

科研与开发

煤沥青水浆的制备研究

常宏宏¹, 魏文琬¹, 延秀银¹, 王志忠¹, 杨怀旺^{2,3}, 姚润生²

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 临汾同世达实业有限公司, 山西 临汾 041000;
3. 山西金尧焦化有限公司, 山西 临汾 041000)

摘要:采用冷冻粉碎的方法将软化点为 90℃ 的中温煤沥青制得粒度 ≤ 200 目的煤沥青粉后, 再与 22 种分散剂制备煤沥青水浆, 从中筛选出 6 种成浆性好的分散剂再与软化点为 105℃ 的高温煤沥青粉制备煤沥青水浆, 结果表明中温煤沥青粉比高温煤沥青粉更易制得稳定性好的煤沥青水浆。对以中温煤沥青粉为原料制备煤沥青水浆的工艺做了进一步研究, 考察了分散剂种类及用量、煤沥青水浆浓度对煤沥青水浆稳定性、黏度和热值的影响。

关键词:煤沥青粉; 煤沥青水浆; 分散剂

中图分类号: TQ519

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)07-0028-04

Study on preparation of coal pitch water slurry

CHANG Hong-hong¹, WEI Wen-long¹, YAN Xiu-yin¹, WANG Zhi-zhong¹, YANG Huai-wang^{2,3},
YAO Run-sheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Shanxi Townstar Industries Co. LTD., Linfen 041000, China;
3. Shanxi Jinyao Coking & Chemical Co. LTD., Linfen 041000, China)

Abstract: Coal tar pitch powder with parted size ≤ 200 mesh was prepared by freeze grinding with medium temperature coal tar pitch with a softening point of 90℃. The coal tar pitch powder was used with each of 22 kinds of dispersants prepared coal tar pitch water slurry, and 6 kinds of dispersants were selected to prepare coal tar pitch water slurry with the high temperature coal tar pitch powder which has a softening point of 105℃. The results indicated that stable slurry could be more easily made with medium-temperature coal tar pitch powder than with high temperature one, and its processing technique was also studied, including the influences of types and dosages of dispersants, concentration of slurry on stability, viscosity and calorific value.

Key words: coal tar pitch powder; coal pitch-water slurry; dispersant

煤焦油是炼焦的副产品, 煤沥青是焦油加工的大宗产品, 其产率为煤焦油的 54% ~ 56%^[1-2]。我国从 1993 年起焦炭产量连续居世界第一位, 预计今后几年我国焦炭产量仍呈上升趋势。我国煤焦油加工到目前为止一直是沥青价格低于原料焦油价格, 造成这一现象的主要原因是我国沥青产品品种单一^[3-6]。煤沥青常温下为块状固体, 直接燃烧时效率低, 而且对环境造成很大污染。笔者借助于水煤浆^[7-9]和沥青水浆^[10-12]提出一种新型液体代用燃料——煤沥青水浆 (coal pitch-water slurry, CPWS)——一种新型环保液态燃料, 具有流动性好、雾化性能好、燃烧效率高和污染物排放低等特点, 既可以长距离管道输送, 又可以用汽车槽车、铁路罐车

及船舶运输; 可稳定着火燃烧, 既保留了类似煤的燃烧特性, 又具备了液态燃料的应用特点。煤沥青水浆的研究开发及工业化生产, 不但会给煤焦油加工企业带来机遇和效益, 而且对缓解我国大气污染、燃料油供应紧张和减小石油进口依赖性均有一定意义。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

所用煤沥青粉是以山西金尧焦化有限公司生产的软化点为 90℃ 的中温煤沥青和软化点为 105℃ 的高温煤沥青为原料, 冷冻粉碎后经 200 目标标准筛筛分制得, 原料煤沥青的软化点采用“环球法”测定,

收稿日期: 2007-04-09

作者简介: 常宏宏 (1977-), 男, 博士生, 助教, 主要从事精细有机合成及煤沥青燃料方面的研究; 王志忠 (1945-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 主要从事煤化工及有机化学研究, 通讯联系人, 0351-6018701, wangzhizhong@tyut.edu.cn。

所用分散剂均为分析纯。

海尔 BD-100LTB 型低温冷柜、FW-100 型高速万能粉碎机、200 目统一标准筛、沥青软化点测定仪、NDJ-8S 型数显黏度计、SDTGA 5000 工业分析仪、HXZ-S₃ 一体化精密智能测硫仪、HXZ-C6A 全自动精密智能量热仪、TQ-3 型碳氢元素分析仪。

1.2 煤沥青水浆的制备与稳定性测试

1.2.1 煤沥青水浆的制备

借助于水煤浆技术,先采用冷冻粉碎技术^[13-14]制得粒度≤200 目的煤沥青粉,然后在高速搅拌下将其添加到水和分散剂的溶液中,搅拌均匀后得到流动性好、雾化性能好、燃烧效率高、污染物排放低的煤沥青水浆。煤沥青水浆实质是通过分散剂将适宜粒度分布的煤沥青粉颗粒在一定时间稳定悬浮于水中而形成的悬浊液体系。

将在 -25℃ 充分冷冻 24 h 后的煤沥青碎块用高速粉碎机粉碎 30 s,并经 200 目标准筛筛分,制得粒度≤200 目的煤沥青粉。在烧杯中加入理论质量的水和分散剂,搅拌至分散剂溶解,然后在高速搅拌下加入煤沥青粉,边加边搅拌,加完后继续搅拌 30 min 即可。将制得的煤沥青水浆倒入干燥的玻璃瓶中,考察其稳定性。

1.2.2 煤沥青水浆的稳定性测试^[15]

采用常用的棒插观察法评价煤沥青水浆的稳定性,而且评价实验是将煤沥青水浆稳定性分为 4 个等级,即:A 级,表示稳定性最好,浆体分布均匀,无析水,无沉淀,搅拌后流动状态如初;B 级,表示稳定性较好,无沉淀或少许软沉淀,可有极少析水和轻微的浆体密度分布不均现象发生;C 级,表示稳定性较差,有析水,浆体密度分布不均匀,沉淀现象严重,但被搅拌后,再生成均匀的浆体;D 级,表示稳定性最差,浆体密度分布明显不均,析水多,沉淀坚硬,不可再生。为了表示属于某一等级范围中稳定性的较小差别,用“+”和“-”号加以区分,“+”表示某一等级中的稳定性较好;“-”表示某一等级中的稳定性较差。

2 结果与讨论

2.1 煤沥青水浆原料的选择

2.1.1 以中温煤沥青粉为原料制备煤沥青水浆

以软化点为 90℃ 的中温煤沥青制得的粒度≤200 目的沥青粉为原料,分别添加 0.5%、1% 质量分数的分散剂制备质量分数为 50% 的煤沥青水浆,考察其稳定性,所用分散剂及实验结果见表 1。

表 1 不同分散剂及用量、储存时间对煤沥青水浆稳定性的影响

分散剂	0.5%分散剂				1%分散剂			
	0 d	1 d	2 d	5 d	0 d	1 d	2 d	5 d
萘磺酸甲醛缩合物	D	D	D	D	D	D	D	D
SAA-1	A ⁺	B	B	B	A ⁺	A ⁺	B	B
十二烷基琥珀酸磺酸钠	A	D	D	D	A	D	D	D
十六烷基三甲基溴化铵	A ⁺	D	D	D	A ⁺	D	D	D
OP-10	A ⁺	B ⁻	B ⁻	B ⁻	A ⁺	B ⁻	B ⁻	B ⁻
Tween-20	A	D	D	D	A	C	C	D
Tween-40	A	D	D	D	A	C	C	D
Tween-60	A	C	D	D	A	C	D	D
Tween-80	A	C	C	D	A	C	C	D
Span-80	A	D	D	D	A	D	D	D
SAA-2	A ⁺	B	B	B	A ⁺	B ⁻	B ⁻	B ⁻
硬脂酸	D	D	D	D	D	D	D	D
SAA-3	A ⁺	B	B	B	A ⁺	B ⁻	B ⁻	B ⁻
JL-CO ₂ 慢裂乳化剂	A	A	D	D	A	C	D	D
SAA-4	A	A	B ⁻	B ⁻	A	A	A	C
木质素磺酸盐	D	D	D	D	A ⁺	D	D	D
十二烷基磺酸钠	D	D	D	D	D	D	D	D
N-甲基吡咯烷酮	D	D	D	D	C	C	C	C
硅藻土	D	D	D	D	A	C	C	C
聚乙烯醇	D	D	D	D	A	D	D	D
明胶	A ⁺	A ⁻	B ⁻	B	A ⁺	A ⁻	A ⁻	C

由表 1 可知,添加 SAA-1、OP-10、SAA-2、SAA-3、SAA-4 和明胶制得的煤沥青水浆,室温下保存 5 d 后仍具有较好的稳定性,且未出现析水分层现象,因此进一步考察添加上述分散剂制得的煤沥青水浆的稳定性,结果见表 2。

表 2 不同分散剂及用量、储存时间对煤沥青水浆稳定性的影响

分散剂	0.5%分散剂				1%分散剂			
	5 d	10 d	15 d	30 d	5 d	10 d	15 d	30 d
SAA-1	B	B	B	B	B	B	A ⁻	A ⁻
OP-10	B ⁻	B ⁻	B	A ⁻	B ⁻	B ⁻	B	B
SAA-2	B	A ⁻	C	C	B ⁻	B ⁻	B	B ⁻
SAA-3	B	B	A ⁻	A ⁻	B ⁻	B	A ⁻	A ⁻
SAA-4	B ⁻	B	B	B	C	C	C	C
明胶	B	B	B	D	C	C	C	D

由表 2 可知,除明胶外,添加其他分散剂制得的煤沥青水浆在室温下保存 30 d 后,仍有较好流动性,且未出现析水分层现象。因此选取 SAA-1、OP-

10、SAA-2、SAA-3、SAA-4 进一步研究煤沥青水浆的制备。

2.1.2 以高温煤沥青粉为原料制备煤沥青水浆

以软化点为 105℃ 的煤沥青制得的粒度 ≤ 200 目的煤沥青粉为原料,添加 1% 质量分数的 SAA-1、OP-10、SAA-2、SAA-3、SAA-4 制得质量分数为 50% 的煤沥青水浆,结果见表 3。以高温沥青粉制备沥青水浆,5 d 后其稳定性均较差。综上可知,以高温煤沥青粉为原料制得的煤沥青水浆稳定性比以中温煤沥青粉为原料制得的煤沥青水浆差,原因可能是高温煤沥青软化点高、密度大,具有更高的 C/H 原子比。因此对以中温煤沥青粉为原料制得的煤沥青水浆的工艺需进行进一步研究。

表 3 不同分散剂对以高温煤沥青粉为原料制备煤沥青水浆的影响

分散剂	储存时间/d	煤沥青水浆稳定性
SAA-1	0	A ⁺
	5	B
OP-10	0	A ⁻
	5	C
SAA-2	0	A ⁻
	5	C
SAA-3	0	A
	5	C
SAA-4	0	B ⁺
	5	B

2.2 不同分散剂及用量对煤沥青水浆稳定性的影响

以软化点为 90℃ 的中温煤沥青制得的粒度 ≤ 200 目的沥青粉为原料,分别添加 1.5%、2% 质量分数的 SAA-1、SAA-2、SAA-3、SAA-4 制备质量分数为 50% 的煤沥青水浆,考察其稳定性,结果见表 4。结合表 3,当煤沥青水浆质量分数为 50% 时,以 SAA-1 为分散剂较以 SAA-2、SAA-3、SAA-4 为分散剂制得的煤沥青水浆稳定性好。

表 4 不同分散剂及所用储存时间对煤沥青水浆稳定性的影响

分散剂	1.5% 分散剂				2% 分散剂			
	5 d	10 d	15 d	30 d	5 d	10 d	15 d	30 d
SAA-1	A ⁻	B	B	A	A ⁻	A ⁻	B	A
SAA-2	B	B	B	C	A ⁻	A ⁻	A ⁻	D
SAA-3	B	B	B	B	B	B	B ⁻	B
SAA-4	C	C	C	C	D	D	D	D

2.3 煤沥青水浆浓度及分散剂用量对煤沥青水浆热值的影响

以软化点为 90℃ 的中温煤沥青制得的粒度 ≤ 200 目的沥青粉为原料,SAA-1 为分散剂制备煤沥青水浆,考察煤沥青水浆浓度及分散剂用量对煤沥青水浆热值的影响,结果见表 5。分散剂用量对煤沥青水浆的热值影响不大,而煤沥青水浆浓度对其热值有较大的影响,随着浓度的增大,热值也增大。

表 5 分散剂用量及煤沥青水浆浓度对煤沥青水浆热值的影响

分散剂 质量分数/%	煤沥青水浆质量分数/%			MJ/kg
	50	55	60	
0.5	19.626	21.393	23.704	
1.0	20.499	21.366	23.654	
1.5	19.800	21.475	24.773	
2.0	20.029	21.103	22.338	

2.4 煤沥青水浆浓度及分散剂用量对煤沥青水浆黏度的影响

以软化点为 90℃ 的中温煤沥青制得的粒度 ≤ 200 目的沥青粉为原料制备煤沥青水浆,考察煤沥青水浆浓度及分散剂用量对煤沥青水浆黏度的影响,结果见图 1 (图中黏度在转速为 60 r/min 时测得)。

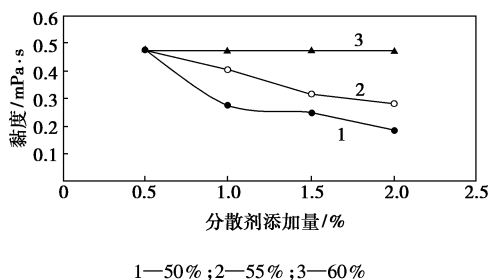


图 1 煤沥青水浆浓度及分散剂用量对煤沥青水浆黏度的影响

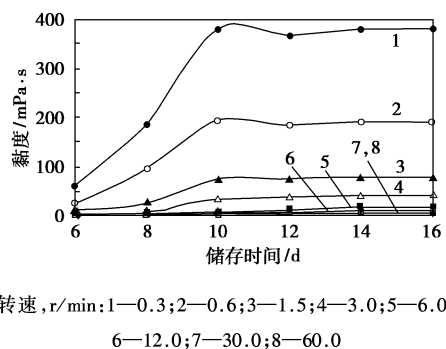


图 2 转速及储存时间对煤沥青水浆黏度的影响

为了进一步考察煤沥青水浆的稳定性,将添加2% SAA-1制得的质量分数为55%的煤沥青水浆在室温下储存不同时间,考察其黏度的变化,结果见图2。随着转速的提高,煤沥青水浆黏度减小,说明煤沥青水浆体为非牛顿流体,其表观黏度与剪切速率成反比。煤沥青水浆的黏度在10 d内变化较大,呈增大趋势,10 d后黏度趋于稳定。

2.5 煤沥青水浆的分析

为了进一步考察煤沥青水浆的性能,对添加2% SAA-1制得的质量分数为50%的煤沥青水浆进行了分析,分析依据为GB/T 18856—2002水煤浆质量实验方法^[16],分析结果见表6。所测项目中低位发热量达水煤浆Ⅱ级标准,灰分达水煤浆Ⅰ级标准,硫分达水煤浆Ⅲ级标准,挥发分达水煤浆Ⅰ级标准^[17]。

表6 煤沥青水浆的分析结果

分析项目	分析结果
收到基水分(Mar)/%	45.0
空气干燥基水分(Mad)/%	1.26
干基灰分(Ad)/%	1.00
干基挥发分(Vd)/%	55.47
干燥无灰基挥发分(Vdaf)/%	56.03
干基固定碳(FCd)/%	43.53
焦渣特征/级	7
干基硫分(St,d)/%	0.67
收到基低位发热量(Q _{ent,v,ar})/MJ·kg ⁻¹	18.96
干基高位发热量(Q _{gr,v,d})/MJ·kg ⁻¹	37.34
收到基氢(Har)/%	2.66
空干基低位发热量(Q _{ent,v,ad})/MJ·kg ⁻¹	35.86
空干基氢(Had)/%	4.77

3 结语

软化点为90℃的中温煤沥青粉比软化点为105℃的高温煤沥青粉更容易制得稳定性好的煤沥青水浆;以SAA-1、SAA-2、SAA-3、OP-10及SAA-4为分散剂制得的煤沥青水浆在室温下储存30 d后,仍具有较好的流动性,且未出现析水分层现象,其中

SAA-1的分散效果最好。煤沥青水浆体是非牛顿流体,其表观黏度与剪切速率成反比,煤沥青水浆的黏度在10 d内变化较大,呈增大趋势,10 d后黏度变化不大。添加2% SAA-1制得的质量分数为55%的煤沥青水浆的低位发热量达水煤浆Ⅱ级标准,灰分达水煤浆Ⅰ级标准,硫分达水煤浆Ⅲ级标准,挥发分达水煤浆Ⅰ级标准。

参考文献

- [1] 许斌,潘立慧.煤沥青资源、应用和制备[J].炭素科技,2003,13(2):30-41.
- [2] 李玉财,齐书奎,高云.煤沥青的生产及应用[J].炭素科技,2004,14(2):19-26.
- [3] 许斌,刘建国,肖骏,等.中国炭材料用煤沥青的生产和应用[J].炭素科技,2004,14(3):14-22.
- [4] 王永林,李好管.煤焦油沥青深加工利用综述[J].煤化工,2000(1):13-17.
- [5] 高碧霞.煤沥青高附加值产品开发的探讨[J].上海化工,2000,19:20-23.
- [6] 《炭素科技》编辑部.中国煤沥青的生产[J].炭素科技,2002,12(4):31-37.
- [7] 王晓春,吴国光,王共远,等.煤与沥青混合制浆的实验研究[J].煤炭转化,2004,27(4):34-37.
- [8] 付晓恒,王祖谏,柴保明,等.精细水煤浆制备与应用技术的研究[J].煤炭学报,2004,29(2):226-229.
- [9] 吴国光,郭照冰.水煤浆试验研究与制备因素分析[J].中国矿业大学学报,2001,30(6):543-546.
- [10] 赵立合,王恒,华奇平,等.沥青浆体燃料及其燃烧性能[J].钢铁,1998,33(1):62-64.
- [11] 赵立合,王恒,华奇平,等.一种新型冶金能源——沥青浆体燃料的开发研究[J].冶金能源,1998,17(1):40-43.
- [12] 田原宇,程健,罗运华,等.双组分硬沥青水浆燃料的研制[J].石油炼制与化工,2004,35(5):40-43.
- [13] 江水泉,刘木华,赵杰文,等.食品及农畜产品的冷冻粉碎技术及其应用[J].粮油食品科技,2003,11(5):44-45.
- [14] 周翠红.低温破碎技术及其在资源回收中的应用[J].北京石油化工学院学报,2005,13(1):23-26.
- [15] 邹立壮,朱书全,王晓玲,等.不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究:VI.分散剂对水煤浆静态稳定性的影响[J].煤炭转化,2005,28(2):42-47.
- [16] 水煤浆质量试验方法[S].GB/T 18856—2002.
- [17] 水煤浆技术条件[S].GB/T 18855—2002. ■

朗盛公司橡胶化学品提价

由于原材料成本价格持续走高和能源价格的提高,自2007年6月15日起,朗盛公司将在全球范围提高其橡胶化学品的价格,提价幅度为100~220欧元/t。本次价格调整涉及橡胶化学品业务部门出品的产品系列包括:橡胶防老剂(Vulkanox)、抗臭氧剂(Vulkazon)、合成增塑剂(Vulkanol)以及活性氧化锌产品。

朗盛橡胶化学品业务部的产品主要应用于轮胎、胶管等行业和运输车辆等汽车领域,同时还应用在橡胶行业等非汽车制造领域。橡胶化学品业务部隶属于朗盛高性能化学品业务板块,该板块2006年的销售额为18.12亿欧元。(朗明公关公司)