤作为能源直接燃烧,能减少烟尘、二氧化硫、氮氧化物及二氧化碳、灰渣等引起大气污染物质的排放<sup>[2]</sup>;超低灰煤替代石油制品在内燃机、燃气轮机、柴油机内使用,能提高燃烧效率<sup>[3]</sup>;采用超低灰煤炼焦,会降低焦炭中的灰分,此焦用于炼钢不仅能降低焦炭的消耗量,提高高炉的生产能力,而且能提高钢材质量<sup>[4]</sup>。更加具有应用前景的是将超低灰煤作为炼焦黏结剂使用,向弱、非黏结煤中配入超低灰煤,能使不适合作为炼焦原料的劣质煤也能够炼焦,可极大地扩充炼焦煤资源<sup>[5]</sup>;超低灰煤可直接用于研制煤基新型复合材料,提高碳纤维、纳米炭管、活性炭等产品的质量<sup>[6]</sup>,具有很大的应用潜

力。因此超低灰煤的研究成为国内外研究的热点。

制备超低灰煤主要有电选法、重介质分选法、浮选法、油团聚法、选择性絮凝法、含氟酸法、常规酸碱法、熔融沥滤法、溶剂热萃取法等<sup>[7-10]</sup>。其中溶剂热萃取法制备超低灰煤效果好,萃取率高,产品灰分低。

煤的溶剂热萃取法是在一定温度条件下利用有机溶剂直接从煤中萃取煤有机质,而灰分被留在残渣中的一种方法。热萃取过程中伴随物理变化的同时也发生了化学反应。对其研究不但具有重要的理论意义,而且有着实际的开发应用价值。本文中详细综述了溶剂热萃取过程中温度、溶剂、煤种等对其萃取效果的影响以及萃取产物显微组分的转化。

## 1 萃取温度的影响

根据萃取温度的不同,煤的溶剂萃取分为低温萃取和高温萃取。Takanohashi等<sup>[11]</sup>在室温下使用

收稿日期:2013-11-12

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

作者简介:崔咏梅(1969-),女,博士,副教授,主要从事煤化工、绿色化学与工业催化方面的研究;胡永琪(1963-),男,博士,教授,博士生导师,通讯联系人,0311-81668302, yongqi\_h@163.com。

不同溶剂对澳大利亚 Loy Yang 煤进行萃取,煤粒度  $\leq 70$  目,溶剂、煤配比为  $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=200:1$  (mL:g),超声萃取 30 min,得到超低灰煤的萃取率分别为: $N$ -甲基吡咯烷酮萃取率 14.3%;甲醇萃取率 8.7%;CS<sub>2</sub> 萃取率 3.0%;苯萃取率仅为 2.2%。使用混合溶剂时,CS<sub>2</sub>/ $N$ -甲基吡咯烷酮混合溶剂萃取率 10.9%; $N$ -甲基吡咯烷酮、甲醇  $v(N\text{-甲基吡咯烷酮}):v(\text{甲醇})=4:1$  混合溶剂萃取率 15.3%; $N$ -甲基吡咯烷酮、苯  $v(N\text{-甲基吡咯烷酮}):v(\text{苯})=4:1$  混合溶剂萃取率 13.4%。Stefanova 等<sup>[12]</sup>在室温下对乌克兰高挥发分烟煤,用  $N,N$ -二甲基乙酰胺进行萃取,萃取率为 23.7%;吴鹏等<sup>[13]</sup>使用苯、吡啶、乙二胺、环己酮作为溶剂对七台河煤进行常压沸点回流萃取,时间为 2 h,溶剂、煤配比为  $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=7.5:1$  (mL:g),得到萃取率分别为 3.35%、15.41%、18.66%、9.38%。有研究者在较高萃取温度下对萃取效果进行了研究,如 Li 等<sup>[14]</sup>在 360℃ 下使用  $N$ -甲基吡咯烷酮溶剂对 Pasir 煤、Banko 煤进行热萃取,初压设为 1 MPa,萃取时间为 1 h,溶剂、煤配比为  $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=30:1$  (mL:g),萃取率分别为 77.3%、72.3%。Heredy 等<sup>[15]</sup>在 350℃ 条件下用非萃取烟煤,萃取率可达 85% 左右,萃取物为不含硫、重金属和灰分质量分数分别小于 0.1% 的低灰煤。卢田隆一<sup>[5]</sup>以四氢化萘或 1-甲基萘为溶剂在 350℃、10 MPa 的条件下萃取印尼低阶烟煤、阿戈纳标准烟煤,萃取率达 65%~80%,其中,常温下可溶部分为 25%~40%,不溶部分 40%,萃取物呈现出显著的熔融性,并且几乎不含有灰分。由此可

见,高温萃取的萃取效果远高于低温萃取。分析其原因与煤的结构有关。煤具有三维交联大分子网络空间结构,以芳香族组成骨架主体,网络骨架间由共价键力结合在一起,其内部含有游离态、微孔嵌入态和网络嵌入态方式的小分子<sup>[16]</sup>,它们通过离子间力、电荷转移力、 $\pi-\pi$  作用力、氢键作用和范德华力等与骨架大分子链或自身相连接。其中呈网络嵌入态的小分子被“固定”在大分子网络骨架上,而呈微孔嵌入态的小分子则通过自身相互作用镶嵌在网络骨架中<sup>[17]</sup>。在低温萃取过程中,由于温度低、能量小,内部结构被破坏较少,发生断裂的基本上是附着在大分子链上的小分子,绝大部分有机质无法被溶剂溶解萃取;而在高温萃取过程中,除了小分子被断裂外,在高温作用下,煤中的大分子链也发生了断裂、裂解、加氢反应,生成了小分子。这些小分子被溶剂萃取,得到超低灰煤。但是当温度过高时,煤的热解反应产生的不稳定自由基碎片将会重新结合,会使萃取率降低。再者,大多数煤在 350℃ 左右开始发生热解<sup>[18]</sup>,根据这一特点,针对不同的煤种和不同的溶剂可适当地调整萃取温度,以期得到更高的萃取率。如石智杰<sup>[10]</sup>使用煤液化加氢循环溶剂对大唐胜利褐煤做热萃取试验,结果为,随着热萃取温度的升高,热萃取率显著增加,如温度由 340℃ 升高到 430℃,萃取率由 18.7% 增加到 59.5%,萃取物产率也呈现先升高后降低的趋势且表现出较好的液化性能。日本的超纯煤(Hyper Coal)<sup>[19]</sup>技术采用四氢化萘、甲基萘等非极性溶剂或酚油、杂酚油在 360~400℃、4 MPa 以下压力、无外供氢的条件下,

(上接第 33 页)

[17] 江白茹,张瑜.脉冲放电等离子体处理焦化废水技术研究[J].工业安全与环保,2005,31(1):61-64.

[18] 刘泽南,王旭,金旭东,等. ENRT 工艺在煤焦油深加工废水处理中的实际应用[J].工业水处理,2012,32(5):87-89.

[19] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, et al. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen[J]. Chemosphere, 2003, 52(6):997-1005.

[20] Zhao Wen-tao, Huang Xia, Lee Duu-jong. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2):279-286.

[21] Marañón E, Vázquez I, Rodríguez J, et al. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor(SBR) at pilot plant scale [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4192-4198.

[22] 杨庚涵,单明军,曹天宇,等. SH-A 工艺处理煤焦油加工废水的研究[J]. 环境保护科学, 2013, 39(1):11-14.

[23] Zhang min, Tay Joo Hwa, Qian Yi, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH<sub>3</sub>-N removal [J]. Water Research, 1998, 32(30):519-527.

[24] 刘伟,何国富,刘学良. 高效菌在废水处理中的应用[J]. 水科学与工程技术, 2008, (s2):13-15.

[25] 王永胜,张鸿涛,王景,等. 生物强化技术在废水处理中的应用 [EB/OL]. [2006-06-16]. <http://www.eedu.org.cn/Article/academia/papers/expapers/200406/1664.html>.

[26] Joo Hung-Soo, Hirai Mitsuyo, Shoda Makoto. Nitrification and denitrification in high-strength ammonium by Alcaligenes faecalis [J]. Biotechnology Letters, 2005, 27(11):773-778.

[27] Tuo Bao-hua, Yan Jia-bao, Fan Bao-an, et al. Biodegradation characteristics and bioaugmentation potential of a novel quinoline-degrading strain of Bacillus sp. Isolated from petroleum-contaminated soil [J]. Bioresource Technology, 2012, 107:55-60.

[28] 谭周亮,杨俊仕,李旭东. 微生物菌剂强化处理炼油废水的中试研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(2):67-70. ■

对弱、非黏结煤萃取,萃取率与煤种有关,大致范围是 30% ~ 80%,灰分质量分数  $\leq 0.02\%$ 、碱金属质量分数小于  $5 \times 10^{-7}$ 。

综上分析,萃取温度对萃取率有一定的影响,在一定温度范围内,随着萃取温度的提高萃取率增加,但超过其分解温度过高时会导致萃取率降低。

## 2 萃取溶剂及其用量的影响

溶剂热萃取过程是通过溶剂渗透扩散、煤分子链断裂、裂解加氢生成小分子、有机质溶解、由煤内向外扩散的过程进行的<sup>[20]</sup>。因此,所选用的溶剂应能容易进出煤的空隙、渗透到煤的结构网络中去,溶解煤使之发生溶胀变化;并且萃取物要易与溶剂结合,相互溶解,能获得较高的萃取率。另外,所选溶剂应毒性低、沸点低、挥发性小、易于分离、价格低廉、可循环使用。日本国家能源利用研究所<sup>[21]</sup>在流动萃取装置上分别以 1-甲基萘、二甲基萘(含氮摩尔分数 1.6%)、粗甲基萘油(含氮摩尔分数 1.8%)和轻循环油为溶剂,对 UF 煤做萃取研究实验。在 360℃、1 MPa 条件下,将溶剂以 0.1 mL/min 的速率充入装有 0.5 g 煤的反应器内,维持 60 min。结果为,1-甲基萘、轻循环油为溶剂,萃取率分别为 63.6% 和 44.0%;二甲基萘和粗甲基萘油因氮含量高使溶剂的极性增强,萃取率分别为 74.0% 和 80.7%,说明了溶剂极性对萃取率有一定的影响。Kensuke 等<sup>[22]</sup>在 360℃、溶剂、煤配比为  $v(\text{溶剂}):m(\text{煤})=12:1(\text{mL}:\text{g})$  的条件下,使用粗甲基萘油对巴西烟煤进行热萃取,其萃取率为 54.3%,而使用添加了体积分数为 20% 的 *N*-甲基吡咯烷酮的混合溶剂后,其萃取率提高了 10%。同样使用粗甲基萘油对经过酸预处理后的 WYODAK 烟煤进行热萃取,其萃取率为 60.5%;使用添加了体积分数分别为 20% 和 50% 的 *N*-甲基吡咯烷酮混合溶剂,其萃取率增大至 72% 和 85%。这进一步证明了含氮的供电子能力强的溶剂有较好的萃取效果,原因是这些溶剂中所含的氢键受体可以有效地削弱煤中的氢键力<sup>[20]</sup>。但是,这些强极性溶剂萃取效果虽好,但由于强交联作用,会造成溶剂回收困难、煤中部分灰分(如有机硅和铝、钙、铁等)转移到萃取物中<sup>[23]</sup>,从而影响产品质量;Okuyama 等<sup>[24]</sup>使用非强极性溶剂 1-甲基萘,在 350 ~ 420℃ 高温下对 EN、UPF 等低阶煤进行热萃取,溶剂、煤的质量比为  $m(\text{溶剂}):m(\text{煤})=4:1$ ,反应时间为 1 h,得到的萃取率最高达 70% 以上。另如, Miura 等<sup>[25-26]</sup>使用四氢萘、1-甲

基萘和喹啉等作为溶剂,在 10 MPa、400℃ 下萃取澳大利亚褐煤、烟煤,萃取率可以达到 65% ~ 85%。因此在高温高压的条件下可以有效地削弱和破坏煤分子内部的桥连键,从而获得较高的萃取率。不过以上这些溶剂具有价格较高的缺点,难以工业化生产。Yoshida 等<sup>[27]</sup>从煤焦油、煤液化油等煤衍生物中分离出的廉价、稳定、易回收且有与煤及其热解产物相类似分子结构的芳香烃类轻循环油、粗甲基萘油等作溶剂,在 360℃ 对 Illinois 煤进行萃取,萃取率分别达到 55.8%、74.6%,灰分质量分数为 0.03%。其原因在于,根据相似相容原理,该溶剂对热解产生的小分子具有很强的溶解能力,从而提高了萃取率。石智杰等<sup>[28]</sup>分别用煤液化轻油、煤液化中油、煤液化重油和煤液化加氢循环溶剂为萃取溶剂,对大唐胜利 5 号褐煤进行热萃取研究,其中在初压 1.0 MPa,萃取温度 430℃,溶剂、煤的质量比为  $m(\text{溶剂}):m(\text{煤})=5:1$ ,反应时间 1 h 的条件下,使用煤液化加氢循环溶剂作为溶剂,得到萃取率为 59.5%。因此人们认为煤衍生物类是工业热萃取首选溶剂,具有很好的工业应用前景。

## 3 煤种的影响

在相同的温度、溶剂等条件下,对不同种类的煤进行萃取,萃取率有较大的区别。例如,石智杰等<sup>[28]</sup>以大唐胜利褐煤液化装置生产的加氢循环剂为萃取剂,分别对大唐胜利 5 号褐煤、大唐胜利 4 号褐煤、黑山烟煤、大滩褐煤、天祝烟煤在 390℃,溶剂、煤的质量比为  $m(\text{溶剂}):m(\text{煤})=5:1$ ,反应时间为 1 h 的条件下萃取,萃取率分别是 46.7%、26.3%、58.2%、52.5%、59.4%。同样 Okuyama 等<sup>[24]</sup>使用 1-甲基萘,在初始压力 0.1 MPa,煤粉粒度  $< 60$  目,温度为 360℃ 条件下对 YK、BON、KRS、KST、UPF 煤进行萃取,萃取率分别为 30%、45%、51%、61%、72%。

还有 Yoshida 等<sup>[27]</sup>使用煤液化轻循环油在 360℃ 下对 Upper Freeport 煤、Enshu 煤进行萃取,分别得到 44.0%、55.8% 的萃取率。由此发现萃取率与煤种的软化温度有关,萃取温度越接近煤的软化点则萃取率越高<sup>[29]</sup>。如果萃取温度一定,软化温度较低的煤通常能够获得较高的萃取率。在炼焦工业中,超低灰煤作为黏结剂与弱、非黏结煤作用,以达到炼焦标准。在制备超低灰煤时,为了降低成本,人们更愿意选择弱、非黏结性的劣质煤,如褐煤和次烟煤等作为原料。虽然焦煤等黏结煤的萃取效果好,

但是随着优质煤资源越来越少,其价格压力随之而来,而劣质煤储量丰富、价格便宜。日本研发的超纯煤技术<sup>[19]</sup>就是在350~400℃,使用轻循环油等工业溶剂,以弱、非黏结煤作为原料来生产超低灰煤,得到的产物灰分质量分数 $\leq 0.02\%$ ,可溶性好,黏结性强。将得到的超低灰煤以20%的配比代替黏结煤加入到弱、非黏结煤组成的配合煤中,生产出的焦炭的质量可以符合冶金焦炭的要求,大大降低了生产成本。

#### 4 总结与展望

煤炭是我国主要的消耗能源,其清洁化、高附加值化利用是今后重要的发展方向。溶剂热萃取法得到的超低灰煤所含灰分极低,是其他工艺无法达到的。其产品具有良好的热塑性、流动性、结焦性以及高热值,在燃料、炼焦、新型煤基材料、气化液化等方面具有极好的应用前景。但目前此工艺在工业化应用的研究上还不成熟,实现工业化生产及应用还需要长期的努力。并且相对于国外热萃取技术研究所取得的进展,我国起步较晚,因此更应密切关注国内外先进技术,加大自身研发力度,探索新途径,促进煤炭资源的持续合理利用。

#### 参考文献

- [1] 张代钧. 中国洁净煤技术研究开发现状[J]. 四川环境, 1995, 14(4): 63-67.
- [2] 林鹏云, 罗永浩, 陆方. 洁净煤技术促进节能减排[J]. 清洁能源与可再生能源, 2006, (6): 42-45.
- [3] 刘宗炎. 超洁净煤技术的开发[J]. 煤炭加工与综合利用, 2000, (2): 51-53.
- [4] 付晓恒, 朱书全, 杨巧文. 煤炭的深度物理加工与超净煤的制备[J]. 选煤技术, 2006, 10(5): 46-57.
- [5] 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): 54-59.
- [6] 王羽玲. 太西无烟煤超纯制备工艺与装备研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2009: 2-4.
- [7] 李光明, 杨建国, 王羽玲, 等. 超低灰无烟煤制备技术研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2006, (5): 25-28.
- [8] 杨刚. 基于浮选原理制备低灰煤的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 19-21.
- [9] 周晓华, 刘炯天, 赵朝勋, 等. 超纯煤制备工艺研究现状及发展[J]. 煤炭技术, 2003, 22(9): 104-105.
- [10] 石智杰. 煤的溶剂热萃取及萃取物加氢液化的研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2009.
- [11] Takanohashi T, Yanagida T, Iino M. Extraction and swelling of Low-Rank Coals with various solvents at room temperature[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(5): 1128-1132.
- [12] Stefanova M, Bernd R T, Simoneit G, et al. Composition of the extract from a carboniferous bituminous coal: Bulk and molecular constitution[J]. Fuel, 1995, 74: 768-788.
- [13] 吴鹏, 周国江. 不同溶剂对七台河煤萃取效果的影响[J]. 黑龙江科技学院学报, 2005, 15(1): 10-12.
- [14] Li C Q, Takanohashi T, Saito I, et al. Elucidation of mechanisms involved in acid pretreatment and thermal extraction during ashless coal production[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(1): 97-101.
- [15] Heredy L A, Fugassi P. Phenanthrene extraction of bituminous coal[J]. Coal Science Advance in Chemistry, 1966, (55): 448-459.
- [16] 李兴顺, 秦志宏, 张丽英, 等. 全煤阶煤的正己烷分次萃取及萃取物分析[J]. 煤炭转化, 2010, 33(2): 5-9.
- [17] Nishioka M. Multistep extraction of coal[J]. Fuel, 1991, 70(12): 1413-1419.
- [18] 赵雪飞, 吴凯, 赖仕全, 等. 热解温度条件下溶剂萃取煤技术及应用[J]. 辽宁科技大学学报, 2012, 35(2): 113-117.
- [19] 周文涛, 胡俊鸽, 张东丽. 日本低成本和环境友好型炼焦新技术的进展[J]. 世界钢铁, 2010, (4): 7-11.
- [20] 王晓华, 魏贤勇. 煤的溶剂萃取研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(7): 19-21.
- [21] Yoshida T, Li C Q, Takanohashi T, et al. Effect of extraction condition on "Hypercoal" production (2)-effect of polar solvents under hot filtration[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86(1): 61-72.
- [22] Masaki K, Yoshida T, Li C Q, 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.
- [23] Sakanishik, Saito I, Ishom F. Characterization and elution behaviors of organically associated minerals in coals during acid treatment and solvent extraction[J]. Fuel, 2002, 81(11/12): 1471-1476.
- [24] Okuyama N, Komatsu N, Shigehisa T, et al. Hyper-coal process to produce the ash-free coal[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8/9/10): 947-967.
- [25] Miura K, Shimadam, Maek, et al. Extraction of coal below 350℃ in flowing nonpolar solvent[J]. Fuel, 2001, 80(11): 1573-1582.
- [26] Miura K, Maek, Shindoh, et al. Extraction of low rank coals by coal derived oils at 350℃ for producing clean fuels[J]. J Chem Eng Jpn, 2003. 36(7): 742-750.
- [27] Yoshida T, Lic Q, Takanohashi T, et al. Effect of extraction condition on "Hyper Coal" production (2)-effect of polar solvents under hot filtration[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86(1): 61-72.
- [28] 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.
- [29] Okuyama N, Komatsu N, Shigehisa T, et al. Hyper-coal process to produce the ash-free coal[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8/9/10): 947-967. ■