

中低温煤焦油脱水剂的复配研究

张菊,刘志玲,张媛,刘巧霞,张伟

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院,陕西西安 710075)

摘要:为解决煤焦油在深加工时水分导致管道和法兰爆裂的问题,考察了脱水剂复配比例、脱水剂投加量、脱水温度、搅拌时间对脱水效果的影响,复配出可将中低温煤焦油含水率降至3%以下的脱水剂。研究发现:较优的试验条件是脱水剂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1h。将脱水后的煤焦油送检测机构检测,结果显示复配出的脱水剂不但对煤焦油品质没有影响,而且有很好的脱水能力和脱盐能力。

关键词:中低温煤焦油;脱水剂;复配;脱盐

中图分类号:TQ522

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0085-04

Compounding reagent for medium-low temperature coal tar dewatering

Zhang Ju, Liu Zhiling, Zhang Yuan, Liu Qiaoxia, Zhang Wei

(Research Institute of Shaanxi Extended Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: In order to solve the issue of pipe and flange burst caused by water during the deep processing of coal tar, the effects of dehydration reagent ratio, dosage, dehydration temperature and stirring time on dehydration efficiency were investigated. The dehydrating reagent could reduce the water content of coal tar to below 3%. The optimum conditions are I and J mixture ratio of 2:3, the amount of dehydrating agent is 5×10^{-4} , the dehydration temperature is 60℃ and the stirring time is 1 h. The test results show that the dehydrating reagent has little effect on the quality of coal tar, moreover, it has good dewatering and desalting capacity.

Key words: medium-low temperature coal tar; dehydrating reagent; compound; desalination

0 引言

煤焦油是极复杂的混合物,也是宝贵的有机化工原料^[1-2],其有机物组分估计有上万种^[3],已被鉴定的组分约有500种^[4-5]。世界90%以上的蒽、萘、苊需求都依存于焦化工业生产,而工业用的喹啉和喹啉全部来源于焦化产品,因此,煤焦油产品在世界化工原料需求中具有极其重要的地位^[6]。我国大部分的煤焦油作为燃料油和低端产品使用,造成环境污染和资源浪费^[7-8],煤焦油中存在大量水,其中的水呈油包水型乳状液存在。由于煤焦油中分布着颗粒极细的煤粉、焦粉、热解炭,使得其所含的水分与煤焦油形成稳定的悬浮

液。因而,煤焦油脱水非常困难。煤焦油中存在的水分对于其深加工非常不利,会导致管道和法兰爆裂。煤焦油中较高的含水率,不仅增加装置能耗和运输成本、降低运输效率和生产能力,而且伴随着水分带入了腐蚀性介质,会引起管道和设备的腐蚀。此外,对中低温煤焦油的提酚、加氢等后续深加工也造成影响。由于现阶段还没有一种适合所有油种的破乳剂,所以进行破乳剂筛选和复配很有必要^[3]。由于煤焦油深加工时要求含水率在3%左右^[4],因此,必须脱除煤焦油中含有的大部分水分。本文以陕西延长石油集团某煤化工副产的中低温煤焦油为研究对象,采用加热静置的方法可以使一部分的结合水从煤焦油中脱

收稿日期:2016-10-18;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.017

作者简介:张菊(1982—),女,陕西榆林人,工程师,硕士,从事化工催化剂研究工作。E-mail:402466770@qq.com。通讯作者:张伟,教授级高级工程师,博士,从事石油、煤和天然气深加工及精细化学品合成等研究。E-mail:2211549182@qq.com

引用格式:张菊,刘志玲,张媛,等.中低温煤焦油脱水剂的复配研究[J].洁净煤技术,2017,23(3):85-88.

Zhang Ju, Liu Zhiling, Zhang Yuan, et al. Compounding reagent for medium-low temperature coal tar dewatering[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 85-88.

除^[9]。前期工作已经筛选出脱水效果较好的代号为I和J脱水剂^[10],本期工作为复配出使煤焦油、水有效分离且经济实用的脱水配方。本文通过考察不同温度、反应时间及脱水剂含量对煤焦油脱水率的影响,以为煤焦油脱水提供了客观的试验依据。

1 试验

1.1 原料与仪器

中低温煤焦油:陕西延长石油集团精原煤化工工厂;水分测定仪:卡尔费休852型,瑞士万通中国有限公司;恒温磁力搅拌器:ZNCL 240×150型,西安常仪仪器设备有限公司。

1.2 试验过程

试验在恒温水浴中进行。称取一定量的煤焦油于烧杯中,加入与其质量相匹配的脱水剂,控制恒温水浴的温度为设定值,将装有煤焦油的烧杯固定在恒温水浴中加热,设定磁力搅拌的转速和搅拌时间开始试验,搅拌结束后于60℃的环境中静置一定时间后取出,可观察到明显的油水分层现象,将上层水分用吸水纸吸走,取中部煤焦油进行含水率测定(3次),取平均值。

1.3 煤焦油样品物性测定

1)密度的测定:GB/T 13377—2010《原油和液体或固体石油产品 密度或相对密度的测定 毛细管塞比重瓶和带刻度双毛细管比重瓶法》,经测定后其密度(20℃)为1.070 5 g/cm³。

2)黏度的测定:GB 265—1988《石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法》,经测定其黏度(40℃)为202.4 mm/s。

3)质谱分析:采用美国惠普公司HP5988A气相色谱-质谱仪进行质谱分析,结果见表1。

表1 煤焦油质谱组成

Table 1 Mass spectrometric analysis of coal tar

组成	含量/%	组成	含量/%
链烷烃	4.5	未鉴定芳烃	0.9
环烷烃	9.8	胶质	43.4
芳烃	42.3	饱和分	10.6
单环/双环	7.7/15.6	芳香分	15.9
三环/四环	9.9/5.6	胶质	71.7
五环/噻吩	0.1/2.5	沥青质	1.8

1.4 煤焦油样品含水率测定

由于所研究的煤焦油样品含水率较高,其含水

率由蒸出的水分和水分测定仪两部分结果相加。取3份样品,常压下蒸出水分,再采用卡尔费休852型水分分析仪测定剩余的水分。测得结果(质量分数)分别为:22.6%、22.5%、22.01%(认为水的密度为1 g/cm³),因此可认为搅拌均匀,煤焦油的含水率取均值为22.4%。

2 结果与讨论

2.1 煤焦油物性测定结果

在试验前,采用国标方法对煤焦油样品的物性进行测定,测定结果见表2。

表2 煤焦油样品的物性测定结果

Table 2 Properties of the coal tar sample

项目	实测数据	试验方法
硫含量/%	0.25	GB/T 387—1990(2004)
凝点/℃	24	GB/T 510—1983(2004)
残炭/%	6.46	GB/T 268—1987(2004)
Fe含量/(μg·g ⁻¹)	21.32	ASTM D 6595-00(2011)
Ni含量/(μg·g ⁻¹)	0	ASTM D 6595-00(2011)
Mo含量/(μg·g ⁻¹)	0.71	ASTM D 6595-00(2011)
Mg含量/(μg·g ⁻¹)	>50	ASTM D 6595-00(2011)
Ca含量/(μg·g ⁻¹)	>50	ASTM D 6595-00(2011)
K含量/(μg·g ⁻¹)	4.36	GB 11904—1989
Na含量/(μg·g ⁻¹)	7.32	GB 11904—1989

2.2 中低温煤焦油脱水剂的复配

2.2.1 脱水剂最佳比例的确定

在前期工作^[10]基础上筛选出代号为JNX-002、JNR-002的脱水剂(分别记为I、J),进行复配。试验条件为:静置时间为3 h、脱水反应时间为1 h、温度为60℃,脱水剂添加量为5×10⁻⁴,复配后脱水剂的脱水效果见表3。

表3 复配后脱水剂的脱水性能

Table 3 Performance of dehydrating reagent after compounding

I/J质量比	煤焦油含水率/%	I/J质量比	煤焦油含水率/%
1:9	3.88	6:4	3.54
2:8	3.67	7:3	3.06
3:7	3.15	8:2	4.21
4:6	2.35	9:1	3.81
5:5	3.04		

从表3可以看出:I和J复配用于煤焦油的脱水

时产生明显的协同效果,脱水率高,煤粉聚集明显。脱水剂 I 和 J 的最佳复配比例为 2:3。

2.2.2 复配脱水剂最佳投加量的确定

脱水剂添加量对脱水效果和脱水工艺的经济性影响显著,所以选择添加量对脱水工艺至关重要。试验条件:脱水剂复配比例为 2:3,温度为 60℃,静置时间为 3 h,脱水时间为 1 h,考察脱水剂添加量对煤焦油含水率的影响,结果如图 1 所示。

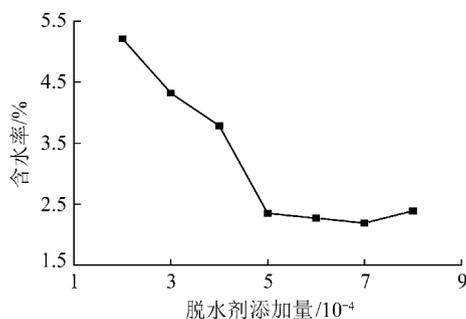


图 1 不同添加量的煤焦油含水率

Fig. 1 Water content of coal tar with different reagents addition

当复配脱水剂添加量为 $5 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-4}$ 时,煤粉沉积好,含水率降至 2.5% 以下,脱水效果好。从脱水工艺经济性和脱水效果 2 个方面综合考虑,最佳脱水剂添加量为 5×10^{-4} 。

2.2.3 复配脱水剂最佳温度的确定

温度升高,体系热运动增强,有利于脱水剂的扩散、顶替和乳滴的相互碰撞^[11],使煤焦油的脱水时间减少,脱水率增加。控制两脱水剂复配比例为 2:3,脱水剂添加量为 5×10^{-4} ,脱水时间为 1 h,静置时间为 3 h,考察脱水温度对煤焦油含水率的影响。温度对脱水效果的影响如图 2 所示。由图 2 可知:随着体系温度升高,煤焦油含水率迅速降低。当温度 < 60℃ 时,煤焦油脱水率不高,效果不理想;当温度升至 60℃ 时,脱水效果较为理想,煤焦油脱水率较高,并且温度太高易导致能源浪费和设备的损坏。因此选择的最佳脱水温度为 60℃。

2.2.4 复配脱水剂最佳搅拌时间的确定

将 6 份样品置于 60℃ 恒温水浴中,脱水剂添加量为 5×10^{-4} ,搅拌速率为 200 r/min,搅拌时间分别为 20、40、60、80、100 和 120 min,得出的结果如图 3 所示。

由图 3 可知,在脱水初期,含水率下降较快,脱水速率较快,随着时间的延长,脱水速率迅速降低,达到该脱水剂的极限脱水率,继续延长脱水时间,不

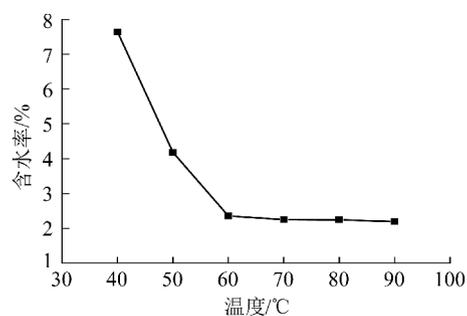


图 2 温度对脱水效果的影响

Fig. 2 Effect of temperature on dehydration

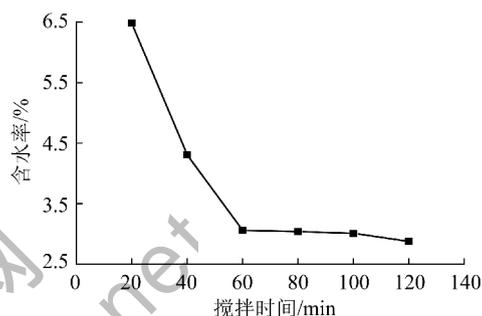


图 3 搅拌时间对脱水效果的影响

Fig. 3 Effect of mixing time on dehydration

再有水分脱出,因此选择脱水时间为 1 h。

3 脱水剂对煤焦油品质的影响

将脱水处理后的样品送样检验,检测结果见表 4。

表 4 脱水后煤焦油检测结果

Table 4 Properties of coal tar after dehydration

项目	实测数据	试验方法
硫含量/%	0.17	GB/T 387—1990(2004)
凝点/°C	24	GB/T 510—1983(2004)
残炭/%	3.13	GB/T 268—1987(2004)
Fe 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	18.41	ASTM D 6595-00(2011)
Ni 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0	ASTM D 6595-00(2011)
Mo 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.67	ASTM D 6595-00(2011)
Mg 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	41.05	ASTM D 6595-00(2011)
Ca 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	>50	ASTM D 6595-00(2011)
K 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	4.26	GB 11904—1989
Na 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	6.24	GB 11904—1989

从表 4 可以看到:在煤焦油中的含水率从 22.4% 降至 3% 以下时,脱水前、后煤焦油中硫含量从 0.25% 降至 0.17%,降低 0.08%,可见,脱水过程可以一定程度降低煤焦油中的硫含量,使用脱水剂

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.