

煤沥青粉的制备过程及其稳定性研究

刘灵峰

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司)

摘 要: 粒径 ≤ 200 目的煤沥青粉,是将煤焦油沥青通过低温研磨技术在高温下制得。煤焦油沥青是在脆性温度冷冻,然后和某些分散剂混合研磨。沥青粉末过筛,达到 ≤ 200 目的颗粒。脂肪醇醚硫酸钠(AES)被选择为最好的分散剂。我们研究了煤沥青粉中加入此分散剂后的保存时间,温度和其稳定性的影响。

关键词: 煤焦油沥青;煤沥青粉;稳定性;分散剂;AES

1 简介

世界上煤炭储备丰富,而石油和天然气相对短缺,而且能源结构变化显著。煤炭是占统治地位的能源,它正面临着能源需求和环保的双重压力。生产煤焦油的过程中产生大量的煤焦油沥青。在中国煤沥青的潜在产量约每年600万吨,而在山西每年200万吨。煤焦油沥青的研究和应用涉及许多领域,例如碳材料,电极材料,浸渍剂沥青,针状焦炭,碳纤维,铺路和建材^[1-8],而在中国煤焦油沥青的使用效率仍然很低。这个问题非常突出,因此研究和

扩大煤焦油沥青深加工是非常重要的。使用煤焦油沥青作为燃料是资源综合利用的有效途径。然而,由于其复杂的结构和高粘度^[9],煤焦油沥青难以被完全燃烧而造成环境污染,然而在高温下用煤焦油沥青和水研究了乳化沥青的制备,然后逐步降低温度^[10,11]后融化成液体燃料。该方法的主要缺点是,在加热和熔化煤焦油沥青的同时产生了大量的有毒和有害气体,还有能源的成本问题。

在组成、结构和性质上,煤沥青和煤之间有一些相似之处。硬煤直接通过破碎得到,然后制备煤粉末^[12]。然而,煤焦油沥青在室温下是黑色固体,而且没有固定的熔点。加热时,它先被软化,

然后融化。并且软化点越高,越不容易被软化。煤焦油沥青粉末不能用传统的方法粉碎,因其特殊的组成及性质。满足的要求的煤沥青粉,根据其低温脆性^[13-14]通过冷冻研磨技术而制成。目前,冷冻研磨技术已被广泛用于食品,草药等行业^[15-18]。通过冷冻研磨技术煤沥青粉末可直接作为燃料烧掉,还可加入到燃油系统,类似于油水煤浆^[19]。它也可以用于制备新型煤沥青水煤浆类似于水煤浆^[20-22]。此外,煤沥青粉末也可以在聚合物材料^[23-24]的制备中使用。因此,有必要研究煤沥青粉的制备及其稳定性。

2 实验

2.1 原料和试剂

原料煤沥青粉末是从山西金尧焦化有限公司煤焦油蒸馏产生的高温煤焦油沥青选定,软化点高温煤焦油沥青是由环球法测定。结果见表1,元素分析的结果见表2。

表1 高温煤焦油沥青的软化点

测试时间	1	2	3	4	5
测定结果/°C	110.1	110.2	116.3	117.0	115.6
平均值/°C	113.8				

表2 高温煤焦油沥青的元素分析

测试时间	元素含量/%			
	C	N	H	O
1	92.80	0.95	4.23	2.02
2	92.70	0.98	4.22	2.10
平均值	92.75	0.97	4.23	2.06

表1表明,高温煤焦油沥青的软化点为113.8°C。表2表明,高温煤焦油沥青的主要成分是碳。

高温煤焦油沥青的脆化温度通过DSC测量。结果表明,脆化温度是-8.970°C,在图1中可以看出。

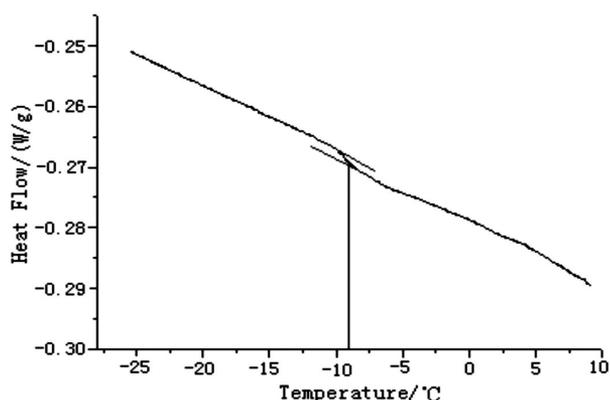


图1 高温煤沥青DSC分析

工业产品JL-C01中裂乳化剂和JL-C02慢裂乳化剂,从漯河市天龙化工实业有限公司购买,工业产品萘磺酸盐-甲醛缩合物,从太原市水泥混凝土外加剂有限公司购得,工业产品木质磺酸钠,从安阳市双环助剂有限责任公司购买;工业产品聚乙烯醇,从山西三维有限公司购得,脂肪醇醚硫酸钠(AES)等试剂均为国家分析纯。

2.2 仪器和设备

海尔BD-100 LTB冰柜用于冷冻煤焦油沥青。FW-100型高速破碎机用来研磨煤焦油沥青。软化点测定仪被用来测量煤焦油沥青的软化温度。200目标准检验筛用于筛选煤沥青。德国Elementar公司的元素分析仪用于测量煤焦油沥青主要元素的含量。美国公司的TA Q100DSC检测器被用来测量煤焦油沥青的易碎温度。HORIBA公司的LA-300激光粒径分析仪用于测量煤焦油沥青的粒径。JEOL公司的JSM-35C扫描电子显微镜被用来观察煤焦油沥青随着时间和温度变化时的形态。

2.3 制备原理和过程

冷冻粉碎法是按照原料低温脆性的方法。这种方法的主要目的是当温度降低时,原料的硬度和脆性均会升高,而塑性和韧性都会降低。一定粒径的煤沥青粉是通过冷冻研磨而成,因为煤沥青具有低温脆性。但粒径≤200目煤沥青粉具有大的表面能,就会团聚。因此,在制备过程中需加入分散剂。

煤焦油沥青冷冻至脆性,然后加入分散剂。用高速研磨机粉碎,最后进行筛选。得到煤沥青粉末,其可在室温下稳定地存储。

通过冷冻粉碎技术制备粒径 ≤ 200 目的煤沥青粉过程如下。第一,将煤焦油沥青冷冻24小时达到脆性温度。然后以24000r/min的速度高速研磨,控制研磨时间不超过30秒。第二,用200目标标准筛筛分后得到粒径 ≤ 200 目的煤沥青粉末,在200℃,300℃,400℃下将粉末分别存储30天或60天,然后研究其稳定性。

3 实验结果与讨论

3.1 分散剂对煤沥青粉制备的影响

粒径 ≤ 200 目的高温煤沥青粉,用27种分散剂添加制备,其用量分别为百分之一。不添加任何添加剂作为空白对照。添加不同分散剂对煤沥青粉稳

定性的影响见表3。

结果表明,阴阳离子分散剂比非离子,两性离子和分子化合物效果更好。AES是所使用的分散剂中最好的。筛选出百分比大于90%的分散剂,有萘磺酸钠-甲醛缩合物,十二烷基苯磺酸钠,十二烷基硫酸钠,二辛基琥珀酸钠,十二烷基硫酸钠,癸基二苯基醚二磺酸钠,硬脂酸镁,JL-C01中裂乳化剂,十二烷基二甲基苄基氯化铵,十六烷基三甲基溴化铵和月桂基醚咪唑啉酯。

在上述结果的基础上,为了制备粒径 ≤ 200 目的高温煤沥青粉,我们选择了以上分散剂,其过筛率大于90%。在制备过程中对分散剂剂量的影响进行了研究。结果表明,AES是最好的分散剂,最佳适用量为1.5%。

3.2 煤沥青粉的稳定性影响

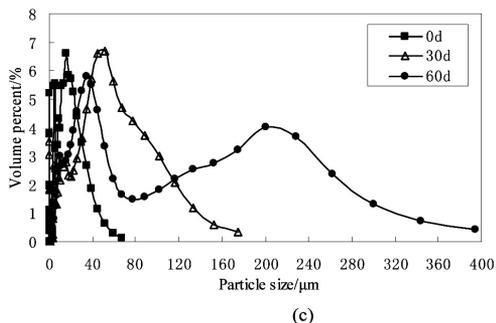
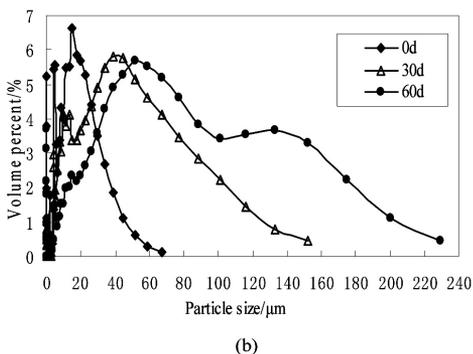
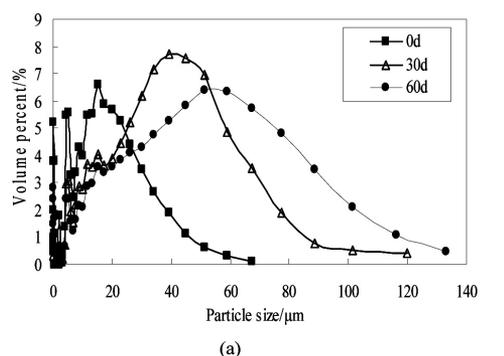
通过做粒度分布和SEM图像分析研究出煤沥青粉的稳定性。粒径 ≤ 200 目的煤沥青粉加入1.5%

表3 关于添加分散剂后对制备粒径 ≤ 200 目煤沥青粉的影响

类型	名称	筛选率/%	类型	名称	筛选率/%	
	无	86.27		壬基酚聚氧乙烯醚	77.34	
阴离子	萘磺酸钠-甲醛缩合物	90.56	非离子	聚乙二醇山梨糖醇月桂酸酯	80.09	
	十二烷基苯磺酸钠,二辛基琥珀酸钠,十二烷基硫酸钠,癸基二苯基醚二磺酸钠,月桂基醚咪唑啉酯	92.80		聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸酯	79.88	
	十二烷基琥珀酸钠	91.22		聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯	81.80	
	十二烷基硫酸钠	88.59		聚氧乙烯失水山梨醇甘油酸酯	80.69	
	癸基二苯基醚二磺酸钠	95.05		山梨醇单油酸酯	82.10	
	硬脂酸镁	91.47		聚乙二醇对辛基苯基醚	75.25	
	木质素磺酸钠	82.09		两性离子	十二烷基甜菜碱	81.21
	脂肪醇聚氧乙醚硫酸钠(AES)	95.40			月桂醇基咪唑啉醋酸钠	93.75
	阳离子	JL-C01中裂乳化剂		93.88	高分子化合物	聚乙烯醇
JL-C02慢裂乳化剂		78.82	海藻酸钠	82.24		
十二烷基二甲基苄基氯化铵		92.56	明胶	62.35		
十六烷基三甲基溴化铵		92.97	其它物质	N-甲基吡咯烷酮	68.76	
十二烷基二甲基苄基巧偷溴化铵		94.45		硅藻土	72.04	

的 AES 保存在不同的温度和时间下。许多因素影响煤焦油沥青的稳定效果,如粒径大小,保存时间和存储温度。主要影响因素是粒度分布的变化。

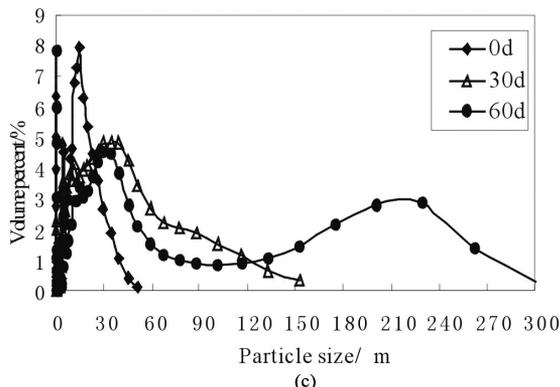
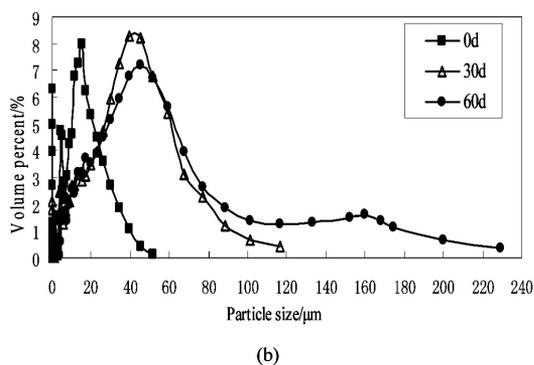
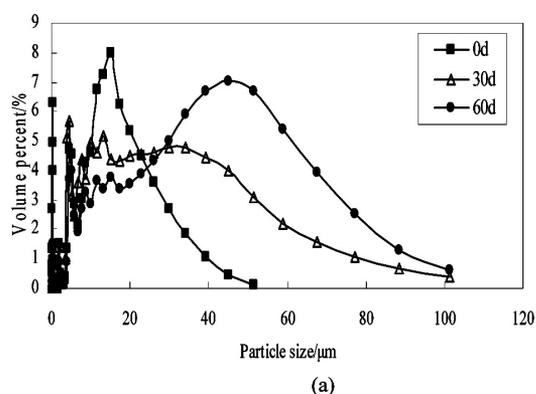
没有添加分散剂粒径 ≤ 200 目的煤沥青粉,分别在 20°C 、 30°C 、 40°C 下保存30天或60天。通过粒度分布仪研究其稳定性,结果见图2。图2表明,保存在 20°C 、 30°C 、 40°C 下的煤沥青粉的粒度分布明显变宽。保存时间越长,粒度分布越宽。保存60天之后一些大颗粒出现。这表明,随着温度和时间的增加煤沥青粉的稳定性会下降。



(a) 20°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C

图2 无添加分散剂在不同保存时间下的粒度分布

制备粒径 ≤ 200 目的高温煤沥青粉,加入1.5%的 AES,将其分别在 20°C 、 30°C 、 40°C 下保存30天或60天,然后通过粒度分布仪研究其稳定性。结果于图3中看出,在 20°C 下保存,与新制的加入1.5% AES的煤沥青粉相比,粒度分布随着时间的推移而变宽。然而,保存在 30°C 或 40°C 下随着时间的推移粒度分布急剧改变,同时有大量颗粒出现。研究表明,煤沥青粉的稳定性随温度和时间的增加而降低。



(a) 20°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C

图3 添加1.5% AES 分散剂在不同保存时间下的粒度分布

加入 1.5% AES 的煤沥青粉,当温度升高时,粒径略有增加。当保存 60 天后,随温度的升高粒径明显变大,同时出现了一定比例的大颗粒。这就预示着煤沥青粉的稳定性随着温度的增加而降低。

研究了 AES 对粒径 ≤ 200 目的煤沥青粉稳定性的影响。没有添加分散剂和添加 1.5% AES 的样品,在不同的保存时间和温度下,通过 SEM 分析其粒度分布,结果见图 4 和图 5。

从图 4 中可以看出,不添加分散剂的煤沥青粉和新样品,分别在 20℃, 30℃, 40℃ 下保存 30 天,粒度分布无明显差异。而从图 5 中可以看出,它们之间粒度分布无明显差异。

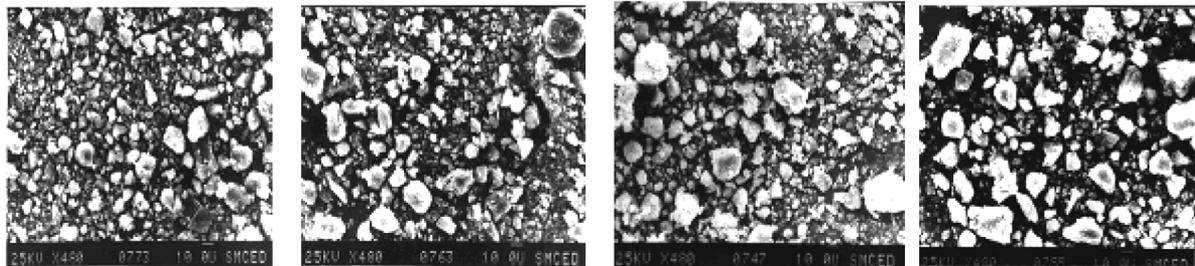
4 结论

本文报告了通过低温研磨技术制备煤沥青粉,在 20℃ 和 30℃ 下保存 60 天,具有相对低的粒径和更

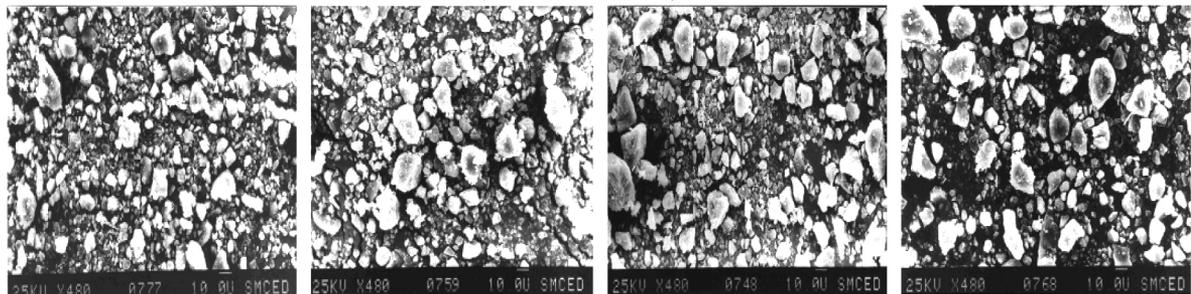
好的稳定性。特别是当添加了 1.5% 的 AES 后,煤沥青粉的粒度分布会更好。结果表明,添加合适的分散剂可以有效提高煤焦油沥青的稳定性和粒度分布。

参考文献:

- [1]肖劲,邓松云,王英,等.炭阳极用煤沥青改性研究.中南大学学报,2011,42(3):584-587.
- [2]B. Petrova, B. Tsyntsarski, T. Budinova, et al. Synthesis of nanoporous carbons from mixtures of coal tar pitch and furfural and their application as electrode materials. Fuel Processing Technology 2010,91(11):1710-1716.
- [3]X. L. Cheng, Q.F. Zha, X. J. Li, et al. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. Fuel Processing Technology, 2008, 89(12):1436-1441.
- [4]X.G. Liu, W.Y. Ji, Y. Zhang, et al.The morphology



(a) 新制的样品; (b) 20℃; (c) 30℃; (d) 40℃
图 4 保存 30 天的样品



(a)添加 AES 的新制样品; (b) 20℃; (c) 30℃; (d) 40℃
图 5 添加 1.5%AES 保存 30 天的样品

and electrical resistance of long oriented vapor-grown carbon fibers synthesized from coal pitch. *Carbon*, 2008, 46 (1) : 154-158.

[5] M. Inagaki, M. Kato, T. Morishita, et al. Direct preparation of mesoporous carbon from a coal tar pitch. *Carbon*, 2007, 45(5):1121-1124.

[6] C.Q. Ren, T.H. Li, F.J. Song, et al. Influence of additives on the permeability of impregnating coal-tar pitch. *Materials Letters*, 2006, 60(13-14) :1570-1574.

[7] C.Q. Ren, T.H. Li, Q.L. Lin, et al. Preparation of carbon materials by modeling of impregnating coal-tar pitch into carbon perform. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 172(3) : 424-430.

[8] 于嗣东,夏金童.以煤沥青为原料制备高性能无黏结剂炭材料[J].炭素技术,2011,30(1):1-3.

[9] 高碧霞.煤沥青高附加值产品开发的探讨[J].上海化工,2000,19:20-23.

[10] 何军.煤焦油沥青乳化用作燃料油的研究[J].煤化工,2003,3:20-22.

[11] 左小磊,陈晓青,周新林.废焦油沥青的回收利用研究[J].环境工程,2004,22(6):68-70.

[12] Ping Lu, Mingyao Zhang, Rheology of coal-water paste. *Powder Technology*, 2005, 150(3): 189-195.

[13] 魏文珑,常宏宏,王志忠,等.中温煤沥青制粉工艺的研究[J].现代化工,2007,S:178-180.

[14] 常宏宏,陈荣荣,魏文珑,等.粒度 ≤ 300 目高温煤沥

青粉的制备及稳定性[J].煤炭学报,2009,34(9):1254-1257.

[15] 周翠红.冷冻粉碎技术及其在资源回收中的应用[J].北京石油化工学院学报,2005,13(1):23-26.

[16] 邹亮,白庆中,李金惠,等.废弃线路板的低温粉碎试验研究[J].中国矿业大学学报,2006,35(2):220-224.

[17] 黄晟,朱科学,钱海,等.超微及冷冻粉碎对麦麸膳食纤维理化性质的影响[J].食品科学,2009,30(15):40-44.

[18] P.Wang, S.Y.Liu. A Study on Production of Fine Rubber Powder by an Air Turbine Cooling System Through Pulverization at Low Temperature. *Journal of Refrigeration*, 1998, 4: 61-65.

[19] 高晓荣,李兴,常宏宏,等.重油和煤沥青制备煤沥青油浆的过程研究[J].煤炭转化,2011,34(3):50-53.

[20] 常宏宏,魏文珑,延秀银,等.煤沥青水浆的制备研究[J].现代化工,2007,27(7):28-31.

[21] X.R.Gao, H.H.Chang, W.L.Wei, et al. Influence of the amount of dispersants and slurry content on the slurry ability of coal pitch water slurry. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental*, 2011, 33(3): 194-201.

[22] 李兴,王灿,常宏宏,等.煤沥青水浆的制备及影响规律的研究[J].燃料化学学报,2011,39(7):501-506.

[23] 李万捷,张腊,王志忠,等.煤沥青粉填充氯醋/聚氨酯复合材料的热特性[J].高分子材料科学与工程,2008,24(6):136-139.

[24] 李万捷,张腊,王志忠.煤沥青粉填充氯醋/聚氨酯复合材料的研究[J].煤炭学报,2007,32(8):870-873.

