

褐煤水热提质研究进展

巩志坚

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘要:为实现褐煤水热提质的工业化应用,分析了水热提质对煤质的影响,综述了水热提质改善水煤浆泵送特性,脱除煤中有害物质,实现废水治理等应用现状,最后阐述了水热提质连续化装置的研究进展。褐煤水热提质可同时脱水、脱氧,解决褐煤远距离运输及自燃问题,提高利用效率;水热提质同时还可脱除煤中潜在的有害元素,提高褐煤成浆性;水热提质的废水问题可结合水热气化方法或废水制浆解决。提出应加快管道式褐煤水热工业化装置的开发,对褐煤水热提质联合水煤浆气化或燃烧发电的经济性进行分析,加快实现褐煤水热提质的工业化步伐。

关键词:褐煤;水热提质;废水处理;水煤浆;连续装置

中图分类号:TD849

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)01-0041-04

Research progress of lignite hydrothermal upgrading technology

GONG Zhijian

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to realize industrialized application of lignite hydrothermal upgrading technology, the influence of the technology on lignite properties was analyzed. The coal water slurry pumping characteristics improvement, harmful materials removal, waste water treatment were introduced. The research progress of hydrothermal upgrading continuous facilities were analyzed. The results showed that, the technology could remove the water and oxygen-containing functional groups simultaneously, so the lignite long-distance transportation turned reality and spontaneous combustion probability decreased. The hydrothermal upgrading was able to remove the potential undesirable elements in coal, which was vital to clean utilization of lignite. The hydrothermal upgrading improved the slurry abilities of lignite, which was useful for high concentration lignite slurry combustion and gasification. The most promising process for industrial hydrothermal upgrading technology was the pipe reactor. It was recommended to develop industrial facilities as soon as possible and conduct economic analysis for the combination of hydrothermal upgrading and coal water slurry gasification or combustion for power generation.

Key words: lignite; hydrothermal upgrading; waste water treatment; coal water slurry; continuous facility

0 引言

我国褐煤资源丰富,已探明储量达 1300 多亿 t,占我国煤炭储量的 15%,褐煤必然是我国未来发展的重要能源。褐煤水分高,热值低,利用效率低,特别是储存过程中具有很高的自燃倾向,导致严重的储存和运输问题。褐煤自燃性与含氧量高有关,减少和抑制含氧官能团,实现褐煤有效利用非常重要。褐煤提质主要有蒸发脱水和非蒸发脱水,传统蒸发干燥过程能有效脱除褐煤中水分,但不能脱除褐煤

中氧,且蒸发干燥能耗较高。目前,一些蒸发干燥技术因其工艺和设备问题或经济性不佳处于停产阶段。非蒸发脱水即在高温、高压、有水存在条件下进行褐煤水热提质。水热提质过程中水以液态形式脱除,能耗较低,能有效脱除褐煤中部分含氧官能团,提高褐煤热值的同时可有效抑制其自燃。但褐煤水热提质目前仍停留在实验室研究或间歇生产阶段,对大规模生产装置和水热提质褐煤的经济性还缺少有效研究。有专家认为煤炭水热提质过程中会有大量有机化合物萃取至水中,降低了煤的热值,增加了

收稿日期:2014-09-17;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.010

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2013AA05120)

作者简介:巩志坚(1956—),男,山西平遥人,高级工程师,工学博士,从事煤炭加工和煤炭转化科研工作。E-mail:gongzhijian@nicenergy.com

引用格式:巩志坚.褐煤水热提质研究进展[J].洁净煤技术,2015,21(1):41-44,49.

GONG Zhijian. Research progress of lignite hydrothermal upgrading technology[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 41-44, 49.

废水处理量。笔者分析了水热提质对煤质的影响,综述了褐煤水热提质应用进展及褐煤水热提质连续化装置研究进展,以期解决褐煤利用中存在问题,提高水热提质效率,加快褐煤水热提质工业化,实现褐煤资源的高效、洁净利用。

1 水热提质对煤质的影响

褐煤水热提质过程中经历高温、高压、水热作用,对煤的结构、组成及性质产生较大影响。王知彩等^[1]研究了水热提质对神华煤质的影响。结果表明,较高温下水热提质存在明显的加氢作用,H/C摩尔比高于原煤;水热提质具有脱挥发分和脱灰作用,水热提质温度升高,挥发分降低,灰分增加;水热提质的气态产物主要是CO₂,250℃以上产生CO和CH₄,其中CO₂产率不受水热提质温度影响,CO和CH₄产率则随水热提质温度的升高而增加;水热提质降低了神华煤的溶胀性能,250~300℃水热提质能提高液化转化率,但油气收率低于原煤,前沥青烯收率显著高于原煤。红外光谱IR分析表明,水热提质改变了煤分子中氢键等非共价键作用,其中较高温水热提质将导致醚键、酯键等弱共价键水解和芳环侧链的断裂。

水恒福等^[2]研究了煤的水热提质对其结构的影响。结果发现,适当条件的热处理和水热提质均可提高煤在混合溶剂(二硫化碳/甲基吡咯烷酮)中的抽提率,水热提质较热处理能更有效增加煤的抽提率。水热提质后煤中氧的脱除使—OH减少,由羟基形成的H键被削弱,抽提率增加。水热提质具有脱除矿物质的作用,对高变质程度的煤还可脱除原煤中 π 阳离子缔合键,从而提高其抽提率。水恒福等^[3]测定了基于水热提质煤的镜质组反射率,并进行了热重分析,结果表明,水热提质提高了煤的镜质组反射率,水热提质温度越高,煤的镜质组反射率越大。一定温度下水热提质能促进煤分子中脂肪侧链的裂解和环化,提高了煤的镜质组反射率和煤基体的供氢能力,改善煤的液化性能。煤的镜质组反射率是表征煤化度的重要指标。煤的镜质组反射率均随煤化度的加深而增大,褐煤经水热提质后煤阶得到提高。

动力学计算结果表明,经过水热改性后煤气化反应活化能上升,反应级数发生变化。较高的水热提质终温和相对较低的原煤煤阶使水热脱水改性效果更显著。葛立超等^[4]以我国3种典型褐煤为原

料,采用水热提质法对其进行脱水改性,研究了改性前后褐煤CO₂气化特性的变化。结果表明,经过水热提质后,褐煤中水分大幅下降,最高达87.31%,固定碳和热值上升,氧含量下降,煤阶参数(O/C比)下降,褐煤煤阶上升。

煤阶对煤的炭化产物性能影响较大。Sarkar等^[5]研究了煤炭化前水热提质对炭化产物焦或半焦氧化敏感性和电阻系数的影响。结果表明,水热提质可明显改善焦的抗氧化性和导电性,扩大煤在不同炭化工业的应用。

2 水热提质应用现状

2.1 水热提质可改善水煤浆泵送特性

褐煤因其多孔特性和高氧含量属于难制浆煤种。一般褐煤制浆浓度小于50%,低于高变质程度煤的制浆浓度,影响褐煤水煤浆在燃烧及气化方面的应用。George Favas等^[6]研究了水热提质对褐煤制浆特性的影响。发现温度变化对煤粒内孔特性影响显著,孔隙率随温度升高而减少。增加处理温度、反应时间,减少入料水煤浆浓度导致废水中有机物显著增加,产物元素组成变化明显。煤特性研究显示,变质程度是水热提质煤的主要影响因素,另一个显著影响因素是煤岩类型^[7]。水热提质煤的经济性随煤变质程度的降低而增加,但低变质程度煤经水热提质后,其内孔隙率仍较高。

George Favas等^[8]联合水热干燥和蒸发干燥工艺以高孔隙率的Larrobe Valley褐煤为原料,采用间歇反应釜,在温度320℃,停留时间10min下制备出低内孔特性的产品。说明改进标准水热提质工艺条件可获得低孔隙率的材料,其泵送性能和制浆浓度大幅提高。

Yu等^[9]研究了水热脱水褐煤制备水煤浆的稳定性影响因素。结果表明,采用水热脱水后褐煤制备的水煤浆黏度降低,煤阶和热值随褐煤中内水和氧含量的减少而增加。经320℃水热脱水后,西蒙煤的最大制浆浓度由45.7%增至59.3%。包头煤的制浆浓度由53.7%增至62.1%。褐煤水煤浆稳定性的改善依赖于水热提质最终温度。通过分析含氧官能团、zeta电势和煤水接触角,发现水热提质后褐煤含氧官能团、O/C比和H/C比减少,说明褐煤水热提质过程中煤阶提高;零电点和接触角增加说明水热提质煤憎水性大大改善。

闫秋会等^[10]向水煤浆中添加羧甲基纤维素钠

(CMC),成功实现了水煤浆高压均匀输送,并对超临界水中煤/CMC催化气化制氢性能进行研究。赵卫东等^[11]研究了低阶煤高温高压水热提质改性及其成浆特性。结果表明,高温高压水热反应可提高低阶煤的煤阶和热值。水热反应终温的升高有利于提高低阶煤的最大成浆浓度,维持浆体的流动性和稳定性。小龙潭褐煤最大成浆浓度由44.6%提高到64.55%,印度尼西亚MIP次烟煤最大成浆浓度则由39.71%提高到64.61%。水热反应后低阶煤含氧基团数量发生变化,煤样总酸值及亲水性的酚羟基、羧基含量下降。亲水性含氧基团数量减少可使低阶煤、水体释放更多的束缚水成为自由水,降低浆体黏度,改善其流动性。煤/水界面接触角测定结果表明,随水热反应终温的升高,煤/水界面接触角逐渐升高,煤表面亲水性减弱。煤表面束缚水、吸水能力减弱,有利于提高其成浆性能。

2.2 水热提质脱除煤中有害物质

煤中有害物质会影响甚至阻止煤的有效转化,如燃烧过程形成结渣,降低传热效率等,一些有害元素发生迁移形成废气、废水,污染环境。因此在煤转化前有效脱除其有害成分意义重大。Timpe等^[12]采用超临界水作为溶剂、反应剂和能源传输介质用于脱除煤中硫和微量金属。研究显示,煤中砷、硒和汞在水热提质下可以脱除。一些煤中硫和特定的痕量金属在高于水的临界温度和低于水的临界压力下可脱除50%或更高。一些痕量元素与煤中特定无机物有关,不能完全脱除,但可被浓缩至残渣中。

Anggoro Tri Mursito等^[13]进行了碱液水热提质劣质煤脱灰、脱硫研究。结果表明,用NaOH溶液处理印度尼西亚万丹煤,获得硫分0.3%,灰分2.1%的洁净煤,脱硫率可达90%,同时产出无CO₂成分的高纯氢。Niken Wijaya等^[14]研究了维多利亚褐煤水热提质和热解过程中硫的演变。

George Favas等^[7]研究发现,水热提质过程煤中无机物含量发生变化。煤中钠几乎完全被萃取,而钾的脱除决定于其化学形态,钙和镁的萃取取决定于动力学而非化学平衡。镁萃取取决定于粒子大小,而钙萃取取决定于钙含量。水热提质脱硫率随煤中硫含量的升高而增加。王宝凤等^[15]研究了煤中砷在亚临界水条件下的脱除规律及形态变化。

2.3 水热提质实现废水治理

褐煤水热提质过程中,煤中少量有机物溶于水中,造成能源损失和废水处理困难。针对褐煤水热

提质过程有机物溶出问题,Hiroyuki Nakagawa等^[16]采用澳大利亚褐煤水热处理脱水和提质,并将溶于水中的有机化合物在水热条件下,采用自制的镍/碳催化剂催化气化。研究发现,300℃下水热提质煤实现脱水提质。但原煤中1.5%的碳溶于水成为水溶性的有机化合物。在350℃、20MPa、液时空速50h⁻¹条件下,废水中有机物完全被催化转化为富H₂和CH₄的可燃气体。催化剂在水热提质过程中活性高,稳定性好。该气化方法不仅对废水处理有效,与水热提质工艺相结合时还可作为废水能源回收工艺。

Masato Morimoto等^[17]提出了一种新颖的煤炭转换过程,该方法结合了“热液萃取褐煤(HT-Extraction)”和“催化水热气化(HT-Gasification)”2个过程,二者在完全相同条件下(温度低于350℃,压力小于20MPa)进行。热液萃取倾向于尽可能多地得到水溶性有机物,催化水热气化是气化水溶性的萃取物。350℃联合热液萃取和催化水热气化过程可以实现萃取物中97%的有机物转化为CH₄和H₂。以澳大利亚褐煤为原料,采用自制的镍支撑碳催化剂,在温度350℃,压力18MPa条件下,使萃取于液相中的有机物气化,产出富CH₄和H₂的可燃气体。该过程使澳大利亚褐煤转化为53%提质褐煤,23%的CH₄和24%的CO₂(含碳基),100mol煤中碳转化为4.4mol的H₂。

王毅等^[18]利用高压釜和加压固定床反应器,研究了内蒙古褐煤在不同温度下的水热改质效果及水热改质废水在催化剂作用下的气化特性。结果表明,水热改质可以脱除煤中水分,降低氧含量,提高固定碳和碳含量;水热改质废水中有机质的气化反应活性较好,催化气化时气化速率和碳转化率较高;气化能将水中的含碳有机质转化为可回收利用的燃气,燃气的主要成分为H₂、CO₂和CH₄,而CO含量很少。

Tsunenori Nakajima等^[19]以4种低阶煤为原料,在200~350℃下进行水热提质,并对产生的废水进行生态毒性检测,包括艾姆斯沙门氏菌、诱变性、淡水生物的急性毒性试验。研究结果显示,废水中总有机碳随着水热提质温度的升高而增加。水热提质温度为350℃时,4种煤的废水均显示弱的诱变性。废水的急性毒性采用大型蚤和日本青鳉进行检测。80℃热水萃取获得的废水检测无毒。但从高温水热提质获得的废水有毒,随着温度的升高废水毒性

提高。

3 水热提质连续化装置研究进展

褐煤水热提质脱水、脱氧效果好,可消除褐煤自燃问题,但褐煤水热提质仍停留在实验室研究或间歇式生产阶段,实现低成本、大规模、连续水热提质褐煤是研究重点。Parshetti 等^[20]进行了褐煤加压-闪蒸循环水热提质研究,提出一种超临界水处理褐煤,使其转化为液体、固体和气体燃料的新技术。该方法包括水煤浆经循环泵打入管式反应器及煤粒子与转化后产物快速闪蒸2个过程。转化过程中的水蒸发阶段阻止了煤粒子的聚集。390℃、29.0 MPa时,冷凝产品获得最大产率。转化后可燃产物和固体残渣的高位热值比原煤高。挥发性可燃物和冷凝产物中的H/C比比残渣高。研究证明煤中有机物中的硫以H₂S形式脱除,脱除率达77.2%,而氮则集中在固体残渣中(达67.2%)。

王树众等^[21]在连续式反应器上研究了反应时间、压力、温度和过氧量对煤超临界水氧化反应的影响。结果表明:反应温度、停留时间和过氧量是影响超临界水氧化反应的重要因素,氧化反应程度随温度升高及时间和过氧量的增加而加剧;氧化反应对水煤浆浓度的反应级数为1.79,对氧的反应级数为0.28;系统热效率可达80%以上。

Vostrikov 等^[22]研究了褐煤中有机物在30 MPa、400~760℃超临界水条件下的转化,发明了一种连续水煤浆进料的管式反应器。结果表明,水煤浆通过管式反应器时煤中有机物的48%~63%(决定于超临界水的温度)转化为液体和气体。以水煤浆形式进料可实现煤的超临界水转化,转化过程没有发现煤粒子聚集。巩志坚等^[23]对内蒙古霍林河褐煤水热提质进行初步研究,并发明了一种管道式褐煤提质连续装置及提质方法。

4 结 语

褐煤水热提质可同时脱水、脱氧,改变煤质特性,提高煤炭转化效率,解决褐煤运输及自燃问题;水热提质还可脱除煤中潜在的有害元素,这对褐煤洁净利用意义重大;水热提质褐煤可提高褐煤成浆性,有利于褐煤高浓度制浆后用于燃烧及气化;水热提质还能减少煤中碱金属和碱土金属,为新疆高钠煤的利用提供一条有效途径。目前,间歇式水热处理工艺(如高压釜式)无法满足大规模生产需求,规

模化水热提质以管道反应器工艺最有前景。水热提质过程废水问题可结合水热气化方法或废水制浆解决。因此,应加快管道式褐煤水热工业化装置的开发,同时分析褐煤水热提质联合水煤浆气化或燃烧发电的经济性,实现褐煤水热提质的工业化应用。

参考文献:

- [1] 王知彩,水恒福,张德祥,等.水热处理对神华煤质的影响[J].燃料化学学报,2006,34(5):525-529.
- [2] 水恒福,王知彩,汪高强,等.煤的水热处理对其缔合结构的影响[J].燃料化学学报,2006,34(5):519-523.
- [3] 水恒福,裴占宁,王知彩,等.水热处理对神华煤液化性能的影响[J].燃料化学学报,2007,35(6):655-659.
- [4] 葛立超,张彦威,应芝,等.水热处理对我国典型褐煤气化特性的影响[J].中国电机工程学报,2013,33(32):14-20.
- [5] Sarkar N B, Sarkar P, Choudhury A. Effect of hydrothermal treatment of coal on the oxidation susceptibility and electrical resistivity of HTT coke[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(5): 487-497.
- [6] George Favas, Roy Jackson W. Hydrothermal dewatering of lower rank coals. 1: effects of process conditions on the properties of dried products[J]. Fuel, 2003, 82(1): 53-57.
- [7] George Favas, Roy Jackson W. Hydrothermal dewatering of lower rank coals. 2: effects of coal characteristics for a range of Australian and international coals[J]. Fuel, 2003, 82(1): 59-69.
- [8] George Favas, Roy Jackson W, Marc Marshall. Hydrothermal dewatering of lower rank coals. 3: high-concentration slurries from hydrothermally treated lower rank coals[J]. Fuel, 2003, 82(1): 71-79.
- [9] Yu Yujie, Liu Jianzhong, Wang Ruikun, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the slurryability of brown coals[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 8-12.
- [10] 闫秋会,郭烈锦,梁兴,等.连续式超临界水中煤/CMC催化气化制氢[J].太阳能学报,2005,26(6):874-877.
- [11] 赵卫东,刘建忠,周俊虎,等.低阶煤高温高压水热处理改性及其成浆特性[J].化工学报,2009,60(6):1560-1567.
- [12] Timpe R C, Mann M D, Pavlish J H, et al. Organic sulfur and hap removal from coal using hydrothermal treatment[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 73(2): 127-141.
- [13] Anggoro Tri Mursito, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki. Alkaline hydrothermal de-ashing and desulfurization of low quality coal and its application to hydrogen-rich gas generation[J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52(1): 762-769.
- [14] Niken Wijaya, Zhang Lian. Generation of ultra-clean fuel from victorian brown coal-synchrotron XANES study on the evolution of sulphur in Victorian brown coal upon hydrothermal upgrading treatment and thermal pyrolysis[J]. Fuel, 2012, 99: 217-225.
- [15] 王宝凤,李文,李宝庆,等.吴家坪煤中砷在亚临界水条件下的行为[J].燃料化学学报,2005,33(6):763-766.

(下转第49页)

2) 水热处理后,煤热解焦油产率提高,处理温度 260 ℃ 时,热解焦油产率可升高 18% 以上,水产率下降。当处理温度达到 300 ℃ 时,煤样的热解焦油产率反而减小,原因之一可能是在水处理阶段煤有机分子发生轻度裂解,部分轻组分逸出所致。

3) 煤的有机分子结构中的弱键在水热处理过程中会发生变化,主要表现在芳香侧链和含氧官能团上。当处理温度超过 220 ℃ 时,虽然其芳香碳总比例不变,但芳香取代碳的比例升高,在水的作用下,煤结构中含氧官能团与水中氢发生部分取代反应,烷基侧链增多,低温热解时,形成中等分子物质,导致焦油产率增加。随着处理温度的升高,含氧官能团逐步脱除,这将有利于减少煤热解含氧碎片与氢反应生成水,从而提高热解煤焦油产率,同时降低热解水产率。

参考文献:

[1] BP Group. BP Statistical Review of World Energy (2014-06-18) [EB/OL]. <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.

[2] 周新良. 低阶煤热解提质多联产技术的研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 47-51.

[3] 王东军. 我国褐煤提质工业化发展探析[J]. 中国科技投资, 2013(S1): 91-92.

[4] 徐晓光, 赵毅. 褐煤提质技术的应用现状及前景[J]. 热力发电, 2012, 40(5): 1-3, 11.

[5] Yu J, Tahmasebi A, Han Y, et al. A review on water in low rank coals: the existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 9-20.

[6] Mangena S J, Cann V M du. Binderless briquetting of some selected South African prime coking, blend coking and weathered bituminous coals and the effect of coal properties on binderless briquetting[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 71(2/3): 303-312.

[7] Taulbee D, Patil D P, Honaker R Q, et al. Briquetting of coal fines and saw dust. Part I: binder and briquetting parameter evaluation[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2009, 29(1): 1-22.

[8] Chen Z, Wu W, Agarwal P K. Steam-drying of coal. Part 1: modeling the behavior of a single particle[J]. Fuel, 2000, 79(8): 961-974.

[9] Bergins C. Kinetics and mechanism during mechanical/thermal dewatering of lignite[J]. Fuel, 2003, 82(4): 355-364.

[10] 陈月鹏, 陈腊梅, 赵猛男. 褐煤振动热压脱水工艺条件研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3): 54-56.

[11] Favas G, Jackson W R. Hydrothermal dewatering of lower rank coals 2: effects of coal characteristics for a range of Australian and international coals[J]. Fuel, 2003, 82(1): 59-69.

[12] Švábová M, Weishauptová Z, Příbyl. Water vapour adsorption on

coal[J]. Fuel, 2011, 90(5): 1892-1899.

[13] 王知彩, 水恒福, 张德祥, 等. 水热处理对神华煤质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(5): 524-529.

[14] Yu Y, Liu J, Wang R, Zhou J, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the slurriability of brown coals[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 8-12.

[15] 葛立超, 张彦威, 应芝, 等. 水热处理对我国典型褐煤气化特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(32): 14-20.

[16] Shui H, Li H, Chang H, et al. Modification of sub-bituminous coal by steam treatment: caking and coking properties[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(12): 2299-2304.

[17] 周国江, 李全国, 常亮. 水热处理后的褐煤红外光谱分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 17(5): 331-333.

[18] 宋瑞. 不同条件下煤的液化反应的分析 and 研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[19] 常鸿雁, 徐文娟, 张德祥, 等. 加压水蒸气下年轻煤脱氧改质的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(1): 25-29.

[20] 徐熠. CO+H₂O 系统中褐煤直接液化的基础研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[21] 朱学栋, 朱子彬, 张成芳, 等. 煤的热解研究 IV: 官能团热解模型[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2001, 27(2): 113-116.

[22] Miura K, Mae K, Yoshimura T, et al. Mechanism of radical transfer during the flash pyrolysis of solvent-swollen coal[J]. Energy and Fuels, 1991, 5(6): 803-808.

(上接第 44 页)

[16] Hiroyuki Nakagawa, Akio Namba, Marc Böhlmann, et al. Hydrothermal dewatering of brown coal and catalytic hydrothermal gasification of the organic compounds dissolving in the water using a novel Ni/carbon catalyst[J]. Fuel, 2004, 83(6): 719-725.

[17] Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. Hydrothermal extraction and hydrothermal gasification process for brown coal conversion[J]. Fuel, 2008, 87(4/5): 546-551.

[18] 王毅, 王志青. 褐煤水热改质及改质废水催化气化的研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(3): 28-32.

[19] Tsunenori Nakajima, Hiroyuki Hasegawa, Hirokazu Takanashi, et al. Ecotoxicity of effluents from hydrothermal treatment process for low-rank coal[J]. Fuel, 2013, 104: 36-40.

[20] Parshetti Ganesh K, Liu Zhengang, Akshay Jain, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. Fuel, 2013, 111: 201-210.

[21] 王树众, 王亮, 公彦猛, 等. 煤的超临界水热氧化反应动力学及系统热能的研究[J]. 动力工程, 2009, 29(6): 565-570.

[22] Vostrikov Anatoly A, Fedyaeva Oxana N, Dubov Dmitry Y, et al. Conversion of brown coal in supercritical water without and with addition of oxygen at continuous supply of coal-water slurry[J]. Energy, 2011, 36(4): 1948-1955.

[23] 巩志坚, 冯立君, 蔡涛, 等. 内蒙古霍林河褐煤热力初步改质研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 34-37.