

煤液化固渣萃取物的组成结构及铁催化剂活性相回收

李 导, 高山松, 王洪学, 谢 晶, 程时富, 王乾浩

(中国神华煤制油化工有限公司上海研究院 煤炭直接液化国家工程研究中心, 上海 201108)

摘 要:为解决大规模煤直接液化催化剂铁源供应问题, 同时实现煤液化固渣萃取物的无害化分质利用, 从固渣萃取物中回收铁催化剂的角度进行研究, 探索采用物理磁选法进行铁催化剂富集回收的可行性。首先采用粒度分析、XRF、XRD、SEM、TG、SEM-EDX等表征手段对固渣萃取物进行全面的物化性质表征, 确定铁催化剂的质量分数和存在形态。由分析可知, 工业装置固渣萃取物主要由未反应煤中的炭及残炭、挥发分及灰分组成, 其粒度均匀且没有团聚, 其中铁元素质量分数为5.96%, 铁物种仍以具有顺磁性的 $Fe_{1-x}S$ 活性相存在, 被未反应煤、残余沥青掺杂、包裹, 与各种元素Ca、Si、Al、O等均匀混杂分布在萃取物中。在此基础上, 选用4种型式的磁选设备在不同磁场强度下进行磁选富集, 并将富集后的样品作为催化剂用于煤直接液化反应, 考察其直接液化反应性能。试验结果表明, 湿式立环脉动高梯度磁选机一方面将所产生的高梯度磁场力作用于磁性催化剂细粉, 同时脉动流体力在一定程度上消除了非磁性颗粒的机械夹杂。在清水作为分散介质及洗涤介质下, 更有效地实现了固渣萃取物中铁催化剂细粉的精细分离。在640 000 A/m外加磁场强度下, 含铁催化剂物料富集率为10.48%, 铁元素质量分数可达11.37%, 高压釜萃取油产率为41.96%, 与无催化剂时相比高7.17%, 比固渣萃取物提高8.99%, 可掺混至新鲜催化剂中实现有效回用, 部分解决催化剂铁源短缺的问题。

关键词:煤直接液化; 固渣萃取物; 铁催化剂; 回收; 液化性能

中图分类号: TQ529 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)04-2115-09

Composition and structure of extraction residue of direct coal liquefaction residue and recycle of active phase of iron catalyst

LI Dao, GAO Shansong, WANG Hongxue, XIE Jing, CHENG Shifu, WANG Qianhao

(National Engineering Research Center for Direct Coal Liquefaction, Shanghai Research Institute, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Company Limited, Shanghai 201108, China)

Abstract: In order to solve the problem of iron source supply for large-scale direct liquefaction catalyst, and meanwhile realize the harmless separated-utilization of extraction residue from coal liquefaction, this paper conducted a research on the recovery of iron catalyst from extraction residue, and explored the feasibility of enriching recovery of iron catalyst by using physical magnetic separation method. Firstly, the characterization methods, such as particle size analysis, XRF, XRD, SEM, TG, SEM-EDX, were used to comprehensively characterize and analyze the physical and chemical properties

收稿日期: 2023-11-02 修回日期: 2024-01-22 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1435

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2022YFB4101300); 国家能源集团科技创新资助项目 (GJNY-23-21)

作者简介: 李 导 (1981—), 女, 山西临汾人, 高级工程师。E-mail: 10518723@ceic.com

通讯作者: 高山松 (1979—), 男, 安徽天长人, 教授级高级工程师。E-mail: 10518732@ceic.com

引用格式: 李导, 高山松, 王洪学, 等. 煤液化固渣萃取物的组成结构及铁催化剂活性相回收[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 2115-2123.

LI Dao, GAO Shansong, WANG Hongxue, et al. Composition and structure of extraction residue of direct coal liquefaction residue and recycle of active phase of iron catalyst[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 2115-2123.



移动阅读

of the extraction residue, and therefore determine the contents and existence forms of iron catalyst. From the results analysis, it can be seen that the extraction residue from industrial equipment is mainly composed of carbon in unreacted coal and residual carbon, volatile matter and ash, with uniform particle size and no agglomeration. The mass fraction of iron is 5.96%, and the iron species still exist as the active phase of paramagnetic Fe_{1-x}S , which doped and coated by unreacted coal and residual asphalt, and uniformly mixed and distributed in the extracts with various elements such as Ca, Si, Al, O, etc. On this basis, four types of magnetic separation equipment were selected for magnetic separation enrichment under different magnetic field strengths, and the enriched samples were then used as catalysts for direct coal liquefaction reaction to investigate their performances in direct liquefaction reaction. The experimental results show that: On the one hand, the high gradient magnetic force generated by the wet vertical ring pulsating high gradient magnetic separator is applied to the magnetic catalyst fine powder. Together with using water as dispersion medium and washing medium, the fine separation of iron catalyst powder from extraction residue was realized more effectively. With the magnetic field strength of 640 000 A/m, the material enrichment rate of the iron-containing catalyst was 10.48%, and the mass fraction of iron was 11.37%, the extraction oil yield of high-pressure autoclave 41.96%, which was 7.17% higher than that without the catalyst, and 8.99% higher than that with the extraction residue. It can be mixed into fresh catalyst to achieve an effective reuse, to some extent solving the problem of catalyst iron source shortage.

Key words: direct coal liquefaction; extraction residue; Iron catalyst; recycle; liquefaction property

煤直接液化是一项重要的煤炭清洁高效利用技术,对平衡能源结构、解决石油短缺具有重大战略意义^[1-2]。在整套煤直接液化技术的开发中,催化剂作为煤直接液化过程的核心技术之一,不仅在煤直接液化工艺中起着十分重要的作用,同时也是影响煤直接液化成本的关键^[3-4]。国家能源集团百万吨级煤直接液化示范装置应用的“863”高效催化剂以廉价二价铁盐七水硫酸亚铁为原料,应用液相沉淀氧化法在液化原料煤粉的表面原位合成出纳米级、高活性水合氧化铁。在液化过程中,水合氧化铁(FeOOH)催化剂前驱体转变为活性相磁黄铁矿(Fe_{1-x}S ,其中, x 为Fe原子结构空位,一般地, $x=0\sim 0.223$),由于活性组分高度分散地负载在煤粉表面,其催化活性明显高于传统工艺使用的超细研磨的天然矿物催化剂,目前已在示范装置稳定运行十余年^[5-6]。七水硫酸亚铁的主要来源是硫酸法制备钛白粉生产厂的副产品,而硫酸法钛白粉生产属于高能耗、高污染行业,未来面临行业萎缩的风险;同时随着以七水硫酸亚铁为原料的电动汽车磷酸铁锂电池需求量增加,使其价格逐年升高,这2个方面因素相结合导致七水硫酸亚铁供应受限。当前由于国家“十四五”规划建设五大煤制油气基地,国家能源集团已在鄂尔多斯、榆林、哈密3地开展以煤直接液化为龙头的大规模煤制油化工项目的设计和建设,装置建成后对直接液化铁系催化剂的需求将传导至硫酸亚铁原料巨大的供应压力,据初步估算每年所需七水硫酸亚铁量近100万t。解决煤直接液化催化剂铁来源是当前大规模煤直接液化产业发展的现实需

求,也是推进煤直接液化产业化发展亟需解决的重要课题。

煤液化固渣萃取物是将煤直接液化油渣经溶剂萃取获得多环芳烃和沥青质后的产物,目前百万吨级示范装置每年的待处理量可占原煤量的15%,总量约17万t^[7-8]。由于其热值较高,目前主要被用作气化、燃烧、热解等^[9-11]。陈茂山等^[12]从气化工艺的角度将萃取物与原煤掺混进行共气化,在3 t/d规模的密相输送和气化中试试验装置开展了中试研究,结果表明萃取物焦的气化反应活性优于煤焦,萃取物焦添加后,混合物焦的气化反应活性有所提升;赵亚仙等^[13]通过Aspen Plus建立了煤液化固渣萃取物气化联合循环发电系统、燃烧发电系统和热解燃烧发电系统模型,结果表明煤液化固渣萃取物气化联合循环发电系统较另外2种利用途径优势显著。尽管以上应用是可行的,但由于萃取物具有高碳、高灰、高硫的特殊性质,其中所含Fe、S等无机物会改变灰熔点,进而影响气化炉的稳定生产,并且S会转为 H_2S 迁移到煤气中,增大后续脱硫的压力。李佩等^[14]和李焱等^[10]对煤液化固渣萃取物气化性能进行了研究,发现煤液化固渣萃取物气化性能优于原煤,原因是液化固渣萃取物富含集的原煤矿物质和煤液化使用的铁系催化剂,对气化有一定的催化作用。但目前萃取物的资源化利用中,对其中的铁催化剂深入利用的相关研究鲜有报道。

在本研究中,首先对固渣萃取物进行物化性质分析与表征,确定Fe、S等元素的质量分数和赋存状态。

在确认铁催化剂仍以顺磁性的 Fe_{1-x}S 活性态存在的基础上, 选用不同型式及磁场强度的磁选设备进行磁选法富集, 并将富集后的样品作为催化剂进行高压釜试验评价, 考察其直接液化反应性能。另一方面, 采用的磁选法为物理过程, 将硫化态的铁催化剂分离后, 剩余的固渣萃取物仍不改变其高热值等物理化学特性, 可继续作为气化或燃烧原料。研究结果对解决催化剂铁源的供应问题及固渣萃取物的无害化处理和分质利用具有重要的现实意义。

1 实 验

1.1 固渣萃取物的制备

本实验中固渣萃取物取自鄂尔多斯 35 万 t/a 煤液化油渣萃取装置, 其制备流程如图 1 所示。来自百万吨级直接液化示范装置的煤液化油渣破碎并筛分后得到粒度为 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ 的萃取原料, 萃取溶剂采用煤焦油馏分油, 将 2 者以一定比例混合后在搅拌釜中进行恒温萃取, 得到的萃取混合物进行固液分离, 得到离心清液和离心重相 2 个部分。清液经减压闪蒸回收萃取溶剂后得到低 QI 沥青 (即 QI 质量分数 $\leq 1\%$ 的沥青, QI 指喹啉不溶物), 作为各种碳材料产品的原料。重相经喷雾干燥装置 (干燥前后的料温设计值为 $340\ ^\circ\text{C}/270\ ^\circ\text{C}$) 回收溶剂后得到煤液化固渣萃取物。

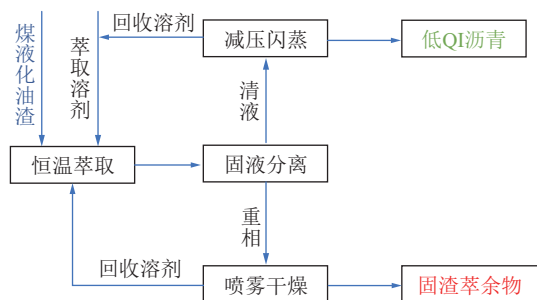


图 1 固渣萃取物制备流程

Fig.1 Flow chart of extraction residue preparation

1.2 固渣萃取物的表征

固渣萃取物的粒度分析采用马尔文激光粒度仪 Mastersizer 2000 (参照标准 GB/T 19077—2016) 进行测定; 样品的元素分析在 X 射线荧光光谱仪 (赛默飞 3600) 上进行测定; 样品 XRD 测试在德国 D8 Advance (Bruker AXS) 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 管电压 $40\ \text{kV}$, 管电流 $40\ \text{mA}$, 扫描速度为 $2.4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ$, 数据由计算机自动采集; 样品形貌的观察在捷克 TESCAN MIRA LMS 型冷场发射扫描电镜 (SEM) 上进行, 放大倍数为 2 倍 \sim 100 万倍, 加速电压为 $200\sim 30\ 000\ \text{V}$, 能谱元素分布

(EDX) 采用扫描电镜配套能谱仪 Smartedx 测定, 先取微量样品/块体/薄膜样品直接粘到导电胶上, 并使用 Quorum SC7620 溅射镀膜仪喷金 $45\ \text{s}$, 喷金为 $10\ \text{mA}$, 随后使用扫描电子显微镜拍摄样品形貌、能谱 mapping 等测试, 形貌拍摄时加速电压为 $3\ 000\ \text{V}$, 能谱 mapping 拍摄时加速电压为 $15\ 000\ \text{V}$, 探测器为 SE2 二次电子探测器。采用 TAQ600-SDT 型热重分析仪分析固渣萃取物的热解特征, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 终温为 $800\ ^\circ\text{C}$, 气氛为空气。

1.3 活性相富集

采用 4 种形式的磁选设备进行萃取物中含铁催化剂活性相的富集, 分别为干式电磁磁选机、干式永磁磁选机、干式高梯度磁选机及湿式高梯度磁选机。干式电磁磁选机配用电源为 KGLA-20/250, 调节干式电磁磁选机电流, 在 $240\ 000\ \text{A/m}$ 磁场强度下分选取得 $240\ 000\ \text{A/m}$ 精矿及 $240\ 000\ \text{A/m}$ 尾矿, 升高电流在 $400\ 000\ \text{A/m}$ 磁场强度下对 $240\ 000\ \text{A/m}$ 尾矿进一步分选, 取得 $400\ 000\ \text{A/m}$ 精矿和 $400\ 000\ \text{A/m}$ 尾矿。干式永磁磁选机选取磁场强度分别为 $280\ 000\ \text{A/m}$ 和 $640\ 000\ \text{A/m}$ 的 2 台干式磁滚筒, 该磁滚筒采用一种高质量稀土永磁材料 Erium@3000 制造, 在不增加体积的情况下其产生的磁场强度可达常规陶瓷铁氧体或铝镍钴材料磁体的 25 倍。干式立环脉动高梯度磁选机及湿式立环脉动高梯度磁选机为电磁式, 配有脉动结构, 磁感应强度可在较大范围内连续无极调节。本试验中高梯度磁选机选用的外加磁场强度均为 $640\ 000\ \text{A/m}$, 湿式分选时以水作为样品的分散介质及洗涤介质, 配置质量分数为 25% 浆液, 在完成磁选分离后, 将富集精矿在 $40\ ^\circ\text{C}$ 下干燥达到一定水分要求后进行高压釜评价, 尾矿依据使用用途以浆液形态直接使用或进行干燥等加工处理。

1.4 高压釜性能评价

采用 $500\ \text{mL}$ 搅拌式高压釜对固渣萃取物活性相富集样品进行液化性能评价。在高压釜装填物料时, 将煤粉与溶剂配制成煤浆质量分数为 40% 的油煤浆, 然后加入一定量单质硫及催化剂。添加新鲜催化剂、固渣萃取物、萃取物富集相作为催化剂时的加入量均以活性元素铁与干煤质量比 1% 加入, 即 $m(\text{Fe})/m(\text{干煤})=1\%$, 硫的加入量为 S 和 Fe 的原子个数比为 2:1。

所采用的煤样为神东补连塔煤, 煤样预先磨至 $74\ \mu\text{m}$, 在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6 h, 密闭保存备用。煤样和固渣萃取物的工业分析和元素分析见表 1, 其中固渣萃取物包含质量分数为 29.40% 的灰分, 0.14% 的水分, 其余约 70% 均为有机质, 包括挥发分和未反应煤中的炭。所用溶剂采用煤直接液化百万吨级工业

化装置自产循环溶剂,其性质见表2。高压釜依次用氮气和氢气置换后再充入氢气至 10 MPa,然后以一定速率升温至 455 ℃ 恒温反应 1 h,反应温度控制精度±0.5 ℃;反应结束后将釜温快速在 20 min 内降至 200 ℃ 以下。反应产物分为气相和液-固相两部分,取气相产物进行色谱分析,取全部的液固相产物依次用正己烷和四氢呋喃进行索氏抽提,进而计算获得煤转化率、氢耗、气产率、水产率、油产率及沥青烯(包括前沥青烯和沥青烯)产率。产物分析及计算方法详见文献[15]。

表 1 补连塔煤及萃取物的性质分析
Table 1 Analysis of Bulianta coal and extraction residue

| 样品 | 工业分析 | | | | 元素分析 | | | | | % |
|------|----------|-------|-----------|------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|---|
| | M_{ad} | A_d | V_{daf} | FC_{daf} | C_{daf} | H_{daf} | O_{daf}^* | N_{daf} | S_{daf} | |
| 补连塔煤 | 6.75 | 6.24 | 37.71 | 62.29 | 81.23 | 4.72 | 12.80 | 0.94 | 0.31 | |
| 萃取物 | 0.14 | 29.40 | 20.39 | 79.61 | 62.00 | 2.51 | 31.96 | 0.44 | 3.09 | |

注: *为采用差减法确定。

表 2 工业循环溶剂性质分析
Table 2 Properties and ultimate analysis of the recycle solvent

| $\rho^{20}/$ ($g \cdot cm^{-3}$) | $f_a^{①}$ | $I_{PDQ}^{②}/$ ($mg \cdot g^{-1}$) | 元素分析/% | | | | |
|---------------------------------------|-----------|---|--------|-------|---------|------|-------|
| | | | C | H | $O^{③}$ | N | S |
| 0.95 | 0.44 | 17.20 | 88.86 | 10.98 | 0.12 | 0.04 | 0.003 |

注: ρ^{20} 为油品在20 ℃时的密度,称为标准密度;①芳碳率(f_a)为芳香族碳原子数与总碳原子数之比,通过¹H NMR谱和元素组成计算;②供氢指数(I_{PDQ})为每克溶剂中环烷基芳烃上环烷基β位含有活性氢的毫克数,采用¹H NMR谱和元素组成计算;③为采用差减法确定。

2 结果与讨论

2.1 固渣萃取物的物化性质分析

2.1.1 萃取物的灰化学组成

由表1可知,萃取物中灰分为 29.40%。进一步采用 XRF 对萃取物进行灰分化学组成及分析,结果见表3。由表3可知,该固渣萃取物具有铁、钙、硫质量分数较高,硅铝总和较低的特点。由萃取物中灰分与 Fe₂O₃ 在灰中质量占比计算出 Fe₂O₃ 在萃取物中质量分数,进一步由分子式计算出固渣萃取物中铁元素质量分数为 5.96%;由表1中煤的元素分析可知,硫在原料煤中的质量分数仅为 0.31%,萃取物中质量分数为 3.09% 的硫更主要的是来自 FeOOH 硫化为催化剂活性态 Fe_{1-x}S 时所加入的硫;其余质量分数较高的元素如钙、硅、铝等主要来自于液化反应煤中的无机矿物质。

表 3 固渣萃取物的灰化学组成

Table 3 Ash chemical composition of extraction residue

| 灰中化合物 | 质量分数/% |
|--------------------------------|--------|
| Fe ₂ O ₃ | 28.96 |
| CaO | 20.46 |
| SO ₃ | 19.63 |
| SiO ₂ | 16.77 |
| Al ₂ O ₃ | 7.98 |
| Na ₂ O | 2.19 |
| TiO ₂ | 0.65 |
| MgO | 0.84 |
| MnO | 0.31 |
| SrO | 0.36 |
| P ₂ O ₅ | 0.01 |
| K ₂ O | 0.12 |
| 总计 | 98.28 |

2.1.2 XRD 晶型分析

固渣萃取物的 XRD 晶型分析结果如图2所示,XRD 的出峰主要是灰中有明显晶型的无机物,有机物一般情况下没有晶型,因此不会出峰。由图2可知,萃取物中无机物主要包括 CaCO₃、Fe_{1-x}S、CaSO₄、SiO₂ 四种,其中含铁物种依然以磁黄铁矿 Fe_{1-x}S 的催化剂活性态存在。磁黄铁矿本身为具备一定磁性的顺磁性物质,这是磁选法物理回收的前提,可将铁催化剂回收后进行直接液化反应。若晶型发生了变化,则需进行铁物种改性才能进一步使用。

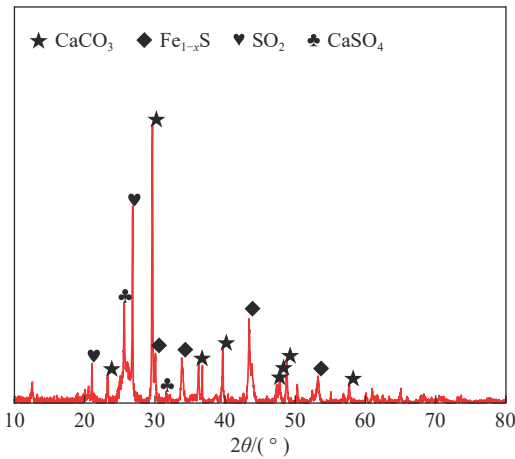


图 2 固渣萃取物的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of extraction residue

2.1.3 萃取物热重分析

由表1可知,固渣萃取物的挥发分为 20.39%,挥发分主要包括残留萃取溶剂、重质沥青及煤中挥发分3部分。进一步对挥发分组成进行分析,首先采用

喹啉对萃取物进行溶解,测得喹啉可溶物(重质沥青和残留萃取溶剂)质量分数 8.00%,则上述 2 者之差 12.39% 为未反应煤的中挥发分。

采用热重分析得到萃取物的 TG-DTG 曲线如图 3 所示,微商热重曲线(DTG)拐点表示失重速率的最大值,对应热重曲线(TG)上的台阶数。由图 3 可知在 25~800 °C 升温氧化过程中有 3 个较为明显的阶段。第 1 阶段(25~380 °C),TG 曲线有所升高,DTG 是正值,说明在这个温度范围内,铁硫化物是逐渐增重的。在此阶段,具有较多 S 空位的还原态 Fe_{1-x}S 首先吸收空气中的氧气发生氧化脱硫反应, x 逐渐减小,铁硫比逐渐增大;之后磁黄铁矿继续升温会发生由磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)→磁铁矿(Fe_3O_4)→赤铁矿(Fe_2O_3)的相变^[16],因此会发生氧化增重的现象。但在这一阶段同时存在少量残留萃取溶剂及少量 CaSO_4 (分解温度 165~220 °C)的分解失重,故其增重率相对较低,只有 3.75%,在 380 °C 时该阶段样品质量增加达到最大值。

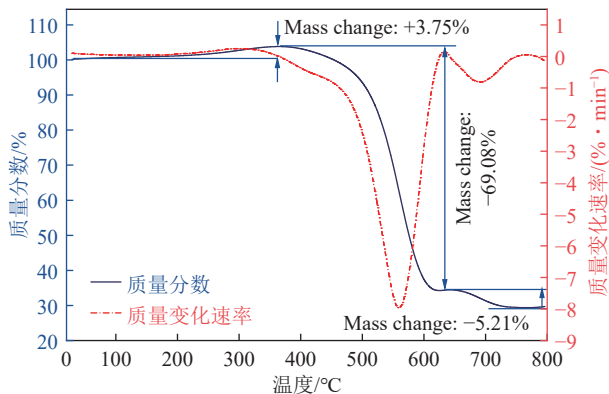


图 3 空气气氛下固渣萃取物的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of extraction residue under air atmosphere

第 2 阶段(380~640 °C)的升温过程中,DTG 为负值,说明该温度内体系是失重过程,且 546 °C 为这一阶段的反应速率最大值。此阶段为热失重的主要阶段,对应萃取物中未反应煤及重质沥青发生热解的过程。从图 3 可看出,此阶段 TG 曲线的总失重为 69.08%,这与表 1 萃取物中包含约 70% 的有机质(除去少量残留萃取溶剂)质量分数基本吻合。因此,在加热至 640 °C 时,萃取物中有机物的分解基本完成。

第 3 阶段(640~800 °C),体系同样处于失重过程,样品失重为 5.21%,700 °C 时为这一阶段的反应速率最大值。此时 CaCO_3 (分解温度为 698 °C)分解为 CaO 和 CO_2 ,样品质量快速降低。由图 2 中 XRD 可知,灰分中主要的组成为 CaSO_4 、 Fe_{1-x}S 、 CaCO_3 、 SiO_2 ,

此时前 3 者均已发生热解或者相变的转化,而 SiO_2 的熔点在 1 600~1 700 °C,一般被认为是热稳定不分解的物质。到达 800 °C 时,DTG 曲线数值逐渐趋于 0,说明体系即将达到反应平衡,质量不再发生变化。

2.1.4 粒度分布

固渣萃取物的粒度分布如图 4 所示,累积分布达到 10% 对应的粒径即 $d(0.1)=3.647 \mu\text{m}$,累积分布达到 90% 对应的粒径即 $d(0.9)=31.645 \mu\text{m}$,萃取物平均粒径 $d(0.5)$ 为 $10.550 \mu\text{m}$,总体粒径分布区间较窄。由于萃取物来自喷雾干燥回收溶剂装置,其粒度较细且均一,没有团聚现象,此性质有利于铁催化剂与其他组分的剥离,使得活性相充分暴露从而更易验证其是否具备磁性。

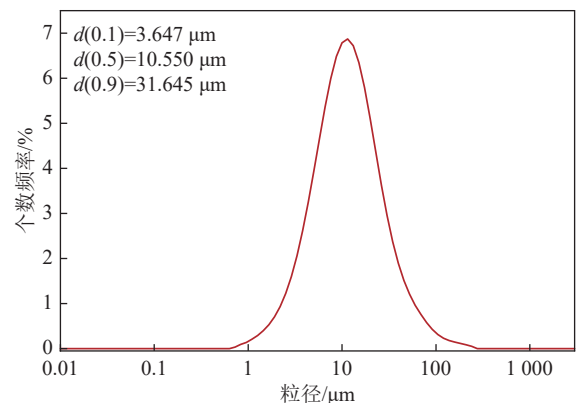


图 4 固渣萃取物粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of extraction residue

2.1.5 形貌分析

固渣萃取物的 SEM 结果如图 5 所示,跟常规的喷雾干燥装置所得的球型颗粒不同,其形貌并不规则,可能是由于其原料中介质为萃取溶剂油而非水,且其中黏稠质地的重质沥青使得喷雾干燥不能成球,但这不影响其粒度较为均一且没有颗粒团聚的性质。SEM 图中基本上没有观测到超过 100 μm 的颗粒,大部分的颗粒粒度在 30 μm 以下,平均粒度在 10 μm 附近的颗粒分布比较集中,与激光粒度仪检测的粒度分布结果基本一致。

2.1.6 元素密度分布

采用 SEM-EDX 进行元素密度分布分析如图 6 所示。由图 6 可知,萃取物中含碳元素密度最大,铁与硫元素位置分布非常接近,结合表 1 中原料煤含硫量较低及萃取物中硫质量分数升高的数据,认为大部分硫是活化 FeOOH 催化剂前驱体时引入,进一步印证了 XRD 分析中的绝大部分硫是以磁黄铁矿 Fe_{1-x}S 的化合物形态存在的结论。Al 元素分布较为分散,Ca、Si 分布局部集中,因此,直接液化催化剂纳

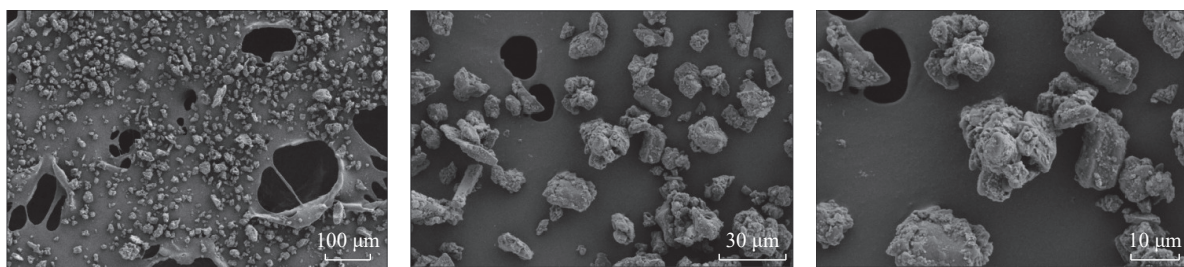


图 5 固渣萃取物的 SEM

Fig.5 SEM images of extraction residue

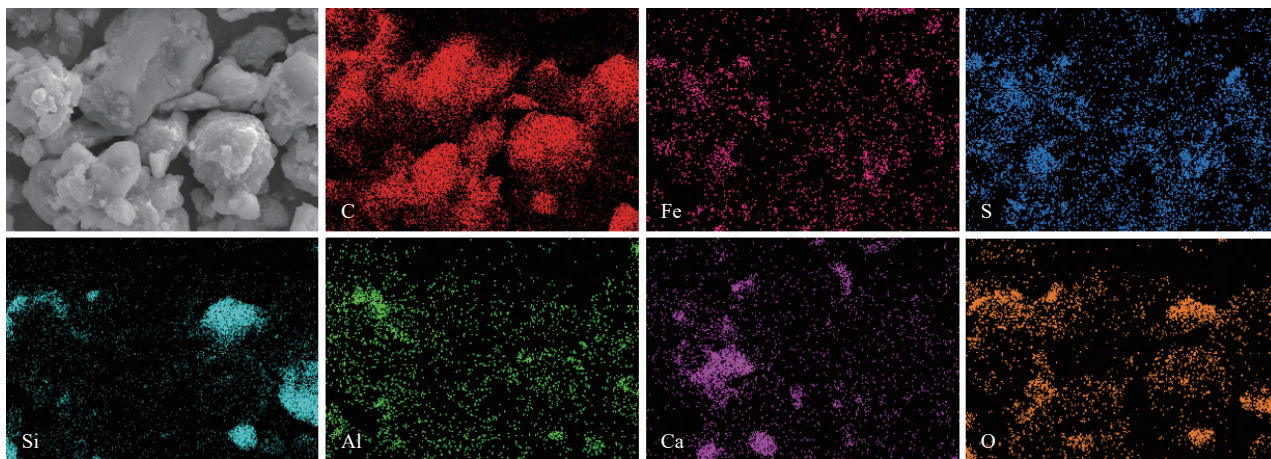


图 6 固渣萃取物的 SEM-EDX 图

Fig.6 SEM-EDX images of extraction residue

米级的 Fe_{1-x}S 活性相是被未反应煤、残余沥青掺杂、包裹,与各种元素 Ca、Si、Al、O 等均均匀混杂分布在萃取物中。

2.2 催化剂活性相富集及直接液化性能评价

由以上表征可知,纳米级的 Fe_{1-x}S 催化剂活性相被未反应煤、残余沥青掺杂、包裹,且与各种矿物质均匀混杂分布,但铁催化剂仍以 Fe_{1-x}S 形式赋存于固渣萃取物中,具有一定的顺磁性。在采用磁选设备进行分选试验之前,首先采用永磁性磁棒初步确认了以磁选法回收 Fe_{1-x}S 需在特定的磁场强度范围,起点磁场强度需高于 240 000 A/m 才能获取富集样品,而 800 000 A/m 以上则磁场过强,携带过多其他物质,无富集效果,适宜的磁场强度为 240 000~640 000 A/m 内。

催化剂活性相富集试验结果及直接液化性能评价结果见表 4。经过磁选设备富集铁的样品称为精矿,其余部分称为尾矿。依次计算取得各样品质量占比并进行铁质量分数测试,用于考察不同磁选设备富集试验的效果。采用高压釜评价试验验证活性相的液化性能,获取煤转化率、氢耗、气产率、水产率、沥青产率及萃取油产率数据。

表 4 列出了无催化剂、萃取物固渣、新鲜铁基催化剂的直接液化反应性能数据,作为此次试验的对比

基准数据。其中固渣萃取物和新鲜催化剂的铁元素质量分数均在 6% 左右,无催化剂时和固渣萃取物作为催化剂的萃取油产率分别为 34.79% 和 32.97%,相比新鲜催化剂萃取油产率低约 20%。由表 4 可知,将萃取物作为催化剂时的煤转化率和萃取油产率均低于无催化剂情况下的数值,这主要是由于催化剂 Fe_{1-x}S 被煤粉、残余萃取溶剂、沥青质等包裹覆盖,与各种矿物质混杂,无法发挥其活性,可认为反而是加入了更多的灰分。从总体情况来看,在反应条件一定时,水产率主要取决于煤中氧的质量分数,因此煤种确定后各数据差别不大。新鲜催化剂的煤转化率较高,比磁选分离后的各样品高 10% 左右,这也是新鲜催化剂最终的萃取油产率较高的原因,说明了铁催化剂的活性主要体现在大分子煤加氢裂解生成自由基这一步骤上。而富集试验样品中的一些性能较好的样品,如干法永磁磁选 640 000 A/m 精矿、湿式立环脉动高梯度磁选机 640 000 A/m 精矿的沥青质产率均与新鲜铁催化剂的 9.97% 相差不大,说明铁催化剂在沥青质转化为油这一步骤发挥的作用有限。

调节干式电磁磁选机电流取得 240 000 A/m 精矿、400 000 A/m 精矿和 400 000 A/m 尾矿,3 者质量分数分别为 7.13%、3.27% 和 89.60%。与萃取物原样的铁质量分数 5.96% 相比,240 000 A/m 精矿的铁质

表 4 催化剂活性相富集及直接液化性能评价结果

Table 4 Results of active phase enrichments and direct liquefaction evaluation

| 催化剂 | 精矿、尾矿收率/% | 铁元素质量分数/% | 煤转化率/% | 氢耗/% | 产率/% | | | |
|----------|---------------|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | 气 | 水 | 沥青质 | 萃取油 |
| 无催化剂 | | | 73.78 | 2.70 | 18.04 | 9.37 | 14.28 | 34.79 |
| 固渣萃余物 | | 5.96 | 66.90 | 4.05 | 17.26 | 9.40 | 11.32 | 32.97 |
| 新鲜催化剂 | | 5.99 | 82.86 | 4.18 | 14.02 | 10.03 | 9.97 | 53.02 |
| 干式电磁磁选机 | 240 000 A/m精矿 | 7.13 | 6.07 | 74.01 | 3.46 | 14.71 | 9.91 | 16.92 |
| | 400 000 A/m精矿 | 3.27 | 5.76 | 73.36 | 4.07 | 15.34 | 9.91 | 16.87 |
| | 400 000 A/m尾矿 | 89.60 | 5.59 | 73.14 | 3.48 | 15.86 | 9.83 | 15.92 |
| 干式永磁磁选机 | 280 000 A/m精矿 | 1.19 | 10.3 | 74.46 | 3.63 | 16.00 | 9.76 | 13.86 |
| | 400 000 A/m精矿 | 11.11 | 6.20 | 70.28 | 3.95 | 16.00 | 9.78 | 9.59 |
| | 400 000 A/m尾矿 | 87.70 | 5.24 | 73.26 | 3.94 | 16.56 | 9.74 | 12.68 |
| 干式高梯度磁选机 | 400 000 A/m精矿 | 6.67 | 7.63 | 75.91 | 3.25 | 16.84 | 10.07 | 13.58 |
| | 400 000 A/m尾矿 | 93.33 | 4.85 | 76.27 | 3.23 | 16.60 | 9.58 | 15.83 |
| 湿式高梯度磁选机 | 400 000 A/m精矿 | 10.48 | 11.37 | 74.11 | 4.10 | 16.11 | 9.89 | 10.24 |
| | 400 000 A/m尾矿 | 89.52 | 4.86 | 73.16 | 4.11 | 16.37 | 9.74 | 12.17 |

量分数为 6.07%, 仅起到略微的富集效果; 对 240 000 A/m 尾矿 (铁元素质量分数 5.68%) 进一步在 400 000 A/m 磁场强度下分选, 取得的精矿铁元素质量分数为 5.76%, 相比萃余物原样 5.96% 还要低 0.2%, 此步骤不仅未起到富集效果, 反而起到了负效果。进一步结合这 3 者作为催化剂的直接液化性能, 240 000 A/m 精矿效果最优, 萃取油产率为 35.93%, 相比于原萃余物样品提高了 2.96%。

经干式永磁磁选机分选取得的 280 000 A/m 精矿样品的铁元素质量分数可富集至 10.30%, 但其样品产率仅为 1.19%。400 000 A/m 精矿样品收率为 11.11%, 但其铁元素质量分数为 6.20%, 与萃余物原样铁质量分数相比富集效果不明显, 应该是较高的磁场强度使得携带物过多导致。进一步地, 高压釜的反应性能结果中, 虽然 3 者煤转化率有所差别, 但最终的萃取油产率均在 38.00% 左右, 可能是采用永磁磁选机处理过的样品受到特殊磁材料影响而使得性质趋于均一。3 者中 640 000 A/m 精矿收率最高, 其萃取油产率为 38.86%, 较萃余物原样提高了 5.89%。

高梯度磁场形成过程原理示意如图 7 所示, 均匀磁场的磁力线从 N 极到 S 极, 当加入磁性金属丝时, 它被磁化后自身也激发出磁场, 其总效应为图 7(a)、(b) 中磁场的叠加, 使得金属丝上下表面附近磁场削弱, 而靠近外加磁场两极的磁场大大加强, 在金属丝表面附近形成随距离变化的高梯度磁场区域 (图 7(c))^[17]。立环脉动高梯度磁选机即利用此原理进行设计, 其设备结构如图 8 所示, 在激磁线圈所产生的均匀磁场中,

设置钢板、钢棒等聚磁介质, 使之被磁化后在径向表面产生高度不均匀的高梯度磁化磁场, 顺磁性物料在这种磁场中将受到一个与外加磁场和磁场梯度的乘积成比例的磁引力, 利用此高梯度不均匀磁场, 可以分离一般磁选机难以分选的磁性较弱的微细颗粒物^[18-19]。此外, 脉动机构驱动磁介质堆内的物料做上下往复运动, 脉动流体力使固体粒子始终保持松散状态, 从而有效消除非磁性颗粒的机械夹杂, 可明显提高磁性精矿的品位。采用干式立环脉动高梯度磁选

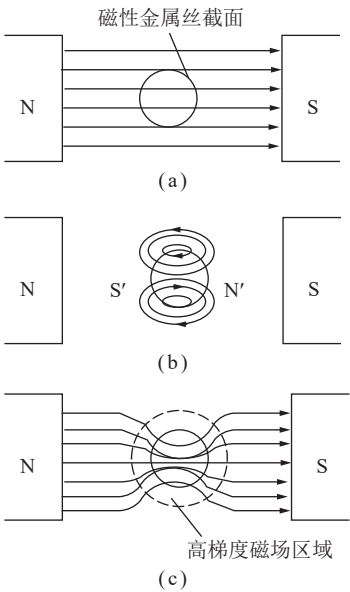


图 7 高梯度磁场形成过程原理^[17]

Fig.7 Schematic diagram of the formation process of high gradient magnetic field^[17]

机在 640 000 A/m 外加磁场强度下得到精矿收率为 6.67%, 铁元素质量分数为 7.63%, 相较于萃余物原样的 5.96% 及尾矿 4.85%, 分选效果较好。直接液化反应结果表明, 虽然 2 者的煤转化率差别不大, 但精矿和尾矿的萃取油产率有约 1.2% 的差距。进一步地, 采用湿式立环脉动高梯度磁选机在 640 000 A/m 外加磁场强度下得到精矿收率为 10.48%, 并且富集后铁元素质量分数可达 11.37%, 相较于干式立环脉动高梯度磁选机更为有效, 这是由于湿式磁选加入了水作为分散介质及洗涤介质, 残余溶剂、沥青质被一定程度地清洗, 煤粉及其他矿物质在水中被分散从而与 Fe_{1-x}S 获得了有效剥离。高压釜评价结果表明, 640 000 A/m 精矿萃取油产率可达 41.96%, 虽然与新鲜催化剂相比有一定差距, 但与无催化剂相比高 7.17%, 比萃余物原样提高 8.99%, 可掺混至新鲜催化剂中, 减少新鲜催化剂的使用量。

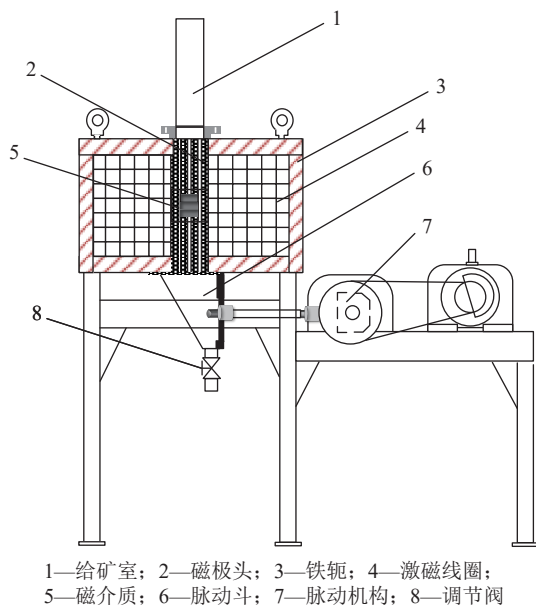


图 8 立环脉动高梯度磁选机设备结构

Fig.8 Vertical ring pulsating high gradient magnetic separator equipment structure diagram

3 结 论

(1) 工业装置固渣萃余物主要由未反应煤、重质沥青、残余萃取溶剂等有机质及无机质灰分组成。采用 XRF 进一步对灰分组成进行分析, 经计算可知萃余物中铁元素质量分数最高, 为 5.96%, 硫主要来自催化剂活化时添加的单质硫或硫化物, 其余质量分数较高的元素如钙、硅、铝等主要来自于液化反应煤中的无机矿物质。粒度分析及 SEM 结果表明萃余物颗粒较小, 平均粒径在 10 μm 左右, 粒度均匀且没有团聚,

有利于铁催化剂与其他组分物理水平上的剥离; SEM-EDX 表明纳米级的 Fe_{1-x}S 被未反应煤、残余沥青掺杂、包裹, 与各种元素 Ca、Si、Al、O 等均匀混杂分布在萃余物中。

(2) XRD 结果表明灰分主要包括 CaSO_4 、 CaCO_3 、 Fe_{1-x}S 、 SiO_2 四种无机物晶型, 其中铁物种仍以 Fe_{1-x}S 活性相存在于萃余物中。TG 结果表明样品升温氧化过程中有 3 个较为明显的阶段: 380 $^{\circ}\text{C}$ 前发生磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)→磁铁矿(Fe_3O_4)→赤铁矿(Fe_2O_3)的物相转变, 样品发生氧化增重; 380~640 $^{\circ}\text{C}$ 为热失重的主要阶段, 对应萃余物中未反应煤及重质沥青发生热解的过程; 640~800 $^{\circ}\text{C}$ 阶段主要发生 CaCO_3 等矿物质的分解。TG 分析进一步解析及验证了之前的各项测试结果。

(3) 以磁选法回收 Fe_{1-x}S 需在特定的磁场强度内, 磁场太弱回收率过低, 磁场过强携带过多, 无富集效果, 磁场强度选择宜在 240 000~640 000 A/m。采用湿式立环脉动高梯度磁选机, 利用其在外加磁场下磁介质被磁化而形成的高梯度磁场, 且脉动流体力一定程度上消除了非磁性颗粒的机械夹杂, 在清水作为分散介质及洗涤介质下, 更有效地实现了固渣萃余物中铁催化剂细粉的精细分离。在 640 000 A/m 外加磁场强度下, 含铁催化剂物料富集率可达 10.48%, 铁元素质量分数可达 11.37%, 高压釜萃取油产率达 41.96%, 与无催化剂相比高 7.17%, 比萃余物原样提高 8.99%, 可掺混至新鲜催化剂中实现有效回用, 部分解决催化剂铁源短缺的问题。

参考文献(References):

- [1] 吴秀章, 舒歌平, 李克健, 等. 煤炭直接液化工艺与工程[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 71-98.
- [2] 刘振宇. 煤直接液化技术发展的化学脉络及化学工程挑战[J]. 化工进展, 2010, 29(2): 193-197.
LIU Zhenyu. Principal chemistry and chemical engineering challenges in direct coal liquefaction technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(2): 193-197.
- [3] 谢晶, 李克健, 章序文, 等. 煤直接液化铁系催化剂研究进展[J]. 煤质技术, 2014, 12(3): 74-77.
XIE Jing, LI Kejian, ZHANG Xuwen, et al. Progress and prospect in the study of iron-based catalysts in direct coal liquefaction[J]. Coal Quality Technology, 2014, 12(3): 74-77.
- [4] 刘华. 提高煤直接液化催化剂活性的研究进展及展望[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4): 105-111.
LIU Hua. Improvement of catalysts activity for direct coal liquefaction[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 105-111.
- [5] 张玉卓, 舒歌平, 金嘉璐, 等. 一种煤炭直接液化的方法: CN1257252C[P]. 2006-05-24.

- [6] 张传江. 提高煤直接液化油品收率研究[J]. 内蒙古石油化工, 2017, 6: 4-7.
ZHANG Chuanjiang. Study on the yield of direct coal liquefaction[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2017, 6: 4-7.
- [7] 常鸿雁, 李克健, 章序文, 等. 煤液化残渣及其萃取物的热解特性研究[J]. 神华科技, 2015, 13(6): 70-74.
CHANG Hongyan, LI Kejian, ZHANG Xuwen, et al. Study on pyrolysis characteristics of coal liquefaction residue and its extract[J]. Shen-hua Science and Technology, 2015, 13(6): 70-74.
- [8] 刘臻, 李君, 张建胜. 煤液化残渣萃取物与煤共气化的灰渣特性[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(11): 113-121.
LIU Zhen, LI Jun, ZHANG Jiansheng. Study on ash and slag characteristics under co-gasification of coal and extract residue of direct coal liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(11): 113-121.
- [9] 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): 15-20.
CUI Hong, YANG Jianli, LIU Zhenyu, et al. Coal liquefaction residue and its gasification for hydrogen[J]. Coal Conversion, 2001, 24(1): 15-20.
- [10] 李烨, 冯子洋, 刘臻, 等. 壳牌工业气化炉煤液化残渣萃取物共气化过程 CFD 数值模拟研究[J]. 煤炭转化, 2022, 45(3): 42-51.
LI Ye, FENG Ziyang, LIU Zhen, et al. Numerical simulation of shell gasifier with feeds stock of extraction residue of direct coal liquefaction residue[J]. Coal Conversion, 2022, 45(3): 42-51.
- [11] LI Pei, ZHU Chaochao. Char structure evolution and behaviors of sodium species during catalytic gasification of sodium-rich direct coal liquefaction residue under CO₂ atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(5): 598-607.
- [12] 陈茂山, 李君, 孙凯蒂, 等. 液化油渣萃取物大规模气化行为[J]. 煤炭学报, 2022, 47(6): 2435-2445.
CHEN Maoshan, LI Jun, SUN Kaidi, et al. Large scale gasification behavior of extraction residue of coal liquefaction residue[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(6): 2435-2445.
- [13] 赵亚仙, 赵英杰, 闫国春, 等. 煤液化残渣萃取物发电系统的集成与评价[J]. 太原理工大学学报, 2022, 53(6): 1076-1082.
ZHAO Yaxian, ZHAO Yingjie, YAN Guochun, et al. Integration and evaluation of power generation system with extract residue of coal liquefaction residue[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2022, 53(6): 1076-1082.
- [14] 李佩, 王冬生, 李雯瑜, 等. 液化残渣气化过程钠/铁协同催化作用及对焦结构演化的影响规律[J]. 煤炭转化, 2023, 46(6): 33-42.
LI Pei, WANG Dongsheng, LI Wenyu, et al. Synergistic catalytic behaviors of sodium/iron during gasification of direct coal liquefaction residue and its effects on evolution of coalchar[J]. Coal Conversion, 2023, 46(6): 33-42.
- [15] 谢晶, 卢哈锋, 陈银飞, 等. 助剂改性 FeOOH 及其煤直接液化催化活性[J]. 化工学报, 2016, 67(5): 1892-1899.
XIE Jing, LU Hanfeng, CHEN Yinfei, et al. Promoters modified FeOOH and their catalytic performances for direct coal liquefaction[J]. CIESC Journal, 2016, 67(5): 1892-1899.
- [16] 王磊, 潘永信, 李金华, 等. 黄铁矿热转化矿物相变过程的岩石磁学研究[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38(9): 1068-1077.
WANG Lei, PAN Yongxin, LI Jinhua, et al. Petro-magnetic study on the transformation process of pyrite thermal transformation minerals[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2008, 38(9): 1068-1077.
- [17] 郑必胜, 郭祀远, 李琳, 等. 高梯度磁分离器中填料的研究[J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 1998, 26(10): 34-39.
ZHENG Bisheng, GUO Siyuan, LI Lin, et al. A study on the packing in high gradient magnetic separator[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 1998, 26(10): 34-39.
- [18] 武鹏, 吕元, 郭中山, 等. 煤间接液化及产品加工成套技术开发研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(4): 1222-1243.
WU Peng, LÜ Yuan, GUO Zhongshan, et al. R&D progress of indirect coal liquefaction and product processing integrated technology[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1222-1243.
- [19] 孙时元, 邱显扬, 周岳远等. 中国选矿设备[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 670-683.