

# 煤直接液化残渣萃余物中萃取剂回收技术研究

高妍<sup>1</sup>, 王天宝<sup>1</sup>, 杜皓蕾<sup>1</sup>, 谭永鹏<sup>1</sup>, 吕宁<sup>2</sup>

(1. 天华化工机械及自动化研究设计院有限公司, 甘肃 兰州 730060; 2. 兰州石化职业技术学院, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:**为实现煤直接液化残渣萃余物中萃取剂的有效回收,采用薄膜干燥机作为干燥回收设备进行干燥回收试验,并开发了适用于工业化的煤直接液化残渣萃余物中萃取剂的回收工艺。结果表明,利用薄膜干燥机对煤直接液化残渣萃余物中萃取剂进行回收完全可行,蒸汽压力0.5 MPa,进料量120 kg/h时,萃取剂回收率可满足>92%的要求,干燥试验传热系数平均值约为71.62 W/(m<sup>2</sup>·℃)。针对萃取剂的回收开发了采用N<sub>2</sub>作为载气的密闭循环工艺。该工艺采用带搅拌及间接加热功能的薄膜干燥机作为干燥设备,从干燥机蒸发出的萃取剂经文丘里塔除尘以及吸收塔冷凝回收后可实现再利用,同时N<sub>2</sub>送回干燥机密闭循环使用,工艺流程简单、安全稳定,可操作性强。

**关键词:**煤直接液化残渣;萃余物;萃取剂回收;薄膜干燥

中图分类号:TQ529

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)06-0067-05

## Extractant recycle from raffinate of direct coal liquefaction residue

GAO Yan<sup>1</sup>, WANG Tianbao<sup>1</sup>, DU Haolei<sup>1</sup>, TAN Yongpeng<sup>1</sup>, LYU Ning<sup>2</sup>

(1. Tianhua Institute of Chemical Machinery and Automation Co., Ltd., Lanzhou 730060, China;

2. Lanzhou Petrochemical College of Vocational Technology, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** In order to recycle extractant from raffinate of direct coal liquefaction residue, a recycling experiment was carried out with film drier. The corresponding recycling process which was suitable for industrial application was also developed. The results showed that, when the steam pressure and input quantity was 0.5 MPa and 120 kg/h, the recovery was more than 92%, the average heat transfer coefficient was about 71.62 W/(m<sup>2</sup>·℃). The closed recycling process adopted N<sub>2</sub> as carrier gas, film drier with stirring and indirect heating properties as drying equipment. The extractant from drier could be recycled after treated by venturi tower and absorbing tower. Meanwhile, N<sub>2</sub> was also recycled. The process was simple, safe, stable and easy to operate.

**Key words:** direct coal liquefaction residue; raffinate; extractant recycle; film drier

## 0 引 言

煤液化残渣通常为煤加氢液化产物经过减压蒸馏后得到的残渣,煤液化过程将产生占总进煤量20%~30%的液化残渣。该液化残渣中包含重质液化油、沥青类物质及未转化的煤等,其中,重质油及沥青类物质约占残渣的50%。随着煤直接液化产业化的快速发展,如何高效利用煤液化残渣成为近几年的研究重点。传统的燃烧<sup>[1-2]</sup>、干馏<sup>[3-6]</sup>及气化<sup>[7-10]</sup>等方法不能发挥残渣的独特优势,目前,采用

有机溶剂(或萃取剂)萃取残渣中的重质油及沥青质类物质来生产高附加值产品是提高煤液化残渣经济性的新途径。王晓亮<sup>[11]</sup>为了更好地从煤液化残渣中提取有机组分,筛选了萃取效果较好的离子液与分散剂复配进行残渣的萃取,研究表明,在一定复配比例及温度下,萃取收率约55.9%。赖世耀等<sup>[12]</sup>利用有机溶剂、液化馏分油、离子液复合萃取剂等从残渣中分离得到沥青烯或前沥青稀,用于生产高性能碳纤维材料,实现煤直接液化残渣的高效利用。周颖等<sup>[13]</sup>利用煤液化残渣制备碳材料,以煤液化残

收稿日期:2015-05-21;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.06.017

作者简介:高妍(1984—),女,辽宁辽阳人,工程师,硕士,从事干燥系统方面的研究工作。E-mail:gy8457@163.com

引用格式:高妍,王天宝,杜皓蕾,等.煤直接液化残渣萃余物中萃取剂回收技术研究[J].洁净煤技术,2015,21(6):67-71.

GAO Yan, WANG Tianbao, DU Haolei, et al. Extractant recycle from raffinate of direct coal liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 67-71.

渣中分离的沥青烯类组分为碳源,硝酸钴为金属前驱体,聚乙二醇为致孔剂,制备了纳米钴离子均匀分散于炭基体上的钴炭复合材料。但目前的研究主要集中在利用液化残渣萃取分离得到的有机质进行高附加值产品的制备,对于液化残渣萃取后的固液分离及萃取物滤饼中溶剂的回收鲜有报道。由于采用过滤设备分离后的萃取物滤饼中还含有20%~30%甚至更高的含油萃取剂,将该部分萃取剂回收后循环再利用可有效降低操作成本,对提高残渣高附加值利用的经济性意义重大。笔者通过试验研究了液化残渣经萃取剂萃取后的固体萃取物滤饼经薄膜干燥机间接加热回收溶剂的可行性,开发了适用于工业化应用的回收工艺,以期达到回收液化残渣萃取物滤饼中萃取剂的目的。

## 1 煤液化残渣萃取物溶剂回收可行性研究

### 1.1 试验原料及设备

试验以压力过滤机<sup>[14]</sup>过滤后的萃取物滤饼为原料。

采用JG-3薄膜干燥机<sup>[15]</sup>作为萃取剂回收设备,换热面积3 m<sup>2</sup>,功率5.5 kW。薄膜干燥机(冷却机)是天华化工机械及自动化研究设计院有限公司在多年开发间接加热型干燥技术的基础上,消化吸收国外先进技术后开发出的一种先进干燥设备。干燥所需热量通过筒体夹套及搅拌轴间接提供,湿物料中水分受热汽化,随着搅拌轴不断转动,湿物料与加热面不断更新,物料得到最大限度地混合、干燥。薄膜干燥机(冷却机)主要由壳体、搅拌轴、端板、轴端密封结构、传动系统等部件组成。搅拌轴是干燥过程的主要换热部件,由轴头、轴管及空心叶片等组成。搅拌轴的内部结构设计为套管式汽、液共用型结构,该结构使干燥机通入冷却水时可作为冷却机使用。叶片采用圆盘形结构,顶端上装有一定角度的刮板,刮板在干燥过程中呈螺旋状推进物料。叶片传热面积大,设备处理能力大。密封结构在常规的填料和氮气反吹系统的密封基础上,增加了浮环密封结构,有效防止系统内物料的泄露,保证系统安全。

其他设备主要有:SDRQ-G-90电加热蒸汽锅炉,蒸汽压力0.1~0.7 MPa可调;HRQ-13冷凝器,换热面积13 m<sup>2</sup>;MA-100快速水分分析仪;BSA124S-CW电子天平,最大称量120 g,精度±0.1 mg;TI130红外测温仪,测温范围-20~350℃。

### 1.2 试验流程

将来自压力过滤机的原料滤饼通过锁气阀连续均匀加至薄膜干燥机,薄膜干燥机的壳体及夹套中通入0.5 MPa饱和蒸汽,物料中挥发分萃取剂在干燥机中不断汽化并送至冷凝器中回收,干燥后的产品通过锁气阀排出干燥机。干燥过程中采用N<sub>2</sub>作为载气。试验流程如图1所示。

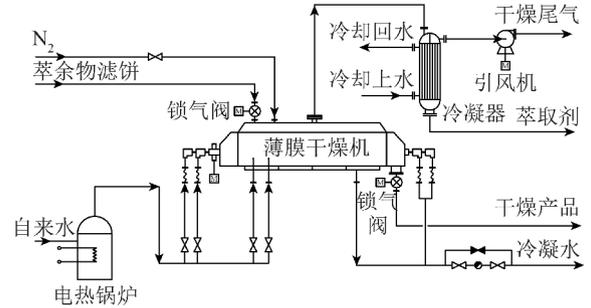


图1 薄膜干燥试验流程示意

### 1.3 试验方法

- 1) 选择一定量的原料进行静态干燥试验,测定其干燥及干燥速率曲线;
- 2) 蒸汽压力一定时,改变进料量进行干燥试验,考察不同进料量时,产品的湿含量及萃取剂回收率,验证薄膜干燥方法的可行性;
- 3) 蒸汽压力及进料量一定时,通过重复干燥试验,计算薄膜干燥机对物料的传热系数。

### 1.4 试验结果与讨论

#### 1.4.1 干燥曲线及干燥速率曲线的测定

试验选取原料滤饼样约6 g进行静态干燥试验,分析温度130℃。原料干燥曲线及干燥速率曲线如图2所示。

干燥曲线为物料绝干水分与干燥时间的关系曲线,表明在一定干燥条件下,热空气将物料干燥至恒定水分时所需干燥时间。由图2a可知,原料滤饼的初始绝干湿含量为0.42 kg/kg(每千克绝干料的湿含量,下同),即湿基湿含量为30.5%。当热空气与物料开始接触后,物料水分开始下降直至恒定不变,静态干燥过程需要6 min。干燥速率曲线为干燥速率随湿含量变化的曲线。由图2b可知,干燥前期为物料预热段,随着物料绝干湿含量不断减少,干燥速率逐渐增大。当干燥速率出现最大值36.34 g/h时,经历短暂的恒速干燥段后进入降速干燥段。干燥过程的恒速阶段较短,在绝干湿含量约为0.235 kg/kg,即湿基湿含量19%时,干燥过程进入降速干燥阶段。因此,为降低出料湿含量,在后续动

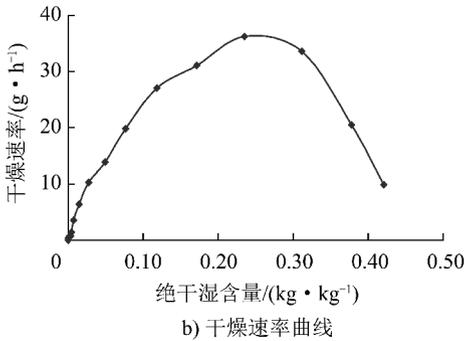
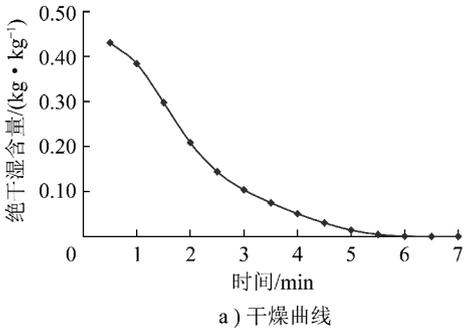


图2 干燥曲线和干燥速率曲线

态干燥试验中需延长物料在干燥机中的停留时间。

#### 1.4.2 进料量对萃取剂回收率的影响

设定蒸汽压力 0.5 MPa,分析温度 130 ℃,通过增加薄膜干燥机出料堰板高度以及降低干燥机转速(设定干燥机热轴转速 12 r/min)延长物料停留时间,测定不同进料量时萃取剂的回收率,结果见表 1。

表 1 进料量对萃取剂回收率的影响

进料量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	进料温 度/℃	进料湿 含量/%	产品温 度/℃	产品湿含 量/%	萃取剂回 收率/%
80	21	30.80	88.0	1.50	96.58
100	21	31.01	87.2	2.01	95.44
120	21	31.02	82.1	3.08	92.93
140	21	30.50	79.3	8.21	79.62

由表 1 可知,随着进料量的减少,萃取剂回收率逐渐增加,当进料量  $\leq 120$  kg/h 时,出料湿含量  $\leq 3.08\%$ ,萃取剂回收率  $> 92\%$ ;进一步增加进料量,萃取剂回收率明显下降。说明通过薄膜干燥的方法蒸发萃取剂比较理想,且无物料黏壁现象,只要控制进料量  $\leq 120$  kg/h,即可满足回收率  $> 92\%$  的要求,且进料量越小,回收率越高。

由于干燥试验过程为半敞开过程,干燥后的物料直接落入加盖容器中,密封性较差,扬尘现象不可避免。同时,试验中发现出料湿含量越小,即回收率越高时,扬尘越明显。为减少扬尘,在能够满足回收

率要求情况下,选取进料量 120 kg/h 进行试验。

#### 1.4.3 传热系数的计算

蒸汽压力 0.5 MPa,进料温度 20 ℃,进料量 120 kg/h 时,进行重复性试验。萃取剂回收率及计算传热系数见表 2。

表 2 萃取剂回收率及计算传热系数

进料湿 含量/%	产品温 度/℃	产品湿 含量/%	萃取剂回 收率/%	计算传热系数/ (W·m <sup>-2</sup> ·℃ <sup>-1</sup> )
28.60	90.1	2.51	93.60	69.05
29.50	86.0	2.80	93.12	70.81
30.70	82.3	2.90	93.26	73.10
31.02	78.2	3.12	92.88	73.53

考虑到试验设备的散热,计算中取热损失为 20%。由表 2 可知,薄膜干燥机对物料的传热系数平均值为 71.62 W/(m<sup>2</sup>·℃)。说明进料量一定的情况下,进料湿含量波动时,出料产品湿含量及萃取剂回收率随之波动,进料湿含量越高,则出料产品温度越低,萃取剂回收率越低,计算传热系数越大。

#### 1.4.4 存在问题及解决思路

1) 试验中蒸发出来的萃取剂含有一定量粉尘,若长期运行,下游管线、冷凝器等容易堵塞,因此,工程设计中需考虑除尘,以保证下游设备的可靠运行。

2) 干燥后的残渣湿含量低,产品粒度小,扬尘现象明显,因此,工程设计中需考虑干燥后残渣的避尘设计,同时应合理设计干燥机密封结构防止干燥物泄漏。

3) 工业装置为封闭系统,因此实际传热系数较试验计算值高,出料温度也较试验值高。

4) 工业装置可适当提高加热蒸汽压力,蒸汽压力越高,传热温差越大,越利于传热,干燥效果理想。

## 2 工业放大设计

### 2.1 设计条件

针对萃取剂的回收开发了采用 N<sub>2</sub> 作为载气的密闭循环工艺。萃取剂回收系统工业装置设计条件如下:

处理物料	液化残渣萃取残留物
处理量/(t·h <sup>-1</sup> )	25
生产时间/(h·a <sup>-1</sup> )	7200
进口湿含量/%	30
产品萃取剂含量/%	$\leq 3$
加热蒸汽压力	0.8 MPa 饱和蒸汽

排放尾气粉尘质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )  $\leq 30$

根据以上设计条件,系统主要配置为:薄膜干燥机及薄膜冷却机换热面积  $220 \text{ m}^2$ ;增湿机规格  $\phi 1500 \text{ mm} \times 5860 \text{ mm}$ ;文丘里洗涤塔规格  $\phi 1500 \text{ mm} \times 6860 \text{ mm}$ ;吸收塔规格  $\phi 2000 \text{ mm} \times 15286 \text{ mm}$ 。系统进出料采用锁气阀。

## 2.2 工艺流程

液化残渣萃取余物中萃取剂的回收工业装置主要由薄膜干燥机、薄膜冷却机、增湿机、锁气阀、泥浆泵、文丘里洗涤塔、吸收塔、循环泵、冷却器、引风机、氮气加热器以及管道、阀门、电气、仪表及控制系统等组成,工艺流程如图3所示。

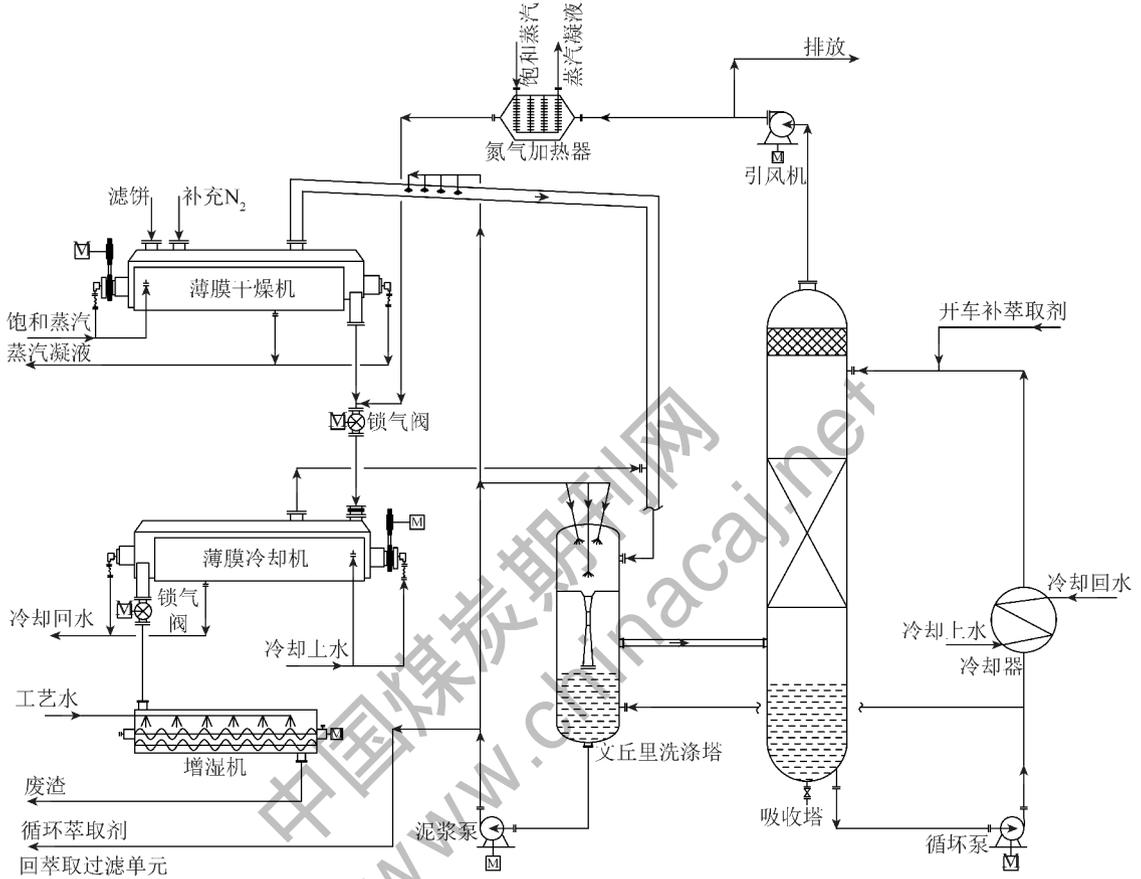


图3 液化残渣萃取余物中萃取剂的回收工艺流程

将来自萃取过滤单元的滤饼(湿含量约30%)送入薄膜干燥机中,在干燥机转动的热轴及夹套中通入饱和蒸汽,物料被搅拌的同时与蒸汽间接换热,萃取剂不断汽化蒸发,由循环  $\text{N}_2$  携带出干燥机,送入文丘里洗涤塔;文丘里洗涤塔塔底的溶剂通过泥浆泵增压后送入塔顶,并通过喷嘴喷入塔内,与来自干燥机的干燥尾气接触在文丘里管中进行洗涤除尘;除去大量粉尘后的气体在引风机的抽吸作用下进入吸收塔,塔底循环溶剂经循环泵增压,并经冷却器降温后由塔顶送入吸收塔,在吸收塔内下降的循环液与塔底上升的气体逆向接触传质传热,到达塔顶后的  $\text{N}_2$  温度为  $40 \sim 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  通过引风机送至氮气加热器加热至约  $120^\circ\text{C}$  后送回干燥机中循环使用,少量  $\text{N}_2$  排放。吸收塔塔底回收的萃取剂通过循

环泵送入至文丘里洗涤塔中,并由泥浆泵送回萃取过滤单元循环使用。

干燥后的残渣(萃取剂含量  $\leq 3\%$ )通过锁气阀送入薄膜冷却机中与冷却水间接接触换热,温度冷却至  $65^\circ\text{C}$  以下后送入增湿机中,增湿机内喷入雾化工艺水,残渣与水在增湿机中充分混合成泥浆后排放至安全地点。

## 2.3 工艺特点

本技术回收的萃取剂多为有毒有害、易挥发的有机溶剂,且干燥后的残渣粉尘量大,如发生泄漏会有爆炸危险,因此需在惰性气氛下操作。系统的设计充分考虑了系统的安全可靠性,具体特点如下:

1) 薄膜干燥机及冷却机采用微负压操作,压

力-100 Pa,可有效防止粉尘及有毒有机蒸汽的泄漏。

2)采用N<sub>2</sub>作为载气的密闭循环系统,系统内部氧含量低,不仅可提高系统的稳定性、安全性,同时可降低N<sub>2</sub>消耗量,节约成本。

3)干燥后的残渣经薄膜冷却机冷却和增湿机增湿后排放,避免了扬尘,有效防止高温下残渣粉尘自燃和粉尘爆炸的危险,改善现场环境。

4)干燥机尾气排出管道设计为倾斜管道(倾斜角度≥5°),并设计喷淋结构,可有效防止因干燥尾气中细小粉尘黏度大,导致积灰、管道堵塞等风险。

5)干燥尾气中粉尘含有重质油,黏度大,因此采用湿法除尘,除尘后的尾气送入吸收塔回收萃取剂,可有效防止吸收塔填料以及冷却器堵塞。

### 3 结 论

1)提出了采用薄膜干燥机回收煤液化残渣中萃取剂的方法,通过试验验证了该方法对于萃取剂回收的可行性。结果表明,蒸汽压力0.5 MPa,进料量120 kg/h时,萃取剂的回收率>92%,干燥传热系数平均值约为71.62 W/(m<sup>2</sup>·℃)。

2)根据试验研究及相关数据开发了适用于工业装置的惰性气氛下的密闭循环工艺。该工艺采用N<sub>2</sub>作为载气,通过薄膜干燥机将残渣萃取物中的萃取剂蒸发汽化,并通过文丘里除尘以及冷却吸收的方法回收萃取剂。干燥后的残渣经间接冷却和喷水增湿后达到抑尘的目的。所采用的设备均为成熟、可靠的设备,且工艺流程简单、安全稳定,可操作性强。

3)该技术可推广应用于类似易燃易爆物料的处理或需要回收物料中挥发分的工艺中。

#### 参考文献:

- [1] 周俊虎,方磊,程军.煤液化残渣硫析出动态特性的研究[J].动力工程,2005,25(3):412-415.
- [2] 周俊虎,方磊,程军.煤液化残渣与褐煤混合燃烧硫污染物排放规律[J].浙江大学学报(工学版),2006,40(1):131-138.
- [3] 楚希杰,李文,白宗庆,等.神华煤直接液化残渣热解特性研究[J].燃料化学学报,2009,37(4):393-397.
- [4] Cui H Y J, Liu Z, Bi J. Effects of remained catalysts and enriched coal minerals on devolatilization of residual chars from coal liquefaction[J]. Fuel, 2002, 81(11/12):1525-1531.
- [5] Benito A M, Fernandez J, Miranda J L. Visbreaking of an asphaltic coal residue[J]. Fuel, 1995, 74(6):922-927.
- [6] 周俊虎,方磊,程军,等.神华煤液化残渣的热解特性研究

[J].煤炭学报,2005,30(3):349-352.

- [7] 崔洪,杨建丽,刘振宇.煤液化残焦基本性质及气化活性的考察研究[J].燃料化学学报,1999,27(S1):15-19.
- [8] 楚希杰,李文,白宗庆.神华煤直接液化残渣水蒸气和CO<sub>2</sub>气化反应性研究[J].燃料化学学报,2010,38(1):1-5.
- [9] Ralf Kopsel H Z. Catalytic effects of ash components in low rank coal gasification 1: gasification with carbon dioxide[J]. Fuel, 1990, 69(3):275-281.
- [10] 崔洪,杨建丽,刘振宇.煤直接液化残渣的性质与气化制氢[J].煤炭转化,2001,24(1):15-19.
- [11] 王晓亮.离子液体提取液化残渣及其回收的研究[D].北京:北京化工大学,2012:13-21.
- [12] 赖世耀,陈学连,盛英,等.一种用于从煤液化残渣中分离沥青烯、前沥青烯/或重质油的离子液复合萃取剂:中国,201010614927[P].2011-05-04.
- [13] 周颖,张艳,李振涛,等.以煤炭直接液化残渣为原料制备炭纳米管[J].煤炭转化,2007,30(3):14-44.
- [14] 赵旭,张万尧,王瑞.一种过滤、洗涤、干燥一体化的连续式压力过滤器:中国,200920144208[P].2009-10-17.
- [15] 赵旭,张万尧,杨喜龙,等.薄膜干燥机:中国,201420010597[P].2014-01-08.

(上接第66页)

液固分离设备等以彻底消除煤粉漂移,为煤直接液化项目的“安、稳、长、满、优”运行奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] 相宏伟,唐宏青.煤化工工艺技术评述与展望:煤间接液化技术[J].燃料化学学报,2001,29(4):289-298.
- [2] 张玉卓.神华集团大型煤炭直接液化项目的进展[J].中国煤炭,2002(5):8-9.
- [3] 丰洋.煤制油的现状和进展[J].中国石油和化工,2005(4):73.
- [4] 舒歌平,史士东,李克健,等.煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社,2003.28.
- [5] 高晋生,张德祥.煤液化技术[M].北京:化学工业出版社,2005:125-130.
- [6] 李克健,史士东,李文博.德国IGOR煤液化工艺及云南先锋褐煤液化[J].煤炭转化,2001,24(2):13-16.
- [7] 张玉卓.中国神华煤直接液化技术新进展[J].中国科技能源,2006(2):32-35.
- [8] 舒歌平.神华煤直接液化工艺开发历程及其意义[J].神华科技,2009,27(1):78-82.
- [9] 张玉卓,舒歌平,金嘉璐,等.一种煤炭直接液化的方法:中国,200410070249.6[P].2005-03-02.
- [10] 张继明,舒歌平.神华煤直接液化示范工程最新进展[J].中国煤炭,2010,36(8):11.
- [11] 李好管.煤直接液化技术进展及前景分析[J].煤化工,2002(3):8-12.