

杜敬文 樊丽华 侯彩霞 等. 鄂尔多斯褐煤超精煤的制备及其黏结性能[J]. 煤炭学报, 2016, 41(4): 1025–1031. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0626

Du Jingwen, Fan Lihua, Hou Caixia, et al. Caking property of hypercoal prepared from Ordos lignite [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(4): 1025–1031. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0626

鄂尔多斯褐煤超精煤的制备及其黏结性能

杜敬文 樊丽华 侯彩霞 张 帅 王晓柳 梁英华

(华北理工大学 化学工程学院 河北 唐山 063009)

摘 要: 改变温度(300~400 °C)和溶剂,高温萃取鄂尔多斯褐煤制备超精煤,通过红外、热重等手段分析不同工艺条件下超精煤结构的变化,考察超精煤黏结性的影响因素,并对超精煤进行常温分级萃取实验,进一步分离出超精煤的黏结组分,寻求超精煤黏结性的来源与性质。研究表明:通过高温萃取工艺,即使以不具有黏结能力的褐煤为原料,所得超精煤仍具有较高的黏结性。300 °C下 NMP 萃取褐煤所得超精煤的黏结指数为 89.6,而 380 °C下以洗油为溶剂所得超精煤的黏结指数则可达到 98.2,这是由于以相对低温度和极性溶剂萃取,所得超精煤中含大量挥发性物质,易在煤热解之前分解挥发,阻碍了胶质体液相的形成,提高萃取温度和采用非极性溶剂则可以在有效减少含氧官能团等小分子组分的同时保证活性氢的含量,可以得到黏结性更高的超精煤。沥青质和前沥青质是超精煤的黏结组分,它们具有适中的分子量,含有大量脂肪和短环芳香结构,其含量决定了超精煤的黏结性。

关键词: 鄂尔多斯褐煤; 超精煤; 黏结性; 分级萃取

中图分类号: TD849 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2016)04-1025-07

Caking property of hypercoal prepared from Ordos lignite

DU Jing-wen, FAN Li-hua, HOU Cai-xia, ZHANG Shuai, WANG Xiao-liu, LIANG Ying-hua

(School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: The hypercoal was extracted from Ordos lignite by different solvents and high temperatures (300–400 °C). The structural changes of hypercoal and the influence factors of its caking property was investigated by means of FT-IR and TG analysis. The caking components were separated by classified extraction at room temperature from hypercoal to analyze the origin and property of caking components. The results show that: Hypercoal has high caking index by high temperature extraction despite its raw coal without caking ability. Hypercoal has high volatiles by relatively low temperature and polar solvent, these compounds are not conducive to the formation of plastic mass because of its intense volatilization before coal pyrolysis, in contrast, high extraction temperature and nonpolar solvent are beneficial for reducing oxygen containing functional groups and maintaining the active hydrogen content, so the caking indexes of hypercoal are 89.6 and 98.2 when using NMP and washing oil as solutions at 300 °C and 380 °C, respectively. Asphaltene and preasphaltene are caking components in hypercoal with moderate molecular weight, they have many aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons, which determine the caking property of hypercoal.

Key words: Ordos lignite; hypercoal; caking property; classified extraction

收稿日期: 2015-05-04 修回日期: 2015-07-01 责任编辑: 张晓宁

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2012209049); 河北省教育厅重点基金资助项目(ZD2014016)

作者简介: 杜敬文(1990—)男,河北张家口人,硕士研究生。E-mail: dujingwen199017@163.com。通讯作者: 樊丽华(1971—)女,河北承德人,教授,硕士生导师,博士。E-mail: lihuafan71@126.com

目前,优质炼焦煤资源短缺和炼焦生产所带来的污染问题是制约我国煤炭行业特别是炼焦工业健康发展的重要因素。褐煤在我国储量丰富,有 1 303 多亿 t,约占国家煤炭资源总储量的 16%,但其高水高灰,不具备黏结性质^[1],无法在配煤炼焦等工业中利用,因此如何对褐煤提质来配煤炼焦是现代煤化工行业的一项重要课题。近年来,国内外技术人员开发出了干燥预热、快速加热、水热等低阶煤提质技术^[2-5],这些技术在一定程度上可以降低褐煤的水分和氧含量,但不能有效降低煤中灰含量和提高黏结性能。21 世纪初,日本神户制钢公司开发出超精煤技术^[6],制得的超精煤软化点低、流动性强,即使以不具有黏结性的褐煤为原料,所得超精煤也具有有良好的黏结性^[7-8],而且超精煤无灰无水,燃烬性好,可以大大减少温室气体的排放和灰渣处理^[9],为褐煤在炼焦工业中的清洁利用提供了可能。

煤的黏结性多指煤在热解时产生的胶质体黏结自身和惰性物料的能力^[10],它是评价煤能否用于炼焦、低温热解、气化及动力用煤的重要依据。秦志宏等^[11]利用 CS₂-NMP 混合溶剂常温萃取了 5 种不同煤阶煤后发现,萃取物为煤中的黏结组分,其量的多少决定了胶质体液相的数量,而萃余煤则为不黏组分,基本不产生液相。张蒙等^[12]在室温下对肥煤进行超声波抽提,发现其黏结组分主要分布在煤大分子结构中。通过萃取与反萃取手段^[13-14],可以将煤细分为沥青质组分、精煤组分、轻质组分以及萃余煤组分,其中萃余煤组分为溶剂不溶物,灰分含量最高,具有大分子结构,不具有黏结性;精煤组分分子量大,近于无灰;沥青质组分分子量中等,微观形态均一;轻质组分是煤中可溶于大部分溶剂的轻质分子,轻质组分和沥青质组分都具有极强的黏结性,而精煤组分的黏结性较弱,且随着煤种的不同而有所差异。迄今为止,煤黏结机理的研究对象普遍为中等变质程度烟煤,一般采用常温萃取手段,而超精煤的黏结机理鲜见研究,超精煤技术仍局限于实验室阶段。本文通过高温萃取实验,考察不同工艺条件下超精煤黏结性的变化规律,利用红外、热重等手段分析超精煤的结构变化,并结合常温萃取实验,分析超精煤的致黏因素。

1 实 验

1.1 实验煤样和溶剂

试验原料为鄂尔多斯褐煤,按照 GB 474—2008《煤样的制备方法》对煤样进行破碎、筛分至小于 74 μm,煤样分析结果见表 1。采用 N-甲基

吡咯烷酮(NMP)、四氢萘(THN)、洗油(WO,唐山东达丰)作为褐煤高温萃取溶剂,采用正己烷(Hexane)、甲苯(Toluene)、四氢呋喃(THF)作为超精煤常温萃取溶剂,除洗油外,其余萃取溶剂均为市售分析纯。

表 1 鄂尔多斯褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Ordos lignite %

工业分析			元素分析				
<i>M</i> _{ad}	<i>V</i> _{daf}	<i>A</i> _{ad}	<i>C</i> _{daf}	<i>H</i> _{daf}	<i>O</i> [*]	<i>N</i> _{daf}	<i>S</i> _{daf}
11.06	47.81	5.23	61.90	4.20	32.81	0.77	0.32

注: * 表示该元素由差减法得到。

1.2 实验方法

1.2.1 超精煤的制备过程

热萃取实验在 10 L 反应釜中进行,以粒度小于 74 μm 的褐煤(30 g)为原料,固液比为 1 g: 50 mL,反应时间为 1 h,分别以 NMP,THN,WO 为溶剂,在 300~400 °C 萃取褐煤,考察温度和溶剂对超精煤黏结性的影响。整个制备过程是在氮气保护、搅拌桨持续搅拌的环境下进行。萃取结束后,将所得固液两相分离,固相经清洗、抽滤、干燥即为残渣(RC);液相通过旋转蒸发或反萃取回收溶剂,蒸发后剩余部分经过清洗、抽滤和干燥得到超精煤(Hypercoal,HPC)。超精煤萃取率计算公式为

$$Y = \frac{W_C - W_R}{(100 - A_{ad} - M_{ad}) W_C / 100} \times 100\% \quad (1)$$

式中,*Y*为超精煤萃取率,%;*W_C*为原料煤样质量,g;*W_R*为残渣质量,g。

1.2.2 常温萃取实验

以超精煤(5 g)为原料,具体流程如图 1 所示,分别用正己烷、甲苯、四氢呋喃对超精煤进行分级萃取,在室温下,每次萃取 30 min,静置 10 min,连续 2 h,随后抽滤,不溶物加入新鲜溶剂继续萃取,至滤液无色,滤饼则为此级不溶物,于 80 °C 真空干燥 24 h 后,加入下一级溶剂进行上述萃取过程,各级滤液用旋转蒸发器浓缩至 2~3 mL,烘干,分别得到油(正己烷可溶物 HS)、沥青质(甲苯可溶物 AS)、前沥青质(四氢呋喃可溶物 PA),以及重沥青质(最后一级滤饼,四氢呋喃不溶物 THFI),各级萃取率计算公式为

$$Y_C = \frac{W_F - W_L}{W_F} \times 100\% \quad (2)$$

式中,*Y_C*为常温分级萃取率,%;*W_F*为前一级滤饼质量,第 1 级滤饼为 HPC,g;*W_L*为各级滤饼质量,最后一级滤饼即 THFI,g。

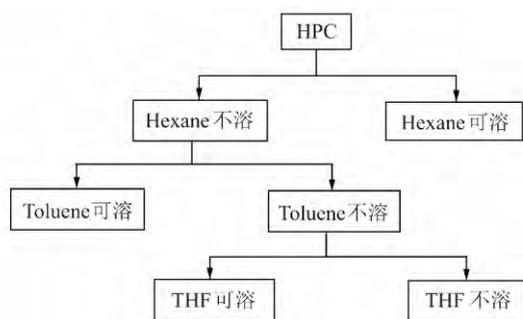


图1 分级萃取示意

Fig. 1 Schematic diagram of classified extraction

1.2.3 超精煤的分析表征

采用德国 vario EL III 元素分析仪进行元素分析。红外分析在美国 AVATAR 360 型红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法,在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内收集光谱信息。热重分析在德国 NETZSCH 公司 STA449 F3 热天平上进行,升温速率 10 K/min ,温度范围 $40 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 。GC/MS 在 PE clarus 500 仪器(毛细管柱 HP-5, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)上进行,进样口温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,EI 源,扫描范围在 $33 \sim 500\text{ amu}$ 。

2 结果与讨论

2.1 超精煤的萃取率与黏结指数

热萃取实验结果见表2,文中超精煤采用实验条件和 HPC 编号,如以 NMP 为萃取剂,在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 下萃取,其超精煤用 NMP-380-HPC 表示。

表2 超精煤萃取率和黏结指数分析

Table 2 Extraction ratio and caking index analysis of hypercoal

溶剂	实验温度/ $^\circ\text{C}$	萃取率/%	黏结指数(G 值)
NMP	300	34.5	89.6
	320	44.0	91.0
	340	49.8	88.3
	360	62.5	92.1
	380	64.9	94.9
	400	67.9	94.6
THN	300	1.7	94.2
	340	2.5	95.7
	380	6.8	96.5
WO	380	40.1	98.2

以 NMP 为萃取剂,萃取温度从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,超精煤萃取率由 34.5% 增至 67.9% ,G 值由 89.6 增至 94.6 ;以 THN 为萃取剂,从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $380\text{ }^\circ\text{C}$,

超精煤萃取率和 G 值同样升高,表明随着反应温度的升高,解聚反应发生,非共价键打开,煤结构逐渐松散,更多的不溶物分解断裂变为可溶物,同时变得松散的煤结构促进新鲜溶剂不断进入煤结构内部,使萃取持续深入,萃取率不断升高,G 值总体呈增大趋势。

对比 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NMP-HPC,THN-HPC,WO-HPC 的萃取率和 G 值可以发现,拥有最高萃取率 NMP-HPC 的 G 值最低,萃取率最低的 THN-HPC 的 G 值却高于 NMP-HPC,WO-HPC 萃取率居中,G 值最高,为 98.2 。由此可知,超精煤的黏结性一方面与可溶组分的量有关,另一方面与可溶组分的性质有关。NMP 萃取率最高,是由于其属于强极性溶剂,结构中含有未成对氮原子,可以通过氢键与煤中的部分极性官能团结合,形成新的单元结构一起被萃取出来,同时煤的大分子结构遭到充分破坏,促进更多的溶剂进入煤大分子聚合物内部,对煤结构进一步破坏^[15]。WO 和 THN 都属于供氢性质的非极性溶剂,都是通过热效应对煤的松弛来提高萃取效果,对煤的结构破坏较小,但 WO 萃取率高于四氢萘,是因为洗油属于煤的衍生油,含有甲基萘、联苯等成分,对煤中受热脱落的侧链和部分芳烃结构有较好的萃取作用,可以较好地保留煤的分子结构。

2.2 热萃取物性质分析

原煤和超精煤的元素分析见表3。相比原煤,超精煤具有更高的 H/C、更低的 O/C,这是高温萃取过程中部分脂肪结构断落,进入溶剂,氧和重芳香结构留在残渣中的结果,脂肪族增加了超精煤中的氢含量,适量的活性氢可以稳定煤大分子结构脱落的自由基碎片,有利于煤在受热时形成胶体液相^[5]。

改变萃取温度,从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,超精煤 C, H 含量分别从 68.71% 、 5.07% 增加至 79.38% 、 6.14% ,O 含量从 23.01% 降低至 9.53% ,N 含量明显增多,是由于 NMP 溶剂本身与煤中片段结合,引入 N 元素的结果^[16],S 含量基本保持不变,在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 以后略有下降。反应温度升高,O/C 不断下降,煤中部分含氧官能团随温度升高而分解为气体,表明提高萃取温度,有助于降低超精煤的含氧量,H/C 在 $300 \sim 340\text{ }^\circ\text{C}$ 不断增大,是热效应使煤结构逐渐松弛,大量脂肪侧链不断被萃取出来,在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 出现最大值,在此温度附近,发生明显的解聚反应,大量小分子物质被萃取出来,饱和度增高,氢含量相应增高,但小分子基团过多,会在煤形成胶体液相之前形成大量挥发分,不利于煤的黏结^[18],因此在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 时萃取所得的超精煤 G 值会相对较低(表2)。340 $^\circ\text{C}$ 之后,萃取物

表 3 原煤和超精煤的元素分析

Table 3 Ultimate analysis of raw coal and hypercoal

煤样	$w(C_{daf}) / \%$	$w(H_{daf}) / \%$	$w(O^*) / \%$	$w(N_{daf}) / \%$	$w(S_{daf}) / \%$	H/C	O/C
原煤	61.90	4.20	32.81	0.77	0.32	0.81	0.40
NMP-300-HPC	68.71	5.07	23.01	2.90	0.31	0.89	0.25
NMP-320-HPC	69.14	5.58	20.63	4.36	0.29	0.96	0.22
NMP-340-HPC	69.32	5.84	22.13	4.42	0.30	1.01	0.23
NMP-360-HPC	72.35	5.97	16.83	4.54	0.32	0.99	0.17
NMP-380-HPC	79.74	6.45	9.59	3.96	0.25	0.97	0.09
NMP-400-HPC	79.38	6.14	9.53	3.72	0.24	0.92	0.09
THN-380-HPC	83.83	6.10	8.76	0.92	0.40	0.87	0.08
WO-380-HPC	88.30	4.22	4.96	1.73	0.79	0.76	0.04

中芳香组分比例逐渐升高,且自由基逐渐发生缩聚反应,H/C不断下降。

为进一步了解热萃取温度对超精煤性质的影响,分别对 300、340、380 °C 下的 NMP-HPC 以及原煤进行了热重测试,如图 2 所示。褐煤在 340 °C 以后开始明显失重,这与 340 °C 以后超精煤萃取率明显提高的结果相一致。相比原煤,超精煤在 230~450 °C 范围内失重明显,开始失重温度比原煤提前约 100 °C,具有较低的开始热解温度和较高的失重率,这是由于热萃取过程对煤结构造成破坏,小分子组分被萃取出来,含有较多易挥发组分,一定程度反映了超精煤具有更低的平均分子量、更低的开始软化点,具有更好的软化性。比较 3 种温度下的超精煤失重曲线,300-HPC 和 340-HPC 的曲线基本相似,500 °C 以后,失重趋势逐渐平缓,而 380-HPC 失重率明显偏高,同样说明褐煤在 340 °C 以后发生解聚反应,对煤结构破坏较大。

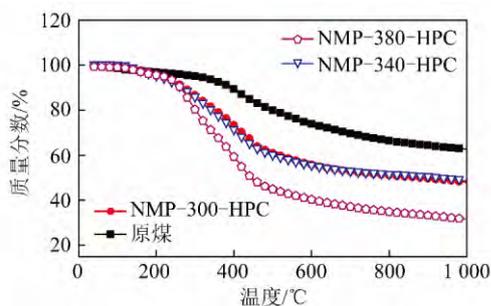


图 2 原煤与超精煤的 TG 分析

Fig. 2 TG analysis of raw coal and hypercoal

从表 3 可知,380 °C 下 3 种溶剂萃取所得超精煤均有较高的 C 含量和较少的 O 含量,并且 O/C 越低,超精煤 G 值越高,即具有最高 G 值的 WO-HPC H/C 和 O/C 最低,THN-HPC 居中,NMP-HPC 最高,说

明具有非极性性质的 WO 萃取物芳香度最高,虽然 THN 也属于非极性溶剂,但供氢能力比较强,在热萃取过程中加氢作用明显,超精煤饱和度比较大,且 THN 对褐煤萃取能力较差,一定程度上影响了其超精煤的黏结性质,而 NMP-HPC H/C 和 O/C 均为最高,说明其萃取物中饱和脂肪族组分和含氧官能团组分最多,其 G 值最低。

原煤和超精煤的红外图谱如图 3 A 所示。与原煤相比,超精煤在 500~600、1 000~1 100 cm^{-1} 处的矿物质峰基本消除,在 3 400 cm^{-1} 处的—OH 峰、1 110~1 330 cm^{-1} 处的 C—O 峰震动强度均有减弱,表明超精煤工艺有一定的脱氧除灰效果;在 2 800~3 000、1 440 cm^{-1} 处的脂肪碳氢震动以及 700~900 cm^{-1} 芳香面外碳氢震动强度均有所加强,是桥键断裂、脂肪侧链脱落以及芳香结构热分解的结果。高温萃取工艺可以一定程度上打破煤的大分子结构,萃取出部分脂肪组分和短环芳烃。

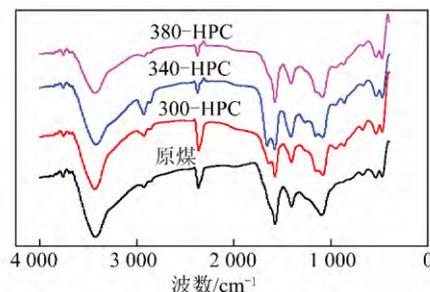


图 3 不同萃取温度下超精煤红外分析

Fig. 3 FT-IR analysis of hypercoal at different extraction temperature

300、340、380 °C 下超精煤和原煤的红外谱图如图 3 所示。340-HPC 在 3 400 cm^{-1} 处的—OH 峰、2 920 cm^{-1} 处的—CH₂ 峰以及 1 700 cm^{-1} 的 C=O…HO—氢键缔合羰基震动强度均为最大,表明 NMP 溶

表 4 AS、PA 的 GC/MS 可检测化合物
Table 4 Compounds identified in AS and PA by GS/MS

序号	AS	PA	序号	AS	PA
1	环庚烯	1-甲基-环己烷	18	1,5-二甲基-2-吡咯烷酮	N-甲基-2-吡咯烷酮
2	甲苯	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	19	2,6-二丁基对苯酚	2,6,11-三甲基-十二烷
3	3-己醇	1,4-二甲基-环己烷	20	二氢萘	1-甲基萘
4	2-乙基-2-丁烯醛	2,4-二甲基-己烷	21	2,5-二甲基-1-丙基吡咯	2-甲基萘
5	乙基苯	甲苯	22	(1-环己烯-1-炔基)-吡咯烷	二十一烷
6	二甲苯	2-甲基-2-丁烯醛	23	N,N-丁基邻苯二甲酰亚胺	十九烷
7	2-己烯醛	2-乙基-2-丁烯醛	24	1-戊基哌啶	2,6-二丁基-4-甲基苯酚
8	3,3-二甲基丁基苯	乙基苯	25	4-甲基酯-苯甲酸	萘
9	丁内酯	苯甲醛	26	4-苯甲酰-N-硫甲基-甲苯酰胺	11-甲基-二十七烷
10	环己酮	1,7-庚二醇	27	1,2-邻苯二甲酸-二异丁酯	3-乙基-辛烷
11	3,7-二甲基-十一烷	6-甲基-1-庚烯	28	3,4-二氢-5-(2-哌啶基)-吡啶甲醛	芴
12	苯甲醛	2-乙基-2-戊烯醛	29	5,7-二羟基-4-甲基香豆素	N-正丁基邻苯二甲酰亚胺
13	1-甲基-吡咯烷酮	3,7-二甲基-十一烷	30	1-甲基十二烷	十九烷
14	5-乙基-2,4-二甲基吡啶	2-己烯醛	31	乙酸-(1,3-二甲基-2,4-二氧-1,2,3,4-四氢喹啉)酯	2,6,10,15-四甲基-十七烷
15	1-苯基-1,2-丙二醇	丁内酯	32		1,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸烯二酮
16	1-丁基-2-吡咯烷酮	十二烷	33		2-丙基-十四烷酯亚酰胺
17	四氢萘	苯甲基乙醇	34		1,4-二氮杂卓-5,8-二酮-咪唑

解、断裂,形成新的黏结物质被萃取出来。

3 结 论

(1) 超精煤工艺具有明显的加氢、脱氧、除灰作用。热萃取温度越高,超精煤萃取率相应增高,G值整体呈增大趋势。非极性的洗油和四氢萘溶剂萃取褐煤,萃取率低于极性的NMP溶剂,但所得超精煤的黏结性高于NMP-HPC。

(2) 适量的活性氢含量和少量的氧含量有助于在热解过程中形成胶质体液相,活性氢过少不能有效的将煤脱落的自由基碎片转化为胶质体液相,氢过多和氧过多会造成超精煤组分过轻,易在煤形成胶质体之前挥发,不利于煤的黏结。

(3) 通过常温分级萃取实验,将超精煤分为HS,AS,PA,THFI四种组分,其中AS和PA组分在超精煤中起着致黏作用,其相对分子量居中,大部分由苯、萘系列化合物组成。选择合适的超精煤制备工艺条件,可控制AS和PA组分的含量,制备黏结性高的超精煤。

参考文献:

- [1] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.
Yu Jishun. Coal chemical[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [2] 郑明东,李正秋,单海燕. 高挥发分不黏煤的预热改质与成焦行

为研究[J]. 燃料与化工,2010,42(2):10-14.

Zheng Mingdong, Li Zhengqiu, Shan Haiyan. Study on preheating of high volatile non-caking coal and its coking behavior[J]. Fuel and Chemical Processes, 2010, 42(2): 10-14.

- [3] 黄定国,吴玉敏,马明杰. 快速加热预处理提高原煤黏结性的研究[J]. 煤炭转化,2009,32(2):88-94.
Huang Dingguo, Wu Yumin, Ma Mingjie. Effect of rapid preheating treatment on coal thermoplasticity[J]. Coal Conversion, 2009, 32(2): 88-94.
- [4] Katok, Matsuura M, Sasaki Met, et al. Effect of rapid preheating treatment on coal thermoplasticity and its evaluation method[J]. J. Jpn. Inst. Energy, 2004, 11: 868-874.
- [5] Shui Hengfu, Li Haiping, Chang Hongtao, et al. Modification of sub-bituminous coal by steam treatment: Caking and coking properties[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92: 2299-2304.
- [6] 樊丽华,梁英华,侯彩霞. 无灰煤的制备及应用研究进展[J]. 煤炭科学技术,2011,39(3):120-124.
Fan Lihua, Liang Yinghua, Hou Caixia. Research progress on ash-free coal preparation and application[J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(3): 120-124.
- [7] Chang Chinmin, Whang Thoujen, Huang Dedshih, et al. Theroplasticity and strength improvement of coking coal by addition of coal extracts[J]. Fuel, 2014, 117: 364-371.
- [8] Ryuichi Ashida, Kyosuke Nakgawa, Masayuki Oga, et al. Fractionation of coal by use of high temperature solvent extraction technique and characterization of the fractions[J]. Fuel, 2008, 87: 576-582.
- [9] Moshfiqur Rahman, Arunlumar Samanta, Rajender Gupta. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction[J]. Fuel Processing Technology, 2013,

- 115: 88 - 98.
- [10] 周师庸, 赵俊国. 炼焦煤性质与高炉焦炭质量 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
Zhou Shiyong, Zhao Junguo. Properties of coking coal and quality of coke for the blast furnace [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [11] 秦志宏, 袁新华, 宗志敏, 等. 煤中致粘组分与不粘组分 [J]. 煤炭转化, 1998, 21(3): 47 - 50.
Qin Zhihong, Yuan Xinhua, Zong Zhimin, et al. Coking and non-coking compositions in coals [J]. Coal Conversion, 1998, 21(3): 47 - 50.
- [12] Shui Hengfu, Lin Changhui, Zhang Meng, et al. Comparison of the associative structure of two different types of rich coals and their coking properties [J]. Fuel, 2010, 89: 1647 - 1653.
- [13] 陈娟, 秦志宏, 刘皓, 等. 煤的族组分形成机理研究 [J]. 煤炭转化, 2013, 36(1): 1 - 4.
Chen Juan, Qin Zhihong, Liu Hao, et al. Study on formation mechanism in coal group component [J]. Coal Conversion, 2013, 36(1): 1 - 4.
- [14] 秦志宏, 李兴顺, 陈娟, 等. 煤的黏结性来源及形成机理 [J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(1): 64 - 69.
Qin Zhihong, Li Xingshun, Chen Juan, et al. Origin and formation mechanism of coal caking property [J]. Journal of China University Mining and Technology, 2010, 39(1): 64 - 69.
- [15] 王蕾, 樊丽华, 侯彩霞, 等. 褐煤制备无灰煤的工艺研究 [J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(4): 288 - 291.
Wang Lei, Fan Lihua, Hou Caixia, et al. Study on Hypercoal preparation technique with brown coal [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(4): 288 - 291.
- [16] Hiroyulci Kawashima, Koji Koyano, Toshimasa Takanohashi. Changes in nitrogen functionality due to solvent extraction of coal during HyperCoal production [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 275 - 280.
- [17] Shui Hengfu, Zhao Wenjuan, Shan Chuanjun, et al. Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 118: 64 - 68.
- [18] Toshimasa Takanohashi, Takahiro Shishido, Hiroyulci Kawashima, et al. Characterisation of Hypercoals from coals of various ranks [J]. Fuel, 2008, 87: 592 - 598.
- [19] Shui Hengfu, Zheng Mingdong, Wang Zhicai, et al. Effect of coal soluble constituents on caking property of coal [J]. Fuel, 2007, 86: 1396 - 1401.