

煤热解焦油化学破乳脱盐试验研究

马博文^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘要:为减少煤焦油乳状液水中大量无机盐对分馏塔冷凝器等设备的腐蚀,促进煤焦油与水分离,利用化学破乳方法对煤焦油进行了脱盐试验,探讨了煤焦油化学破乳的可行性,考察了破乳剂类型、破乳剂添加量、注水量、脱盐温度及停留时间等试验条件对煤焦油脱盐效果的影响。结果表明,自制聚醚破乳剂脱盐效果较佳,破乳剂添加量 100×10^{-6} ,注水量 15%,脱盐温度 110 °C,脱后煤焦油中盐含量均出现明显拐点,停留时间在一定范围内对脱盐效果影响甚微。因此,自制聚醚破乳剂较其他 2 种较广泛应用于煤焦油脱水的破乳剂具有更好的脱盐效果,这主要归因于其特殊结构与煤焦油中沥青质有很强的相互作用。

关键词:煤焦油;化学破乳;破乳剂;脱盐

中图分类号:TQ529

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0081-04

Study on chemical demulsification and desalination of coal pyrolysis tar

Ma Bowen^{1,2}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, CCTEG Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to reduce the corrosion of inorganic salts from emulsion water in the coal tar to the fractional distillation condenser and accelerate the separation of coal tar from water, the desalination test of coal pyrolysis tar was carried out by chemical demulsification. The feasibility of chemical demulsification of coal pyrolysis tar was discussed. The effects of test conditions such as demulsifier type, demulsifier addition, water addition, desalination temperature and residence time on the desalination of coal tar were investigated. The results show that the self-made polyether demulsifier has better desalination effect. The addition of demulsifier and water are with amount 100×10^{-6} and 15% respectively, and the desalination temperature is 110 °C, the salts content in the oil are obvious decreased. The residence time has little effect on the result within a certain range. Therefore, the self-made polyether demulsifier, which is mainly attributed to the strong interaction with special structure of asphalt in coal tar, demonstrates better desalting effect comparing with the other two kinds of widely used demulsifier.

Key words: coal pyrolysis tar; chemical demulsification; demulsifier; desalination

0 引 言

煤热解焦油(简称“煤焦油”)是煤炭在热解过程中产生的具有刺激性臭味的黑色或黑褐色黏稠状的液态产物,其组成非常复杂。近年来,煤焦油进行加氢利用制燃料油是煤化工领域的热点之一。煤焦油原料经过加氢处理,可以降低硫、氮和不饱和烃类

含量,改善其安定性和腐蚀性,获得石脑油和其他优质燃料油。但是未经处理的煤焦油是较为稳定的乳状液,存在大量的水和金属盐类(盐含量受到原料煤与处理工艺影响),直接进行加氢处理会造成下游装置设备结垢和腐蚀、能耗增高、催化剂中毒等不良后果。因此在煤焦油进行加氢处理前,需对原料煤焦油进行预处理,使原料煤焦油破乳进而脱盐脱

收稿日期:2017-03-13;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.016

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600305)

作者简介:马博文(1986—),男(回族),宁夏吴忠人,助理研究员,硕士,从事煤焦油加氢相关研究。E-mail:huaxueali@sina.com

引用格式:马博文.煤热解焦油化学破乳脱盐试验研究[J].洁净煤技术,2017,23(3):81-84,88.

Ma Bowen. Study on chemical demulsification and desalination of coal pyrolysis tar[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 81-84, 88.

水。煤焦油的初步脱水有加热静置法和离心分离法^[1-2],陈雪丽^[3]探索了微波脱水。在初步脱水过程加入破乳剂称为化学破乳,当前国内针对煤焦油的化学破乳研究还处于初步阶段,大多照搬于原油成熟的方法,使用已经在原油预处理领域广泛应用的破乳剂。相比原油,煤焦油的破乳难度更大,主要归因于煤焦油与原油巨大的性质差异。

有研究者利用“瓶试法”考察了若干种原油用破乳剂对煤焦油破乳脱水的影响,因试验煤焦油的差异性,对破乳剂具有明显的选择性,试验优选出的破乳剂类型各不相同^[4-7]。李学坤等^[8]和崔楼伟等^[9]利用电脱盐试验与破乳剂评选仪对鄂尔多斯某焦化厂中温热解煤焦油进行了电化学脱水试验,优选出了适于试验煤焦油的破乳剂。王军策等^[10]选取陕北神木中温热解煤焦油对其在电场中的脱水动力学进行研究,得到了煤焦油在电场中脱水的一般规律。鉴于煤焦油中高含水量带来的一系列技术

及高成本问题^[11-13],我国一些钢铁集团下属焦化厂尝试采用化学破乳解决油水分分离问题,取得了一定的积极效果^[14-17],主要包括:①降低循环氨水含油率,降低焦油水分,提高了焦油品质和收率;②提高了油水分分离效率,降低了能耗;③降低了循环氨水喷嘴堵塞的频率;④提高了焦油品质,降低能耗,经济效益显著。国内外有关煤焦油脱盐脱水过程中破乳剂的应用研究较多,但鲜见煤焦油专用破乳剂的开发研究,笔者选用自制煤焦油专用破乳剂与2种较多应用于煤焦油脱水的破乳剂进行了对比分析,考察了工艺条件对脱盐效果的影响,优选出最佳工艺条件。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料采用鄂尔多斯地区的高温煤焦油,其主要性质见表1。

表1 原料煤焦油性质
Table 1 Properties of raw coal tar

盐含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	水分/%	密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	40℃黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	60℃黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	沥青质含量/%	胶质含量/%
40.5	1.57	1 182.1	674.5	143.2	32.27	34.77

注:盐含量以NaCl计,下同。

1.2 试验方法

将去离子水与煤焦油在烧杯中进行高剪切混合5 min后,加入一定量配制好的破乳剂溶液混合均匀,之后倒入电脱盐瓶100 mL,恒温静置。考察3种破乳剂的脱盐效果以及优选破乳剂在不同破乳剂添加量、注水量、脱盐温度以及停留时间下的脱盐效果。

1.3 盐含量测定方法

盐含量检测采用SY/T 0536—2008《原油盐含量的测定 电量法》进行测定。此方法广泛应用于原油领域,煤焦油尚未有盐含量测定标准。

2 结果与讨论

2.1 破乳剂对脱盐效果的影响

试验选取3种破乳剂进行煤焦油脱盐试验,以筛选出脱盐效果最佳的破乳剂。3种破乳剂为有机胺类破乳剂、酚醛树脂嵌段聚醚与自制聚醚破乳剂,分别以A、B和C代替。3种破乳剂均配制为1%的溶液待用。溶液添加量依据破乳剂占煤焦油质量比

换算得到,分别加入 100×10^{-6} 。试验操作按1.2节的试验方法进行,90℃下停留30 min,注水量为10%。待恒温结束后,通冷却水降温,取下层油样进行盐含量测定,结果如图1所示。

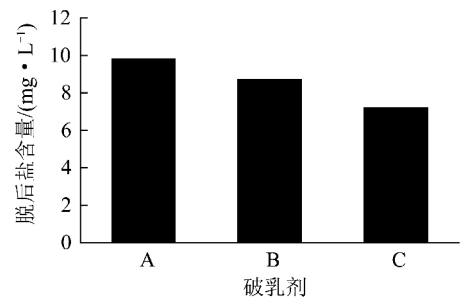


图1 破乳剂对煤焦油脱后盐含量的影响

Fig. 1 Effect of demulsifier on salt content of coal tar

由图1可知,C破乳剂的脱盐效果最佳。煤焦油组分中的胶质、沥青质是天然的乳化剂,使得煤焦油破乳难度增大^[18-19]。适合作为破乳剂疏水基和亲水基的化学结构随所使用对象和使用条件的不同而有所不同,这种双亲结构不仅引起了破乳剂在表面的聚集以及表面张力的降低,导致破乳

剂分子以亲水基团位于水相,疏水基团位于油相在界面定向排列。C破乳剂依据煤焦油化学组成特点合成,亲油基在油相中及亲水基在水相中具有更强的作用力,可以替代沥青质等乳化剂吸附在油水界面而定向排列,降低表面张力,最终使得破乳效果较其他2个破乳剂更佳,故选择C破乳剂作为考察对象。

2.2 破乳剂添加量对脱盐效果的影响

破乳剂的作用是破坏油中形成的乳化膜,破乳剂用量取决于煤焦油中乳化膜的多少^[20]。试验考察了4种破乳剂添加量,分别为0、 50×10^{-6} 、 100×10^{-6} 以及 200×10^{-6} 。试验操作按1.2节试验方法进行,温度90℃下停留30min,注水量为10%。破乳剂添加量对煤焦油脱后盐含量的影响如图2所示。

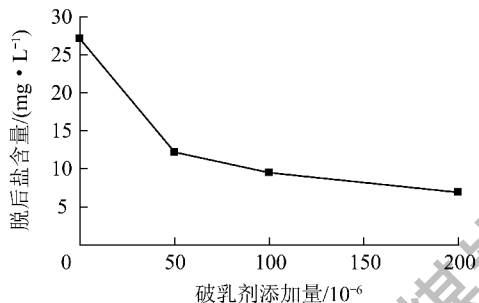


图2 破乳剂添加量对煤焦油脱后盐含量的影响

Fig. 2 Effect of demulsifier reagent on salt content of coal tar

由图2可知,破乳剂添加量为0时,仍有一定的脱盐能力;添加量为 50×10^{-6} 时,煤焦油中盐含量大幅下降,足以体现破乳剂在煤焦油脱盐中的重要作用;添加量增加到 200×10^{-6} 时,煤焦油中盐含量下降幅度减小,趋于缓和。综合考虑,破乳剂最佳添加量为 100×10^{-6} 。破乳剂在界面上的吸附一般为单分子层,当表面吸附达到饱和时,破乳剂分子便不能继续在表面富集,双亲结构的破乳剂会极力使其逃离原有环境,这一特点使得破乳剂分子在溶剂内部自聚,形成交团。开始形成交团的浓度称为临界胶束浓度。因此,破乳剂的添加量依据使用对象的条件,存在一个最佳值。

2.3 注水量对脱盐效果的影响

试验考察了4个不同注水量(5%、10%、15%、20%)对脱盐效果的影响。试验操作按1.2节的试验方法进行,90℃下停留30min,破乳剂添加量为 100×10^{-6} 。注水量对煤焦油脱后盐含量的影响如图3所示。

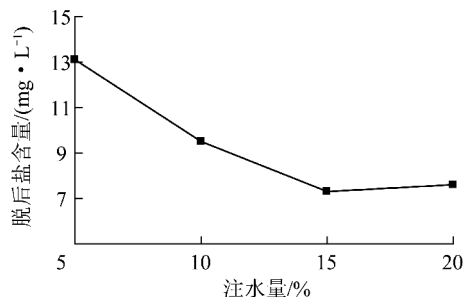


图3 注水量对煤焦油脱后盐含量的影响

Fig. 3 Effect of water addition on salt content of coal tar

由图3可知,注水量由5%增加到15%时,脱后煤焦油的盐含量下降很快,继续增加到20%时,盐含量基本保持不变,故最佳注水量是15%。添加水的目的是为了溶解油中的无机盐类及稀释含盐水滴,从而使油中的盐类随着水分的脱除而脱除。注水量的增加使得含盐小水滴结合成大水滴的可能性增加,从而使得油中的盐随注水量的增加而更多地被脱除,当增大到一定程度时,趋于饱和。

2.4 脱水温度对脱盐效果的影响

试验考察了5个不同的脱水温度(80、90、100、110、120℃)对煤焦油脱盐效果的影响。试验操作按1.2节试验方法进行,停留时间为30min,注水量为10%,破乳剂添加量为 100×10^{-6} 。脱盐温度对煤焦油脱后盐含量的影响如图4所示。

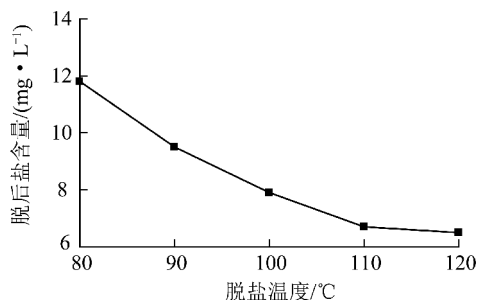


图4 脱盐温度对煤焦油脱后盐含量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on salt content of coal tar

由图4可知,随着试验温度的升高,80~110℃脱后煤焦油中盐含量下降明显,120℃时,下降幅度不大。因此温度的提高对促进煤焦油的脱盐效果显著,最佳脱盐温度为110℃。温度升高,一方面可以增加沥青质等乳化剂在其他组分中的溶解度,使其在界面的吸附量降低,削弱保护膜;另一方面,煤焦油的黏度会随温度升高而降低,分子热运动得到强化,小水滴在油中碰撞的可能性会大大提高,从而聚集成大水滴最终沉降分离。与原油相比,煤焦油的黏度偏高,所以想要降低其黏度,促进油水分离,脱

盐温度也应随之提高。

2.5 停留时间对脱盐效果的影响

试验考察了4个不同的停留时间(30、60、90、120 min)对煤焦油脱盐效果的影响。试验操作按1.2节试验方法进行,90℃下停留30 min,注水量为10%,破乳剂添加量为 100×10^{-6} 。停留时间对煤焦油脱后盐含量的影响如图5所示。

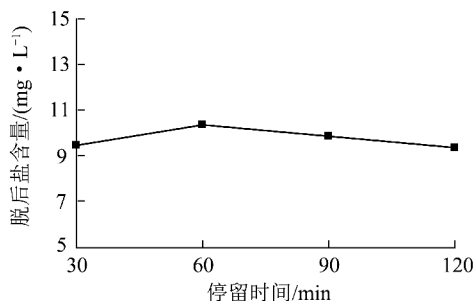


图5 停留时间对煤焦油脱后盐含量的影响

Fig.5 Effect of residence time on salt content of coal tar

由图5可知,停留时间对试验结果影响不大,由于试验开始,存在着一定时间的升温过程,故实际停留时间较恒温时间有延长。煤焦油与水密度差较大,所以油水分离的速度也随之加快,所以恒温时间对脱盐效果的影响不显著。

3 结论

1) 自制聚醚破乳剂较其他2种较广泛应用于煤焦油脱水的破乳剂具有更好的脱盐效果,主要归因于其特殊结构与煤焦油中沥青质具有很强的相互作用。

2) 破乳剂添加量、注水量以及脱盐温度对于煤焦油脱盐具有显著影响,优选工艺条件为:破乳剂添加量为 100×10^{-6} ,注水量15%,温度110℃。停留时间对煤焦油脱盐效果影响不明显。

参考文献(References):

[1] 高红钢,蔡健.煤焦油脱水技术的探讨[J].武钢技术,2009,47(6):55-57.
Gao Honggang, Cai Jian. Discussion on the coal tar dehydration technology[J]. Wisco Technology, 2009, 47(6): 55-57.

[2] 葛东,栾兆爱,蒋秀香,等.超级离心机在煤焦油脱水脱渣中的应用[J].燃料与化工,2009,40(5):54-56.

[3] 陈雪丽.微波辐射下高温焦油脱水的研究[D].鞍山:鞍山科技大学,2006:25-32.

[4] 王芳杰,张书,任浩华,等.低温煤焦油破乳脱水研究[J].煤炭转化,2013,36(4):46-51.

ring method for low temperature coal tar[J]. Coal Conversion, 2013, 36(4):46-51.

- [5] 刘志玲,张菊,张力,等.中低温煤焦油脱水剂的筛选[J].山西化工,2014(4):13-16,24.
Liu Zhiling, Zhang Ju, Zhang Li, et al. Screening of dehydrant for medium and low temperature coal tar[J]. Shanxi Chemical Industry, 2014(4): 13-16, 24.
- [6] 方梦祥,余盼龙,石振晶,等.利用破乳剂对低温煤焦油进行初步脱水的研究[J].热科学与技术,2012,11(3):260-265.
Fang Mengxiang, Yu Panlong, Shi Zhenjing, et al. Experimental study on preliminary dehydration of low temperature coal tar by adding demulsifier[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2012, 11(3): 260-265.
- [7] 王海英.乳剂在煤焦油脱水中的应用;上海国际表面活性剂会展文集[C].上海:中国化工学会,2006:198-199.
- [8] 李学坤,李稳宏,冯自立,等.响应面法优化煤焦油电化学脱水的操作条件[J].石油化工,2013,42(10):1123-1129.
Li Xuekun, Li Wenhong, Feng Zili, et al. Optimization for electrochemical dehydration process of coal tar using response surface methodology[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(10): 1123-1129.
- [9] 崔楼伟,李冬,李稳宏,等.响应面法优化煤焦油脱盐工艺[J].化学反应工程与工艺,2010,26(3):258-263.
Cui Louwei, Li Dong, Li Wenhong et al. Optimization of electrical desalting process of coal tar using response surface methodology[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2010, 26(3): 258-263.
- [10] 王军策,李冬,李稳宏,等.煤焦油在电场中的脱水动力学研究[J].石油化工,2012,41(5):533-538.
Wang Junce, Li Dong, Li Wenhong et al. Kinetics of coal tar dehydration in electric field[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(5): 533-538.
- [11] 于世友,李志峰,江丹,等.高效破乳剂在焦化油水分离中的试验与研究[J].莱钢科技,2006(4):31-32.
- [12] 李志峰,孙业新.高效破乳剂促进焦油氨水分离的研究与应用;2007年中国钢铁年会论文集[C].成都:中国金属学会,2007.
- [13] 金学文,朱勤勇,张广连,等.破乳剂在氨水焦油分离中的应用研究[J].燃料与化工,2008,39(6):35-36.
Jin Xuewen, Zhu Qinyong, Zhang Guanglian, et al. Application and study of demulsifier in separation of ammonia liquor and tar[J]. Fuel & Chemical Processes, 2008, 39(6): 35-36.
- [14] 李守成,张鹏飞,齐洪涛.破乳剂在太钢焦化厂的应用[J].燃料与化工,2014,45(4):52-56.
Li Shoucheng, Zhang Pengfei, Qi Hongtao. Application of demulsifier in coking plant of TaiSteel[J]. Fuel & Chemical Processes, 2014, 45(4): 52-56.
- [15] 王红亮,刘丹.有效提高焦油氨水分离效率的措施;山东省科协学术年会论文集[C].济南:山东省科学技术协会,2012:444-447.

脱水可以减少煤焦油对后续加工装置及使用设备产生的硫腐蚀;脱水前、后凝点均为 24 ℃,脱水对凝点没有影响;残炭从 6.46% 降到 3.13%,煤焦油中的金属含量均有不同程度地下降,其中铁、钠、镁金属离子的下降幅度较大。可见,煤焦油的脱水过程实际上也是煤焦油的脱盐过程,金属盐含量的降低,作为化工原料,可以降低煤焦油对后续加工过程催化剂的中毒及装置结垢;作为燃料,可以减少使用设备的磨损和结焦。所以,所复配的脱水剂具有较强的脱水能力和脱盐能力,适合作为陕北四海化工厂的煤焦油脱水剂。

4 结 论

1) 使用 I 和 J 复配的脱水剂脱水效果明显,含水率降为 3% 以下。较优的试验条件为: I 和 J 的复配比例为 2:3,脱水剂添加量为 5×10^{-4} ,脱水温度为 60 ℃,搅拌时间为 1 h。

2) 脱水前后煤焦油性质检测结果表明:脱水过程对铁、钠、镁等金属离子有较强的脱除效果,煤焦油的脱水过程实际上也是煤焦油的脱盐过程。

参考文献 (References):

[1] 丛兴顺. 煤焦油的分离技术及应用[J]. 枣园学院学报, 2009, 26(2): 69-71.
Cong Xingshun. Separating techniques and application of coal tar [J]. Journal of Zaozhuang University, 2009, 26(2): 69-71.

[2] 徐全清, 卢雁, 张香平, 等. 煤热解与制备高价值化学品的研究现状与趋势[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2006, 34(3): 78-82.
Xu Quanqing, Lu Yan, Zhang Xiangping, et al. Status and progress of coal pyrolysis and conversion to valuable chemicals [J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science), 2006, 34(3): 78-

82.

[3] 张谋真, 郭立民, 李继忠, 等. 聚醚型原油破乳剂对陕北原油的破乳脱水性能研究[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(1): 61-63.
Zhang Mouzhen, Guo Limin, Li Jizhong, et al. Study on demulsification and dehydration performances of polyether demulsifiers for crude oil of north Shanxi oil fields [J]. Chemistry & Bioengineering, 2009, 26(1): 61-63.

[4] 水恒福, 张德祥, 张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 4

[5] 王翠萍. 煤质分析及煤化工产品检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 170.

[6] 赵亮富. 煤焦油产品精制及下游产品开发的探析[J]. 太原科技, 2005(3): 26-26.

[7] 李彻, 张传名, 周月桂. 220 t/h 燃油锅炉改烧煤焦油的试验研究[J]. 发电设备, 2007(3): 177-180.
Li Che, Zhang Chuanming, Zhou Yuegui. Trial-changing a 220 t/h oil fired boiler to firing coal tar [J]. Power Equipment, 2007(3): 177-180.

[8] 孙会青, 曲思建, 王利斌. 低温煤焦油生产加工利用现状[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(5): 34-37.
Sun Huiqing, Qu Sijian, Wang Libin. Present situation on production and processing [J]. Clean Coal Technology, 2008, 14(5): 34-37.

[9] 方梦祥, 余盼龙, 石振晶, 等. 利用破乳剂对低温煤焦油进行初步脱水的研究[J]. 热科学与技术, 2012, 11(3): 260-265.
Fang Mengxiang, Yu Panlong, Shi Zhenjing, et al. Experimental study on preliminary dehydration of low temperature coal tar by adding demulsifier [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2012, 11(3): 260-265.

[10] 刘志玲, 张菊, 张力, 等. 中低温煤焦油脱水剂的筛选[J]. 山西化工, 2014(8): 13-16.
Liu Zhiling, Zhang Ju, Zhang Li, et al. Screening of dehydrant for medium and low temperature coal tar [J]. Shanxi Chemical Industry, 2014(8): 13-16.

[11] 马学虎, 刘伟, 兰忠, 等. 辽河油田稠油 O/W 乳状液的破乳实验[J]. 化工进展, 2009, 28(S1): 229-232.

(上接第 84 页)

[16] 李雪松, 李彦光. 破乳剂在焦化厂循环氨水系统的应用: 2013 年河北省炼铁技术暨学术年会论文集[C]. 石家庄: 河北省冶金学会, 2014: 462-466.

[17] 李应海. 破乳技术在焦化循环氨水除油除渣过程中的应用[J]. 煤化工, 2014, 42(6): 69-71.
Li Yinghai. Application of demulsification technology in the removal of oil/slag from coking recycle ammonia water [J]. Coal Chemical Industry, 2014, 42(6): 69-71.

[18] Johan S, Li Mingyuan, Alfred A C, et al. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf. 10: Ageing of the interfacially active components and the influence on the

emulsion stability [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1995, 96(3): 261-272.

[19] Acevedo S, Escobar G, Gutierrez L, et al. Isolation and Characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes: Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair [J]. Fuel, 1992, 71(6): 619-623.

[20] 史世庄, 袁媛, 徐伟, 等. 煤焦油乳化机理的研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2007, 30(4): 372-375.
Shi Shizhuang, Yuan Yuan, Xu Wei, et al. Emulsification of coal tar [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 30(4): 372-375.