

文章编号:1008-1542(2019)04-0366-05

doi:10.7535/hbkd.2019yx04011

白音华褐煤热萃取过程中的预处理研究

叶阳天¹, 张文娜², 崔咏梅¹, 陈曦¹, 郭颖¹, 贾梦淑¹, 许永权¹

(1.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018;2.石家庄学院化工学院,河北石家庄 050035)

摘要:为了解决褐煤热萃取率低的问题,以酸碱作溶剂对原煤进行预处理,在操作温度为 380 °C、常压、溶煤比为 10:1 的工艺条件下,对预处理后的原煤进行热萃取反应制备超纯煤,考察了不同酸碱溶剂对热萃取率的影响。结果表明:与原煤相比,经不同种类的酸碱溶剂处理后褐煤的热萃取率均得到了不同程度的提高,其中经氢氧化钾预处理后褐煤的热萃取率最高,达到 66.5%;红外光谱表明,采用酸碱溶剂预处理原煤,可以有效破坏煤的分子结构,使无机矿物质盐裸露在外,也使有机官能团得到充分暴露。因此,通过预处理手段可以获得更高的超纯煤收率,减少配煤炼焦行业中优质煤的使用量。

关键词:煤炭能;褐煤;预处理;热萃取;红外光谱

中图分类号:TQ531 **文献标志码:**A

Study of pretreatment on Baiyinhua lignite in thermal extraction process

YE Yangtian¹, ZHANG Wenna², CUI Yongmei¹, CHEN Xi¹, GUO Ying¹, JIA Mengshu¹, XU Yongquan¹

(1.School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang, Hebei 050035, China)

Abstract: In order to solve the problem of low thermal extraction rate of lignite, the raw coal is pretreated with acid and alkali as solvent, and then the pretreated raw coal is subjected to thermal extraction reaction to prepare ultra-pure coal under the process conditions of operating temperature 380 °C, normal pressure and coal dissolution ratio of 10:1. The effects of different acid and alkali solvents on thermal extraction rate are investigated. The results show that compared with raw coal, the thermal extraction rate of lignite treated with different kinds of acid-base solvents has been improved to different degrees, and the thermal extraction rate of lignite pretreated with potassium hydroxide is the highest, reaching 66.5%. Infrared spectrum shows that pretreatment of raw coal with acid-base solvent can effectively destroy the molecular structure of coal, expose inorganic mineral salts and fully expose organic functional groups. Therefore, higher yield of ultra-pure coal can be obtained through pretreatment, and the usage of high-quality coal in coal blending and coking industry can be reduced.

Keywords: coal energy; lignite; pretreatment; thermal extraction; infrared spectrum

中国既是钢铁制造大国,也是焦炭生产大国,煤炭资源丰富且种类齐全。截至 2015 年,中国已探明煤炭的总储量约为 15 663 亿 t,但可以直接用于焦炭生产的炼焦煤储量较低,优质的焦煤和肥煤资源更为稀缺,这就使

收稿日期:2019-03-13;修回日期:2019-04-13;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金(B2016208014);河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2016088)

第一作者简介:叶阳天(1994—),男,河北石家庄人,硕士研究生,主要从事煤化工方面的研究。

通信作者:许永权副教授。E-mail:15131656969@163.com

叶阳天,张文娜,崔咏梅,等.白音华褐煤热萃取过程中的预处理研究[J].河北科技大学学报,2019,40(4):366-370.

YE Yangtian, ZHANG Wenna, CUI Yongmei, et al. Study of pretreatment on Baiyinhua lignite in thermal extraction process[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2019, 40(4): 366-370.

得低阶煤的开发应用成为研究趋势^[1-4]。目前,中国褐煤储量占已探明煤炭储量的13%以上。褐煤是变质程度最低的煤,煤化程度介于泥炭和烟煤之间,存在内在水分高、挥发分高、易自燃、发热量低等缺点。因为褐煤本身无胶质体存在,不具备任何黏结性能,因此大多被作为燃料用于燃烧给热,无法直接大量用于炼焦^[5-8]。

采用溶剂热萃取技术对褐煤加工处理是有效利用褐煤的途径之一。通过溶剂热萃取工艺可以从褐煤中提取出超纯煤,得到的超纯煤具有优异的黏结性能,将其作为高品质的黏结剂用于配煤炼焦,可以实现降低优质炼焦煤的使用量以及扩大炼焦煤资源的目的,减少中国主焦煤对国外的依赖^[9-12]。在溶剂热萃取过程之前对煤样进行预处理,可以去除煤中的杂质,并且使煤中的有机官能团充分裸露出来,有利于溶剂进入煤分子内部提取出有机小分子物质,从而有效地提高萃取率^[13-16]。

化学处理法中的酸碱处理法,酸碱溶液可以起到一部分溶胀作用,打开煤的分子键,使溶剂与煤中的杂质进行反应,起到脱除煤中杂质的作用,从而提高煤的热萃取率。宋玲玲等^[17]对经过碱处理后的褐煤进行研究,发现经氢氧化钠溶液处理过的煤样孔隙以及比表面积增大,说明碱处理起到了改变褐煤孔径结构的作用。耿东森等^[18]采用硫酸对煤进行酸预处理,发现经酸处理后煤中的灰分含量明显减少,这是由于无机矿物质及氧化物与酸发生反应,生成了可以被洗涤的物质。HAYASHI等^[19]对通过酸处理脱除矿物质后的煤进行了热解实验,同样发现,酸预处理还可以提高焦油产率。NIKEN^[20]认为,碱处理的机理是碱溶液与煤中的硅元素和铝元素发生反应,将煤中的硅和铝两种元素转化为硅酸盐或者偏铝酸盐等复杂的水合物,进而起到脱灰的作用。以上研究的主要目的仅是脱除原煤中的灰分,本研究拟通过预处理手段获得更高收率的超纯煤,利用超纯煤优异的黏结性和结焦性,达到解决炼焦煤资源问题的目的。

1 实验部分

1.1 煤样分析

所用煤样为内蒙古白音华褐煤,参照 GB 474—1996 进行制样。煤样经破碎、筛分,粒度为 0.180 mm,于真空、100 ℃下干燥 150 min。将所得煤样置于干燥箱中,并在低温、避光下保存。煤样的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 工业分析和元素分析
Tab.1 Proximate and ultimate analysis

工业分析指标*/%			元素分析指标(干燥无灰基)* / %				
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	N	C	H	O**	S
16.29	14.61	36.42	0.99	52.98	4.06	41.44	0.53

注: *—质量分数; **—差减氧。

1.2 实验方法

图 1 为预处理实验流程。将煤样与溶剂放入三口瓶中,边搅拌边加热,然后冷却至室温,煤样经多次洗涤直至抽滤液显中性,再对煤样进行干燥。取 10 g 煤样,采用洗油作溶剂,萃取温度为 380 ℃,溶煤比为 10 : 1(mL/g),进行热萃取实验。

2 结果与讨论

2.1 不同酸溶剂预处理褐煤对热萃取率的影响

在酸浓度为 1 mol/L、液固比为 10 : 1、冷凝回流、水热处理条件下,考察了采用不同酸溶剂预处理白音华褐煤对热萃取率的影响。结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,与原煤相比,采用酸处理后的褐煤萃取率均有所提高。其中经磷酸预处理后的褐煤热萃取率最高,达到 49.5%。这是由于褐煤中含有无机矿物质与金属氧化物杂质,而酸可以与其中的碳酸盐及金属氧化物反应,得到的可溶性盐能够

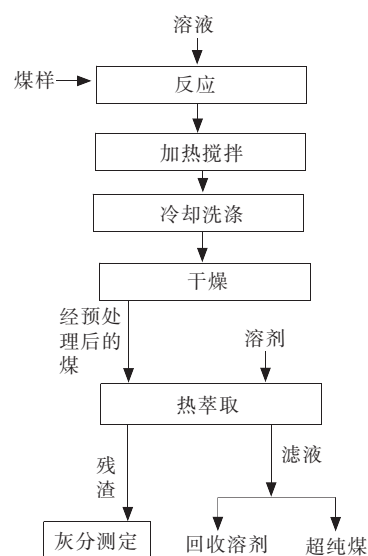


图 1 实验流程

Fig.1 Experiment process

随洗涤液流出,从而降低了煤中的灰分含量^[17];此外,酸溶液对煤还起到了溶胀作用,使煤表面空隙加大,分子间作用力减弱,原煤中的无机矿物质可以充分地暴露出来,从而有利于脱除。

2.2 不同碱溶剂预处理褐煤对热萃取率的影响

在碱浓度为 1 mol/L、液固比为 10 : 1、冷凝回流、水热处理条件下,考察了采用不同碱溶剂预处理白音华褐煤对热萃取率的影响。结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,与原煤相比,采用碱处理后褐煤萃取率均有所提高,碱性越强,热萃取率越高。其中,经氢氧化钾预处理的褐煤热萃取率最高,达到 66.5%。褐煤中含有丰富的羧基,煤中的无机矿物质除了碳酸盐、金属离子等,还包括氧化硅、氧化铝等硅铝酸盐化合物。碱处理过程中,有一小部分游离碱进入煤中,被煤吸附并残留下来,但是大部分碱溶剂可以与煤中的硅铝酸盐化合物反应,生成碱性硅铝酸盐,碱性硅铝酸盐不易溶于水,可以经煮沸除去,也可以使用酒精或者酸除去,从而降低了煤中无机矿物质的含量。

2.3 红外光谱分析

对褐煤原煤经不同碱溶剂预处理后制备得到的超纯煤及残渣进行了红外表征,如图 4 所示。

对比原煤、超纯煤曲线可以看到,原煤在 544 cm^{-1} 及 $1\ 034\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了明显的吸收峰, 544 cm^{-1} 主要对应煤中氧化铝的吸收峰, $1\ 034\text{ cm}^{-1}$ 主要是碳酸盐和硅酸盐的吸收峰。而超纯煤在这两处都没有明显的吸收峰,说明超纯煤中几乎不含无机矿物质。超纯煤在 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了明显的吸收峰,对应的是芳烃和部分脂肪族吸收峰,表明超纯煤中羧基和甲基等小分子物质增多;同时,在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的吸收峰,说明经过溶剂热萃取,煤中的主体大分子结构芳环被打开,增加了碳碳双键;在 $700\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 附近有明显的 C—H 吸收峰,说明生成了较多的 C—H 键。残渣曲线与原煤相比,残渣中的无机矿物质峰更加明显, $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处几乎没有峰型,说明热萃取剂洗油可以跟煤中的小分子物质充分缔合,起到了提取的作用。

经不同碱溶剂预处理后褐煤的红外谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,经碱溶剂预处理后,在 $900\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 500 cm^{-1} 附近对应的碳酸盐和氧化铝峰型都变得尖锐。这是因为碱溶剂打开了煤分子内部卷曲的分子键^[17],使被包裹在内的无机矿物质裸露在外,有利于脱除,同时煤分子内部的孔面积增大,有利于溶剂的扩散进入以及内部有机分子基团的释放。此外,碱处理还可以对含氧官能团产生作用, $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰型变得尖锐,证明碳氧双键得到了充分暴露,这些都有利于热萃取率的提高。

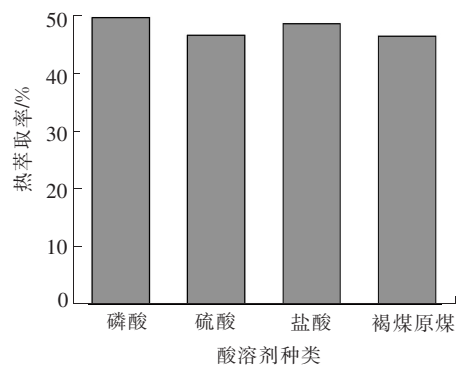


图 2 不同酸溶剂预处理褐煤对热萃取率的影响

Fig.2 Effect of lignite pretreatment with different acid solvents on thermal extraction rate

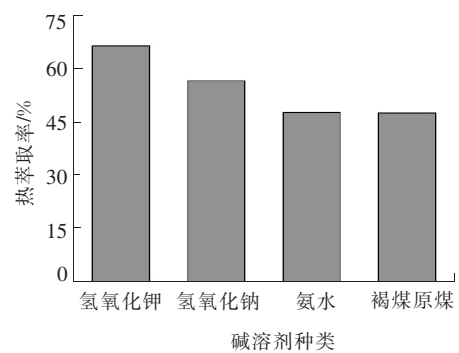
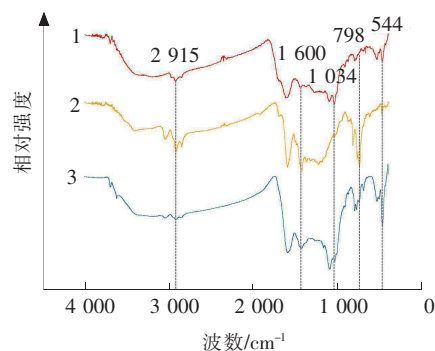


图 3 不同碱溶剂预处理褐煤对热萃取率的影响

Fig.3 Effect of lignite pretreatment with different alkali solvents on thermal extraction rate



1—褐煤原煤;2—褐煤超纯煤;3—褐煤残渣。

图 4 原煤、残渣及褐煤制得超纯煤的红外谱图

Fig.4 Infrared spectrum of ultra-pure coal prepared from raw coal, residue and lignite

3 结 论

1) 采用不同酸、碱溶剂对褐煤进行预处理,可以提高褐煤的热萃取率,其中经氢氧化钾预处理的褐煤热萃取率最高,达到 66.5%。

2) 采用酸、碱溶剂对褐煤进行预处理,酸、碱可以与煤中的无机矿物质和氧化物发生反应,除去煤中的无机矿物质以及杂质。

3) 通过红外光谱表征可以证明,酸、碱预处理打开了煤分子内部的分子键,使无机矿物质盐裸露在外,也使有机官能团得到充分暴露,有利于热萃取率的提高。

4) 本研究在预处理工艺条件方面尚未进行探究,未来可以针对酸、碱预处理的工艺条件进行深入研究,以得到更为适宜的工艺条件。

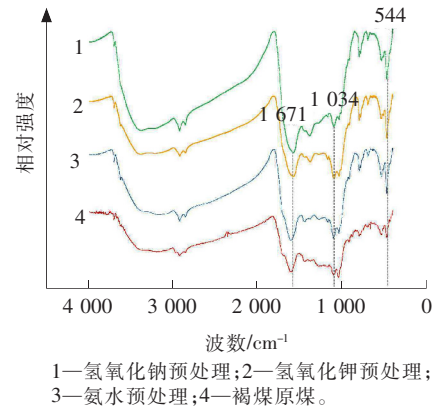


图5 碱类溶剂预处理后褐煤的红外谱图

Fig.5 Infrared spectra of lignite pretreated with alkali solvents

参考文献/References:

- [1] SANG D K, KWANG J W, SOON K J, et al. Production of low ash coal by thermal extraction with N-methyl-2-pyrrolidinone[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(4): 758-763.
- [2] 崔咏梅, 赵风云, 张兆翔, 等. 溶剂热萃取法制备超低灰煤的研究进展[J]. 现代化工, 2014, 34(4): 34-37.
CUI Yongmei, ZHAO Fengyun, ZHANG Zhaoxiang, et al. Research progress on preparation of ultralow-ash coal by solvent thermal extraction[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(4): 34-37.
- [3] 崔咏梅, 胡永琪, 许永权, 等. 热萃取小康庄 1/3 焦煤制备超纯煤的工艺研究[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(1): 121-124.
CUI Yongmei, HU Yongqi, XU Yongquan, et al. Study on super clean coal preparation technique with 1/3 coking coal from Xiaokang village by heat extraction [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(1): 121-124.
- [4] CUI Y M, XU Y Q, HU Y Q, et al. Preparation and characterization of super pure coal[J]. Advanced Materials Research, 2013, 798/799: 49-53.
- [5] 董洪峰, 云增杰, 曹勇飞. 我国褐煤的综合利用途径及前景展望[J]. 煤炭技术, 2008, 27(9): 122-124.
DONG Hongfeng, YUN Zengjie, CAO Yongfei. Comprehensive utilization way and prospect of China lignite[J]. Coal Technology, 2008, 27(9): 122-124.
- [6] 王彬. 浅析褐煤提质技术现状[J]. 煤质技术, 2011(4): 9-13.
WANG Bin. Discussion on the present situation of lignite upgrading technology [J]. Coal Quality Technology, 2011(4): 9-13.
- [7] 崔咏梅, 廉新培, 赵风云, 等. 白音华褐煤热萃取过程中热解气体的研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(12): 292-294.
CUI Yongmei, LIAN Xinpei, ZHAO Fengyun, et al. Study on pyrolysis gas in thermal extraction of Baiyinhua lignite[J]. Coal Technology, 2016, 35(12): 292-294.
- [8] 崔咏梅, 郝相儒, 廉新培, 等. 白音华褐煤热萃取工艺研究[J]. 应用化工, 2017, 46(2): 322-324.
CUI Yongmei, HAO Xiangru, LIAN Xinpei, et al. The thermal extraction study of Baiyinhua lignite process[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(2): 322-324.
- [9] 邓兵, 秦志宏, 华宗琪, 等. 褐煤的溶剂萃取研究进展[J]. 燃料与化工, 2011, 42(4): 9-12.
DENG Bing, QIN Zhihong, HUA Zongqi, et al. Progress of study on lignite extraction with solvent[J]. Fuel & Chemical Processes, 2011, 42(4): 9-12.
- [10] 王晓华, 魏贤勇. 煤的溶剂萃取研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(7): 19-22.
WANG Xiaohua, WEI Xianyong. Advances in coal solvent extraction [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(7): 19-22.
- [11] 崔咏梅, 廉新培, 赵风云, 等. 热溶剂萃取法制备超纯煤的研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(9): 49-53.
CUI Yongmei, LIAN Xinpei, ZHAO Fengyun, et al. Preparation of super clean coal by thermal solvent extraction[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(9): 49-53.

- [12] 崔咏梅,赵风云,刘彦华,等.褐煤热萃取残渣处理含酚废水[J].河北科技大学学报,2013,34(1):40-43.
CUI Yongmei, ZHAO Fengyun, LIU Yanhua, et al. Treatment of phenolic wastewater using lignite thermal extraction residue[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013, 34(1): 40-43.
- [13] 李立业,黄世平,田京雷,等.无灰煤的应用现状及前景[J].河北冶金,2015(6):62-64.
LI Liye, HUANG Shiping, TIAN Jinglei, et al. Present application situation and prospect of ashless coal[J]. Hebei Metallurgy, 2015(6): 62-64.
- [14] 卢田隆一.劣质煤利用煤高温溶剂萃取物炼焦[J].燃料与化工, 2008, 39(6):54-59.
- [15] SHARMA A, SAITO I, TAKANOHASHI T, et al. Effect of steam partial pressure on gasification rate and gas composition of product gas from catalytic steam gasification of hypercoal[J].Energy & Fuels, 2009, 23(10): 4887-4892.
- [16] KASHIMURA N, TAKANOHASHI T, SAITO I, et al. Upgrading the solvent used for the thermal extraction of sub-bituminous coal [J].Energy & Fuels, 2006, 20(5): 2063-2066.
- [17] 宋玲玲,冯莉.碱液处理对褐煤孔隙结构的影响[J].中国矿业大学学报, 2012,41(4): 629-634.
SONG Lingling, FENG Li. Effect of alkali treatment on the pore structure of lignite [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(4): 629-634.
- [18] 耿东森,张荣光,张健.酸碱脱灰法制备超低灰煤[J].河北煤炭,2000(2):31-32.
GENG Dongsen, ZHANG Rongguang, ZHANG Jian. Preparation of ultra low-ash coal by deashing with acid & alkali[J]. Hebei Coal, 2000(2):31-32.
- [19] HAYASHI J I, MATSUO Y, KUSAKABE K, et al. Effect of light heat treatment on pyrolysis reactivity of brown coal[J].Energy & Fuels, 1995, 9(2): 284-289.
- [20] NIKEN W. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(1): 1-16.