

煤直接液化残渣性能及应用研究进展

张雅婕, 薛永兵, 刘振民

(太原科技大学 化学与生物工程学院, 太原 030021)

摘要:煤直接液化过程中经减压蒸馏产生了约 30% 左右的煤液化残渣, 煤直接液化残渣主要由未分离的重油、未转化的煤、催化剂等有机质与无机质构成, 开发煤直接液化残渣的高效清洁利用方式, 有利于实现煤炭资源的合理化应用, 有利于提高煤液化工工艺的完整性、降低液化成本。论述了煤直接液化残渣的组成与结构, 介绍了煤直接液化残渣中有机沥青烯、前沥青烯、有机大分子残渣、无机灰渣、催化剂的化学组成, 通过不同的萃取方式, 可以实现煤液化残渣的高效萃取及应用。系统介绍了煤直接液化残渣在气化制氢、气化制浆、共气化工工艺及气体排放等方面研究, 煤直接液化残渣的热解可以制备煤焦油, 共热解方式改变了煤焦油的结构, 提高了煤焦油的产率。煤直接液化残渣作为碳素制品可以为其提供碳源, 同时煤直接液化残渣中的无机催化剂促进了新型炭材料的形成。煤直接液化残渣的结构与天然湖沥青结构相似, 是潜在的沥青改性剂, 利用族组成分析法评价了改性沥青的改性效果, 其能够实现石油沥青的改性; 通过相容性评价, 进一步优化了煤直接液化残渣的改性性能。对煤直接液化残渣的应用做了进一步展望, 煤直接液化残渣在性质与应用方面的研究相当一部分还处于试验研究阶段, 煤直接液化残渣的萃取与应用存在许多问题。

关键词:煤直接液化残渣; 结构; 气化; 热解; 炭材料; 沥青改性剂

中图分类号: TQ536.4

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)05-0060-08

Research progress on the properties and applications of direct liquefaction residue of coal

ZHANG Yajie, XUE Yongbing, LIU Zhenmin

(School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030021, China)

Abstract: In the process of direct coal liquefaction, about 30% of coal liquefaction residues are produced by vacuum distillation. The coal direct liquefaction residues are mainly composed of unseparated heavy oil, unconverted coal, catalysts and other organic and inorganic substances. The development of coal direct liquefaction residues efficient and clean utilization methods are conducive to the rational application of coal resources and the improvement of the integrity and cost of coal liquefaction. This article mainly introduces the composition and structure of coal direct liquefaction residue, and the chemical composition of organic asphaltene, pre-asphaltene, organic macromolecular residue, inorganic ash residue and catalyst in coal direct liquefaction residue are introduced in detail. Through different ways of extraction, high-efficiency extraction and application of coal liquefaction residues can be achieved. The article systemly introduces the contents of coal direct liquefaction residues in gasification hydrogen production, gasification pulping, co-gasification process and gas discharge, etc. The pyrolysis of coal direct liquefaction residues can produce coal tar, and the co-pyrolysis method changes the structure of coal tar and improves the yield of coal tar. The coal direct liquefaction residue as a carbon product can provide a carbon source for it, and the inorganic catalyst in the coal direct liquefaction residue promotes the formation of new carbon materials. The structure of the coal direct liquefaction residue is similar to the structure of natural lake asphalt, and it is a potential asphalt modifier. The modification effect of each component on petroleum asphalt is analyzed by family composition to achieve the modification of petroleum asphalt. Through the com-

收稿日期: 2020-03-07; 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20030702

基金项目: 山西省重点研发计划资助项目(201903D121025); 山西省软科学资助项目(2018041043-1); 山西省研究生教育改革基金资助项目(2019JG160)

作者简介: 张雅婕(1995—), 女, 山西汾阳人, 硕士研究生, 研究方向为煤炭洁净转化、石油沥青改性。E-mail: 1055568784@qq.com。通讯作者: 薛永兵, 教授, 研究方向为煤炭洁净转化、石油沥青改性。E-mail: tykjdxxyb@163.com

引用格式: 张雅婕, 薛永兵, 刘振民. 煤直接液化残渣性能及应用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(5): 60-67.

ZHANG Yajie, XUE Yongbing, LIU Zhenmin. Research progress on the properties and applications of direct liquefaction residue of coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 60-67.



移动阅读

patibility evaluation method, the modification performance of coal direct liquefaction residue is further improved. The application of coal direct liquefaction residue is further prospected. However, a considerable part of the research on the properties and applications of coal direct liquefaction residues is still in the experimental research stage, and there are many problems in the extraction and application stages of coal direct liquefaction residues.

Key words: coal direct liquefaction residue; structure; gasification; pyrolysis; carbon material; asphalt modifier

0 引言

中国能源现状是“富煤, 缺油, 少气”, 油气资源严重不足, 但是从资源消费来看, 石油资源的需求量却逐年上升, 2013年石油资源消费量为7.1亿t, 2018年上升至8.8亿t。为缓解石油开采条件复杂且生产成本高的困境, 实现石油供应多元化, 减少对进口石油的依赖, 从能源安全的角度出发, 在国家大力支持下, 神华集团煤制油工程于2007年完成煤炭液化转化工艺技术百万吨级的煤制油工艺示范装置, 于2008年底投煤试产, 生产流程顺利打通, 生产出成型的油渣成品, 产出合格的柴油和石脑油, 获得了可行的煤液化技术, 实现了由煤炭资源制备油品, 同时也实现了煤炭资源的清洁高效利用。但是, 煤加氢液化产物经减压蒸馏回收油品与气体的同时, 产生了约30%的煤直接液化残渣(DCLR), 这部分残渣的分离与应用将直接影响煤液化工艺的完整性和成本。

1 煤直接液化残渣的组成与性质

经减压蒸馏后的DCLR是一种相对分子质量较大、杂原子含量高、极性很强的物质^[1], 其中高黏度与高杂原子含量是残渣的2个主要特征, 这与DCLR中存在的沥青烯等组分直接相关。残渣的软化点一般小于180℃, 使其能够保持一定的流动性以便泵送。

1.1 组成与结构特性

DCLR的化学组成包含重油、有机沥青烯、前沥青烯、有机大分子残渣、无机灰渣、催化剂等, 含有S、N、O等极性杂原子结构^[2], LI等^[3]发现, 通过氢键、 π -H键、 π - π 键等分子间的相互作用力, DCLR中的杂原子结构被缩合芳香族化合物组成的胶囊包裹。DCLR结构中沥青类物质具有高芳香性, 结构中芳香碳原子主要以苯结构的形式存在, 脂肪碳原子多以甲基和环状亚甲基形式存在, 芳香桥碳与周碳之比为0.115, 氧的主要存在形式为羰基和酯基; 氮元素的主要存在形式为吡咯结构^[4]。残渣中的无机质约占DCLR总量的20%^[5], 主要是由煤中的矿物质和外加的催化剂组成, 包括Si、Al、Fe、

Ca、S、Mg、K、Ti、Na等成灰元素, 是制备酯交换催化剂的潜在资源^[6]。由于煤液化过程中加入的铁基催化剂和单质硫助剂最后都以磁黄铁矿的形式稳定存在于煤液化残渣中^[7], 灰分中的 Fe_2O_3 和S含量相对于其他物质高很多, 且远高于原煤中硫含量。

1.2 组分萃取及溶解特性研究

在萃取DCLR中高附加值组分的研究中, 主要包含有机溶剂、离子液体等萃取溶剂。WANG等^[8]采用二丙胺(DPA)提取DCLR, GC/MS分析表明, 萃取物中主要成分为4环以上的缩合芳烃, 苯并[ghi]芘的含量最高, 为20.83%。¹³C核磁共振分析表明, 提取液以多环芳香结构为主, 每个芳香簇的芳香环数约为7个, 可能与冠状烯有关, 每个芳香簇平均约有8个取代基。在不加热的条件下, 通过NaOH溶剂又可以将萃取剂DPA回收。ZHENG等^[9]采用液化二甲醚在室温条件下萃取DCLR。相比于丙酮和正己烷, 液化二甲醚的萃取率为16.2%, 高于丙酮法和己烷法的13.0%和4.6%, 萃取时间也远小于丙酮法和己烷法。常鸿雁等^[10]采用煤焦油馏分油对DCLR进行萃取, 通过进一步分离技术得到高活性、低灰分和低喹啉不溶物的煤液化沥青, 通过控制分离条件, 得到了灰分等级不同的煤液化沥青, 并对其在防水卷材、中间相炭微球、针状焦和高比表面积活性炭等方面的应用做了研究。陈吉鲁^[11]利用7种不同萃取溶剂, 对DCLR进行萃取分离, 萃取物煤液化沥青的氢碳比升高, 硫含量减少, 通过萃取达到了富集油份、脱硫的目的。WANG等^[12]研究表明吡啶基磁性离子液体是提取DCLR中沥青质的有效萃取剂。该萃取物具有较高的碳含量、较低的H/C和灰分, 是制备高附加值碳材料的良好前体。BAI等^[13]采用烷基硫酸盐基离子液体, 从煤直接液化残渣中高效捕集沥青质, 所得的沥青质材料具有低H/C原子比、高芳香度、无灰分、无喹啉不溶物等特点。赵波^[14]研究发现[bmim]FeCl₄具有磁性功能, 能够促使DCLR中的小分子组分定向释放, 从而达到萃取脱灰效果, [bmim]FeCl₄是DCLR脱灰的优良萃取溶剂。

随着现代仪器技术的提高, DCLR平均分子结构与模型的建立, 以及萃取技术的不断改进, 逐渐揭

示了DCLR的结构单元,然而,残渣结构复杂,组分中芳香类物质主要通过不饱和和氢键等相互作用,能量较大,导致化学键不易断裂,不易与其他物质反应生成新的物质,成为目前需要克服的主要问题之一。在目前的萃取研究中,脱除DCLR中的灰分,提取沥青质制备各类低灰分的炭材料,提高了DCLR的利用率,同时脱除灰分的DCLR显示了其独特的性能。但萃取率低、萃取工艺较复杂且部分溶剂毒性较大,使萃取沥青烯等高价值物质难度增大。

2 煤直接液化残渣的应用

DCLR通过气化、燃烧、热解提供氢气、热量和焦炭,也可作为制备活性炭、介孔炭等高附加值碳材料的前驱体。近年来更为关注的是DCLR用作道路沥青改性剂,得到的改性沥青性能可满足标准,改性效果良好,为交通行业带来了经济效益。然而,DCLR高温燃烧时会释放出含硫、氮等有害气体,导致空气质量降低、气候异常。DCLR在进行深加工处理时,含氮和含硫物质又会破坏催化剂的结构,降低催化剂的活性。加热条件下DCLR易结焦,堵塞反应装置,从而降低了能源的利用率^[15]。为高效清洁应用DCLR以及解决应用过程中遇到的问题,研究者已从过去的单一应用,向多维度应用出发,改进了DCLR的应用工艺,开拓了DCLR的应用途径。

2.1 气化

DCLR的气化是在一定的温度和压力下,残渣与不同的气化剂反应生成煤气,经过进一步净化、变换等工序,转化为燃气、合成一系列化学化工产品的合成气。其中,残渣气化制氢供煤液化反应过程使用,既提高了残渣的清洁高效利用率,也为煤液化过程带来经济效益。

共气化:GUO等^[16]初步研究了哈密煤及其液化残渣高温共气化反应特性,原煤和液化残渣以2:1混合共气化时,当气化温度提高到1300℃,温度对气化反应的影响减弱,此温度下液化残渣的气化反应活性与原煤相近,液化残渣中的铁基催化剂使煤焦与液化残渣焦在共气化过程中存在协同作用,降低了活化能,从而有利于共气化反应的进行。张海永等^[17]对不同比例的胜利褐煤与神华煤直接液化残渣在800℃水蒸气气氛下进行共气化试验,褐煤与液化残渣混料比为7:3时共气化效果最好。掺混比例较低时,DCLR的添加对焦油和气体逸出、碳转化率的提高均有较好的促进作用,当DCLR掺混比在30%左右时,焦油和气体产量达到了最高,之后,随着DCLR掺混比例的增加,DCLR的促进效

果不明显。

混合浆料的制备:DCLR水分含量低、氧含量低、发热量高、灰熔融温度低;因固体燃料含有残留油,在粉体制备过程中,颗粒易软化吸附而结块,不易单独制备料浆。而煤样水分、灰分含量较低、发热量高、灰熔融温度低^[18]。综合考虑DCLR的产量、液化工艺以及供氢量等因素,LYU等^[19]提出了DCLR与低阶煤制备混合浆料(DCLRCWS),由于其性质优势互补,所得浆体具有较高的固体负荷,DCLRCWS的最大固体负荷比相应的煤水泥浆提高约10%。同时,共混煤浆具有更高的Zeta电位,表明其流变性能得到了改善。液化残渣与神华煤混合制备水煤浆^[20]时,随着液化残渣比例的增加,制备出的水煤浆浓度提高,并且煤浆中75 μm以下的细颗粒增加,更有利于气化反应的进行。从降低磨煤功耗的角度考虑,在磨机处理能力相同,并能满足气化用浆要求的情况下,煤中添加液化残渣,可以降低磨煤功耗。

矿物性质对DCLR气化反应活性和气化炉的稳定高效运行有重要影响。CAO等^[21]利用溶剂抽提煤液化残渣中的重质油和沥青后,产生了约50%的萃取残渣,主要由未反应的煤、煤中矿物质和附加的催化剂组成,萃取残渣与煤共气化最佳配比为10%~20%,相应的出渣温度在1258~1575℃,共气化降低了气化炉的运行温度,提高气化效率,避免气流夹带气化炉出渣问题,萃取渣的加入也降低了炉渣的高温黏度。冯静^[22]研究发现,脱除无机矿物质后,残渣的气化反应特性和脱除灰分前大致相同,脱除灰分后,残渣的气化转化率、转化速率及最大气化速率都明显减小,表明脱除的无机矿物质里有气化所需成分。气化反应需要的温度范围较高,考虑到DCLR中高硫、高氮含量使其在利用过程中会产生易造成环境污染的含硫、含氮气体,需对产生的气体进行分析以减少残渣气化过程对环境的污染。德士古水煤浆气化炉协同处置15%液化残渣过程造成部分气态芳烃类物质含量增加,达到0.0106 μg/m³,是《大气污染物综合排放标准》的6倍,液态、固态排放产物中多环芳烃类物质含量增加,但增幅很小,分别为0.00015 μg/L和2~5 μg/kg,且毒性当量浓度也远低于标准限值的0.03 μg/m³和0.10 mg/kg,排放风险在可接受的范围内^[23]。

DCLR作为气化原料用作制氢工艺是一种高效应用方式,然而30%的DCLR远不能满足制氢的原料供给,DCLR高灰含量以及高黏性影响了气化过

程中的流动性,阻碍了气化反应性。煤与 DCLR 二者协同反应共气化,通过初步探究,共气化的工艺条件适宜,但是 DCLR 仅作为添加剂,加入量较少,不能得到充分作用。DCLR 制备水煤浆用作气化燃料,得到的水煤浆能够满足气化反应工艺,是优良的制浆原料。探究 DCLR 与煤共混水煤浆的气体转化率以及有害气体的排放量,优化反应工艺,以进一步推动 DCLR 制浆的发展。

2.2 热解

热解是一个复杂的化学反应过程,DCLR 中含有丰富的有机物及无机物,通过热解的方式,DCLR 中的芳烃类物质及无机矿物质等发生缩聚、聚合、分解反应,产生高附加值液体及气态物质,研究不同条件下 DCLR 的热解特性与行为有利于 DCLR 的高效利用。

宋永辉等^[24]研究了煤直接液化残渣热解过程中气体产物的析出特征,分析热解过程的 3 个阶段,第 1 阶段为低于 405.10 °C 的热解过程,主要进行干燥脱气;第 2 阶段在 405.10~523.83 °C,主要为重质油的挥发及有机组分的分解,当温度达到 478.45 °C 时,失重速率达到最大值;第 3 阶段热解比较缓慢,失重量约占总失重量的 50.55%,主要为有机组分的缩聚反应。

目前,DCLR 热解方式有低温热解、高温热解以及共热解。热解方式不同,煤液化残渣的性能各异,利用方式也不尽相同。

何小强等^[25]研究发现:由于液化残渣在低温段热解发生重质油和沥青烯的蒸发与分解,所以残渣的热解大多集中在低温段。300~425 °C 低温条件下对 DCLR 的热解行为进行研究,发现重质油产率增加了 10.10%,沥青质含量由 10.02% 逐渐下降至 3.26%^[26]。900 °C 的热解条件下,DCLR、四氢呋喃可溶物 (THFS)、四氢呋喃不溶物 (THFI) 组分表现出了不同的热解行为。热重分析表明,THFS 的热解反应活性明显高于 DCLR 和 THFI 中有机化合物的热解反应活性,3 者的最终质量损失分别为 27.7%、19.3%、42.3%。热解过程中,DCLR 和 THFI 中的无机催化剂等对有机化合物的热解有催化作用。由于 THFI 中大部分含碳有机化合物的稳定存在,不易分解,680 °C 以上,THFI 的失重主要是由于碳酸盐等矿物质的分解以及部分有机化合物脱氢造成的^[27]。

DCLR 黏结性、膨胀性强^[28],单独热解易结焦,降低了热解效率和高价值化合物的回收率。此外,由于 DCLR 与低阶煤的共热解可以抑制煤的粉化,

增加制粒^[29],因此 DCLR 与低阶煤的共热解受到重视。试验结果表明,550 °C 条件下,质量比小于 0.15 : 1.00 的 DCLR 与褐煤共热解,获得的焦油产率高于 DCLR 与褐煤单独热解^[30]。共热解时,DCLR 中的四氢呋喃不溶物组分有助于促进褐煤的热解,热失重转化率提高了 6.0%,焦油产率提高了 3.5%;而四氢呋喃可溶物抑制了共热解作用,使热失重转化率和焦油产率分别减少了 3.8% 和 2.6%。液化残渣的加入,使焦油组成中稠环芳烃化合物增多^[31]。SONG 等^[32]发现 DCLR 的加入在增加焦油产率的同时,促进了脂肪烃的形成,诱导了芳香烃的二次裂解和转化。热解焦油中脂肪烃含量增加了 16.25%,而热解气体中芳烃和 H₂ 含量分别减少了 11.88% 和 19.05%。XU 等^[33]对褐煤与 DCLR 共热解得到的碳的理化结构和燃烧性能进行了探究,与褐煤焦相比,DCLR 的加入提高了共热解焦的芳香度和有序度,同时降低了共热解焦的 BET 表面积和孔隙体积。共热解过程中,DCLR 中的有机物为褐煤释放的自由基提供活性氢,提高了焦油的产率和质量^[34]。

单独热解 DCLR 时,不同的热解温度条件,可以获得不同的热解产物,低温条件下的热解,DCLR 中的沥青烯分解转化为重油,从而有效回收高附加值的产品,但是由于 DCLR 单独热解获得的焦油收率较小,低阶煤与 DCLR 共热解,DCLR 作为供氢体有效提高了煤焦油的收率,改变了煤焦油组成的结构。共热解过程中,DCLR 中的无机催化剂提高了共热解的反应活性。

2.3 炭材料的制备

液化残渣近年来被广泛应用于制备炭材料。无论是作为炭材料的原料还是添加剂,都显示了其独特的优势。

以液化残渣为碳源:WANG 等^[35]以煤直接液化残渣为碳源,采用简易模板法合成了一种用于微波吸收的三维结构泡沫炭。ZHANG 等^[36]以煤直接液化残渣为原料,KOH 活化直接制备介孔炭 (MCs),并作为甲烷分解催化剂。合成的 MCs 在甲烷分解反应中表现出比煤基活性炭和炭黑催化剂更高、更稳定的活性。ZHAO 等^[37]以 KOH 活化煤液化残渣,在不同温度下制备 N 掺杂微孔/介孔活性炭,制备的活性炭孔隙大小可调,表面积可达 3 130 m²/g,使其具有更高的电导率、更多的活性位点以及更好的氧还原反应电催化性能。中间相沥青炭纤维材料因其优异特性,广泛应用于各领域,但其高成本限制了中间相沥青炭纤维的规模化应用,DCLR 由于碳含量高,有大量的不饱和芳烃化合物及环烷与侧链

的存在,因此,与煤焦油沥青相比,DCLR更易进行热缩聚反应^[38],更易制备中间相沥青。刘均庆等^[39]以DCLR为原料,制备的中间相沥青含中间相70%以上、软化点大于300℃,纺制的碳纤维拉伸强度达到1500 MPa,拉伸模量150 GPa。郑东芳等^[40]利用DCLR制备得到的中间相沥青氧化性能高于煤焦油沥青、石油系和萘系沥青。

用作催化剂:聚丙烯腈(PAN)基复合纤维制备的非贵金属阴极催化剂在低温燃料电池应用中具有很大优势,QIAO等^[41]将煤液化残渣萃取物及萃取残渣、氧化后的萃取残渣作为添加剂加入PAN中,形成了均匀的纳米纤维。通过SEM表征分析,在PAN中加入DCLR组分作为添加剂可以明显改善纳米碳纤维的形貌,加入添加剂后碳纤维直径更小,氧化处理对纳米碳纤维的形貌和直径有更积极的影响,氧化后纤维直径小于纯PAN纤维直径,并且纤维形态最稳定。中间相炭微球(MCMB)是一种新型炭材料,因其尺寸均匀、球化性好、收缩均匀、微观结构独特而被认为是锂离子电池正极材料的优良前驱体,其制备原料为煤焦油沥青,去除灰分的DCLR作为添加剂,促进了MCMB的成核与生长,生成的MCMBs结构更加稳定^[42]。

DCLR做原料时,因其高碳含量、高芳香含量等性质,得到的泡沫炭、介孔炭、活性炭、中间相沥青等碳基材料,表现出了更加优越的性能,而模板法、KOH活化等处理方法较为复杂,且对于其在应用过程中的稳定性及制备、带来的环境问题也鲜有深入探究。提取DCLR的有效组分用作添加剂时,有必要对各组分的作用效果进行探究,然而提取利用有效组分也需要对DCLR做大量的萃取处理,萃取手段及效率直接影响了对DCLR的高效应用。

2.4 沥青改性剂

在现有的改性剂中,天然聚合物和合成聚合物被广泛用于改善沥青的性能,添加改性剂后,可以提高沥青路面的耐久性,提高沥青与集料的附着力,提高沥青在大荷载重下的抗变形能力,提高沥青的抗冻性,但此类改性剂存在严重的问题,制约了其在道路沥青改性中的应用^[43]。研究表明,DCLR中富含N、S等极性官能团,与天然沥青改性剂结构相似,能够很好地吸附硅酸盐、石灰石、石英、硅铝酸盐等矿物质,使沥青混合料具有很好的抗剥落、稳定性,是潜在开发的沥青改性剂,其改性能力与天然沥青相似。

DCLR的掺量、各组分的性能以及用量都是影响改性沥青的关键因素。宋真真等^[44]分析了重油

(HS)、沥青质(AS)、前沥青质(PA)组分作为改性剂时的最佳掺量比,HS作为改性剂时,最佳掺混比为1%,AS的最佳掺混比为4%。此外,各组分对煤直接液化残渣的改性作用有所不同,四氢呋喃不溶物显著降低了沥青的延展性,沥青质、前沥青质、四氢呋喃不溶物降低了沥青的针入度而使其软化点升高,重质油组分降低了沥青的软化点,使针入度增大^[45]。沥青老化也是影响沥青性能和成分变化的主要因素,DCLR中沥青质能够使改性沥青的低温延度降低,而胶质可以改善其低温延度,但胶质极易被氧化,从而导致沥青老化,延度降低^[46]。

DCLR改性沥青的性能和微观结构将有利于进一步揭示改性机理,与SBS改性沥青相比,DCLR改性沥青具有更高的动模量以及更小的相位角,体现了DCLR改性沥青较强的黏弹性能^[47]。基于表面自由能理论,张德润等^[48]采用插板法对DCLR改性沥青的表面能进行计算,评价了煤直接液化残渣改性沥青的愈合及抗黏聚开裂性能,相比于基质沥青,DCLR改性沥青的愈合及抗黏聚开裂性能更强。

为进一步改善DCLR的改性效果,使DCLR能够与沥青在化学组成上较好地相容,陈静等^[49]在煤直接液化残渣共混石油沥青中加入交联剂苯甲醛,四氢呋喃可溶组分添加量为2%~5%时所得的改性沥青的相关指标均能满足美国ASTM D 5710—95标准40~55针入度级别要求。SUN^[50]等对煤直接液化残渣四氢呋喃可溶部分改性沥青的性能和碳化行为进行了研究,四氢呋喃可溶物甲醛改性剂对沥青的延性有良好的影响。季节等^[51]向DCLR改性剂中添加SBS(2%)及胶粉(15%)复合剂,得到的改性沥青较DCLR改性沥青延度提升了9倍。

赵鹏等^[52]研究了DCLR在道路沥青混凝土方面的应用研究,煤直接液化残渣的取代量为20%时,DCLR改性沥青混合料的各项路用性能技术指标均符合要求,且DCLR的利用率提高,实体工程使用效果良好。

石油沥青的溶凝胶结构决定了对其改性的方向,从DCLR的族组成进行分析,研究各组分对石油沥青的匹配性及其改性规律。研究表明,DCLR对沥青的高温性能比较显著,但是降低了沥青的低温性能。因此,改善改性沥青的低温性能是目前需要解决的问题。同时,选择合适的交联剂,改变液化残渣与沥青之间的相容性能,对改性沥青的制备将会有所突破。

3 结论与展望

DCLR再利用技术作为煤炭清洁高效利用的一

种方式,其应用方面的研究已深入到多领域,但是由于DCLR的结构复杂,在加工过程中,限制了DCLR中有效组分的利用。DCLR中的有效成分不能被高度富集,从而限制了DCLR的大规模应用。此外,DCLR中化合物的复杂结构导致其难以通过现有仪器进行精确表征。因此,对煤直接液化残渣进行分离提纯是关键,对分离提纯后的组分做进一步表征从而揭示DCLR中化合物的结构,实现煤直接液化残渣的高效利用。

生产工艺条件不同,原煤种类不同,DCLR的性能及各组分含量差异较大。在用作气化、热解、炭材料以及沥青改性剂的原料时,选择不同制备工艺下生产的煤直接液化残渣,应用效果会有很大差异。因此,研究不同工艺条件下生产的DCLR,对于DCLR在各方面的应用有积极作用。其中,DCLR协同煤制备水煤浆工艺用作气化原料,缓解了煤液化残渣单独气化带来的原料不足问题,同时水煤浆可通过泵输送用于连续操作工艺。因此,选择DCLR制备水煤浆用作气化原料是理想的资源利用方式。

DCLR在作为道路沥青改性剂时,因其结构与天然湖泊沥青的相似性,DCLR作为其潜在替代材料,可以缓解因天然湖泊沥青的高昂价格而带来的问题,应用前景广阔。

参考文献(References):

[1] 吴艳. 煤直接液化残渣中芳香分的分子水平表征[J]. 石油化工, 2018, 47(12): 115-120.
WU Yan. Structural characterization of aromatics from direct coal liquefaction residue [J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(12): 115-120

[2] 李玉龙, 葛泽峰, 薛永兵, 等. 煤液化残渣和天然沥青的热解及化学组成分析[J]. 煤化工, 2015, 43(4): 56-59.
LI Yulong, GE Zefeng, XUE Yongbing, et al. Pyrolysis and composition analysis of coal liquefaction residue & nature asphalt [J]. Coal Chemical Industry, 2015, 43(4): 56-59.

[3] LI Peng, ZONG Zhimin, LI Zhanku, et al. Characterization of basic heteroatom-containing organic compounds in liquefaction residue from Shenmu - Fugu subbituminous coal by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Fuel Processing Technology, 2015 (132): 91-98.

[4] 蔺华林, 李克健, 章序文, 等. 煤液化沥青分析表征及结构模型[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(7): 779-784.
LIN Hualin, LI Kejian, ZHANG Xuwen, et al. Analysis and structural model of coal liquefaction asphaltene [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(7): 779-784.

[5] 程时富, 张元新, 常鸿雁, 等. 煤直接液化残渣的萃取和利用研究[J]. 煤炭转化, 2015, 38(4): 41-45.
CHENG Shifu, ZHANG Yuanxin, CHANG Hongyan, et al. Study

on extraction and utilization of coal direct liquefaction residue [J]. Coal Conversion, 2015, 38(4): 41-45.

[6] LI Peng, ZHAO Yuqing, FAN Guixia. Quantitative analysis of alkanolate and condensed arenes in the extracts from direct coal liquefaction residue by ultrasonication-assisted solvent extraction using alcohols [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40(10): 1266-1272.

[7] 常卫科, 徐洁, 孙伟, 等. 煤液化残渣中硫的迁移和转化研究现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(3): 1-15.
CHANG Weike, XU Jie, SUN Wei, et al. Research progress and prospect of sulfur migration and transformation in coal liquefaction residue [J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 1-15.

[8] WANG Yugao, NIN Zeshi, SHEN Jun, et al. Extraction of direct coal liquefaction residue using dipropylamine as a CO₂-triggered switchable solvent [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159: 27-30.

[9] ZHENG Qingxin, ZHANG Yelin, WAHYUDIONO, et al. Room-temperature extraction of direct coal liquefaction residue by liquefied dimethyl ether [J]. Fuel, 2020, 262: 1-8.

[10] 常鸿雁, 程时富, 王国栋, 等. 神华煤直接液化残渣的萃取分离与利用研发进展[J]. 煤炭工程, 2017, 49(S1): 61-66.
CHANG Hongyan, CHENG Shifu, WANG Guodong, et al. Study and development on extraction and utilization of Shenhua coal direct liquefaction residue [J]. Coal Engineering, 2017, 49(S1): 61-66.

[11] 陈吉鲁. 煤液化残渣溶剂萃取分离及利用研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.

[12] WANG Jieli, YAO Hongwei, NIE Yi, et al. Application of iron-containing magnetic ionic liquids in extraction process of coal direct liquefaction residues [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(9): 3776-3782.

[13] BAI Lu, NIE Yi, HUANG Jincheng, et al. Efficiently trapping asphaltene-type materials from direct coal liquefaction residue using alkylsulfate-based ionic liquids [J]. Fuel, 2013, 113: 289-294.

[14] 赵波. 磁性离子液体萃取脱除煤直接液化残渣中灰分的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.

[15] 姚婷, 马玉红, 郭力, 等. 2种煤液化残渣氧化萃余物中杂原子化合物的鉴定[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2015, 39(2): 146-151.
YAO Ting, MA Yuhong, GUO Li, et al. Heteroatom-containing compounds identified in two coal liquefaction residues by oxidation extraction [J]. Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2015, 39(2): 146-151.

[16] GUO Qinghua, HUANG Yuchen, GONG Yan, et al. A study on high-temperature co-gasification reactivity characteristics and kinetics analysis of Hami coal and its liquefaction residue [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2019, 15(1): 1-10.

[17] 张海永, 王奕唯, 苏慧, 等. 褐煤与煤直接液化残渣共气化研究[J]. 广东化工, 2016, 43(1): 6-7.
ZHANG Haiyong, WANG Yiwei, SU Hui, et al. Co-gasification of lignite and coal direct liquefaction residue [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(1): 6-7.

- [18] 王彦龙.煤直接液化残渣气化应用研究[J]. 中国化工贸易, 2018,10(4):130.
WANG Yanlong. Preparation of mesophase pitch from coal liquefaction residue [J].China Chemical Trade,2018,10(4):130.
- [19] LYU Dongmei,WEI Yuchi,BAI Zongqing, et al. An approach for utilization of direct coal liquefaction residue: Blending with low-rank coal to prepare slurries for gasification[J]. Fuel,2015,145:143-150.
- [20] 任海君,王进,李水弟,等.煤直接液化残渣与煤混合成浆性能研究[J]. 神华科技,2016,14(4):64-67.
REN Haijun, WANG Jin, LI Shuidi, et al. Study on the preparation of coal liquefaction residue-coalwater slurry [J]. Northwest Coal,2016,14(4):64-67.
- [21] CAO Xi, PENG Baozi, KONG Linxue, et al. Flow properties of ash and slag under co-gasification of coal and extract residue of direct coal liquefaction residue[J]. Fuel,2020,264:1-9.
- [22] 冯静.神华煤直接液化残渣在 CO₂气氛下催化气化特性研究[D].西安:西北大学,2016.
- [23] 李雪冰,李丽,黄泽春,等.水煤气气化炉协同处置煤液化残渣的 PAHs 排放特征[J]. 中国环境科学,2017(10):247-254.
LI Xuebing, LI Li, HUANG Zechun, et al. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons during co-processing of coal liquefaction residue in coal-water slurry gasifier[J]. China Environmental Science,2017(10):247-254.
- [24] 宋永辉,马巧娜,贺文晋,等.煤直接液化残渣热解过程气体产物的析出[J]. 光谱学与光谱分析,2016,36(7):2017-2021.
SONG Yonghui, MA Qiaona, HE Wenjin, et al. Regularity of gaseous product release during direct coal liquefaction residue pyrolysis process [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36 (7):2017-2021.
- [25] 何小强,莫文龙,王强,等.离子液体溶胀对煤直接液化残渣结构及热解性能的影响[J]. 燃料化学学报,2019,47(12):1417-1429.
HE Xiaoqiang, MO Wenlong, WANG Qiang, et al. Effect of swelling treatment by ionic liquid on the structure and pyrolysis performance of the direct coal liquefaction residue [J], Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(12):1417-1429.
- [26] 黄雍,黄胜,吴诗勇,等.煤液化残渣的理化性质及低温热解行为研究[J]. 煤炭转化,2015(4):46-50.
HUANG Yong, HUANG Sheng, WU Shiyong, et al. Physico-chemical properties and low temperature pyrolysis behaviors of coal direct liquefaction residue[J]. Coal Conversion,2015(4):46-50.
- [27] WANG Zhicai, XUE Wenting, ZHU Jing, et al. Study on the stability of hydro-liquefaction residue of Shenfu sub-bituminous coal [J]. Fuel,2016,181:711-717.
- [28] 李丽丽.神东煤直接液化残渣与煤共热解相互作用研究[D].太原:太原理工大学,2016.
- [29] LI Xiaohong, LI Lili, LI Baofu, et al. Product distribution and interactive mechanism during co-pyrolysis of a subbituminous coal and its direct liquefaction residue[J], Fuel,2017,199:372-379.
- [30] 李晓红,马江山,薛艳丽,等.褐煤与煤直接液化残渣共热解产物半焦性能研究[J]. 燃料化学学报,2015,43(11):1281-1286.
LI Xiaohong, MA Jiangshan, XUE Yanli, et al. Properties of semi-coke from co-pyrolysis of lignite and direct liquefaction residue of Shendong coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(11):1281-1286.
- [31] 李凯.低变质煤与神华煤直接液化残渣共热解特性研究[D].西安:西北大学,2019.
- [32] SONG Yonghui, YIN Ning, YAO Di, et al. Co-pyrolysis characteristics and synergistic mechanism of low-rank coal and direct liquefaction residue [J]. Energy Sources Part A - Recovery Utilization and Environmental Effects, 2019, 41 (21):2675-2685.
- [33] XU Junli, BAI Zongqing, BAI Jin, et al. Physico-chemical structure and combustion properties of chars derived from co-pyrolysis of lignite with direct coal liquefaction residue[J]. Fuel,2017,187:103-110.
- [34] LI Xiaohong, XUE Yanli, FENG Jie, et al. Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue [J]. Fuel, 2015, 144:342-348.
- [35] WANG Shuai, XIAO Nan, ZHOU Ying, et al. Lightweight carbon foam from coal liquefaction residue with broad-band microwave absorbing capability[J]. Carbon,2016,105:224-226.
- [36] ZHANG Jianbo, JIN Lijun, LIU Sibao, et al. Mesoporous carbon prepared from direct coal liquefaction residue for methane decomposition[J]. Carbon,2012,50(3):952-959.
- [37] ZHAO Lei, WANG Yanchao, LI Weibin. Nitrogen (N)-doped activated carbon materials with narrow pore size distribution derived from coal liquefaction residues as low-cost and high-activity oxygen reduction catalyst in alkaline solution [J]. RSC Advances, 2016, 6:90076-90081.
- [38] 颜丙峰,王光耀,王学云,等.煤液化残渣精制沥青制备中间相沥青的研究[J]. 炭素技术,2018,37(3):49-52,61.
YAN Bingfeng, WANG Guangyao, WANG Xueyun, et al. Preparation of mesophase pitch from coal liquefaction residue[J]. Carbon Techniques, 2018, 37(3):49-52,61.
- [39] 刘均庆,宫晓颖,郑冬芳,等.煤直接液化残渣制备中间相沥青碳纤维[J]. 功能材料,2015(46):176-180.
LIU Junqing, GONG Xiaoyi, ZHENG Dongfang, et al. Preparation of mesophase bituminous carbon fiber from coal direct liquefaction residue [J]. Journal Of Functional Materials, 2015 (46):176-180.
- [40] 郑冬芳,刘均庆,张胜振,等.煤液化残渣制备中间相沥青碳纤维的稳定化研究[J]. 炭素技术,2016,35(3):24-28.
ZHENG Dongfang, LIU Junqing, ZHANG Shengzhen, et al. Stabilization of mesophase pitch-based carbon fibers prepared from coal liquefaction residue [J]. Carbon Techniques, 2016, 35 (3):24-28.
- [41] QIAO Tongxin, WANG Haoxing, YANG Yingjie. Preparation of polyacrylonitrile based carbon nanofibers by electrospinning with different additives from direct coal liquefaction residue[J]. Materials Science and Engineering, 2019, 729:15-17.
- [42] YAN Bingfeng, WANG Guangyao. Mechanisms and characteristics of mesocarbon microbeads prepared by co-carbonization of coal

- tar pitch and direct coal liquefaction residue [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2019, 6(6): 633-642.
- [43] XUE Yongbing, GE Zefeng, LI Fengchao, et al. Modified asphalt properties by blending petroleum asphalt and coal tar pitch [J]. Fuel, 2017, 207: 64-70.
- [44] 宋真真, 孙鸣, 黄晔, 等. 神华煤直接液化残渣萃取组分改性石油沥青 [J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3273-3279.
SONG Zhenzhen, SUN Ming, HUANG Ye, et al. Modified asphalt with the extract fractions of Shenhua direct coal liquefaction residue [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(9): 3273-3279.
- [45] YANG Jianli, WANG Zhaixia, LIU Zhenyu, et al. Novel use of residue from direct coal liquefaction process [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 4717-4722.
- [46] 盛英, 张胜振, 梁文斌, 等. 煤直接液化沥青基道路改性沥青老化性能研究 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(4): 33-39.
SHENG Ying, ZHANG Shengzhen, LIANG Wenbin, et al. Study on the aging properties of coal direct liquefaction asphalt - road modified asphalt [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 33-39.
- [47] JIE J, HUI Y, DI W, et al. Properties of direct coal liquefaction residue modified asphalt mixture [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017, 2017: 1-11.
- [48] 张德润, 罗蓉, 陈彧, 等. 基于表面自由能的煤直接液化残渣改性沥青性能分析 [J]. 中国公路学报, 2016, 29(1): 22-28.
ZHANG Derun, LUO Rong, CHEN Yu, Performance analysis of DCLR-modified asphalt based on surface free energy [J]. China Journal of Highway and Transport, 2016, 29(1): 22-28.
- [49] 陈静, 孙鸣, 代晓敏, 等. 基于苯甲醛交联剂的煤直接液化残渣改性石油沥青 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(9): 1052-1060.
CHEN Jing, SUN Ming, DAI Xiaomin, et al. Asphalt modification with direct coal liquefaction residue based on benzaldehyde crosslinking agent [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(9): 1052-1060.
- [50] SUN M, ZHANG D, HUANG M, et al. Properties and carbonization behavior of asphalt modified with the THF-soluble fraction of a coal liquefaction residue [J]. Petroleum Science & Technology, 2017, 35(7): 674-680.
- [51] 季节, 苑志凯, 魏建明, 等. 煤直接液化残渣改性沥青低温性能的改进 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(4): 166-173.
JI Jie, YUAN Zhikai, WEI Jianming, et al. Improvements of low-temperature properties of direct coal liquefaction residue modified asphalt [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(4): 166-173.
- [52] 赵鹏, 冯雷, 刘盖, 等. 煤液化残渣在道路沥青混凝土中的应用研究 [J]. 筑路机械与施工机械化, 2016, 33(2): 77-80.
ZHAO Peng, FENG Lei, LIU Gai, et al. Research on application of coal liquefaction residue in asphalt concrete pavement [J]. Road Machinery & Construction Mechanization, 2016, 33(2): 77-80.