

基于煤直接液化残渣路面应用研究进展

Research Progress of Application of Direct Coal Liquefaction Residue in Pavement

刘丘林¹, 冯雷²

1. 广州城建职业学院 建筑工程学院, 广东 广州 510925

2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061

0 引言

中国的能源特点是煤炭富足、油气贫乏, 因此要完善煤炭资源的开发和利用, 并开发煤炭制备油气技术, 从而促进社会经济的持续快速增长, 实现能源的可持续发展。目前中国的能源消耗结构中煤炭占68%, 石油占23.45%, 天然气仅占3%, 煤炭资源占有举足轻重的地位。表1和表2分别为世界石油、天然气和煤炭储量排名前10名的国家以及世界能源消耗量前10名的国家^[1]。由于煤炭资源的开采技术落后以及不合理使用, 极大地增加了大气中二氧化碳的排放量, 严重影响了自然环境^[2-4]。为了解决应用煤炭资源所带来的环境污染问题, 研究者们研发出了洁净煤技术 (Clean Coal Technology, CCT), 目前这项技术正在逐渐形成一个体系, 将指导解决更多由煤炭利用而带来的环境污染问题^[5]。

煤直接液化技术是一种洁净煤技术, 可以生产汽油、柴油、液化石油气以及芳香烃等工业产品, 但是会有20%~30%的副产品DCLR (煤直接液化残渣)。对DCLR的利用程度将直接影响煤液化技术的转化效率以及经济性, 所以这种副产品备受研究者的关注。自1913年德国柏吉乌斯开始研究煤高压加氢液化以来, 煤直接液化技术经历了漫长的发展过程, 逐渐趋于成熟。从资源再利用和环境保护的角度出发, 十分有必要对DCLR进行高附加值转化利用^[6], 因此很多学者开始进行这方面的研究, 并取得了显著的成果。

1 DCLR基本结构的特性

目前, 中国已经实现了煤直接液化技术的工业化应用。由于原煤中的无机矿物较多, 导致DCLR中的灰分总量较高, 同时在液化过程中需要使用硫来催化, 这些催化剂会残留在DCLR之中^[7-10], 导致DCLR的组成较为复杂, 使其再利用面临巨大的挑战。不同液化工艺下所生成的产物组成如表3所示, 由表3可见, 煤直接液化的方式决定了产物各组分的比例。

DCLR通常指煤加氢液化产物经过减压蒸馏后得到的副产品。图1为DCLR的扫描电镜观察图。残渣主要由煤中的矿物质、残留催化剂、未反应煤、沥青质以及少量重油组成, 是一种高灰、高碳、高硫的“三高产物”。为了可以顺利地从减压蒸馏装置中排出, DCLR必须具有一定的流动性, 因此DCLR软化点不高于180 °C, 固含量不超过50%。通过使用凝胶色谱、核磁共振和裂解色谱质谱等元素分析方法进行研究, 发现DCLR主要含有C、H、O、N、S等元素, C元素的含量高达70%~85%, 密度为1.43 g·cm⁻³, 软化点为193 °C, 主要成分为20%~30%的重质油、20%~30%的沥青烯、5%~10%的前沥青烯和45%的四氢呋喃不溶物。其中: 重质油的平均分子量为339, 平均分子式为C₂₅H₃₁O_{0.2}N_{0.26}^[11]; 前沥青烯的分子量为1 000^[12]; DCLR的芳香度为0.25~0.33^[13], 芳烃的种类多、含量高, 大分子的缩合芳环是DCLR的主要组成部分^[14]。通过对DCLR进行显微光学研究, 发现其含有未反应的情质组、

基金项目: 广东省高等职业教育品牌专业建设项目 (2016gzpp016)

表1 世界石油、天然气和煤炭储量前10名的国家

石油			天然气			煤炭		
国家	储量/ (10 ⁹ t)	占世界总量百分比/%	国家	储量/ (10 ¹² t)	占世界总量百分比/%	国家	储量/ (10 ⁶ t)	占世界总量百分比/%
沙特阿拉伯	36.0	25.2	俄罗斯	47.57	30.7	美国	249 994	25.4
伊拉克	15.2	10.6	伊朗	23.00	14.8	俄罗斯	157 010	15.9
科威特	13.3	9.3	卡塔尔	14.40	9.3	中国	114 500	11.6
阿联酋	13.0	9.0	沙特阿拉伯	6.22	4.0	印度	84 396	8.6
伊朗	12.3	8.6	阿联酋	6.01	3.9	澳大利亚	82 090	8.3
委内瑞拉	11.2	7.8	美国	5.02	3.2	德国	66 000	6.7
俄罗斯	6.7	4.7	阿尔及利亚	4.52	2.9	南非	49 520	5.0
墨西哥	3.8	2.7	委内瑞拉	4.18	2.7	乌克兰	34 153	3.5
利比亚	3.8	2.7	尼日利亚	3.51	2.3	哈萨克斯坦	34 000	3.5
美国	3.7	2.6	伊拉克	3.11	2.0	波兰	22 160	2.3
总计	119	83.2	总计	117.54	75.8	总计	893 823	90.8

表2 世界能源消耗量前10名的国家

石油			天然气			煤炭		
国家	消耗量 / (10 ⁶ t)	占世界总量百分比/%	国家	消耗量 / (10 ⁹ t)	占世界总量百分比/%	国家	消耗量 / (10 ⁶ t)	占世界总量百分比/%
美国	895.6	25.5	美国	616.2	25.6	美国	555.7	24.6
日本	247.2	7.0	俄罗斯	372.7	15.5	中国	520.6	23.1
中国	231.9	6.6	英国	95.4	4.0	印度	173.5	7.7
德国	131.6	3.7	德国	82.9	3.4	俄罗斯	114.6	5.1
俄罗斯	122.3	3.5	日本	79.0	3.3	日本	103.0	4.6
韩国	103.1	2.9	加拿大	72.6	3.0	德国	84.4	3.7
印度	97.1	2.8	乌克兰	65.8	2.7	南非	80.6	3.6
法国	95.8	2.7	伊朗	65.0	2.7	波兰	57.5	2.5
意大利	92.8	2.6	意大利	64.5	2.7	澳大利亚	47.6	2.1
巴西	85.1	2.4	沙特	53.7	2.2	韩国	45.7	2.0
总计	2 102.5	59.9	总计	1 567.8	65.2	总计	1 783.2	79

表3 不同液化工艺所对应的产物含量

液化工艺	原料煤	操作条件		收率 /%	各产物质量百分率 /%				
		温度 /°C	压力 /MPa		轻油	中油	重油	残渣	气体和水
H-Coal	Minois	450	21	11.5	19	31.5		27	11
CTSL	Minois	442/400	17	14.35	14.31	30.34	15.12	11.19	14.69
IGOR	Bosper	475/400	30	21.8	21.8	33.4		17	10.1
EDS	Minois	450	14	6.6	6.6	8.7	8.3	42.8	14
NEDOL	Wandoam	450	17	9.6	9.6	29.3	2.1	22.2	16.1

注: H-Coal为氢煤法; CTSL为两段催化液化法; IGOR为精制联合工艺; EDS为供氢溶剂法; NEDOL为烟煤液化法。

中间相小球体和半焦等成分^[15]。DCLR对温度非常敏感,在升温过程中黏度下降很快,没有黏度峰,是一种非牛顿型假塑性流体,高温时接近牛顿流体^[16]。

2 DCLR的高附加值利用

2.1 DCLR的主要利用方法

在中国石化燃料资源越来越少的情况下,深入研究DCLR的高效利用具有重要的意义。无论是从改善煤炭直

接液化整体的经济性考虑,还是从提高资源利用率和环境保护的角度出发,对DCLR的转化再利用都是一项重要的课题。对DCLR的合理利用,必须以其性质为基础,结合环保理念,实现废物的高附加值再利用。DCLR的高附加值利用主要有以下几个方面:加氢液化^[17-18]、气化^[19-20]、干馏(热解和焦化)^[21-23]、作为锅炉和窑炉的燃料^[24-25]、制备碳素材料^[26-27]和作为道路沥青改性剂^[28-29]等。其中较常见的是DCLR的液化、气化以及干馏热解。DCLR中的重油及沥青质组分可以进一步加氢转化为石油制品,对提

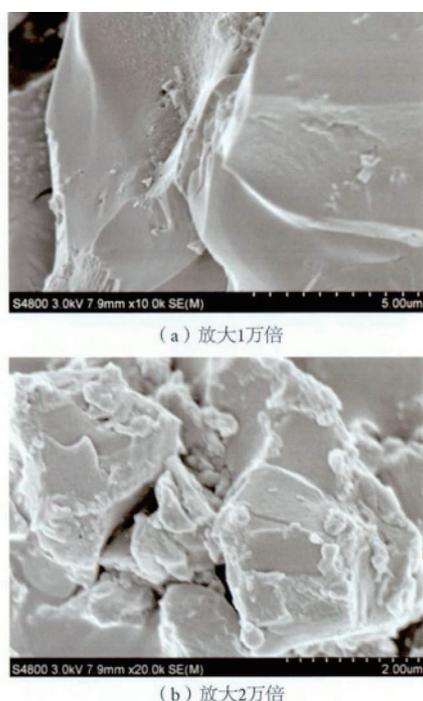


图1 DCLR的SEM图像

高煤液化油收率具有重要意义。因液化过程需要大量的氢气，DCLR用于气化制氢既能消耗部分DCLR，又能为液化提供一定量的氢气，所以DCLR的气化利用可起到一举两得的作用。DCLR的干馏热解是从DCLR中回收油分的主要方法，可分为DCLR的单独热解和与煤的共热解，DCLR中的沥青类物质及高沸点油类还可以通过热解过程转变为焦炭和可蒸馏油等工业产品。

2.2 DCLR基于路面的应用研究

所谓的改性沥青是指在石油沥青中添加相应的改性剂后制得的均匀沥青混合物。改性剂主要分为聚合物和非聚合物两大类，其中聚合物改性剂主要有树脂类和橡胶类等，如SBS和PE等，非聚合物改性剂主要有天然沥青、纤维、抗剥离剂、抗氧化剂、硫黄、炭黑和湖沥青等。图2为天然沥青(TLA)，中国有很多重大工程使用天然沥青作为改性剂铺筑改性沥青路面，如首都国际机场、成渝高速等路段。TLA的需求量逐年增加，但由于TLA资源有限，且进口价格普遍较高，严重制约了TLA改性沥青的使用。

将DCLR作为道路沥青改性剂是一种二次利用DCLR的手段之一。中国科学院山西煤炭化学研究所通过研究TLA的结构组成特征，开发出由煤和催化裂化油浆共处理而制得的TLA替代产品^[30]，为煤基重质产物的优化利



图2 天然沥青TLA

用提供了一条新途径。长安大学的何亮^[31]研究以煤直接液化残渣为原料、以煤液化残渣和提纯残渣为改性剂制备改性沥青的方法，研究制备DCLR改性沥青的过程及各种参数对DCLR改性沥青性能的影响，通过沥青混合料试验进一步验证其路用性能，确定最佳配比。长安大学赵鹏^[32]研究了DCLR在道路沥青混凝土中的应用，按沥青用量的15%、20%和25%分别替代道路沥青混凝土中的沥青，发现在湿法配混工艺下，DCLR改性沥青混合料的高温性能、低温性能以及水稳定性等技术指标均符合规范要求。山西交科院的王寨霞进行了DCLR对道路沥青改性作用的初步评价，图3为DCLR的质量分数对改性沥青软化点、针入度和延度的影响。该研究发现：DCLR的添加量为7%时，所制得的DCLR改性沥青的相关指标均能够满足ASTMD5710-95标准的40~55针入度级别和BSIBS-3690标准的50针入度级别对TLA改性沥青的指标要求；且随着DCLR在改性沥青中质量分数的增加，DCLR改性沥青的软化点逐渐升高，针入度和延度逐渐下降；单纯从改性沥青的试验结果看，DCLR有可能替代TLA而获得40~55或50针入度级别的改性沥青，且用量明显小于TLA改性剂的用量。

北京建筑大学的季节等人研究了DCLR与沥青共混后的改性沥青的高温性能、低温性能和改性沥青混合料的路用性能等，并针对DCLR的不同掺量(5%、10%、15%、20%)，利用DSR、BBR、红外光谱仪和凝胶色谱仪等设备分析了DCLR改性沥青的宏观性能和微观结构变化，试验结果如图4所示。由图4可知，无论基质沥青为SK-90还是DM-70，与10% DCLR共混后，其官能团与基质沥青官能团基本是一致的，在主官能区和指纹区出现的特征峰的位置和强度也基本相同，DCLR对基质沥青的分子结构和组分没有影响，而DCLR改性沥青的高温性能优于基质沥

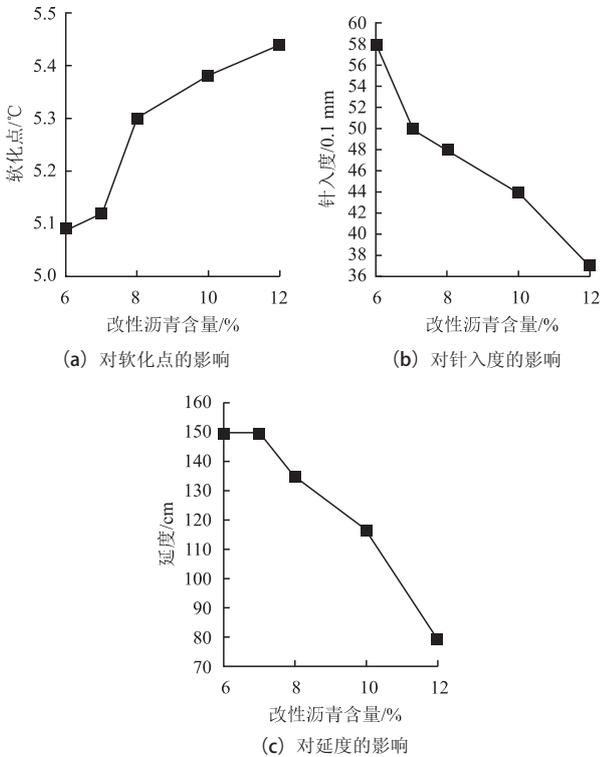


图3 DCLR的质量分数对改性沥青的软化点、针入度和延度的影响

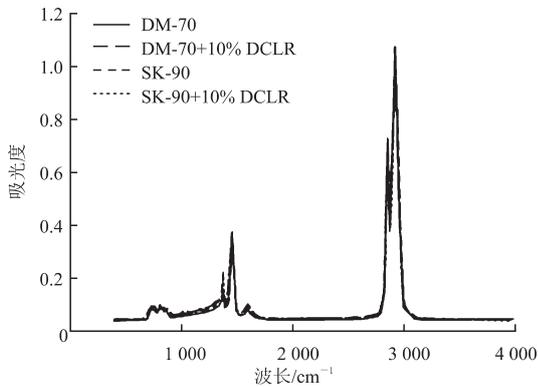


图4 10%DCLR与沥青共混后的官能团

青，低温性能则略低于基质沥青，即DCLR对基质沥青的改性属于物理改性，而非化学改性，物理改性主要表现在DCLR的溶胀、溶解和被溶解以及填充作用等方面^[33]。

朱伟平^[34]研究了DCLR和基质沥青的配混工艺对DCLR改性沥青的影响，图5为采用一定量的DCLR和基质沥青配制不同DCLR改性沥青的制备工艺。课题组研究了3种不同的配合工艺对DCLR改性沥青三大指标的影响，通过对比这3种配混工艺，发现第3种工艺混合效果较好，DCLR在基质沥青中分散较好，所制得的改性沥青的三大

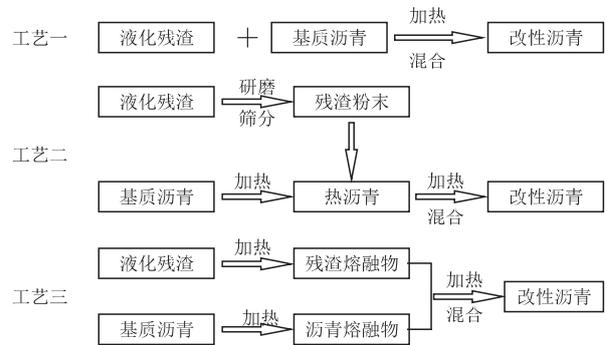


图5 DCLR改性沥青制备工艺

指标优于其他2种工艺；研究还发现，混合温度对DCLR改性沥青的性能有一定影响，综合考虑老化前后的针入度、延度和软化点，确定了混合温度为200 °C。

2.3 DCLR的实体工程应用

长安大学赵鹏在陕西省榆林市清水工业园区进行了煤液化残渣改性沥青混合料路面的试铺，如图6所示。该地区最高气温为35 °C，最低气温为-25 °C，年平均降雨量为400 mm，该实体工程于2015年6月铺筑完成，路面使用效果良好，没有出现裂缝、塌陷等路面病害。

目前，石油供需紧张使路用沥青的生产成本增加，然而，以残渣为原料制备的改性沥青的性能可以满足道路交通的需要和相关规范的要求。DCLR可以降低沥青路面铺筑的成本，此外对治理工业污染、提高自然资源的利用率、增加DCLR利用价值都会产生积极的影响。DCLR应用于道路工程的重要意义是其所带来的节能环保效益，主要体现在能够处理煤直接液化所产生的大量副产品。目前世界各国研究者都在寻找合理利用DCLR的方法，以提高自然资源的利用效率。在中国，大规模的煤直接液化副产品DCLR将会带来巨大的社会环保问题和资源浪费问题，因此DCLR用作路面材料，是一种长期、可靠、经济、可循环的方式，能基本解决因煤直接液化工业所产带来的环境污染和资源浪费，符合当代节能环保的发展主题。

3 结语

中国对于煤直接液化工业的副产品DCLR的处理还没有成熟可靠的技术，目前对DCLR处理技术的探索偏重于试验性，研究不够全面，距离实际的工业化应用还有一定差距，如何高效、清洁地利用液化残渣是行业学者们必须解决的一个重点问题。当代社会，环境保护和能源节约是一切社会活动应遵循的准则，无论是从煤直接液化技术的



图6 实体工程铺筑

经济性考虑, 还是从资源再利用、环境保护的角度出发, 都十分有必要对DCLR进行高附加值转化利用。DCLR用于道路石油沥青的改性, 不仅为DCLR开辟了一条新的使用途径, 而且为沥青改性剂添加了新的种类。[8]

参考文献:

- [1] 金 晶.世界及中国能源结构[J].能源研究与信息,2003,19(1):20-26.
- [2] 张慧琴,王秋玲,高树婷.中国火电发展环境效益初探[J].中国能源,1995(3):47-49.
- [3] 陈宏刚,李 凡,谢克昌.中国洁净煤技术的研究与开发[J].煤炭转化,1997(3):1-7.
- [4] 陈 鹏.中国高硫煤及其排放SO₂污染控制[J].煤炭转化,1998(3):1-6.
- [5] 王洪记.国内洁净煤技术研究现状及开发动态[J].化学工业,1998(4):7-11.
- [6] N P,SHIPMAN A, RUI H. Coal Liquefaction, Shenhua Group, and China's Energy Security[J]. European Management Journal, 2004,22(2): 150-164.
- [7] H CUI, YANG J, LIU Z, et al. Characteristics of Residues from Thermal and Catalytic Coal Hydroliquefaction[J]. Fuel, 2003, 82(12): 1549-1556.
- [8] 田新娟,杨平平,李育辉,等.硫含量对煤直接液化性能的影响[J].煤田地质与勘探,2009,37(6):19-21.
- [9] 赵 鹏,孙淑君,卢正元,等.煤直接液化残渣性质及高附加值应用研究进展[J].洁净煤技术,2009,15(6):33-35.
- [10] HIRANO K. Outline of NEDOL Coal Liquefaction Process Development (Pilot Plant Program)[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62(2-3): 109-118.
- [11] 谷小会.神华煤直接液化残渣结构特性的探讨[D].北京:煤炭科学研究总院,2005.
- [12] MASUDA K, OKUMA O, KANAJI M, et al. Chromatographic Characterization of Preasphaltenes in Liquefied Products from Victorian Brown Coal[J]. Fuel, 1996, 75(9): 1065 - 1070.
- [13] RATHBONE R F, HOWER J C, DERBYSHIRE F J. The Application of Fluorescence Microscopy to Coal-derived Resid Characterization[J]. Fuel, 1991,70(8): 1177-1185.
- [14] 位艳宾.煤液化残渣的组成结构分析和催化加氢[D].徐州:中国矿业大学,2013.
- [15] 陈洪博,李文华,姜 英,等.神东煤液化残渣显微组分的特征与分类研究[J].燃料化学学报,2006,34(5):513-518.
- [16] 任英杰,魏安岭,张德祥,等.煤加氢液化残渣的流变特性研究[J].燃料化学学报,2007,35(3):262-267.
- [17] 宋宜诺,王 力.神华煤液化残渣的液化特性研究[J].自动化应用,2008,(1):38-40.
- [18] 王国龙,徐 蓉,张德祥,等.煤液化残渣加氢性能[J].石油学报:石油加工,2009,25(5):747-751.
- [19] 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.
- [20] 崔 洪,杨建丽,刘振宇.煤液化残渣基本性质及气化活性的考察研究[J].燃料化学学报,1999,27(6):16-20.
- [21] 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.
- [22] 王 鹏,步学朋,忻仕河,等.煤直接液化残渣热解特性研究[J].煤化工,2005,33(2):20-23.
- [23] 陈明波,王 彬,赵 奇,等.煤直接液化残渣焦化特性研究[J].洁净煤技术,2005,11(1):29-33.
- [24] 张维东,云智明.CFB锅炉掺烧油灰渣的研究与应用[J].内蒙古科技与经济,2011(16):86-87.
- [25] 周俊虎,方 磊,程 军,等.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):131-134.
- [26] 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):41-44.
- [27] Nan Xiao, Ying Zhou, Jie Shan Qiu, et al. Preparation of carbon nanofibers/carbon foam monolithic composite from coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2010, 89(5): 1169-1171.
- [28] 郑丽珍.澄合10[#]高硫煤直接液化性能及其残渣改性基质沥青研究[D].西安:西安科技大学,2012.
- [29] 王寨霞,杨建丽,刘振宇.煤直接液化残渣对道路沥青改性作用的初步评价[J].燃料化学学报,2007,35(1):109-112.
- [30] 薛永兵,杨建丽,刘振宇,等.煤与FCC油浆共处理重质产物对道路沥青改性作用的评价[J].石油学报:石油加工,2006,22(1):95-99.
- [31] 何 亮.煤液化残渣复合改性沥青制备及其性能研究[D].西安:长安大学,2013.
- [32] 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):61-64.
- [33] 季 节,索 智,石越峰,等.煤直接液化残渣与沥青共混后的性能试验研究[J].公路交通科技,2016,33(5):33-38.
- [34] 朱伟平.煤直接液化残渣改性沥青的研究[J].神华科技,2009,7(6):68-71.