

煤加氢液化残渣的性质及应用研究进展

黄传峰¹, 韩磊¹, 王孟艳¹, 李慧慧¹, 杨帆¹, 王永娟¹, 李大鹏^{1*}, 王明峰¹, 霍鹏举¹, 王坚强²

(1. 陕西延长石油(集团)有限责任公司 碳氢高效利用技术研究中心, 陕西 西安 710075;
2. 北京石油化工工程有限公司, 陕西 西安 710075)

摘要: 为了实现液化残渣的清洁高效化利用, 介绍了近年来液化残渣的组成、性质研究进展; 从热解、气化、萃取、制备碳材料、燃烧以及改性沥青等方面, 系统地综述了当前国内外关于煤加氢液化残渣的应用研究进展, 并对应用过程中存在的问题进行了探讨。

关键词: 煤加氢液化; 液化残渣; 性质; 应用*

中图分类号: TQ529

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0019-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.005

Research development of properties and application of coal hydrogenation liquefaction residue

HUANG Chuan-feng¹, HAN Lei¹, WANG Meng-yan¹, LI Hui-hui¹, YANG Fan¹,

WANG Yong-juan¹, LI Da-peng^{1*}, WANG Ming-feng¹, HUO Peng-jv¹, WANG Jian-qiang²

(1. Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center, Shaanxi Yanchang Petroleum(Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 2. BEIJING Petrochemical Engineering Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: In order to utilize the coal hydrogenation liquefaction residue cleanly and efficiently, the latest research progress of its composition and properties are introduced. The application development of the residue at home and abroad are systematically summarized from the aspects of pyrolysis, gasification, extraction, preparation of carbon materials, as well as combustion and modification of asphalt. The problems in the application process are also discussed.

Key words: coal liquefaction; liquefaction residue; property; application

我国油气资源严重不足, 原油对外依赖度将近 60%, 以煤炭为主的资源禀赋决定我国能源消费结构不会发生根本性变化。煤炭的消耗量占我国总资源消费量约 70%, 以煤为主导的能源消费结构造成了严重的环境污染, 引起了政府的高度重视, 对环境保护的政策也必将愈加严格。因此, 煤炭的清洁转化和高效利用是保障我国能源战略、产业安全和缓解煤炭粗放型应用引起环境污染的重要途径。

近年来, 我国相继实现当今世界最大的煤直接液化装置和煤/油共处理装置示范项目的工业化运行, 掌握了煤炭加氢液化的关键技术, 为煤炭清洁高效化利用提供了强有力的技术支撑。但是, 煤加氢液化反应的最终产物除了传统的油、气之外, 还有 10%~30% 液化副产物残渣, 每年有大量的液化残渣亟待有效利用。随着近年来油价低位运行, 煤化工产品竞争力下降, 如何实现液化残渣的经济、环保、资源化利用成为当前各大科研院所研究的热点。

1 煤加氢液化残渣的组成、性质

当前运行的工业化示范装置, 尤其是煤直接液化装置, 均是采用减压蒸馏分离技术实现油与液化残渣的分离, 相关研究工作也多以此类技术获得的残渣展开。这种残渣必须具有一定流动性才能排出减压装置, 一般要求软化点不能高于 180℃, 残渣中固体的质量分数一般不超过 50%。

典型的液化残渣主要是由重油(16.22%)、沥青烯(25.49%)、前沥青烯(14.02%)以及有机不溶物(44.27%)组成(以质量分数计算), 是一种发热量高、低温黏度高、黏结性好的沥青状固体, 具有无水、高碳、高灰和高硫等组成特点^[1]。其中, 重油主要是由烷基取代的萘衍生物组成; 沥青烯主要由六元环缩合芳烃组成; 前沥青烯主要由桥键和氢化芳烃连接的多个缩合芳香烃组成^[2]; 有机不溶物主要由未反应的煤以及石英、硫酸钙、紫铝铁矾、磁黄铁矿、高岭石和方解石等矿物质组成^[3]; 此外, 随着工艺条件、原料性质、分离方法的不同, 液化残渣中各

收稿日期: 2015-10-22; 修回日期: 2016-04-01

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTZB01-05)

作者简介: 黄传峰(1984-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为煤化工、石油化工; 李大鹏(1953-), 教授级高工, 研究方向为煤化工、石油化工, 通讯联系人, 029-88899511, roc-52@163.com。

组分的比例、组成也可能发生改变。

钟金龙等^[1]发现液化残渣萃取液中重油质量分数可达 58%, H/C 原子数比达 0.99, 以脂肪烃和芳香环为主, 酚羟基和醚类化合物含量少, 几乎不含羰基化合物, 绝大多数的 S 元素随催化剂在萃余物中富集。楚希杰等^[4]认为液化残渣热失重分为 3 个阶段, 第一阶段在 173℃ 以前; 第二阶段在 173 ~ 510℃, 为残渣中重质油、沥青烯以及前沥青烯的热解和挥发; 510℃ 以后为第三阶段, 属于残渣的二次分解和矿物质分解。

2 煤加氢液化残渣的应用研究进展

2.1 气化

液化残渣气化可获得用途广泛的气体燃料和化工原料, 解决残渣利用问题, 减少环境污染物的排放, 该方法可分为直接气化和先热解(或萃取)再气化 2 种。

吕冬梅等^[5]采用干法粉体制浆法将液化残渣制成水渣浆, 基于液化残渣中碳含量高、孔隙率低、水分含量低、疏水性强以及含氧官能团少等特点, 可以制得成浆性高、流变性好的水渣浆, 液化残渣质量分数达到 70% 以上, 但稳定性较差。罗进成等^[6]采用湿法研磨制浆法制备气化料浆时发现, 液化残渣比原煤表现出更好的成浆性能, 料浆呈非牛顿假塑性流体特征, 加入质量分数 5% 复配型添加剂可增强液化残渣的亲水性能, 质量分数最高可达 76%, 流动性和稳定性均符合湿法气流床气化要求的料浆。Lv 等^[7]还发现质量分数 50% 液化残渣与煤的混合气化过程, 两者之间在成浆性方面存在协同作用, 配得的水-渣-煤浆完全符合气化要求; 这种协同效应主要来自于残渣与煤制浆过程中的包裹效应(如图 1^[7]所示), 煤丰富的亲水性基团易在水中形成结构松散的聚合絮凝体, 阻止煤颗粒之间的团聚; 加入疏水性高的液化残渣不仅降低了浆料的吸水性

能, 而且能够填充于煤聚合絮凝体之间, 降低颗粒之间的孔隙率和自由水量, 提高浆料的稳定性; 与单独的水渣浆相比, 加入低阶煤的水-渣-煤浆表现出更高的假塑性、更好的静态稳定性和流变性。

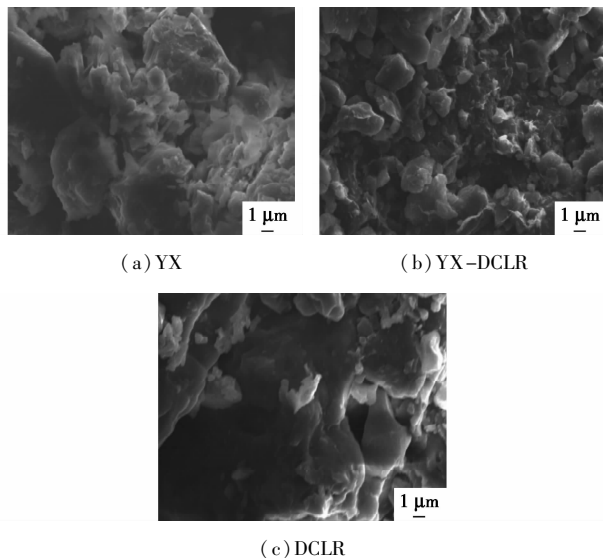


图 1 水煤浆(YX)、水-渣-煤浆(YX-DCLR)以及水渣浆(DCLR)的 SEM 图像

将残渣中有机物进行热解或萃取提取利用, 然后再将剩余残渣进行气化, 既能提高重质液体的利用价值, 又提高了残渣的软化点以利于气化过程的稳定进料, 是实现残渣分级转化利用的重要途径。程时富等^[8]分别采用煤液化油和煤焦油洗油对液化残渣进行两级萃取分离, 在质量分数 0.3% 添加剂加入量下, 单独萃余物配制水渣浆质量分数可达到 76.49%, 高于相同条件下单独神东煤配制的质量分数 60.29%, 且稳定性和流动性较好; 而以质量比 4:1 神东煤和萃余物配制的水-渣-煤浆质量分数也可达到 64.46%, 稳定性和流动性均符合气化要求。刘鹏飞等^[9]对比了经过超临界萃取后的热解残渣焦和直接热解残渣焦在 CO₂、水气氛下的气化性能, 发现经过超临界萃取处理的残渣热解焦炭有

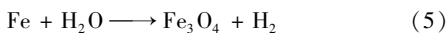
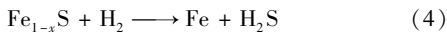
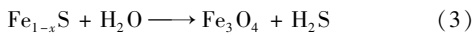
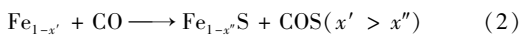
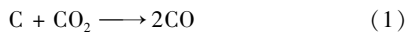
(上接第 18 页)

- [25] Jiang Bei, Zhou Zunchun, Dong Ying, *et al.* Bioremediation of petrochemical wastewater containing BTEX compounds by a new immobilized bacterium *Comamonas* sp. JB in magnetic gellan gum[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2015, 176(2): 572-581.
- [26] Suzana Claudia Silveira Martins, Eduardo Gomes de Almeida Junior, Larissa Maria Cidrao Guedes Fiuza, *et al.* Immobilization of a yeast strain isolated from a petrochemical wastewater and effect of phenol on attached cells[J]. *BMC Proceedings*, 2014, 8(4): 216.
- [27] 李艳红, 李英利, 解庆林, 等. 固定化混合菌处理高盐含油废水

[J]. *环境工程*, 2012, 30(1): 18-21.

- [28] Kellogg S T, Chatterjee D K, Chakrabarty A M. Plasmid-assisted molecular breeding: new technique for enhanced biodegradation of persisted toxic chemicals[J]. *Science*, 1981, 214(4525): 1133-1135.
- [29] Plotnikova E G, Altyntseva O V, Kosheleva I A, *et al.* Bacteria-degraders of polycyclic aromatic hydro-carbons, isolated from soil and bottom sediments in salt-mining areas[J]. *Mikrobiologiya*, 2001, 70(1): 61-69.
- [30] 宋永亭. 嗜热解烃基因工程菌 SL-21 的构建[J]. *油气地质与采收率*, 2010, 17(1): 80-82. ■

序化程度与热解残渣焦炭的有序化程度相比要低,因而初始气化反应性相对较好。研究还发现,残渣热解焦 CO₂ 气化过程中,矿物质(如碱金属 CaS、CaO、CaCO₃、黄铁矿等)能起到一定的催化作用,提高萃取后残渣、热解残渣焦的气化活性^[10];水蒸气气化过程中,催化剂和矿物质对气化反应过程并无明显促进作用^[11],其原因在于,在 CO₂ 气化条件下 S 主要发生(1)、(2)反应,残渣中仅 15.4% 的 S 转化为 COS、H₂S 气体(转化为 H₂S 占 6.2%),绝大多数 S 仍以 Fe_{1-x}S 存在,因而对气化过程具有一定的催化效应;而在水蒸汽条件下 S 主要发生(3)~(5)反应,残渣中黄铁矿全部转化为 H₂S 和 Fe₃O₄,大量的 H₂S 抑制了其他矿物质的催化作用。



气化过程中矿物质的变化行为对残渣的气化反应活性、气化炉的稳定操作及高效运行都有重要的影响。Wen 等^[3]研究了高温气化条件下液化残渣中矿物质演化行为,发现由于钙长石、钙黄长石等含钙化合物低温共熔作用,使得残渣灰具有较低的熔融温度;残渣灰的含铁相主要为磁赤铁矿、磁铁矿、铁橄榄石和玻璃体,并且随温度的升高,玻璃体中的铁含量逐渐增加,引起残渣灰液相含量随温度升高而增加,因此,铁含量高是导致残渣灰熔融温度低的主要原因。

总之,液化残渣直接制浆获得的水渣浆稳定性较差,需要添加较高含量的复配型添加剂,增加了水煤浆的成本;而利用液化残渣与煤成浆性的协同作用和工业废水对浆料稳定性的改善作用,或可成为解决煤加氢液化残渣的理想途径;同时,对液化残渣先热解(或萃取)后气化,提取残渣中的高附加值产物,可增加液化残渣的经济价值。但是,液化残渣中的钙化合物以及含铁矿物质引起的残渣灰熔融温度低的问题,必然会对气化炉的稳定运行和排料造成巨大的压力。此外,虽然液化残渣与煤具有较好的成浆性能,但水-渣-煤浆的具体反应性能(如碳转化率、冷煤气效率以及合成气产出率)还没有明确的报道。

2.2 热解

热解是从液化残渣中回收重油的主要方法。残渣中含有的沥青类物质及高沸点油类可以通过热解

方法进一步转化成焦炭、焦油和气体。

研究表明^[12],液化残渣在热解过程中平均活化能为 87.6 kJ/mol,焦油中质量分数 79.5% 的组成为 4~6 环的多环芳烃,其 3 个主要的组成为荧蒽(24.4%)、茚并芘(17.8%)以及甲基芘(8.5%);经过加氢后的焦油中含有大量的多环芳烃(如表 1^[13]),可以为煤直接液化装置提供 4% 的供氢溶剂油(以煤质量计算),提高 5.8% 的液体产品收率;残渣热解气中 H₂ 含量较高,450℃ 时 H₂ 体积分数可达 65.9%,主要来自氢化芳香结构的缩聚脱氢反应^[14];半焦产率随着终态温度提高而降低,焦质变脆,石墨化程度增强,气化反应性减弱;随着反应停留时间的延长,热解产物半焦收率降低,但焦样中孔的数目增多^[15]。

表 1 残渣热解焦油加氢 >300℃ 馏分油族组成

(质量分数)%					
烃类组成	链烷烃	总环烷烃	烷基苯	环烷基苯	总双环芳烃
>300℃ 加氢生成油	2.2	8.7	2.7	25.2	26.8
烃类组成	总三环芳烃	总四环芳烃	总五环芳烃	未鉴定组份	
>300℃ 加氢生成油	15.3	9.5	2.4	7.2	

残渣黏度大、热流动性差,热解产物焦、重油黏结性较强等特点导致其单独热解难度大,工程化放大困难。将高黏结性的残渣与无黏结性或低黏结性煤粉共热解,不仅能缓解残渣热解出现的料层膨胀、推焦困难等问题,而且可降低褐煤的粉化程度,减少热解油气产物中的粉尘夹带量。Li 等^[16]发现褐煤与残渣共热解过程存在一定的协同效应,这种协同作用主要在于残渣有机组分热解提供活性氢以及残渣热解过程的传质作用,增加焦油的收率;而矿物质以及残渣中的催化剂组分(Fe_{1-x}S)在共热解中无明显催化作用。畅志兵等^[17]采用 Doyle 法分析残渣与煤共热解动力学,将动力学结果与共热解协同作用进行关联。结果表明,共热解过程可用 3 个串联的一级反应描述,温度区间分别为 200~310、310~470、470~900℃,其中 310~470℃ 对应共热解反应的活泼分解阶段,反应活化能(40~50 kJ/mol)远大于低、高温反应活化能(10~20 kJ/mol);残渣与褐煤共热解降低了活泼分解阶段的反应活化能,加快了反应速率,增大了热解失重率,使共热解反应在 300~550℃ 表现出正协同作用。

液化残渣具有极强的黏结性和结焦性能,其胶

质体与煤粒间可形成高抗压强度的网状结构,因而具备制备工业型煤黏结剂的潜力。林雄超等^[18]在煤粉中加入质量分数为 20% 液化残渣作为黏结剂,通过热压成型所得型煤,抗压强度和防水性能分别达到 4.29 MPa、91.82%。灰分的脱除有助于热解过程胶质体的产生、型焦表面孔隙的均匀分布以及表面裂纹的减少,提高型焦的抗压强度。宋永辉等^[19]以质量分数 40% 的去灰后的液化残渣为黏结剂,低变质粉煤为原料,利用成型热解工艺制备出性能优良的型焦产品。

综上所述,利用残渣与煤之间的协同效应进行共热解是解决残渣利用问题,提高残渣经济性的主要途径之一。但热解反应后产生的大量高灰分半焦的利用途径仍需要进一步地探索。

2.3 萃取

利用多级萃取工艺将煤残渣中高附加值有机可溶物进行有效分离,并依据其组成特征进行综合利用,可显著提高液化残渣的利用效益。

中间相沥青是制备高附加值碳材料(如电极材料、高温核石墨、碳电容器等)的优质前驱体。盛英等^[20]发现以四氢呋喃溶剂萃取液化残渣获得煤液化沥青,经适宜的热转化即可得到广域流线型的中间相沥青。专利 CN 104845652A^[21]公开了一种煤直接液化残渣的处理方法,该方法以甲苯、四氢呋喃、喹啉、煤焦油等对液化残渣进行分次萃取,得到不同用途的煤液化沥青,剩余萃余残渣与煤共气化,实现液化残渣的分质利用。

液化残渣中灰分颗粒粒度小、沥青烯类物质黏度高、液相与固体颗粒之间密度差小等特点,是导致液化残渣萃取过程固液分离和萃取溶剂回收困难的主要原因^[22]。Bai 等^[23]发现,离子液体与液化残渣中沥青烯之间的氢键、 $\pi-\pi$ 键以及电荷转移效应的相互作用下,离子液体能够从液化残渣中快速“捕获”沥青烯分子,获得低 H/C 原子比、高芳香度、无灰、无喹啉不溶物的煤液化沥青,且由于离子液体黏度低的特点,该方法易于实现固液快速分离。

目前所用的萃取溶剂多是价值较高的化学产品,而以煤焦油、循环溶剂油为萃取剂时,萃取效率较低、溶剂分离困难;离子液体作为萃取液虽表现出选择性高、易分离的优点,但成本相对较高,且使用寿命尚不明确。

2.4 制备碳材料

液化残渣中重油、沥青烯类多环稠合芳烃物质质量分数高于 50%,具有芳香度高、碳含量高、易发

生聚合或交联的特点,是制备碳材料的优质前驱体。

Zhou 等^[24]以液化残渣为原料,采用直流电弧放电法制备出直而长且石墨化程度好的多壁碳纳米管,并发现液化残渣中的黄铁矿及磁黄铁矿对碳纳米管的形成有催化作用。Xiao 等^[25]将液化残渣与四氢呋喃以 1:3 的比例混合、过滤,采用超临界法、模板合成法直接处理液化残渣,并通过气相沉积处理获得一种具有高选择性油水分离效果的碳纳米纤维/泡沫复合材料(如图 2^[25]),均匀分散在碳泡沫材料上的 Fe 元素在气相沉积过程中起到催化剂的作用。Zhang 等^[26]以液化残渣为前驱体,采用 KOH 活化方法(KOH/残渣质量比为 2:1)合成了一种介孔活性炭材料,这种介孔碳材料比商业碳材料表现出更高的甲烷分解催化活性和稳定性,液化残渣中的矿物质组分有利于介孔孔道的形成。

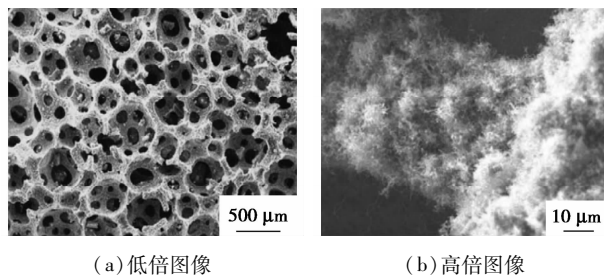


图 2 液化残渣制的碳纳米纤维/泡沫复合材料 SEM 图

虽然以液化残渣为原料能够直接获得高附加值的碳材料,但这些方法在合成过程中需要消耗大量的化学产品或者电能,难以满足液化残渣的规模化需求。

2.5 其他

液化残渣发热量较高(29 MJ/kg),其碳燃尽率能达到 90% 以上,可作为燃料进行燃烧处理,但液化残渣软化温度低,易堵塞且无论是单独燃烧还是与煤掺烧均会有大量的苯系物、硫化氢排放^[27],容易引起严重的环境污染。液化残渣在组成上和某些物性方面与天然沥青有相似之处,其中的重油和沥青烯类物质在一定温度下能与基质沥青之间互相溶解,可用于改性沥青。专利 CN 104559253A^[28]将适量的液化残渣和橡胶油加入基质沥青中,混合后的沥青满足 SBS 改性沥青 I-C 的技术要求,由于液化残渣灰分含量过高会导致沥青的延展性降低^[29],该方法要求液化残渣中灰分质量分数不高于 10%。

3 结语与展望

随着我国煤油共炼装置的成功运行、煤直接液

化产能的进一步释放,液化残渣的清洁、高效、资源化利用问题将愈加突出。当前对煤加氢液化残渣的性质、组成特点已展开深入研究,液化残渣的应用技术研究也面向多领域拓展,但目前仍然未形成有效的处理工艺。基于液化残渣利用的经济、环保、资源以及规模化需求,液化残渣气化技术是最具有应用前景的处理技术,尤其是残渣与煤制备的水-渣-煤浆气化、残渣与煤的先共热解后气化以及残渣的先萃取后气化等处理方法,可能会成为液化残渣加工利用研究的主要方向。因此,研究水-渣-煤浆气化过程对气化炉的运行和排渣的影响,开发价格低廉、选择性高、易分离回收、寿命长的液化残渣萃取溶剂,以及探索热解焦(萃余物)的气化性能可能成为今后探索的主要课题。

总之,液化残渣是一种极具开发潜力的煤加氢液化副产品,其富含的重油、沥青烯类物质具有极高的利用价值。液化残渣的合理、有效利用不仅能提高煤加氢液化过程的经济效益和环境效益,也有助于推动我国煤炭资源的清洁高效化利用,为我国能源战略安全提供有力保障。

参考文献

- [1] 钟金龙,李文博,史士东. 煤炭直接液化残渣有机可溶物萃取研究[J]. 煤炭学报,2012,37(2):316-322.
- [2] Wang ZhiCai, Ge Yan, Shui HengFu, *et al.* Molecular structure and size of asphaltene and preasphaltene from direct coal liquefaction [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 137:305-311.
- [3] Wen Haitao, Kong Lingxue, Bai Jin, *et al.* Transformation of minerals in direct coal liquefaction residue under gasification atmosphere at high temperatures [J]. J Fuel Chem Technol, 2015, 43(3):257-265.
- [4] 楚希杰,赵丽红. 神华煤及其液化残渣水蒸气气化动力学研究[J]. 煤炭科学技术,2011,39(10):125-128.
- [5] 吕冬梅,尉迟唯,白宗庆. 煤直接液化残渣制备水渣浆成浆性的研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(12):1437-1444.
- [6] 罗进成,郑化安,门长贵,等. 煤液化残渣制浆研究[J]. 现代化工,2012,32(4):76-79.
- [7] Lv Dongmei, Yuchi Wei, Bai Zongqing. An approach for utilization of direct coal liquefaction residue: Blending with low-rank coal to prepare slurries for gasification[J]. Fuel, 2015, 145:143-150.
- [8] 程时富,张元新,常鸿雁,等. 煤直接液化残渣的萃取和利用研究[J]. 煤炭转化,2015,38(4):38-42.
- [9] 刘朋飞,张永奇,房倚天. 神华煤直接液化残渣萃取残渣焦气动力学研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(11):1281-1288.
- [10] Jiang Mingquan, Zhou Rong, Hu Jie. Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: Influences of calcium species[J]. Fuel, 2012, 99:64-71.
- [11] Chu Xijie, Li Wen, Li Baoqing, *et al.* Sulfur transfers from pyrolysis and gasification of direct liquefaction residue of Shenhua coal[J]. Fuel, 2008, 87:211-215.
- [12] Xu Long, Tang Mingchen, Duan Lin, *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of residue from China Shenhua industrial direct coal liquefaction plant[J]. Thermochemica Acta, 2014, 589:1-10.
- [13] 朱豫飞. 煤直接液化与残渣热解联合加工技术[J]. 煤炭学报, 2013, 38(8):1454-1458.
- [14] 常松,初荣,曹文瀚,等. 煤直接液化残渣热解气体析出规律研究[J]. 洁净煤技术,2014,20(2):84-86.
- [15] 李建广,房倚天,张永奇,等. 煤直接液化残渣快速热解半焦特性的研究[J]. 燃料化学学报,2008,36(3):273-278.
- [16] Li Xiaohong, Xue Yanli, Feng Jie, *et al.* Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue [J]. Fuel, 2015, 144:342-348.
- [17] 畅志兵,初荣,孙任晖,等. 煤直接液化残渣与褐煤共热解动力学研究[J]. 煤炭科学技术,2015,43(3):138-142.
- [18] 林雄超,郭丰华,庞亚恒,等. 无烟煤复配煤液化残渣制备型煤研究[J]. 煤炭技术,2015,34(2):272-274.
- [19] 宋永辉,吴春辰,史军伟,等. 液化残渣添加量对低变质粉煤制备型焦的影响[J]. 燃烧科学与技术,2015,21(1):28-35.
- [20] 盛英,李克健,李文博,等. 煤直接液化残留物制备中间相沥青[J]. 煤炭学报,2009,34(8):1125-1128.
- [21] 张胜振. 李克健. 吴秀章,等. 从煤直接液化残渣中萃取重质液化油的方法及提取的重质液化油及其应用:CN,102399565A [P]. 2012-04-04.
- [22] 苗强. 煤直接液化残渣萃取技术现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):56-60.
- [23] Bai Lu, Nie Yi, Li Yi, *et al.* Protic ionic liquids extract asphaltenes from direct coal liquefaction residue at room temperature[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 108:94-100.
- [24] Zhou Ying, Xiao Nan, Qiu Jiesshan, *et al.* Preparation of carbon microfibers from coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2008, 87:3474-3476.
- [25] Xiao Nan, Zhou Ying, Ling Zheng, *et al.* Synthesis of a carbon nanofiber/carbon foam composite from coal liquefaction residue for the separation of oil and water[J]. Carbon, 2013, 59:530-536.
- [26] Zhang Jian-bo, Jin Lijun, Cheng Jie, *et al.* Preparation and applications of hierarchical porous carbons from direct coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2013, 109:2-8.
- [27] 董子平,闫大海,何洁. 煤直接液化残渣掺烧的燃烧特性及其苯系物的排放特征[J]. 环境科学研究,2015,28(8):1253-1259.
- [28] 季节,许鹰,赵永尚,等. 利用煤直接液化残渣改善沥青性能的制备方法:CN,104559253A [P]. 2015-04-29.
- [29] Wu Mengmeng, Yang Jianli, Zhang Yuzhen. Comparison study of modified asphalt by different coal liquefaction residues and different preparation methods[J]. Fuel, 2012, 100:66-72. ■