

高温煤焦油脱水脱盐工艺优化研究

朱肖曼^{1,2,3}, 张晓静^{1,2,3}, 马博文^{1,2,3}

(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; 3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘要:针对煤焦油原料中盐含量较高造成的设备磨损和蒸馏塔腐蚀等问题, 选用一种典型的高温煤焦油为原料, 分别研究破乳剂、破乳剂添加量、水添加量、温度和静置时间对高温煤焦油脱水脱盐效果的影响, 并优化工艺条件。结果表明, 破乳剂和温度是最主要的2个影响因素, 并得到优化的脱水脱盐条件: 优选醇类聚醚破乳剂, 破乳剂的添加量为 100 mg/kg, 水添加量为 20%, 在 130 °C 温度下恒温 4 h, 经处理后的高温煤焦油盐含量小于 5 mg/kg, 水含量小于 1.50%。

关键词: 高温煤焦油; 脱水脱盐; 破乳剂; 影响因素

中图分类号: TQ52 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2016)03-0061-04

Dewatering and desalination process optimization technology of high temperature coal tar

ZHU Xiaoman^{1,2,3}, ZHANG Xiaojing^{1,2,3}, MA Bowen^{1,2,3}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China;

3. Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to resolve problems of machine abrasion and distillation tower corrosion caused by high salt content during coal tar utilization, experiments for dewatering and desalination of high temperature coal tar were conducted by employing the following influencing factors, which were the types of chemical demulsifiers, the addition of chemical demulsifiers and purified water, temperature and standing time. The dewatering and desalting efficiency of each influencing factor was optimized and analyzed. The results indicated that the type of chemical demulsifiers and temperature were the most critical influencing factors. Meanwhile, polyether demulsifier was the best choice. When the dosage of demulsifier was 100 mg/kg, the water mass fraction was 20%, the salt of coal tar could be controlled under 5 mg/kg and the water was less than 1.50% by keeping the raw coal tar at 130 °C for 4 h.

Key words: high temperature coal tar; dewatering and desalting; demulsifier; influencing factor

0 引 言

20 世纪末开始, 国内煤化工产业快速发展, 尤其是高温煤焦油已经从传统的加工工艺转向煤焦油加氢转化技术, 高温煤焦油加氢转化技术不仅实现了煤焦油分质分级综合利用, 提高了轻油收率和产品质量, 还解决了催化剂床层堵塞和催化剂中毒等

问题, 实现工业化装置长周期运转^[1-3]。但是在现代工业化煤焦油加工生产过程中, 设备腐蚀普遍存在且非常严重, 主要原因是煤焦油中含有较多的硫离子和氯离子盐^[4], 这些硫离子和氯离子盐的腐蚀主要表现为电化学腐蚀、冲击腐蚀、晶间腐蚀和点蚀^[5], 但是由于煤焦油与水的密度差较小, 并且乳化现象比较严重, 所以煤焦油脱水脱盐困难, 目前可

收稿日期: 2016-01-11; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.013

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B04); 煤炭科学技术研究院有限公司技术创新基金资助项目(2014CX01)

作者简介: 朱肖曼(1978—), 女, 山东定陶人, 副研究员, 硕士, 从事煤炭直接液化、煤焦油加工工艺及煤基油品加工工艺和分析工作。E-mail: zhuxiaoman1999@sina.com

引用格式: 朱肖曼, 张晓静, 马博文. 高温煤焦油脱水脱盐工艺优化研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(3): 61-64, 68.

ZHU Xiaoman, ZHANG Xiaojing, MA Bowen. Dewatering and desalination process optimization technology of high temperature coal tar[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 61-64, 68.

用的煤焦油脱水脱盐预处理技术非常有限^[6]。王芳杰等^[7]以某种中低温煤焦油为原料,考察了低温煤焦油的乳化现象,在实验室获得了优化的脱水试验条件;杨占彪等^[8]发明一种煤焦油的预处理方法,使净化后的煤焦油达到后续加工要求;李泓等^[9]、刘建春等^[10]则通过电脱盐设备在高压电场进行脱水脱盐脱渣处理,取得一定效果。基于多年煤焦油评价研究和工艺开发的基础,笔者提出了高温

煤焦油预处理工艺,其特点是在高温煤焦油水冷回收工艺基础上,对高温煤焦油脱水脱盐条件试验进行研究和评价,为煤焦油的脱水脱盐奠定理论基础。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

试验原料为典型的高温煤焦油,高温煤焦油、中低温煤焦油和原油的特性见表1。

表1 高温煤焦油、中低温煤焦油和原油的性质

Table 1 The properties of high temperature coal tar, low temperature coal tar and petroleum

原料	密度(20℃)/ (kg·m ⁻³)	残炭含 量/%	低级酚含 量/%	萘含 量/%	盐含量/ (mg·kg ⁻¹)	元素分析/%				
						w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O)
高温煤焦油	1 182.1	24.10	1.64	8.38	21.00	91.05	5.49	1.07	0.71	1.68
中低温煤焦油	1 060.1	7.19	5.09	0.38	60.00	83.47	8.37	0.83	0.17	7.14
大庆原油	861.7	3.10	0	0	6.08	87.32	11.83	0.16	0.11	0.58

原料	金属含量/(mg·kg ⁻¹)							组分分析(质量分数)/%				
	Fe	Ni	V	Na	Ca	Mg	Pb	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	甲苯不溶物
高温煤焦油	5.00	0.50	0.10	0.30	1.20	0.10	29.60	0.03	29.10	34.77	32.27	3.83
中低温煤焦油	72.00	0.80	0.10	6.30	61.52	6.35	0.73	12.83	16.12	49.61	17.28	4.16
大庆原油	5.19	3.06	1.29	2.36	5.09	0.12	0.05	69.53	23.11	7.28	0.08	0

由表1可知,试验用高温煤焦油密度很高,在20℃密度为1 182.1 kg/m³,残炭含量较高,萘含量较高;盐含量较高,为21 mg/kg(以NaCl计,下同);C含量很高,H含量很低,N含量较高。高温煤焦油饱和分含量很低,主要以芳香分、胶质和沥青质为主,三者含量高达96.14%。与中低温煤焦油和大庆原油相比,高温煤焦油具有密度大、碳含量高、胶质和沥青质含量较高的特点。特别强调的是,煤焦油中盐含量均较高,必须进行脱盐处理后才能进行深加工,防止设备腐蚀。

试验仪器是合成反应釜,带搅拌的恒温油浴,盐含量测定仪,水分测定仪。

1.2 试验过程

准确称量高温煤焦油样品50 g,加入合成反应釜,向合成反应釜内加入一定量的破乳剂,再加入一定量的工业去离子水或净化水,密封合成反应釜,然后使混合液混合均匀,放入恒温油浴内,升温至一定温度,然后恒温一定时间。恒温结束后将合成反应釜从恒温油浴中取出,冷却一定时间,进行油水分分离,对处理后的煤焦油进行盐含量和水含量测定,得到经处理后煤焦油的脱水脱盐技术指标。

2 结果与讨论

2.1 破乳剂对高温煤焦油脱水脱盐效果的影响

破乳剂是影响高温煤焦油脱水脱盐的关键因素,理想的破乳剂必须具备下列条件:较强的表面活性,良好的润湿性能,足够的絮凝能力,较好的聚结效果。参考石油系稠油或高酸高沥青质油的破乳剂^[11-15],对高温煤焦油脱水脱盐效率进行评价。

依据SY/T 5281—2000《原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》,在高温煤焦油中加入一定量的破乳剂,充分混合,恒温静止沉降脱水,记录不同时间脱出水量,观察脱出污水颜色及油水界面状况,测定水洗后油中盐含量和水含量。

试验所用破乳剂的质量浓度为100 mg/kg,水添加量为40%,破乳温度为120℃,破乳时间为5 h。按照上述方法将相同浓度的6种破乳剂(分别命名为1号~6号破乳剂)加入到高温煤焦油中,测得体系的脱水脱盐率与破乳时间的关系及破乳后脱水水质和油水界面状况,具体如图1所示。

由图1可知,添加破乳剂要比不添加破乳剂的脱盐效果好。6种破乳剂的脱盐、脱水效果均为:6

号≈5号>4号>3号>2号>1号>无破乳剂。5号破乳剂和6号破乳剂能使处理后的高温煤焦油的盐含量小于5 mg/kg,经处理后的高温煤焦油水含量小于1.5%。故推荐选用6号破乳剂(醇类聚醚破乳剂)。

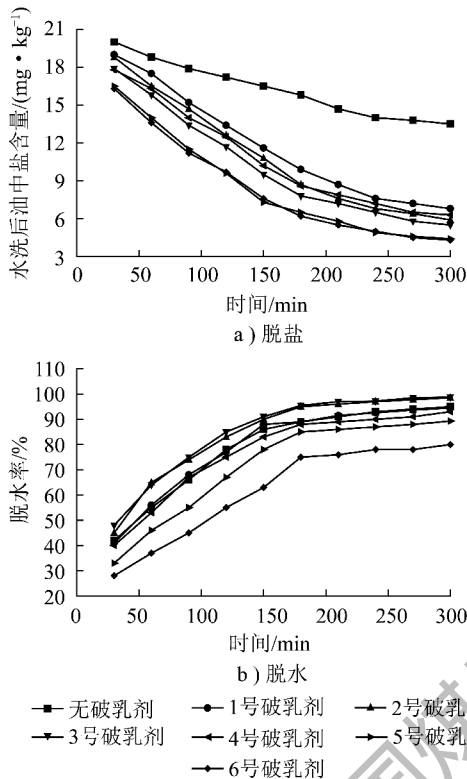


图1 不同破乳剂脱盐脱水效果

Fig. 1 Dewatering and desalting efficiency with different demulsifiers

2.2 破乳剂用量对高温煤焦油脱水脱盐效果影响

水添加量50%,破乳温度130℃,破乳时间5h的条件下,按照SY/T 5281—2000方法将不同含量的醇类聚醚破乳剂加入高温煤焦油中,考察破乳剂添加量对高温煤焦油脱水脱盐效果的影响,测得体系的脱水脱盐率与破乳时间的关系如图2所示。

由图2可知,随醇类聚醚破乳剂添加量的增加,高温煤焦油脱盐效果变好,经处理后的高温煤焦油盐含量均小于5.0 mg/kg。当破乳剂添加量为50 mg/kg时,脱水效率较低,经处理后的煤焦油水含量为5.5%;当破乳剂含量≥100 mg/kg时,处理后的高温煤焦油水含量均小于2.0%;从破乳剂成本、后续加工油品质量及脱盐效果综合考虑,优选破乳剂添加量为100 mg/kg。

2.3 水添加量对高温煤焦油脱水脱盐效果的影响

醇类聚醚破乳剂添加量100 mg/kg,破乳温度

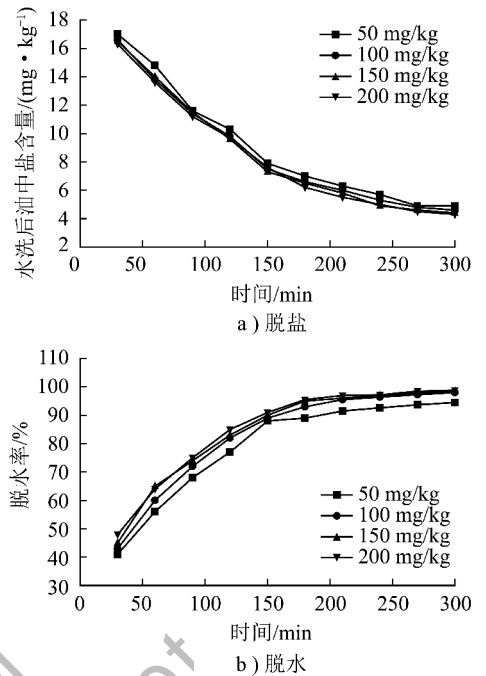


图2 不同破乳剂添加量脱盐脱水效果

Fig. 2 Dewatering and desalting efficiency with different demulsifier concentrations

120℃,破乳时间5h的条件下,按照SY/T 5281—2000方法将不同含量的水加入高温煤焦油中,考察水添加量对高温煤焦油脱水脱盐效果的影响,测得体系的脱水脱盐率与破乳时间的关系如图3所示。

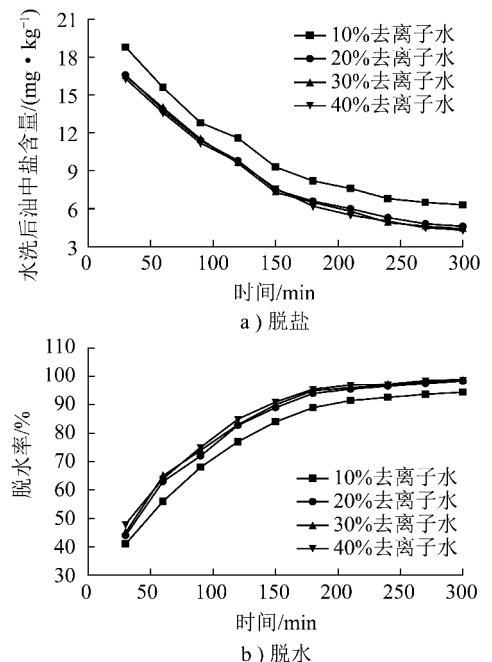


图3 不同水添加量脱盐脱水效果

Fig. 3 Dewatering and desalting efficiency with different purified water concentrations

由图3可知,随着水添加量的增加,高温煤焦油脱盐效果越好,添加量超过20%后脱盐效果没有明显增大,处理后的高温煤焦油盐含量小于5 mg/kg;水添加量小于20%时,高温煤焦油脱水率明显偏低,处理后的高温煤焦油水含量为5.7%;水添加量大于20%时,高温煤焦油的脱水率影响不明显,处理后的高温煤焦油水含量均小于1.5%;故优选水添加量为20%。

2.4 操作温度对高温煤焦油脱水脱盐效果的影响

醇类聚醚破乳剂添加量100 mg/kg,水添加量20%,破乳时间5 h的条件下,按照SY/T 5281—2000方法研究不同温度下的高温煤焦油脱水脱盐效果,测得体系的脱水脱盐率与破乳时间的关系如图4所示。

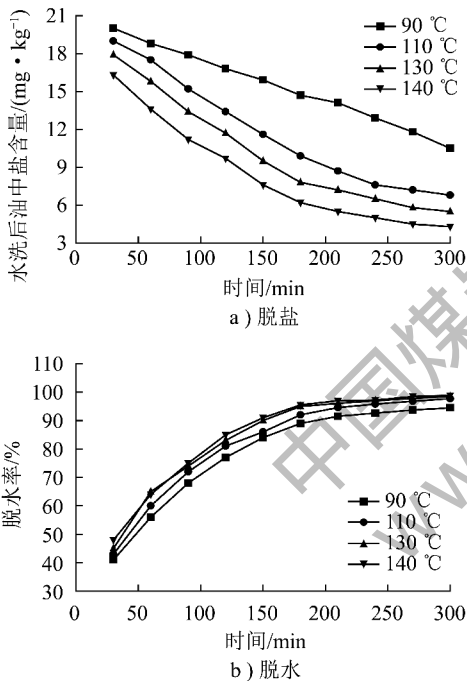


图4 不同脱盐温度的脱盐脱水效果

Fig.4 Dewatering and desalting efficiency with different temperature

由图4可知,随着温度的升高,高温煤焦油脱盐脱水效果越好,且对脱盐效果影响明显。脱盐温度超过130 °C时,处理后的高温煤焦油盐含量小于5 mg/kg;脱盐温度超过130 °C时,处理后的高温煤焦油水含量均小于1.5%;优选破乳温度为130 °C。

由图1~图4可知,随着破乳时间增加,200 min前高温煤焦油的脱水脱盐效果越好,在200 min后脱水脱盐效果趋于平衡。考虑到能耗及设备的利用率,优选破乳时间为4 h。

3 结 论

1) 选用醇类聚醚破乳剂对高温煤焦油进行预处理,脱盐脱水效果最好,经处理后的高温煤焦油盐含量小于5 mg/kg,水含量小于1.5%,且分出的水层清晰、液面较齐;

2) 当醇类聚醚破乳剂添加量>100 mg/kg时,高温煤焦油的脱盐脱水效果趋于平衡,经处理后的高温煤焦油盐含量小于5.0 mg/kg,水含量小于2.0%,优选破乳剂添加量为100 mg/kg;

3) 当水添加量>20%时,高温煤焦油脱盐脱水效果趋于平衡,经处理后的高温煤焦油盐含量小于5 mg/kg,水含量小于1.50%,优选水添加量为20%;

4) 当破乳温度>130 °C,高温煤焦油脱盐脱水效果趋于平衡,经处理后的高温煤焦油盐含量小于5 mg/kg,水含量小于1.50%,优选破乳温度为130 °C;

5) 当破乳时间超过200 min时,高温煤焦油脱盐脱水效果趋于平衡,优选破乳时间为4 h。

参考文献(References):

- [1] 魏忠勋,王宗贤,甄凡瑜,等.国内高温煤焦油加工工艺发展研究[J].煤炭科学技术,2013,41(4):114-118,123.
Wei Zhongxun, Wang Zongxian, Zhen Fanyu, et al. Study on development of hightemperature coal tar processing technique in China [J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(4): 114-118, 123.
- [2] 王守峰,吕子胜.一种煤焦油延迟焦化加氢组合工艺方法:200810209558.5[P].2008-11-28.
- [3] 张晓静,李文博.一种非均相催化剂的煤焦油悬浮床加氢方法:201010217358.1[P].2010-06-23.
- [4] 祝剑剑,朱承飞,魏无际,等.煤焦油馏分塔的腐蚀原因分析及评价[J].材料保护,2007,40(8):71-73.
Zhu Jianjian, Zhu Chengfei, Wei Wuji, et al. Study on the corrosion theory and evaluation of the distillation tower in the coal tar high temperature processing technique [J]. Materials Protection, 2007, 40(8): 71-73.
- [5] 汪旭.煤焦油加工腐蚀机理及防腐技术探讨[J].燃料与化工,2013,44(5):50-53.
Wang Xu. Research on corrosion mechanism and anti-corrosion technology for coal tar refinery [J]. Fuel & Chemical Processes, 2013, 44(5): 50-53.
- [6] 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,2007:33-37.
- [7] 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.

(下转第68页)

口谈判筹码。建议国家择机在沿海地区建设煤制天然气示范项目,积极探索沿海地区新型天然气来源形式和煤炭清洁利用方式。

参考文献 (References):

- [1] 陈贵锋,罗腾. 煤炭清洁利用发展模式与科技需求[J]. 洁净煤技术,2014,20(2):99-103.
Chen Guifeng, Luo Teng. Development patterns and technology requirements of clean coal utilization[J]. Clean Coal Technology, 2014,20(2):99-103.
- [2] 付子航. 中国东南沿海发展煤制天然气的可行性[J]. 天然气工业,2009,29(10):117-120,150-151.
Fu Zihang. Feasibilities of building synthetic natural gas (SNG) plants in the coast of Southeast China[J]. Natural Gas Industry, 2009,29(10):117-120,150-151.
- [3] 冯立群. 中国煤炭进口来源分析[D]. 呼和浩特:内蒙古大学,2012.
- [4] 赵晓. 中国煤制天然气试错 大唐克旗项目停产[N]. 第一财

经日报,2014-03-31(B04).

- [5] 杨青. 管道建设成本每公里1000万[N]. 北京青年报,2013-12-09(B03).
- [6] 鲁平. 我国LNG海上运输安全评价[D]. 大连:大连海事大学,2013.
- [7] 陈显伦. 煤制天然气项目经济性分析[J]. 化学工业,2011,29(1):32-34.
Chen Xianlun. Economic analysis on coal gas project[J]. Chemical Industry,2011,29(1):32-34.
- [8] 吴齐伟. 国内外LNG供需现状及价格趋势分析[J]. 天然气技术与经济,2014,8(2):60-64,80.
Wu Qiwei. Current status of supply and demand in LNG Markets and LNG price trend in and outside China[J]. Natural Gas Technology and Economy,2014,8(2):60-64,80.
- [9] 钱军. 2014年中国LNG进口量及LNG进口价格[EB/OL]. (2015-02-13). <http://www.nengyw.com/trq/trqzx/201502/00004242.html>.
- [10] 陈兢. GF天然气分布式能源商业计划书[D]. 广州:华南理工大学,2013.

(上接第64页)

- Wang Fangjie, Zhang Shu, Ren Haohua, *et al.* Study on the dewatering method for low temperature coal tar[J]. Coal Conversion, 2013,36(4):46-51.
- [8] 杨占彪,王树宽. 煤焦油的预处理方法:201210307558.5[P]. 2012-11-28.
- [9] 李泓,韦伟,王龙祥. 一种高温煤焦油电脱盐、脱水、脱渣方法:201110371877.8[P]. 2011-11-09.
- [10] 刘建春,王龙祥. 煤焦油预处理工艺及成套设备:200910224893.7[P]. 2009-11-26.
- [11] 杜玉海. 高胶质沥青质稠油特性破乳剂研究与筛选评价[D]. 天津:天津大学,2006:22-33.
- [12] 张志庆,徐桂英,王芳,等. 新型酚胺聚醚破乳剂的原油脱水研究[J]. 山东大学学报(理学版),2004,39(3):84-87.
Zhang Zhiqing, Xu Guiying, Wang Fang, *et al.* Demulsification of crude oil emulsions with a novel polyether demulsifier[J]. Journal

of Shandong University,2004,39(3):84-87.

- [13] 吴凯凯,梁广川,马培红,等. 聚醚型稠油破乳剂破乳效果影响因素分析[J]. 天然气与石油,2010,28(2):12-14.
Wu Kaikai, Liang Guangchuan, Ma Peihong, *et al.* Study on demulsification efficiency of polyether heavy oil demulsifier[J]. Natural Gas and Oil,2010,28(2):12-14.
- [14] 刘欢乐. 聚合物型原油破乳剂的合成与破乳剂性能研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2004,19(5):51-56.
Li Huanle. Synthesis and demulsifying behavior of polymeric crude oil demulsifier[J]. Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science Edition),2004,19(5):51-56.
- [15] 王瑞,唐晓东,汪芳,等. 辽河油田老化稠油破乳剂的合成与评价[J]. 断块油气田,2011,18(3):400-402.
Wang Rui, Tang Xiaodong, Wang Fang, *et al.* Synthesis and evaluation of demulsifiers for aged heavy oil in Liaohe oilfield[J]. Fault-Block Oil & Gas Field,2011,18(3):400-402.