褐煤改性对其表面特性及成浆性的影响

柳金秋,吕向阳,张胜局,张孝雨 (中煤科工清洁能源股份有限公司,北京 100013)

摘 要:针对蒙东胜利褐煤孔隙率高、表面含氧官能团丰富、储运困难、成浆性差等问题,以阴离子石 蜡乳液对褐煤表面进行改性,对褐煤改性前后表面性质的变化和成浆性进行研究。采用热重分析仪 (TG)研究了空干基褐煤(ADL)和改性空干基褐煤(BADL)的热失重规律;采用X射线光电子能谱 (XPS)、氯气吸附比表面积测试法(BET)对热风干燥后的褐煤(DL)和改性后的干燥基褐煤(BDL)表 面官能团、比表面积和孔结构进行研究;通过成浆性试验研究改性前后褐煤成浆性的变化。结果表 明,ADL通过阴离子石蜡包覆改性后,50~150℃时,BADL质量变化速率绝对值小于ADL,117.82℃ 时,绝对值相差最大,为0.34%/min;DL通过阴离子石蜡包覆改性后,表面无机氧含量从0.64%降低 至0.20%,C=O和COO-含量分别从13.93%和12.22%降至13.11%和12.03%;比表面积从 8.790 m²/g变为14.995 m²/g;孔体积从0.041 cm³/g降低至0.032 cm³/g,平均孔径从32.697 nm降 低至17.054 nm;以水煤浆表观黏度小于1 300 mPa・s、流动性好于 B-(12 cm)为评价标准,褐煤改 性后结合使用分形级配制浆工艺,最高成浆浓度可达 60.59%,与未改性前相比,最高成浆浓度提升 了 10个百分点,表观黏度从1 059 mPa・s降至 682 mPa・s,提高了水煤浆的稳定性。

关键词:褐煤;成浆性;表面改性;含氧官能团

中图分类号:TQ536 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2019)05-0053-06

Effect of lignite modification on its surface properties and pulping properties

LIU Jinqiu, LYU Xiangyang, ZHANG Shengju, ZHANG Xiaoyu

(China Coal Technology & Engineering Group Clean Energy Company Limited Department, Beijing 100013, China)

Abstract: The East Mongolia Shengli lignite, with the properties of high porosity, abundant oxygen functional groups on the surface, difficult storage and transportation and poor slurry properties, was modified with the anionic paraffin emulsion, and the change of the surface properties and the pulp properties of the modified lignite were studied. The thermo-gravimetric characteristics of the air dried lignite (ADL) and the modified air dried basis (BADL) of lignite was studied by thermo gravimetric analysis (TG). The change of surface functional groups, specific surface area and pore structure of dry basis lignite dried by hot wind and modified dry basis lignite were studied by X-ray photoelectron spectroscopy and nitrogen adsorption specific surface area test. The pulping property of lignite before and after modification was studied by slurry forming test. The results show that after the ADL modified by the anionic paraffin emulsion, the absolute mass change rate of BADL is less than that of ADL at the temperature range from 50 to 150 degrees centigrade. When the temperature is 117.82 degrees, the absolute value difference is the maximum 0.34%/min. When the DL is modified by anionic paraffin milk, the content of the surface inorganic oxygen is reduced from 0.64% to 0.20%, and the content of C == 0 and COO- decrease from 13.93% and 12. 22% to 13. 11% and 12. 03%, respectively. The specific surface area changes from 8. 790 m²/g to 14. 995 m²/g; the pore volume decreases from 0.041 cm³/g to 0.032 cm³/g, and the average pore size decreases from 32.697 nm to 17.054 nm. The coal water slurry viscosity is less than 1 300 mPa \cdot s, and the liquidity is better than B- (12 cm) as the standard, the modified lignite is pulped with fractal gradation process, and the maximum pulp concentration can reach 60. 59%. Compared with the single stick grinding process before the unmodified coal, the maximum slurry concentration increases by 10 percentage points, The apparent viscosity decreases from 1 059 to 682 mPa · s, which improves the stability of coal slurry.

Key words: lignite; slurry ability; surface modification; oxygen functional groups

LIU Jinqiu, LYU Xiangyang, ZHANG Shengju, et al. Effect of lignite modification on its surface properties and pulping properties [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(5):53-58.



移动阅读

收稿日期:2018-08-20;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18082001

基金项目:中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项资助项目(2018QN040)

作者简介: 柳金秋(1990—), 女, 江苏徐州人, 助理研究员, 主要从事水煤浆制备及转化工作。E-mail: liujinqiu@cctegce.com 引用格式: 柳金秋, 吕向阳, 张胜局, 等. 褐煤改性对其表面特性及成浆性的影响[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(5): 53-58.

0 引 言

中国褐煤资源丰富,占全国煤炭探明储量的 12.7%^[1],具有高水分、高挥发分、高灰分、低发热量 等特点,且易风化碎裂、易氧化自燃、难以分选和储 存^[2]。由于褐煤储量大,价格相对低廉,在国内优 质煤炭资源缺乏的背景下,褐煤逐渐成为能源及化 工行业的原料之一[3]。近年来,众多学者在褐煤提 质改性及大规模利用方面进行了大量研究,主要包 括干燥提质、热解提质和热压成型提质等。刘英鹏 等^[4]对褐煤干燥后水分复吸规律及平衡含水率预 测进行了研究,结果表明,褐煤水分复吸具有平衡含 水率且水分复吸的平衡含水率,发现其随相对湿度 增加呈"S"型曲线变化。许修强等^[5]通过对胜利褐 煤快速热解特性研究发现,随着热解温度的升高,半 焦产率降低,气体产率升高,焦油产率先升高后降 低,700 ℃时焦油产率最大;热解气体中的 CO,含量 随热解温度的升高逐渐降低, H, 和 CO 含量随热解 温度的升高而增加。连露露等[6]通过热压对褐煤 表面结构的影响研究发现,原煤经过热压机处理后, 比表面积减小,中孔和微孔含量增加,大孔含量减 小,原煤经热压机处理后,表面的 C-H 含量增加, 骨架结构变化不大。通过干燥、热解、热压成型对褐 煤进行提质,存在一定的不足^[7],如褐煤干燥耗能 较大,干燥后的产品存在复吸现象,不利于产品的储 运;热解提质大型化中,存在环保及热解固态产物利 用等问题;热压成型适用褐煤的品种范围较窄,且热 压过程产生的废水中含有一定的有害物质,难以 处理。

煤气化技术是煤炭清洁转化的核心技术之一, 是煤化工龙头产业。在气化技术中,水煤浆气化技 术成熟度高、运行可靠、投资较少,是化工企业较青 睐的一种气化方式。但褐煤的高内水含量和多孔隙 导致成浆浓度低,阻碍了其大规模利用^[8]。根据化 学吸附原理,通过表面改性,利用某种化学物质来改 变褐煤表面的物理、化学特性,可提高褐煤的成浆浓 度。由于褐煤表面含有大量含氧官能团和孔隙结 构,表面改性剂需同时具有可与褐煤表面官能团结 合和填充孔隙的作用。通过添加表面活性剂来改善 煤质的方法[9-10],可一定程度上提高煤粒表面疏水 性能,但其成本较高,未解决自由水复吸以及褐煤孔 隙率降低等问题。本文采用阴离子石蜡乳包覆褐 煤,可改变褐煤表面含氧官能团含量及分布,提高表 面疏水性能,降低煤颗粒孔隙率,使用的改性材料廉 价易得且绿色无污染。

54

1 试 验

1.1 煤质分析

试验煤样选用蒙东胜利褐煤,其煤质特性分析 见表1。胜利褐煤含水量较高,属于高内水、高挥发 分、中灰、低硫煤种,为煤化程度较低的煤。

表1 胜利褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shengli lignite

工业分析/%				元素分析/%					
M _t	$M_{\rm ad}$	$A_{\rm d}$	$V_{ m daf}$	$FC_{\rm d}$	C _d	H_{d}	O_d	N_d	$S_{t,d}$
36.45	13.98	14. 85	45.02	46. 81	70.42	4. 59	22.04	1.07	1.88

1.2 仪器与材料

试验仪器:小型棒磨机(武汉探矿机械厂 XMB-Φ240×300),立式超细搅拌球磨机(湖南清河重工 机械有限公司 QHJM-3),X 射线光电子能谱(日本 Kratos, AXIS SUPRA); 热重分析仪(美国 TA -Q500),表面孔隙度分析仪(美国康塔 NOVA 2200e),光学接触角测量仪(德国 KRUSS DSA100)。

试验材料:工业石蜡(抚顺石化分公司),工业 级十二烷基苯磺酸钠(山东隆汇化工有限公司),水 煤浆添加剂(北京煤科成城科技发展有限公司)。

1.3 样品制备

1.3.1 阴离子石蜡乳液

将十二烷基苯磺酸钠制备成乳化剂,称取适量 石蜡放入乳化剂中,在85℃乳化30 min,制成阴离 子石蜡乳液,密封保存待用。

1.3.2 煤粉

调整棒磨机和立式超细搅拌球磨机的研磨时 间,分别将空干基褐煤研磨至平均粒径为100~120、 20~30和5~10µm,分别命名ADL-1、ADL-2和 ADL-3;使用小型喷雾器将石蜡乳液均匀喷洒于 ADL-1、ADL-2和ADL-3表面,在自然条件下晾干 制成BADL-1、BADL-2和BADL-3;将ADL-1、ADL-2和ADL-3在105℃热风干燥2h后制成DL-1、 DL-2和DL-3,使用小型喷雾剂将石蜡乳液均匀喷洒 于DL-1、DL-2和DL-3表面,在105℃条件下热风 干燥2h后制成BDL-1、BDL-2和BDL-3。

1.3.3 水煤浆样品制备

采用干法制浆法,添加剂质量分数为 0.3%,将 ADL-1 制成水煤浆 CWS-1;将 ADL-1、ADL-2 和 ADL-3 以质量比 80:10:10 制成水煤浆 CWS-2; 将 BADL-1 制成水煤浆 CWS-3;将 BADL-1、 BADL-2 和 BADL-3 以质量比为 80:10:10 制成 水煤浆 CWS-4;将 DL-1 制成水煤浆 CWS-5;将 DL-1、DL-2 和 DL-3 以质量比为 80:10:10 制成 水煤浆 CWS-6;将 BDL-1 制成水煤浆 CWS-7; BDL-1、BDL-2 和 BDL-3 以质量比为 80:10:10 制成水煤浆为 CWS-8。

1.4 分析方法

1.4.1 表面结构

使用热重分析仪对 ADL-2 和 BADL-2 进行热 重表征,得出不同温度条件下样品的质量变化规律。

采用 X 射线光电子能谱和表面孔隙度分析仪 对 DL-2 和 BDL-2 测试表面含氧官能团、比表面积 和孔结构,通过分析 O1s 谱图、氮气吸附和接触角 可以得到改性前后煤粉表面含氧官能团和孔隙以及 表面疏水性的变化规律^[11-14]。

1.4.2 水煤浆性能

气化水煤浆成浆性包括煤浆的浓度、黏度流动 性和稳定性。水煤浆流动性的测量方法有观察法和 数值法,前者直观描述浆体的流动状态,受主观影响 较大;后者测量结果准确、易比对,直观性较差。水 煤浆成浆性采用2种测量方法配合使用。

1)观察法。根据其流动特性,分为 A、B、C、D 四个等级,A 表示流动连续,平滑不间断;B 表示流 动较连续,流体表面不光滑;C 表示借助外力才能流 动;D 表示泥状不成浆,不能流动。分别用"+"和 "-"区分,"+"表示某一等级中流动性较好者,"-" 表示某一等级中流动性较差者。

2)数值法。将水煤浆注满标准截锥圆模(上口 径 36 mm,下口径 60 mm,高 60 mm),提起截锥圆 模,在流动 30 s 后测定水煤浆在玻璃平面上自由流 淌的最大直径,判断水煤浆的流动性。

2 试验结果与分析

2.1 表面改性对褐煤热稳定性的影响

在氮气气氛下,以3℃/min 的升温速率从10 ℃升温至250℃,测试ADL-2和BADL-2的热稳定 性,结果如图1所示。





Fig.1 TG and DTG curves of lignite before and after modification 煤中的水分为内在水分和外在水分,水的存在

形式复杂,主要包括可冻结水、非可冻结水、自由水、 表面水、毛细水、结合水等[12-13]。在褐煤干燥过程 中,水分由内部迁移出,水分迁移与煤中孔隙数量及 其开放程度有关^[14],由图1可以看出,250℃时,曲 线趋于平缓,2种样品的失重量接近,说明此时 ADL-2 和 BADL-2 的脱水过程基本完成。由 DTG 曲线可以看出,整个过程分为3个阶段:①第1阶 段, ADL-2和 BADL-2的质量变化速率相同, 说明 改性后对样品表面吸附的水分作用不明显:② 第2 阶段,50~150 ℃时, BADL-2 质量变化速率绝对值 小于 ADL-2,117.82 ℃时,绝对值相差最大,为 0.34%/min,说明改性后褐煤中的毛细水和结合水 在温度较低的范围内逸出需要更多的能量;③第3 阶段,BADL-2质量变化速率绝对值大于 ADL-2, 主要原因是改性后,BADL 中毛细水和结合水的逸 出较改性前需要更多的能量,更多的水分在此阶段 逸出。综上,经阴离子石蜡乳液改性后,石蜡在褐煤 颗粒表面形成一层保护膜,增大了褐煤颗粒中内在 水分逸出所需的能量。

2.2 表面改性对褐煤表面官能团的影响

干燥脱水后的褐煤含大量孔隙和官能团,储运 过程中若不处理,干燥后的褐煤易复吸环境中的水 分。褐煤中含氧官能团多,亲水性最强的主要是羧 基和酚羟基^[15],采用 XPS 分析 DL-2 和 BDL-2 得 到 O(1s) 谱图,探究改性前后煤粉表面含氧官能团 变化^[16],经软件 Peakfit 4.0 拟合后如图 2 所示。



图 2 改性前后褐煤的 O1s 谱图

Fig. 2 O1s spectrum of lignite before and after modification

从图 2 可知,改性后,褐煤中无机氧含量从 0.64%降至 0.20%, C == 0、C--0 和 COO-含量分 别从 13.93%、73.21%、12.22% 变为 13.11%、 74.67%和12.03%,说明褐煤被阴离子石蜡乳包覆后,其表面无机盐含量降低,无机盐具有较强的吸水性,其含量降低利于煤吸水;C==O和COO—含量也呈降低趋势,但无法断定C—O含量的变化趋势。

2.3 表面改性对褐煤比表面积及孔隙结构的影响

目前,常用的煤孔径分类方法有霍多特孔径

结构分类法(微孔(<10 nm)、过渡孔(10~100 nm)、中孔(100~1 000 nm)、大孔(>1 000 nm)、大孔(>1 000 nm))^[17]和国际纯化学与应用化学联合会(IU-PAC)分类法(大孔孔径>50 nm,中孔孔径 2~50 nm,微孔孔径小于 2nm)^[18]。本文褐煤孔隙结构 根据 IUPAC 分类法,结果见表 2。

表 2 改性前后褐煤比表面积	和孔隙结构变化
----------------	---------

Table 2	Changes of specific	surface areaand	pore structure of	f lignite	before and	after modification
	8 1		1			

日 44	比表面积		亚地引经		
作于中口	$(m^2 \cdot g^{-1})$	微孔(<2 nm)	中孔(2~50 nm)	大孔(>50 nm)	十均11位/nm
DL-2	8. 790	0.000 728	0.024 591	0.015 681	32. 697
BDL-2	14. 995	0.001 369	0.029 864	0.000 767	17.054

从表 2 可以看出,经过阴离子石蜡乳液改性后, 褐煤比表面积从 8.790 m²/g 升至 14.995 m²/g;孔 体积从 0.041 cm³/g 降至 0.032 cm³/g,其中微孔、 中孔体积增加,大孔体积减小;平均孔径从 32.697 nm 降至 17.054 nm。孔隙结构变化说明,改性后干 燥褐煤中的大孔易被石蜡填充,但石蜡并不能将大 孔完全堵住,而是形成了中孔和微孔,可能是因为石 蜡乳液进入褐煤大孔中,经干燥处理后,石蜡乳液形 成了以微孔和中孔为主的石蜡固体。

2.4 表面改性对褐煤成浆性的影响

随着含氧官能团、无机盐和孔隙率含量的减少, 亲水性的褐煤表面逐渐变成疏水性^[19]。分别以不 同工艺对改性前后褐煤的成浆性进行研究,其中, CWS-1、CWS-3、CWS-5和CWS-7为模拟传统单 棒磨工艺制得的水煤浆,CWS-2、CWS-4、CWS-6 和CWS-8为采用分形级配工艺^[20]制得的水煤浆。 分形级配制浆工艺提高了煤浆中煤颗粒的填充效 率,制得水煤浆浓度较单棒磨工艺相可提高4~6个 百分点,且明显改善浆体的流动性和稳定性^[21]。

2.4.1 改性前后褐煤最高成浆浓度

以水煤浆黏度在小于1300mPa·s、流动性好 于 B-(12 cm)以上为评判标准,对改性前后的褐煤 进行传统单磨机和分形级配工艺最高浓度成浆性试 验,结果见表3。

表 3 改性前后褐煤最高成浆浓度变化 Table 3 Changes of highest slurry concentration of lignite before and after modification

煤样	制浆工艺	最高成浆浓度/%	黏度/(mPa・s)	流态	流动性/cm
空干基褐煤 CWS-1	单棒磨	50. 32	1 025	B-	12.0
空干基褐煤 CWS-2	级配工艺	54. 27	1 106	В	15.0
空干基褐煤(改性)CWS-3	单棒磨	53.60	1 128	B-	13.0
空干基褐煤(改性)CWS-4	级配工艺	58. 55	1 059	В	16.0
干燥基褐煤 CWS-5	单棒磨	51.56	1 097	B-	12.5
干燥基褐煤 CWS-6	级配工艺	55.43	1 119	В	15.0
干燥基褐煤(改性)CWS-7	单棒磨	55. 52	1 062	B-	13.0
干燥基褐煤(改性)CWS-8	级配工艺	60. 59	1 109	В	16.5

从表 3 可以看出, 在单棒磨工艺条件下, 改性后, 不同干燥条件下褐煤的最高成浆浓度分别提高 了 3.28 和 3.96 个百分点; 在分形级配工艺条件下, 改性后, 不同干燥条件下褐煤的最高成浆浓度分别 提高了 4.28 和 5.16 个百分点; 与空干基褐煤单棒 磨制浆工艺相比, 经过改性后, 采用分形级配制浆工 艺, 不同干燥条件下褐煤的最高成浆浓度分别提高 了 8.23 和 10.27 个百分点。

2.4.2 改性前后颗粒表面 Zeta 电位

根据 DLVO 理论,煤粒之间静电斥力大于范德 华力时,煤颗粒可均匀稳定分散。改性前后与吸附 分散剂前后 Zeta 电位的变化见表 4。

从表4可以看出,煤颗粒表面被石蜡包覆后, Zeta 电位降低,说明改性剂在煤粒表面形成有效覆 盖,屏蔽了部分电荷。随着分散剂吸附,相对于空干 基原煤,改性后煤粒表面负电荷增加,说明通过改性 使煤粒表面具备高阶煤疏水特性,从而促进了分散 剂分子中疏水基团在改性煤表面的有效吸附,煤粒 表面电荷密度增大,对煤浆稳定性有利^[21]。

表 4 吸附分散剂前后 Zeta 电位的变化

 Table 4
 Changes of Zeta potential before and after dispersant adsorption

	吸附分散剂前	吸附分散剂后		
作于百百	Zeta 电位/mV	Zeta 电位/mV		
ADL	-11.5	-15.4		
BADL	-11.3	-24.4		
BDL	-10.2	-33.3		

2.4.3 改性前后褐煤水煤浆稳定性

根据 GB/T 18856.5—2008《水煤浆试验方法第5部分:稳定性测试》中静态稳定性方法,对 CWS-1~8 的稳定性进行测试,结果如图3 所示。



Fig. 3 Stability test results of lignite CWS before and after modification

从图 3 可以看出,采用级配工艺制得水煤浆稳 定性较好,主要是因为合理的粒度级配提高了煤浆 的稳定性,2 种制浆工艺条件下,褐煤改性处理后制 备的水煤浆稳定性较好,是因为表面改性促进了分 散剂分子在煤颗粒表面的吸附,煤粒表面电荷增加, 静电排斥作用加强,煤粒间不易发生团聚,进而抑制 了大颗粒沉降的产生,提高了煤浆的稳定性。

2.4.4 改性前后褐煤水煤浆表观黏度

采用分形级配制浆工艺,使用萘系水煤浆添加剂,添加量为0.3%,设定成浆浓度为58%,根据GB/T18856.4—2008《水煤浆试验方法第4部分:表观黏度测定》方法,测定ADL、DL、BADL及BDL的表观黏度分别为1765、1550、1059、682 mPa·s。可以看出,在相同条件下,褐煤原样制得的水煤浆表观黏度最高,干燥处理后,水煤浆表观黏度降低,干燥处理后改性的褐煤,制得的水煤浆表观黏度降低,干燥处理后改性的褐煤,制得的水煤浆表观黏度降低,干燥处理后改性的褐煤,制得的水煤浆表现黏度降低

石蜡包覆改性后的煤颗粒表面含氧官能团含量降低,同时大孔和中孔被有效覆盖,自由水不易在其表面润湿并进入孔隙,表观黏度较低。

3 结 论

1) 阴离子石蜡乳液包覆改性后, 石蜡在褐煤颗 粒表面形成一层良好的保护膜, 增大了褐煤颗粒中 内在水分逸出所需的能量, 50~150 ℃时, BADL 质 量变化速率绝对值小于 ADL, 117.82 ℃时, 绝对值 相差最大, 为 0.34%/min, 说明改性后褐煤中的毛细水 和结合水在较低温度时逸出需要更多的能量。

2) 改性后, 干燥褐煤中无机氧含量从 0.64% 降 至 0.20%, C == O 和 COO-含量分别从 13.93% 和 12.22% 降为 13.11% 和 12.03%, 褐煤表面无机盐含 量和含氧官能团含量明显降低, 有利于降低褐煤表 面的吸水性。

3)改性后,干燥褐煤比表面积从 8.790 m²/g 升 至 14.995 m²/g; 孔体积从 0.041 cm³/g 降至 0.032 cm³/g,平均孔径从 32.697 nm 降至 17.054 nm,褐煤中的大孔易被石蜡填充,但石蜡并不能将 大孔完全堵住,而是形成了中孔和微孔。

4) 褐煤经表面改后, 最高成浆浓度增大, 结合 调整制浆工艺, 可将最高成浆浓度从 50.32% 提升 至 60.59%, 浓度提高了 10.27 个百分点, 改性后, 制 得水煤浆黏度降低, 稳定性升高。

参考文献(References):

- [1] 国土资源部.中国矿产资源报告[G].北京:地质出版社,2014.
- [2] 张斌,刘建忠,赵卫东,等. 褐煤自燃特性热重实验及动力学分析[J].热力发电,2014,43(6):71-76.
 ZHANG Bin,LIU Jianzhong,ZHAO Weidong, et al. Thermogravimetric experiments and dynamic analysis on spontaneous combustion characteristics of lignite [J]. Thermal power generation, 2014,43(6):71-76.
- [3] 杨明顺,康善娇,刘鑫,等.褐煤水煤浆提浓制备工艺研究[J]. 煤炭科学技术,2014,42(7):116-119.
 YANG Mingshun, KANG Shanjiao, LIU Xin, et al. Research on concentrated preparation technics of coal-water slurry from lignite [J]. Coal Science and Technology,2014,42(7):116-119.
- [4] 刘英鹏,杨晴,胡敏,等.褐煤干燥后水分复吸规律及平衡含水 率预测[J].煤炭学报,2015,40(11):2661-2667.
 LIU Yingpeng, YANG Qing, HU Min, et al. Investigation on the moisture reabsorption law of lignite after drying and the prediction of equilibrium moisture content[J].Journal of China Coal Society,2015,40(11):2661-2667.
- [5] 许修强,丁力,郭启海,等.胜利褐煤快速热解特性[J].洁净煤 技术,2017,23(3):28-32.

XU Xiuqiang, DING Li, GUO Qihai, et al. Characteristics of rapid

洁净煤技术

97-100.

pyrolysis of Shengli brown coal[J].Clean Coal Technology,2017, 23(3):28-32.

- [6] 连露露,桂夏辉,王霞婷. 热压对褐煤表面结构的影响[J].煤炭技术,2016,35(7):299-301.
 LIAN Lulu, GU Xiahui, WANG Xiating. Influence of hot pressing on structure and surface properties of lignite[J].Coal Technology, 2016,35(7):299-301.
- [7] 刘军,邹涛,初茉,等.褐煤及其热解产品利用现状[J].洁净煤 技术,2014,20(5):97-100.
 LIU Jun,ZOU Tao,CHU Mo, et al. Utilization status of lignite and pyrolysis products [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5):
- [8] 王楠,任阳光,王亚茹,等.基于微波提质技术褐煤成浆性的试验研究[J].煤炭科学技术,2016,44(5):183-187.
 WANG Nan, REN Yangguang, WANG Yaru, et al. Experiment study on slurryability of lignite based on microwave upgrading technology[J].Coal Science and Technology,2016,44(5):183-187.
- [9] 张光华,杜倩,杜伦. Gemini 表面活性剂在低阶煤表面吸附及 成浆性能研究[J].应用化工,2017,46(11):2138-2145.
 ZHANG Guanghua, DU Qian, DU Lun. Research of adsorption and slurry performance of low-rank coal using Gemini surfactants [J].
 Applied Chemical Industry,2017,46(11):2138-2145.
- [10] 李建,刘猛,段钰锋,等.非极性有机溶剂提质改性印尼褐煤的 理化特性研究[J].中国机电工程学报,2015,35(19): 4965-4971.

LI Jian, LIU Meng, DUAN Yufeng, et al. Physicochemical properties of Indonesian lignite upgraded by non-polar organic solvent [J]. Proceedings of the CESS, 2015, 35(19):4965-4971.

[11] 李昊,张守玉,李尤,等.低阶煤干燥过程水分析出动力学行为 分析[J].煤炭学报,2017,42(11):3014-3020.
LI Hao, ZHANG Shouyu, LI You, et al. Analysis of the kinetic characteristic of water emission during low-rank coal drying process[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42 (11): 3014-3020.

- [12] YU Jianglong, TAHMASEBI Arash, HAN Yanna, 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.
- [13] 唐文蛟,张守玉,董建勋,等.褐煤中水分存在形式的实验研究
 [J].煤炭转化,2015,38(1):5-9,22.
 TANG Wenjiao, ZHANG Shouyu, DONG Jianxun, et al. Experimental investigation on existence form of water contained in lignite
 [J].Coal conversion,2015,38(1):5-9,22.
- [14] 滕英跃,廉士俊,宋银敏,等.基于¹H-NMR 的胜利褐煤原位 低温干燥过程中驰豫时间及孔结构变化[J].煤炭学报,

2015,39(12):2525-2530.

TENGYingyue, LIAN Shijun, SONG Yinmin, et al. Relaxation time and pore structure evolution of Shengli lignite during in situ low temperature drying using ¹H-NMR [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 39(12):2525-2530.

- [15] 徐志强,辛凡文,涂亚楠. 褐煤微波脱水过程中水分的迁移规 律和界面改性研究[J]. 煤炭学报,2014,39(1):147-153.
 XU Zhiqiang, XIN Fanwen, TU Ya'nan. Moisture migrationand interfacial modification of lignite in microwave dehydration process[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(1): 147-153.
- [16] 鄢晓忠,邱靖,尹艳山,等.褐煤中官能团对其燃烧特性的影响
 [J].煤炭科学技术,2016,44(4):169-174.
 YAN Xiaozhong,QIU Jing,YIN Yanshan, et al. Effects of functional groups in lignite on its combustion characteristics [J].
 Coal Science and Technology,2016,44(4):169-174.
- [17] 王博洋,秦勇,申建,等.二连盆地褐煤矿物质特征及其对孔隙 结构的影响[J].煤炭科学技术,2017,45(9):32-41.
 WANG Boyang,QIN Yong,SHEN Jian, et al. Mineral features of lignite in Erlian Basin and influences to pore structure [J]. Coal Science and Technology,2017,45(9):32-41.
- [18] 杨晓毓,姜英,邵徇.干燥强度对褐煤孔隙结构及水分复吸的 影响[J]. 煤炭科学技术,2014,42(4):109-112,125.
 YANG Xiaoyu,JANG Ying,SHAO Xun. Drying intensity affected to pore structure and water e-adsorption in lignite[J]. Coal Science and Technology,2014,42(4):109-112,125.
- [19] 王永刚,周剑林,林雄超.低阶煤含氧官能团赋存状态及其对表面性质的影响[J].煤炭科学技术,2013,41(9):182-184,187.
 WANG Yonggang,ZHOU Jianlin,LIN Xiongchao. Deposit condi-

tions of oxygen functional groups in low rank coal affected to surface properties. [J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(9): 182–184, 187.

- [20] 段清兵. 分级研磨低阶煤高浓度水煤浆制备技术与应用[J]. 煤炭科学技术,2012,40(10):113-115,103.
 DUAN Qingbin. Application of high concentration coal water slurry preparation technology with graded grinding low rank coal [J]. Coal Science and Technology, 2012, 40 (10): 113 115,103.
- [21] 张光华,胡仕宁,杜伦,等. 石蜡对内蒙古褐煤表面疏水改性 及成浆性研究[J].煤炭技术,2018,37(1):292-295.
 ZHANG Guanghua,HU Shining,DU Lun, et al. Study on surface hydrophobic modification by paraffin and slurry - becoming behavior of inner Mongolia lignite,2018,37(1):292-295.