

煤液化残渣软化点测定方法研究

杜淑凤

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘要:采用环球法测定煤直接液化残渣的软化点,利用正交实验确定了实验的最佳分析条件为:样品粒度 0.35 mm,热浴介质为甘油,热浴初始温度 70 ℃,升温速率(5 ± 0.5) ℃/min。研究表明,升温速率是影响软化点测定结果准确度的关键因素,在实验过程中需严格控制。

关键词:煤液化残渣;软化点;测定方法

中图分类号:TQ529;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)06-0027-03

煤液化残渣是煤加氢液化产物减压蒸馏后的残留物,由未转化的液化原料煤、煤中无机矿物质、液化催化剂和液化重油构成,是一种高碳、高灰和高硫的物质^[1]。煤液化残渣是一种非晶体、没有严格熔点的粘性物质,随着温度升高逐渐变软,粘度降低,其软化并非是在一个固定温度下发生^[2]。因此软化点必须严格按照实验方法来测定,才能使结果准确。实验过程中发现,影响软化点结果准确性的因素很多,其中的主要因素是:样品粒度、熔样温度、试样制备后的放置时间、热浴初始温度和升温速率等。

1 实验设计

1.1 因素选择

软化点的测定是将2块水平残渣圆片置于肩状或锥状黄铜环中,每块残渣片置有1只钢球,在热浴中以一定的升温速率加热热浴介质,当试样软化到使2个放在残渣圆片上的钢球下落一定距离时的温度的平均值即为软化点^[3]。通过对软化点测定过程的分析以及实际操作发现:残渣的软化点取决于其受热的软化程度。影响这一过程的主要因素为

样品粒度、熔样温度、试样制备后的放置时间、热浴初始温度和升温速率。因此实验确立考察样品粒度、试样制备后的放置时间、热浴初始温度和升温速率4个因素,每个因素选取3个水平。正交实验因素和水平见表1。

表1 正交实验因素和水平

水平	因素			
	样品粒度/ mm	放置时间/ min	初始温度/ ℃	升温速率/ (℃·min ⁻¹)
1	0.35	30	40	4
2	0.25	60	60	5
3	0.20	90	70	6

1.2 样品选择

样品为煤炭科学研究总院0.1 t/d煤炭直接液化连续实验装置产出的液化残渣。

2 实验方法

2.1 仪器与原料

仪器:SD-0606T型自动沥青软化点实验器;瓷坩埚;刮刀;可调功率的电加热器。

收稿日期:2011-09-20 责任编辑:孙淑君

基金项目:煤炭科学研究总院科技发展基金资助项目(2009JC04)

作者简介:杜淑凤(1963—),女,北京人,高级工程师,从事煤直接液化的研究工作。

原料: 甘油; 液化残渣。

2.2 分析样品的制备

将煤液化残渣样品缩分, 取出适量, 分别研磨至所需粒度, 备用。

2.3 实验步骤

(1) 试样制备

取适量样品于瓷坩锅中, 在可调功率的电加热器上缓慢加热并搅拌样品, 至样品熔融且能够流动。在熔样过程中将预热的试样环置于热金属板上, 立即将熔好的样品倒入试样环中, 至样品稍高出环上边缘为止。在空气中冷却, 用预热的刮刀将试样与环面齐平。如果重复实验, 不能重新加热样品, 应在干净的坩锅中用新的样品进行熔样。

(2) 软化点测定

将制备好的试样环置于软化点测定器上, 装好定位器和钢球, 将测定器放入甘油浴中加热, 控制升温速率为设定值。当试样软化下垂接触到金属架时的温度, 即为样品的软化点。

3 结果与讨论

3.1 熔样温度的影响

熔样温度直接影响软化点测定结果的准确度。温度过低, 样品不能流动, 无法制样; 温度过高, 残渣中的低沸点物质容易溢出, 造成结果偏高。研究过程中, 对实验所选取的 4 个水平样品做了热分析, 热分析谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 软化点为 130.7、136.8、159.4、183.9 °C 的 4 个样品, 加热失重 1% 时的温度分别为: 243、263、285、305 °C, 超出实际软化点 112.3 ~ 126.2 °C。因此, 熔样温度不超过预计软化点 110 °C。

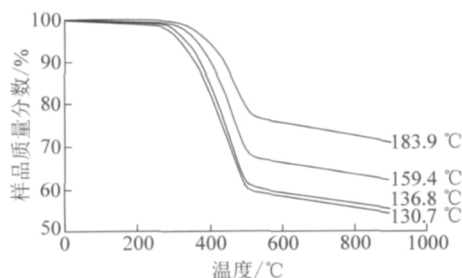


图 1 热分析谱图

3.2 其他因素的影响

实验数据及结果见表 2、图 2。

表 2 正交实验方案和实验数据

序号	样品粒度/ mm	放置时间/ min	初始温度/ °C	升温速率/ (°C · min ⁻¹)	软化点/ °C
1	0.35	30	40	4	183.5
2	0.35	60	60	5	184.5
3	0.35	90	70	6	187.5
4	0.25	30	60	6	186.5
5	0.25	60	70	4	184.6
6	0.25	90	40	5	184.5
7	0.20	30	70	5	185.5
8	0.20	60	40	6	187.2
9	0.20	90	60	4	184.3
K_1	555.50	555.50	555.20	552.40	1668.30
K_2	555.60	556.30	555.30	554.50	
K_3	557.00	556.30	557.60	561.20	
k_1	185.17	185.17	185.07	184.13	
k_2	185.20	185.43	185.10	184.83	
k_3	185.67	185.43	185.87	187.07	
R	0.50	0.27	0.80	2.93	

3.2.1 升温速率

正交实验数据中极差大小反映各因素对结果影响的程度。表 2 数据显示, 在实验的 4 个因素中, 升温速率的极差最大, 说明升温速率对软化点的影响最大。由图 2d) 可知, 随着升温速率的小幅增加, 软化点的测定结果明显升高。为便于与国标沥青软化点测定方法接轨, 升温速率选为与国标相同的 (5 ± 0.5) °C/min。

3.2.2 热浴初始温度

煤液化残渣软化点基本都在 100 °C 以上, 热浴介质选择甘油。用甘油做热浴介质的极限温度为 220 °C^[4]。甘油的粘度随温度的变化比较大, 99% 的甘油 20 °C 时粘度为 1150 mPa · s, 70 °C 时, 粘度降至 43.6 mPa · s^[5]。从图 2c) 可以看出, 甘油的初始温度对软化点结果的影响不大。因液化残渣的软化点比较高, 为保证甘油溶液温度的均匀性, 加热浴初始温度选为 70 °C。

3.2.3 样品粒度及放置时间

从图 2a)、2b) 可以看出, 样品粒度和试样制备后的放置时间对煤液化残渣软化点的测定结果基本没有影响, 可根据实际情况来确定。

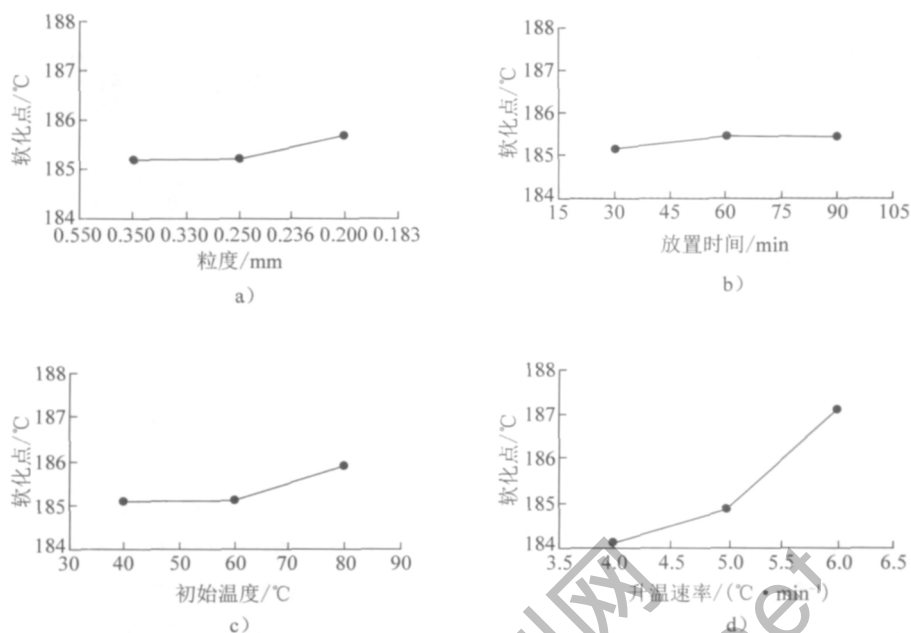


图2 样品粒度、放置时间、初始温度和升温速率对软化点结果的影响

4 结 论

(1) 残渣熔样的最高温度不超过预计软化点 110 °C。

(2) 煤液化残渣软化点测定的最佳条件: 样品粒度 0.35 mm, 热浴介质为甘油, 热浴初始温度 70 °C, 升温速率(5 ± 0.5) °C/min。

(3) 影响软化点测定结果准确度的关键因素是升温速率, 在实验过程中要严格控制。

参考文献:

- [1] 崔洪, 杨建丽, 刘振宇, 等. 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.
- [2] 杜淑凤. 煤液化残渣软化点测定方法的探讨[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(5): 46-48.
- [3] GB/T 4507—1999 沥青软化点测定法(环球法) [S].
- [4] 印永嘉. 大学化学手册[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1985: 379.
- [5] 谢劲松. 甘油[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984: 76.

Study on test methods for softening point of coal liquefaction residue

DU Shu-feng

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The ring-and-ball method was adopted to test the softening point of coal liquefaction residue. The optimum condition for the determination of softening point was confirmed by orthogonal test, while the sample size is 0.35 mm, glycerol is taken as heat bath medium, heating rate is (5 ± 0.5) °C/min. The results show that heating rate that matters the most to test results need to be controlled strictly.

Key words: coal liquefaction residue; softening point; test method

欢迎订阅, 欢迎赐稿, 欢迎刊登广告