

热溶剂萃取法制备超纯煤的研究进展

崔咏梅*, 廉新培, 赵风云, 胡永琪, 袁中凯, 郝相儒
(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:在积累了大量关于煤热溶剂萃取理论经验和实验数据的基础上,详述了目前有关热溶剂萃取法制备超纯煤的研究概况,着重从萃取工艺路线、萃取溶剂及温度的选择、酸预处理原煤以及煤种对萃取率的影响等方面对热溶剂萃取法制备超纯煤进行了概述。

关键词:超纯煤;热溶剂萃取;装置;工艺条件;酸预处理

中图分类号:TQ531

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0049-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.012

Preparation of super clean coal by thermal solvent extraction

CUI Yong-mei*, LIAN Xin-pei, ZHAO Feng-yun, HU Yong-qi, YUAN Zhong-kai, HAO Xiang-ru

(Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The preparation of super clean coal by thermal solvent extraction is introduced in detail. The extraction process route, the selection of solvent and temperature, acid pretreatment and the influence of different coals on the preparation of super clean coal by thermal solvent extraction are summarized.

Key words: super clean coal; thermal solvent extraction; reaction device; process conditions; acid pretreatment

采用热溶剂萃取法从原煤中分离得到的产品,其灰分质量分数低于0.02%,因此被认为是超纯煤。超纯煤还具有无水、黏结性好、软化点低、流动性强、热塑性高、发热量大等优点。超纯煤可作为一种新型、高效的燃料,其特点是灰分低、直接燃烧污染小、发热量高,能够替代石油制品在内燃机、燃气轮机、柴油机内使用,提高燃烧效率^[2]。也可以作为一种重要的化工原料,用以生产碳素材料,比如石墨电极、高级活性炭、橡胶、塑料工业的添加剂和固体润滑剂等。利用超纯煤显著的熔融性,将其作为添加物与弱、非黏结性煤配合炼焦,成为扩大炼焦煤资源的有效途径^[1-4]。

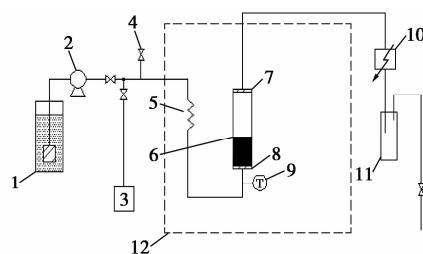
煤的热溶剂萃取是利用有机溶剂对煤进行提质的过程。高温下煤中有机大分子发生断链和共价键解离等化学反应以及非共价键解离等物理反应后被有机溶剂萃取出来,而无机矿物组分则被保留在残渣中从而得到超纯煤^[5]。煤的热溶剂萃取过程中伴随物理-化学反应^[6],具有重要的工业利用价值。本文中着重从热萃取装置、操作条件、原煤酸预处理以及煤种对萃取率的影响等方面详述热溶剂萃取法制备超纯煤的研究概况。

1 热溶剂萃取装置

日本自2002年开始研发了HyperCoal(HPC)技

术^[7-8],在360℃、2 MPa以下压力、不需要氢的温和条件下,用四氢化萘、甲基萘等非极性溶剂或极性溶剂酚油和杂酚油对弱、非黏结煤进行热萃取,煤中有机分子大部分都溶解到溶剂中,经对溶剂处理得到HPC。

图1是循环式热萃取实验装置图^[5]。实验操作步骤如下:将约0.5 g煤样装入一个两端嵌有孔径为0.5 μm不锈钢滤芯的4 cm³反应器中,将反应器置于电加热箱内,以0.1 mL/min的速度通过高压液相泵向反应器中连续注入萃取溶剂,在0.1 MPa氮气氛围下维持萃取温度300~420℃。将通过反应器的萃取溶液冷却后用400 mL正己烷进行反萃取,沉淀出的萃取物就是固态的HPC。该装置实现了



1—萃取溶剂;2—液相色谱泵;3—氮气;4—安全阀;
5—预热器;6—萃取器;7、8—过滤器;9—热电偶温度计;
10—冷凝器;11—气液分离器;12—反应单元

图1 循环式热萃取设备

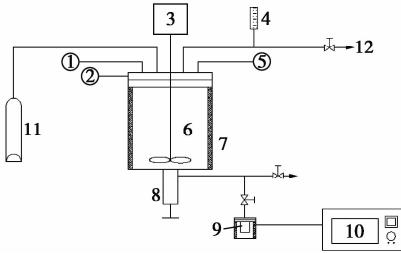
收稿日期:2016-01-23;修回日期:2016-06-17

基金项目:河北省自然科学基金项目(B2016208014);河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2016088)

作者简介:崔咏梅(1969-),女,博士,副教授,研究方向为煤化工、绿色化学与工业催化,通讯联系人,0311-88632337,ymcui@hebust.edu.cn。

溶剂的连续加入以及萃取液与残渣的分离,但是,由于萃取残渣需要从萃取器间歇取出,从而使得此装置并未真正实现连续化操作且处理量很小。

日本研究者在热溶剂萃取煤装置的选择上,除了采用图 1 所示的循环式热萃取装置外,还采用了另外一种间歇式的热萃取装置,如图 2 所示^[1]。

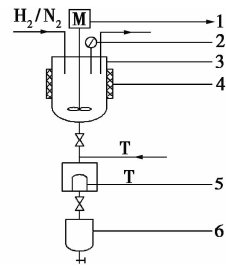


1—压力表;2—热电偶温度计;3—电磁搅拌器;4—安全阀;
5—泥浆进料;6—反应器;7—陶瓷加热套;8—底压阀;
9—过滤器;10—真空干燥箱;

图 2 间歇式煤热萃取装置

图 2 所示的间歇式热萃取装置主要由高温高压反应器、过滤器和干燥器 3 部分组成。将煤样与溶剂按一定比例混合均匀后加入反应器中,用氮气置换整个反应装置以及管线中的空气保证气密性并保持一定压力。升温至预定温度停留一段时间后,将混合物料一同送入过滤器中,通过压差将萃取液与残渣分离,然后利用反萃取方法以及干燥得到固态 HPC。Fukada^[7]用上述实验装置进行煤溶剂热萃取,发现采用低阶煤,利用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为萃取剂时,萃取效果明显。

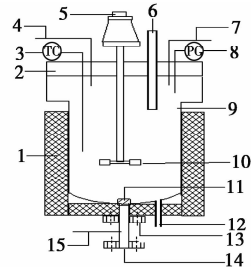
图 2 所示的间歇式热萃取装置萃取得到的萃取产物,严格意义上不能称为超纯煤,因为它的灰分质量分数达到 0.4%,远高于日本采用流动型萃取器制备 HPC 技术中得到的超纯煤(灰分质量分数低于 0.02%)。但这种工艺路线操作简便、实验处理量大,而且许多研究人员在这种工艺装置的基础上不断改进得到的萃取物灰分含量也趋于更低。石智杰等^[9]采用如图 3 所示经改进的间歇式热萃取装置,选用大唐胜利褐煤,考查煤样在煤液化衍生油中的热溶剂萃取性能。结果表明,萃取温度为 430℃ 时,萃取率达到 59.5%。萃取物灰分质量分数 < 0.1%。但是,石智杰在对大唐胜利褐煤溶剂热萃取研究中,物料在萃取温度下停留一段时间后,转移至一个单独的分离接收装置进行料液分离。这样就无法保证在热萃取操作温度下的物料分离,从而造成实际固体萃取产物收率很低。



1—搅拌器;2—压力表;3—高压釜;4—加热套;
5—过滤器;6—接收器

图 3 改进的间歇式热萃取装置图

目前,国内许多学者同样致力于热溶剂萃取法制备超纯煤的研究。河北科技大学胡永琪课题组对热萃取设备不断改进,自主开发设计出一种用于煤热溶剂萃取的反应系统,该反应系统包括小试和中试 2 部分。图 4 为热溶剂萃取小试试验装置图,该装置实现了热萃取温度下反应物料的分离,可用于气、液、固三相同同时存在的反应。高压热萃取釜包括釜体和釜盖,釜体和釜盖之间用螺栓连接,釜体底部设置有物料过滤排出装置、固体剩余物排净装置和氮气反吹装置。该热萃取装置的特点是,在不打开釜体的前提下实现直接进料、热过滤和排出固体物质,并通过氮气反吹以清洁滤芯,保证设备连续和持续操作。该反应装置具有设备集成度高、易操作的优点,特别适用于高温高压下的热萃取过程。

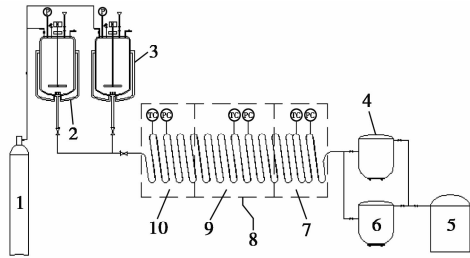


1—加热炉体;2—釜头;3—热电偶;4—进气口;
5—磁力搅拌电机;6—进料口;7—出气口;8—压力表;
9—釜体;10—搅拌桨;11—滤芯;12—排渣口;13—法兰;
14—出料口;15—氮气反吹口

图 4 高温溶剂热萃取小试试验装置图

为了真正实现高温溶剂热萃取的连续化操作并进一步向工业化发展,胡永琪课题组进而自主设计了热萃取中试装置。如图 5 所示,该装置的主要部分为搅拌釜,搅拌釜包括釜体、釜盖和搅拌装置;釜盖上设有原料进口、惰性气体进口和惰性气体出口;釜体上设有加热装置,釜体的底部设置有物料排出管。此热萃取中试装置的特征在于,若干套预混搅拌装置并联设置;预混搅拌装置的出口均通过管路

与管式反应器的进口连通,并通过加压送料装置实现物料的输送;管式反应器的出口连通有若干套并联设置、用于将反应后的料液分离的后处理装置。



1—高压氮气罐;2—第一搅拌釜;3—第二搅拌釜;
4—第一接收罐;5—储罐;6—第二接收罐;7—冷却段;
8—圆周形螺旋式管式反应器;9—反应段;10—预热段

图5 煤溶剂热萃取反应中试装置图

该装置的具体操作步骤为:将经过干燥后一定粒度的煤样与溶剂按照一定比例加入到搅拌装置中;用惰性气体置换加有物料的搅拌装置内的空气并保证气密性,将煤粒与溶剂搅拌均匀为混合物料;用惰性气体置换管式反应器内的空气;利用加压送料装置将预混搅拌装置内的混合物料持续送入管式反应器内进行反应。与此同时,利用另外一个搅拌装置进行上述搅拌送料过程。在管式反应器内的物料经过一段时间的高温热萃取反应后持续地进入后处理装置,进行料液分离,得到萃取物和萃取残渣。2个后处理装置交替进行试验。

图5所示实验装置是在小试的基础上进行开发的,不但达到了中试化程度,而且实现了连续化操作,为进一步工业化奠定了重要的基础。

2 溶剂热萃取工艺条件的影响

2.1 萃取温度的影响

温度是影响热萃取的主要因素之一,研究学者对低温萃取和高温萃取进行了大量实验研究^[10]。Takanohashi等^[11]在室温下使用不同种类的溶剂对澳大利亚 Loy Yang 煤进行萃取,实验结果为,采用 *N*-甲基吡咯烷酮、甲醇、CS₂、CS₂ 和 *N*-甲基吡咯烷酮混合溶剂、*N*-甲基吡咯烷酮和甲醇(体积比 4:1)混合溶剂、*N*-甲基吡咯烷酮和苯(体积比 4:1)混合溶剂为萃取溶剂时,得到的萃取率分别为 14.3%、8.7%、3.0%、10.9%、15.3%、13.4%。Miura等^[12]研究发现,当其他条件(停留时间、萃取溶剂等)一定时,煤溶剂热萃取所得萃取率的大小与最佳反应温度有很大关系。并且,萃取煤样为烟煤时,萃取温度控制在烟煤的软化温度区间(350~400℃)内,所

得萃取率将会出现一个极值,并且超过一个较高的温度后萃取率降低。Yoshida等^[13]利用间歇热萃取装置对伊利诺斯州6号煤进行热溶剂萃取实验,发现当萃取温度为360~380℃(萃取温度接近煤样的软化温度)时,原煤的软化熔融行为会很大程度上影响热萃取反应,并导致萃取率提高。当达到一个极值后,随着煤中有机组分的热解,萃取率又开始下降。然而,对于低阶煤种,例如褐煤、次烟煤等,它们并不存在软化温度区间,实验研究证明,随着萃取温度的上升所得萃取率也不断地提高。Kim等^[1]对 Roto south 煤(次烟煤)和 Sunhwa 煤(烟煤)进行热溶剂萃取,实验结果发现,随着萃取温度升高,次烟煤萃取率也相应提高,而烟煤的萃取率达到一个峰值后便会逐渐下降。实验结果再次证实,对于烟煤,随着萃取温度的升高,萃取率会先逐渐升高至一定峰值(峰值对应的萃取温度在煤样的软化温度区间内),随后会下降;对于次烟煤,萃取率随萃取温度的升高而提高,但考虑到试验能耗和效率因素,低阶煤高温溶剂热萃取温度大多在300~450℃。

2.2 萃取溶剂的选择

煤的高温热溶剂萃取过程包括溶剂渗透扩散、煤分子间交联键断裂、加氢裂解成自由基碎片、有机质溶解^[14]。煤是一种结构复杂的大分子混合物,现代煤化学理论认为,煤是由三维交联的大分子组成空间网络构成的骨架结构,煤结构中存在一定量以氢键等非共价键作用的可溶组分^[15]。现在普遍认为,良好的萃取剂需具备2方面的条件:一是溶剂要能削弱甚至破坏煤分子交联网络中分子间联系键力;二是溶剂必须先渗透到煤的空间结构网络中,与可萃自由基碎片发生溶解作用^[16]。

强极性溶剂或大分子的氢键溶剂均可提高超纯煤的萃取率。Rahman等^[17]、Yoshiie等^[18]、Shui等^[19]通过对不同性质有机溶剂的研究发现,使用极性溶剂比使用非极性溶剂可以获得更高的萃取率。日本国家能源利用研究所^[20]采用流动型循环萃取装置对 UF 煤(一种烟煤)进行热溶剂萃取,分别以轻循环油(LCO)、1-甲基萘、2-甲基萘(氮摩尔分数 1.6%)和工业混合溶剂粗甲基萘油(氮摩尔分数 1.8%)为溶剂,在360℃、1 MPa 条件下停留 60 min。实验结果表明,萃取率分别为 44.0%、63.6%、74.0% 和 80.7%。对比试验数据分析发现,2-甲基萘油和粗甲基萘油为溶剂时萃取率较高,这是由于2种溶剂的氮含量较高使溶剂的极性加强,从而对萃取率产生了影响。Masaki等^[21]在360℃下,使用

粗甲基萘油对巴西烟煤进行高温热溶剂萃取实验。实验发现,当向粗甲基萘油中添加体积分数 20% 的 *N*-甲基吡咯烷酮后,所得萃取率由 54.3% 上升到了 64.2%,萃取率提高了 10% 左右。大量实验结果证明,含氮的电负性较强的溶剂对煤的萃取效果明显,这些溶剂由于较强的供电子能力而成为良好的氢键受体,在热萃取过程中溶剂中所含氢键受体单元能够有效地削弱煤分子中的氢键力^[14]。但是,虽然利用强极性溶剂能达到较好的萃取效果,但由于萃取溶剂分子与煤分子间的强交联作用,煤中部分有机结合的矿物质转移到萃取物中,所得萃取物灰分反而较高,影响了萃取产品质量^[22]。Miura 等^[23]采用喹啉、四氢萘和 1-甲基萘等非极性溶剂萃取澳大利亚褐煤、烟煤,萃取率为 65% ~ 85%,证明在适当实验条件下进行热溶剂萃取,所选溶剂可以有效地削弱煤空间结构交联网络中分子间联系键力,从而获得较高的萃取率。但是,上述溶剂,不论是强极性溶剂还是弱非极性溶剂,都具有价格高的缺点,难以实现工业化。

石智杰等^[9]分别用煤液化加氢循环溶剂和煤液化衍生油(轻油、中油、重油)作为萃取溶剂,对大唐胜利 5 号褐煤进行了热溶剂萃取研究,得到的理论萃取率最高为 59.5%,但实际固体收率仅在 390℃ 时达到最高值 32.4%。崔咏梅等^[24]以工业洗油为溶剂,对小康庄 1/3 焦煤热萃取实验,得到超纯煤的理论萃取率为 66.8%,实际固体收率达到 60% 以上。并对工业洗油的循环利用进行了研究。结果表明,工业洗油具有优良的萃取性能。煤衍生油类与煤具有相似的结构性质,而且热化学性质稳定,来源可靠,容易回收,具有良好的经济性,是煤高温热溶剂萃取的首选溶剂。

3 酸预处理过程的影响

在煤热溶剂萃取过程中,无机矿物质组分几乎全部转移到残渣里。无机组分主要来源于煤中矿物质,煤中的矿物质又有 2 种存在形式,离散的矿物质和有机结合的矿物质。离散的矿物质大多来自于预先存在于煤层中的岩石碎屑颗粒,其中含有丰富的黏土、碳酸盐和硫酸盐。至于有机矿物质组分,大多与煤中官能团羧酸基团、酚羟基和亚氨基通过化学键相互连接^[25]。

Sakanishi 等^[26]研究发现,通过酸预处理原煤,能够有效地提高低阶煤热溶剂萃取的萃取率。上已述及,煤中矿物质一部分是与煤中有机组分结合在

一起。在低阶煤中羧酸基组含量较大。其中,煤中有机组成官能团羧酸基组在煤中有 2 种存在形式,羧基基团和金属羧酸盐组。金属羧酸盐组中的金属阳离子(例如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})通过金属阳离子桥键与羧酸根阴离子交互连接。采用酸预处理原煤,能够打断金属阳离子桥键,将羧酸盐基团中的金属阳离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})转移出来,失去金属阳离子的羧酸根阴离子又通过氢键形成较小的羧酸基团^[27]。因此,当用极性溶剂(如氮-甲基吡咯烷酮)作为萃取剂时,溶剂分子就能通过自身较强的极性打断羧酸基团中的氢键,将煤中羧酸基团打断成更小的分子,从而进入到煤中大分子集团内部,最终达到较高的萃取率。

实验证明,用盐酸、醋酸、甲乙氧基乙酸等在热萃取之前对原煤进行预处理能够提高低阶煤种的萃取率,降低萃取温度,缩短萃取时间。在中、高阶煤方面,虽然用酸预处理并不能提高煤样的萃取率,但是仍然有效地脱除了原煤中的大部分 Ca^{2+} 。

4 煤种对萃取率的影响

目前为止,关于煤热溶剂萃取,研究人员普遍采用煤衍生油类作为萃取溶剂。萃取温度也大致控制在 300 ~ 450℃。但是,相同的操作条件下对不同煤阶的煤热萃取,萃取率仍然存在差异。例如,Cui 等^[4]以工业洗油为溶剂,分别对小康庄 1/3 焦煤、迎水桥肥煤和乌海肥煤、柳林焦煤、司马瘦煤等不同的煤种进行了热萃取实验。萃取率依次为 66.1%、62.6%、60.7%、49.9%、17.4%。实验结果表明,随着煤样煤化程度的升高萃取率反而下降。王晓华等^[14]认为,随着煤变质程度以及煤岩显微组分不同,其在溶剂中的萃取程度也发生变化。陈启文^[28]指出,煤化程度对煤的热解影响很大,尤其影响煤开始热解的温度。对于不同的煤种由于煤阶的不同以及相似煤阶的煤种煤岩显微组成存在差异,致使煤中有机质开始分解的温度不同,从而导致了相同实验条件下不同煤种萃取率的不同。前文已述及,对于煤化程度较高的烟煤,萃取率与煤样的软化温度有很好的相关性。Yoshida 等^[13]在 360℃ 下用轻质循环油对 14 种烟煤进行热萃取,实验结果充分地验证了这种相关性并准确计算出相关度为 0.84。烟煤有黏结性,具有软化点,通过软化温度能很好地掌握这种高阶煤的萃取规律。而对于次烟煤和褐煤等低阶煤黏结性很小或者没有黏结性,煤种与萃取率的规律很难具体把握。但由于弱、非黏结煤储量大、

成本低的特点,关于煤热溶剂萃取的重点大多集中于此。石智杰等^[9]采用煤液化加氢循环溶剂在390℃对大唐胜利5号褐煤(SL No. 5)、大滩褐煤(DT)、黑山烟煤(HS)、天祝烟煤(TZH)进行热萃取实验。结果表明,萃取率分别为46.7%、52.5%、58.2%、59.4%。低阶煤没有软化温度,其热萃取率随着温度的升高不断地增加,不同煤种的低阶煤萃取率大多分布在40%~70%。

5 结语

我国在以煤为主的能源格局不变的前提下,超纯煤因其具有无水、无灰、黏结性高、软化熔融性和热塑性好等优点,在煤炭有效清洁利用、气化、液化、配煤炼焦等方面均具有显著的工业应用前景。尽管目前我国在超纯煤的研究方面与国外相比起步较晚,普遍为基础研究阶段,虽然在中试的研究应用上有所进展,但距该工艺实现工业化尚需要时间。因此,更应该紧密关注国际上先进的技术及设备,结合我国煤炭的具体情况,加大该技术的科学研究力度,促进我国煤炭资源更加合理有效地利用。

参考文献

- [1] Kim S D, Woo K J, Jeong S K, *et al.* Production of low ash coal by Thermal Extraction with *N*-methyl-2-pyrrolidinone [J]. *Korean Journal Chemical Engineering*, 2008, 25(4): 758 - 763.
- [2] 刘宗炎. 超洁净煤技术的开发[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2000, 2(2): 51 - 53.
- [3] 卢田隆一. 劣质煤利用煤高温溶剂萃取物炼焦[J]. *燃料与化工*, 2008, 39(6): 54 - 63.
- [4] Cui Y M, Xu Y Q, Hu Y Q, *et al.* Preparation and characterization of super pure coal [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2657(798): 49 - 53.
- [5] Toshimasa T, Takahiro S, Hiroyuki K, *et al.* Characterisation of HyperCoal from coals of various ranks [J]. *Fuel*, 2008, 87: 592 - 598.
- [6] 崔咏梅, 赵风云, 张兆翔, 等. 溶剂热萃取法制备超低灰煤的研究进展[J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 34 - 37.
- [7] Fukada K. Effect of rapid preheating on the caking properties of coals [J]. *ISIJ International*, 2006, (11): 1603 - 1609.
- [8] Ashiida R, Morimoto M, Makino Y, *et al.* Fractionation of brown coal by sequential high temperature solvent extraction [J]. *Fuel*, 2009, 88(8): 1485 - 1490.
- [9] 石智杰, 张胜振, 邢凌燕, 等. 低阶煤在煤液化衍生油中的热萃取性能[J]. *煤炭转化*, 2009, 32(1): 34 - 39.
- [10] 潘春秀, 刘华龙, 祝婉婉, 等. 神府次烟煤在不同温度下的热溶产物表征[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(4): 416 - 421.
- [11] Takanohashi T, Yanagida T, Lion M. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature [J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(5): 1128 - 1132.
- [12] Miura K, Shimada M, Mae K, *et al.* Extraction of coal below 350℃ in a flowing non-polar solvent [J]. *Fuel*, 2001, 80(11): 1573 - 1582.
- [13] Yoshida T, Takanohashi T, Sakanishi K, *et al.* The effect of extraction condition on 'HyperCoal' production (1)—underroom-temperature filtration [J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 81: 1463 - 1469.
- [14] 王晓华, 魏贤勇. 煤的溶剂萃取研究进展[J]. *现代化工*, 2003, 23(7): 19 - 21.
- [15] Kawashima H, Koyano K, Takanohashi T. Changes in nitrogen functionality due to solvent extraction of coal during HyperCoal production [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 275 - 280.
- [16] 邓兵, 秦志宏, 华宗琪, 等. 褐煤的溶剂萃取研究进展[J]. *燃料与化工*, 2011, 42(4): 9 - 15.
- [17] Rahman M, Samanta A, Gupta R. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 115: 88 - 98.
- [18] Yoshiie R, Watanabe H, Uemiyama S, *et al.* Mercury separation from fuel constituents in an ash-free coal manufacturing process [J]. *Fuel*, 2012, 102: 26 - 31.
- [19] Shui H F, Zhou Y, Li H, *et al.* Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents [J]. *Fuel*, 2013, 108: 385 - 390.
- [20] Yoshida T, Li C Q, Takanohashi T, *et al.* Effect of extraction condition on 'HyperCoal' production (2)—effect of polar solvents under hot filtration [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 86: 61 - 72.
- [21] Masaki K, Yoshida T, Li C Q, *et al.* The Effects of pretreatment and the addition of polar compounds on the production of hypercoal from subbituminous coals [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(4): 995 - 1000.
- [22] Sakanishi K, Saito I, Ishom F, *et al.* Characterization and elution behaviors of organically associated minerals in coals during acid treatment and solvent extraction [J]. *Fuel*, 2002, 81(11/12): 1471 - 1476.
- [23] Miura K, Mae K, Shindo H, *et al.* Extraction of low rank coals by coal derived oils at 350℃ for production of clean fuels [J]. *J Chem Eng Jpn*, 2003, 36(7): 742 - 750.
- [24] 崔咏梅, 胡永琪, 许永权, 等. 热萃取小康庄1/3焦煤制备超纯煤的工艺研究[J]. *煤炭科学技术*, 2014, 42(1): 121 - 124.
- [25] Zhang L, Takanohashi T, Kutsuna S, *et al.* Coordination structures of organically bound paramagnetic metals in coal and their transformation upon solvent extraction [J]. *Fuel*, 2008, 87: 2628 - 2640.
- [26] Sakanishi K, Akashi E, Nakazato T, *et al.* Characterization of eluted metal components from coal during pretreatment and solvent extraction [J]. *Fuel*, 2004, 83: 739 - 746.
- [27] Li C Q, Takanohashi T, Saito I. Elucidation of mechanisms involved in acid pretreatment and thermal extraction during ashless coal production [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18: 97 - 101.
- [28] 陈启文. 煤化工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. ■