

煤溶胀影响因素及溶胀技术的应用

李沙沙¹, 侯丽红¹, 刘惠青², 申峻¹, 凌开成¹

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 山西广播电视大学, 山西 太原 030027)

摘要:以煤溶胀机理、溶胀动力学等为基础,综述了溶剂性质、煤阶、氧化、温度、预处理、溶胀时间、水分、煤粉粒度等对煤溶胀的影响。结果发现:溶剂的供电子数目(EDN)、溶剂碱性、溶剂类型对煤的溶胀有不同的影响。煤阶对煤的溶胀影响较大,表现在随着C的增多,溶胀度也在增大,但当C含量大于85%时,溶胀度急剧降低。氧化煤易于溶胀。升高温度和预处理均有利于煤的溶胀。煤粉粒度越小溶胀度越好。脱除煤中的矿物质后有利于提高煤的溶胀度,但增加幅度不大。最后详细介绍了煤溶胀技术在研究煤分子结构、煤热解、煤液化方面的应用。

关键词:煤; 溶胀; 溶胀动力学; 影响因素; 应用

中图分类号:TQ531; TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)02-0031-04

Application of coal swelling technology and its influencing factors

LI Sha-sha¹, HOU Li-hong¹, LIU Hui-qing², SHEN Jun¹, LING Kai-cheng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Radio and TV University, Taiyuan 030027, China)

Abstract: Based on the mechanism of coal swelling and its kinetics, the influence of properties of solvents, coal rank, oxidation, temperature, pretreatment, time of swelling, moisture and size of coal fines on coal swelling were reviewed in the paper. The results show that, electron donating number (EDN), alkalinity, types of dissolvant have different effects on coal swelling. Coal rank has pronounced influence on coal swelling. With the increasing of carbon number, the coal is apt to swell. However, when the carbon mass fraction is over 85 percent, the swelling ratio decreases sharply. Oxidized coal tends to swell. Small size, high temperature and pretreatment is favorable for swelling. Removing mineral also slightly improves swelling ratio. At last, the application of coal swelling technology in studying coal molecular structure, pyrolysis and coal liquefaction were emphasized.

Key words: coal; swelling; swelling kinetics; influencing factor; application

1 溶 胀

近年来,溶胀常用来研究煤-煤分子间作用力、煤-溶剂间的相互作用及煤的结构和性质,为更好地理解煤的结构信息提供了依据^[1]。煤溶胀研究有利于提高对煤化学结构的认识,促进煤的热

解和加氢液化反应的研究。

1.1 溶胀机理

煤溶胀是指煤在溶剂的作用下,大分子相与小分子相的作用力减弱,甚至煤中的共价键断裂,流动性增强,结构变得疏松,体积增大,自由能降低的过程^[2]。图1为煤溶胀机理。

收稿日期:2011-11-07 责任编辑:宫在芹

基金项目:国家自然科学基金(21076137);山西省自然科学基金(2009011010-2);山西省高等学校优秀青年学术带头人支持项目

作者简介:李沙沙(1987—),女,山西晋城人,太原理工大学硕士研究生,主要从事低阶烟煤分子结构与高温快速液化方面的研究。通讯作者:申峻。

引用格式:李沙沙,侯丽红,刘惠青,等.煤溶胀影响因素及溶胀技术的应用[J].洁净煤技术,2012,18(2):31-34,59.

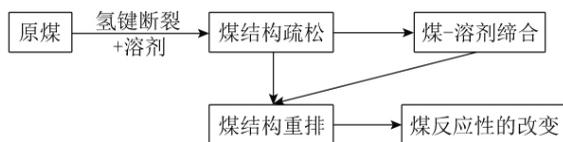


图1 煤溶胀机理

1.2 溶胀动力学^[3]

Otake 等^[4]对溶胀煤进行溶胀动力学分析的方法为:

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{q - 1}{q_{\infty} - 1} = kt^n \quad (1)$$

式中 m 为煤吸收的溶剂质量, g ; m_{∞} 为溶胀平衡时煤吸收的溶剂质量, g ; q 为溶胀度; q_{∞} 为平衡溶胀度; t 为实验温度, $^{\circ}\text{C}$; k 为与溶胀速率相关的常数, 单位与 n 有关; n 为表示溶胀过程性质的物理量, 根据其来判断该煤为何种扩散, 对颗粒来说, m 值只是大致的参考值。

将方程两边取对数得:

$$\ln \frac{q - 1}{q_{\infty} - 1} = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

$\ln((q - 1)/(q_{\infty} - 1))$ 对 $\ln t$ 作图, n 值可由直线的斜率得到。对任何特定的溶胀度, 活化能定义为:

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = \frac{-E_a}{R} \quad (3)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 表观活化能 E_a 为 $-R$ 与斜率的乘积, 其中 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。由上式可以看出溶胀速率的变化, 活化能与抽提率、溶胀进行的难易程度的关系。

2 煤溶胀的影响因素

2.1 溶剂性质

2.1.1 溶剂的供电子数目(EDN)

基于煤的两相结构模型, 煤的主体结构是三维的大分子交联网络, 它和小分子相通过 EDA 键连接, 大分子相和小分子相都存在接受(EA)和给予(ED)性质的电子体。

EDN 和 EAN 分别表示供电子和受电子指标, Szeliga 等^[5]研究了 3 种煤样在 EDN 不同的 20 种溶剂中的溶胀效果。研究发现: 溶剂的 EDN 对煤溶胀度有一定的影响, 当 EDN 为 0~16 时, 煤略微溶胀; 当 EDN 为 16~30 时, 煤溶胀度显著增加。但 Hall 等^[6]研究了煤在不同 EDN 溶剂中的溶胀度。研究发现: 溶剂的 EDN 对溶胀度影响不大, 主要是因为供电子数目参考接受体的随意性及溶剂分子大小存在一定差别。范肖南等^[7]研究了淮南张集矿、谢

桥矿和潘集三矿煤在几种溶剂中的溶胀度。研究发现: 吡啶和 NMP 中煤的溶胀度最大, 这主要是煤中受电子、授电子的基团与溶剂相互作用的结果, 即与溶剂的 EDN 和 EAN 值有关。

2.1.2 溶剂的碱性($\text{p}K_b$)

溶剂的碱性是指溶剂供氢能力的大小。在一定范围内, 碱性越强, 煤溶胀度就越大。Hall 等^[6]认为排除溶剂的空间效应, 溶剂的 $\text{p}K_b$ 越大, 参与反应的氢键的数量越多, 煤的溶胀度就越大, 溶剂越容易与煤主体形成相互缔合的稳定体系。Ndaji 等^[8]研究发现溶剂的碱性对煤的溶胀度和溶剂扩散机理有非常重要的影响。

2.1.3 溶剂类型

同等条件同一种煤在极性、非极性、混合和循环体系溶剂中, 溶胀度是有差别的, 说明溶剂的类型对煤的溶胀度是有影响的。煤在非极性溶剂中的溶胀体现的是煤-煤分子间的作用力, 而在极性溶剂中的溶胀主要靠煤-溶剂间作用力决定。

戈军等^[9]研究了 80°C 溶剂与煤体积比为 5:1 条件下神华烟煤在极性和非极性溶剂中的溶胀度, 结果发现: 极性溶剂的溶胀效果比非极性溶剂明显。赵宝明等^[10]研究了循环体系和二元溶剂体系煤粒的溶胀效果, 发现循环体系煤粒的溶胀更为剧烈, 其中非共价键力在溶胀中起重要作用。

不同的溶胀剂由于所含杂原子及分子结构的不同, 溶剂的极性、供电子数、碱性等性质有所差别, 因而对煤中大小分子间弱键削弱的效果不同, 溶胀效果也就不同。

2.1.4 溶剂抽提特性

陈莞等^[11]研究了原煤和溶剂抽余煤的溶胀特性, 发现抽余煤溶胀度增大。这是因为可溶组分的去除降低了对煤大分子的限制。不同的溶剂抽余煤在同一种溶剂中的溶胀度的增量不同, 说明溶剂对煤中可溶与不可溶部分之间氢键力破坏程度不同, 这与溶剂、煤种和煤分子中的羟基等因素有关。当溶剂-煤间的氢键力强于煤分子中可溶与不可溶部分的氢键力时, 溶剂分子才能起到除去可溶组分的作用。

2.2 煤阶

煤阶不同所含的煤分子间力的类型和强度就不同。Sanada 等^[12]研究了不同煤种在吡啶和二甲基甲酰胺中的溶胀度。研究发现: 随 C 的增多, 溶胀度也在增大, 当 C 含量大于 85% 时, 溶胀度急剧降低。陈莞等^[11]用环己酮抽提从褐煤到烟煤的

6个煤样,研究了抽余煤在四氢呋喃、环己酮、吡啶及N-甲基-2-吡咯烷酮等极性溶剂中的溶胀度,发现:随着C含量的增加,环己酮抽余煤在极性溶剂中的溶胀度下降。

由于煤化程度的不同,煤中的氧含量和羟基含量不同,与极性溶剂形成氢键的活性点就不同,溶胀度也就不同。

2.3 氧化

Ndaji等^[13]将煤在铝箔纸包装的金属盘中氧化,室温冷却,在吡啶中进行溶胀实验。研究发现:氧化煤的溶胀是一个两阶段过程,氧化后煤的交联密度下降,热塑性、发热量降低,溶胀度增加;这是因为氧化降低了脂肪族与芳香环比率,增加了羟基芳香环含量、煤中羰基官能度,破坏了交联键,从而导致溶胀度增加。

2.4 温度

不同温度下,同种煤在同种溶剂中的溶胀度是不同的,温度影响平衡溶胀度的大小和溶胀速率。常鸿雁等^[14]研究了不同温度下新庄煤、神华煤在溶剂中的溶胀。研究发现:温度的升高有利于溶剂对煤的溶胀,且对煤的溶胀度有明显的影响。戈军等^[9]研究了不同温度下神华烟煤在DMF、DMSO和MEA中溶胀,研究发现:一定范围内,随着温度的升高,煤的溶胀度不断增大,同温度下煤在MEA中溶胀度最大。

2.5 预处理

对煤进行预处理,如酸洗、碱洗、加热、烷基化等,会影响到煤中的非共价键^[15]。Larsen等^[16]对2种低阶煤甲基化、乙酰化处理后在非极性溶剂中的溶胀特性进行了研究,研究发现:煤的溶胀度得到了提高,这是因为烷基化作用衍生出—OH,消除了煤内部的氢键。陈茺等^[11]对酸洗和碱洗过的煤在极性和非极性溶剂中溶胀进行了研究,结果发现:碱处理的烟煤和酸处理的褐煤在极性溶剂中的溶胀度增大。

2.6 溶胀时间

煤中非共价键有范德华力、电荷转移力、氢键和 $\pi-\pi$ 键等,其中范德华力和电荷转移力占主导地位。克服这些非共价键相互作用越容易,煤大分子与溶剂的相互作用就越强,达到溶胀平衡的时间就越短。

吴艳等^[17]研究了胜利煤和神华煤不同溶胀时间在循环溶剂中的溶胀度,结果发现:溶胀初始阶段,溶胀度增加较快,但随着时间的延长,溶胀度增加幅度较小,最终达到平衡。

2.7 水分

Suuberg等^[18]研究了煤结构中水分的作用,发现水是一种很好的溶剂。这是因为水分可以极大地增强煤对溶剂的吸收率,影响煤的动力学过程,尤其是低阶烟煤的收缩、溶胀与水分的减少、增加有很大的关系。

2.8 煤粉粒度

煤粉粒度增大,煤的溶胀度会有所下降。熊楚安等^[19]研究了60℃,煤浆质量分数为20%时不同粒度依兰煤在3种溶剂中的溶胀度,研究发现:随着煤粉粒度的增加,溶胀度略微减小。吴明有^[20]研究了20℃时,不同粒度的双鸭山煤在THN中的溶胀行为,研究发现:溶胀平衡前,粒度小的煤粉溶胀度大,达到平衡后,溶胀度差别很小。可能是因为粒度越小,比表面积就越大,煤粉可与溶剂充分接触,非共价键改变的机会就越大,煤的溶胀度就越大,达到溶胀平衡后,煤粉粒度对溶胀度的影响不大。

2.9 金属无机盐

Takahashi等^[21]研究了金属无机盐添加剂对煤在CS₂-NMP(体积比为1:1)混合溶剂的溶胀特性的影响,研究发现:与原煤相比,添加无机盐后煤抽提率显著增加,溶胀度也有所增加,并且随着无机盐阴离子的不同抽提产量和溶胀度也有所不同。

戈军等^[9]研究了一定条件下,Fe(NO₃)₃、FeSO₄和Fe₂(SO₄)₃对神华烟煤的溶胀影响,发现:这些物质可以提高煤的溶胀度,且溶胀度大小为Fe(NO₃)₃>Fe₂(SO₄)₃>FeSO₄。这是因为Fe(NO₃)₃中含有Fe³⁺和NO₃⁻,它们有较强的电荷作用,而Fe₂(SO₄)₃和FeSO₄属于偏软的酸或偏软的碱,易被溶胀剂极化,对煤的电荷转移作用较弱,对煤的溶胀促进作用就弱。

2.10 矿物质

煤的化学组成成分两部分:有机成分和无机成分。有机成分是由C、H、O、N、S等组成的高分子化合物,无机成分包括矿物质和水。脱除矿物质,煤的结构和性质会有一定的变化^[22]。李文等^[23]用HCl和HF清洗柳湾煤、张庄煤和淄博煤以脱除矿物质,然后在吡啶、苯和粗酚中进行溶胀,发现:脱除矿物质后煤的溶胀度有所增加,但增加幅度不大。所以,矿物质的存在对煤的溶胀度有一定的影响。

3 煤溶胀技术的应用

3.1 在煤分子结构研究中的应用

Larsen等^[24]采用高分子化学的溶剂-溶胀技

术方法,利用吡啶抽提煤再溶胀的实验,明确了羟基形成的氢键及氢键在溶胀中所起的重要作用,并研究了煤大分子结构。Norinaga 等^[25]研究了 Yal-lourn 煤在二甲基亚砷-苯混合溶剂和吡啶中的溶胀,发现:该种煤在二甲基亚砷中的溶胀度大于在吡啶中的溶胀度,主要是因为二甲基亚砷破坏煤中氢键的能力相对强些,溶剂的极性对不流动羟基的数量和溶胀度有一定的影响。Brenner 等^[26]研究发现:煤的大分子结构受有机胺分子作用后,由玻璃态转变为橡胶态。因此,溶胀技术进一步推动了煤结构的研究。

3.2 在煤热解中的作用

Jurkiewicz 等^[27]证明未处理的煤只有 10% 的氢具有流动性,溶胀提高了煤中活性氢的利用率,溶剂分子进入煤微孔增大了孔的体积,缩短了焦油分子的滞留时间,减小了形成半焦的可能性,同时,在热解过程中产生的氢自由基传递给煤焦油的前驱体,提高了焦油的产率。

Solomon^[28]测定了不同加热速率的煤焦溶胀度,发现:交联反应和煤阶有很大的关系。在煤热解过程中,溶胀法的运用越来越广泛,可以通过测定交联度来反映交联反应在煤热解中的作用及影响因素,分析挥发分的组成,进一步了解煤热解机理和应用,更深地了解煤的结构。

3.3 对液化性能的影响

溶胀预处理改变和破坏了煤中的非共价键,小分子物质析出,煤结构疏松,煤粒粒度增大,自身供氢能力增强,液化过程中,增加了煤与催化剂、 H_2 接触的机会,从而提高液化油收率和液化转化率。

Baldwin 等^[29]将 Illinois 6 号煤在丙酮中溶胀,用二氢菲作溶剂液化时,发现:液化产率基本没变化,但油产率提高了约 80%。Brannan 等^[30]研究了供氢溶剂和催化剂在煤液化中的作用,发现:溶胀使煤的孔隙结构变得疏松,催化剂和煤粒接触更充分,溶胀时使用的溶剂对催化剂的活性也有影响。溶胀剂溶胀能力越强,溶剂对催化剂或催化剂前驱体的溶解和分散能力越好,液化转化率就越高。

因此,溶胀预处理影响了煤的物理结构,增加了孔隙率,提高了小分子的流动性和煤自身供氢能力,有利于催化剂与煤颗粒充分接触,使自由基很快与活性位点结合,提高了煤的液化反应性能。

4 结 语

溶胀是一种高分子物理学方法,将高分子物理研究方法与煤炭化学研究方法相结合,加强了对煤的结构和性质的进一步了解,为丰富煤科学与技术理论及煤液化的工业应用提供一定的理论基础。

参考文献:

- [1] 朱之培,高晋生.煤化学[M].上海:上海科学技术出版社,1984.
- [2] 刘劲松,冯杰,李凡,等.溶胀作用在煤结构与热解研究中的应用[J].煤炭转化,1998,21(2):1-6.
- [3] 曹美霞,水恒福,王知彩.神华抽余煤的溶胀动力学研究[J].燃料化学学报,2008,36(4):385-390.
- [4] Otake Y, Suuberg E M. Temperature dependence of solvent swelling and diffusion processes in coals[J]. Energy and Fuels, 1997, 11(6):1155-1164.
- [5] Szeliga J, Marzec A. Swelling of coal in relation to solvent electron-donor numbers[J]. Fuel, 1983, 62(10):1229-1231.
- [6] Hall P J, Marsh H, Thomas K M. Solvent induced swelling of coals to study macromolecular structure[J]. Fuel, 1988, 67(6):863-866.
- [7] 范肖南,刘先建,张中良.基于淮南煤的溶胀反应过程研究[J].煤炭科学技术,2004,32(12):51-54.
- [8] Ndaji F E, Thomas K M. Effect of solvent basicity on the kinetics of solvent swelling of coal[J]. Fuel, 1993, 72(11):1531-1535.
- [9] 戈军,郭龙德,郭智慧,等.溶剂与溶胀促进剂对神华煤溶胀行为的影响[J].化工进展,2010,29(10):1885-1889.
- [10] 赵宝明,王开明,赵鹏.二元体系油煤浆常温常压流变特性的研究[J].洁净煤技术,2010,16(4):35-37.
- [11] 陈堯,许学敏,高晋生.氢键在煤大分子溶胀行为中的应用[J].燃料化学学报,1997,25(6):524-527.
- [12] Sanada Y, Honda H. Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in-situ technique[J]. Fuel, 1966, 45(4):295-300.
- [13] Ndaji F E, Thomas K M. The effects of oxidation on the macromolecular structure of coal[J]. Fuel, 1995, 74(6):932-937.
- [14] 常鸿雁,张德祥,韩文煜,等.不同温度下煤在溶剂中的溶胀行为[J].华东理工大学学报,2004,30(4):406-409.

(下转第 59 页)

- [5] 冯映桐, 余兆祥, 顾才儒, 等. 煤焦油中喹啉不溶物的特性[J]. 燃料与化工, 1991, 22(2): 85-87.
- [6] 刘瑞周, 薛改凤, 陈鹏. 原生 QI 结构和性质的研究[J]. 炭素技术, 1997, 16(5): 22-25.
- [7] 张颀, 孙会青, 白效言, 等. 低温煤焦油的基本特性及综合利用[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(6): 57-60.
- [8] 李玉财, 苏久明, 刘涛, 等. 煤焦油沥青的净化和电极浸渍剂生产[J]. 煤化工, 2002, 30(3): 23-27.
- [9] 邹祖桥, 刘朗. 用煤焦油研制通用级沥青碳纤维[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 87-89.
- [10] 李好管, 朱凌浩. 煤沥青高附加值产品开发及应用[J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 31-36.
- [11] Marković V. Use of coal tar pitch in carbon/carbon composites[J]. Fuel, 1987, 66(11): 1512-1515.
- [12] Taylor G H, Pennock G M, Fitz Gerald J D, et al. Influence of QI on mesophase structure[J]. Carbon, 1993, 31(2): 341-354.
- [13] 沈宝依, 金文松, 洪汉贵, 等. 离心法制取针状焦原料的工业试验(煤焦油净化)[J]. 燃料与化工, 1994, 25(2): 78-81.
- [14] 罗道成, 刘俊峰. 煤焦油脱除喹啉不溶物(QI)的净化处理研究[J]. 煤化工, 2008(2): 11-13.
- [15] 古映莹, 刘磊, 唐课文, 等. 煤焦油过滤分离的研究[J]. 过滤与分离, 2007, 17(2): 25-27.
- [16] 唐课文, 刘磊, 袁意, 等. 高温煤焦油过滤分离的研究[J]. 化学工程, 2008, 36(10): 45-47, 51.
- [17] 冯映桐, 余兆祥. 离心沉降法净化煤焦油[J]. 华东冶金学院学报, 1992, 9(4): 30-35.
- [18] 李玉财, 苏久明, 刘涛, 等. 煤焦油沥青的净化和电极浸渍剂生产[J]. 煤化工, 2002(3): 23-27.
- [19] Kershaw J R, Smart P J. Extraction of coal-tar pitch with supercritical toluene[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 1993, 6(3): 155-163.
- [20] 薛改凤, 许斌, 刘瑞周, 等. 絮凝剂和溶剂对煤焦油净化效果的影响[J]. 炭素技术, 1997(1): 17-20.
- [21] 薛改凤, 许斌, 刘瑞周. 表面活性剂在煤焦油净化处理中的作用[J]. 煤化工, 1999(2): 41-43.
- [22] 杨士杰. 提高焦油回收率工艺改进[J]. 山西化工, 2006, 26(4): 63-65.
- [23] 谭超. 煤焦油质量的影响因素及对策[J]. 湖南冶金, 2004, 32(6): 33-36.
- [24] 王树东, 郭树才. 神府煤新法干馏焦油的性质及组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(2): 198-204.
- [25] 李海滨, 房倚天. 二次反应对煤热解产品组成的影响[J]. 化学工业与工程, 1997, 14(4): 45-51, 62.
- [24] Larsen J W, Green T K, Kovac J. The nature of macromolecular network structure of bituminous coals[J]. Journal of Organic Chemistry, 1985, 50(24): 4729-4735.
- [25] Norinaga K, Hayashi J I, Kato R, et al. Mobilization of the hydroxyls in a brown coal with solvent-induced swelling evaluated by pulsed 1H NMR[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(2): 503-508.
- [26] Brenner D. Properties and potential of formed cokes derived from two Turkish lignites by carbonization of binderless briquettes[J]. Fuel, 1984, 63(9): 1221-1225.
- [27] Jurkiewicz A, Marzec A, Pislewski N. Molecular structure of bituminous coal studied with pulse nuclear magnetic resonance[J]. Fuel, 1982, 61(7): 647-650.
- [28] Solomon P R. Cross-linking reactions during coal conversion[J]. Energy and Fuel, 1990, 4(1): 42-54.
- [29] Baldwin R M, Kennar D R, Miller R L, et al. Liquefaction reactivity enhancement of coal by mild alkylation and solvent swelling techniques[J]. Fuel, 1991, 70(3): 429-433.
- [30] Brannan C J, Curtis C W, Cronauer D C. Effect of solvent swelling and catalyst impregnation on the liquefaction of Black Thunder coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 48(2): 173-187.

(上接第 34 页)

- [15] 张丽芳, 马蓉, 倪中海, 等. 煤的溶胀技术研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(2): 182-186.
- [16] Larsen J W, Shawver S. Solvent swelling studies of two low rank coals[J]. Energy & Fuels, 1990, 4(1): 74-77.
- [17] 吴艳, 郭治. 几种煤的溶胀动力学研究[J]. 煤炭转化, 2008, 31(4): 35-39.
- [18] Suuberg E M, Otake Y, Yun Y, et al. Role of moisture in coal structure and the effects of drying upon the accessibility of coal structure[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(3): 384-392.
- [19] 熊楚安, 李双志. 依兰煤溶胀特性的初步研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 78-80.
- [20] 吴明有. 双鸭山东荣煤的溶胀行为研究[J]. 煤质技术, 2009(2): 10-12.
- [21] Takahashi K, Norinaga K, Masui Y, et al. Effect of addition of various salts on coal extraction with carbon disulfide/N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(1): 141-146.
- [22] 李鑫, 凌开成, 何敏, 等. 脱矿物质过程对煤结构影响的研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(3): 39-42.
- [23] 李文, 李保庆, 尉迟唯, 等. 原煤及脱矿物质煤的溶胀特性[J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 46-49.