



移动扫码阅读

郭 柱, 李 显, 李致煜, 等. 低阶煤的热溶萃取提质研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 286–303.

GUO Zhu, LI Xian, LI Zhiyu, *et al.* Research progress on degradative solvent extraction of low-rank coals[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 286–303.

低阶煤的热溶萃取提质研究进展

郭 柱¹, 李 显², 李致煜¹, 胡振中², 钟 梅¹, 赵纯亮³, 夏慈良³, 罗光前², 王书林⁴, 姚 洪²

(1. 新疆大学 化工学院省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830000; 2. 华中科技大学 能源与动力工程学院煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430000; 3. 上海骁齐新材料科技有限公司 能源环境及新材料校企联合创新中心, 湖北 宜昌 443000; 4. 湖北大孜然新能源有限公司, 湖北 宜昌 443000)

摘 要: 低阶煤的热溶萃取提质是利用溶剂在温和条件下对低阶煤进行热萃取, 通过对原煤的脱水与多级分离, 可得到无水、无灰、高热值与良好热塑性的萃取产物与低水分的萃余煤。同时萃取产物在配煤炼焦、高级燃料及炭材料制备等多个领域均具有实际应用优势, 拥有较高的附加值, 并且该技术中溶剂具备可循环利用的优势。因此, 热萃取提质是实现低阶煤分级分质转化利用的有效途径之一。本综述首先介绍了现有各类低阶煤提质处理方式; 然后梳理了热溶萃取提质发展脉络, 重点综述了低阶煤热溶萃取提质的各类影响因素、反应机理、现有工艺以及产物的利用途径; 最后利用“Web of Science 核心合集”作为数据源, 使用 CiteSpace 科学计量软件刻画了煤溶剂萃取的知识图谱, 通过对研究主题进行分析, 总结研究方向并预测研究热点, 为低阶煤热溶萃取提质研究提供一定的参考价值。综合分析表明: 新型低成本绿色溶剂的选取、萃取产物结构表征及高值利用等领域具有较高的研究趋势, 同时需要对萃取机理及萃取物特性定向调控开展深入研究, 进一步推动工艺规模化生产进程。

关键词: 低阶煤; 热溶萃取; 产物应用; CiteSpace; 知识图谱

中图分类号: TQ127 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)06-0286-18

Research progress on degradative solvent extraction of low-rank coals

GUO Zhu¹, LI Xian², LI Zhiyu¹, HU Zhenzhong², ZHONG Mei¹, ZHAO Chunliang³, XIA Ciliang³, LUO Guangqian², WANG Shulin⁴, YAO Hong²

(1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, School of Chemical Engineering and Technology Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, College of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China; 3. Shanghai Xiaoci New Material Technology Co., Ltd., Wuhan 430000, China; 4. Hubei Daziran New Energy Co. Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: The degradative solvent extraction of low rank coal is the use of solvents to extract low rank coal under mild conditions, through the dehydration and multi-stage separation of the raw coal: the extraction products with no water content, no ash content, high calorific value properties and excellent thermoplastic properties, and low moisture of the extractive residual coal can be obtained. At the same time, the products have practical application advantages in many fields such as coal coking, advanced fuel and carbon material preparation, which have high added value, and the solvent in this technology has the advantage of being recyclable. Therefore, degradative solvent extraction is one of the effective ways to realize the graded fractionated conversion and utilization of low-rank coal. This review firstly introduces the existing low rank coal upgrading methods, and then reviews the development of degradative solvent extraction, focusing on the various influencing factors, reaction mechanisms, existing processes and product utilization of low rank coal upgrading by degradative solvent extraction. Finally, using the "Web of Science core collection" as the data source, the knowledge graph of coal solvent extraction

收稿日期: 2022-05-07 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0289

基金项目: 上海合作组织科技伙伴计划及国际科技合作计划资助项目 (2020E01018); 国家自然科学基金资助项目 (21776109, 22169019)

作者简介: 郭 柱(1996—), 男, 四川遂宁人, 硕士研究生。E-mail: 384281374@qq.com

通讯作者: 李 显(1980—), 男, 山东潍坊人, 教授, 博士生导师。E-mail: xian_li@hust.edu.cn

was carved using CiteSpace scientometric software, and the research themes were analyzed to summarize the research directions and predict the research hotspots, providing some reference value for the research of degradative solution extraction of low-rank coal. The comprehensive analysis shows that: the selection of new low-cost green solvents, structural characterization and high-value utilization of extraction products have high research trends, while in-depth research on extraction mechanism and targeted regulation of extractant properties is needed to further promote the process of large-scale production.

Key words: low-rank coal; degradative solvent extraction; extracts application; CiteSpace; knowledge graph

0 引 言

我国煤炭储量居世界前列, 随着社会发展对煤制燃料、化工原材料等需求的迅速上升, 可开采的优质煤炭(烟煤)正被快速消耗。所以, 将蕴藏丰富的低阶煤(褐煤和低变质烟煤)替代高品质烟煤使用势在必行^[1]。低阶煤具有挥发分高、富氢、反应性好等特点, 是优质的化工用煤。然而高氧、高水及低碳含量等特性, 导致低阶煤发热量低, 不利于远距离运输与利用, 主要用于坑口发电, 能源利用效率与经济效益均在较低水平, 其潜在价值未能被充分发掘。因此, 根据低阶煤自身的组成与结构特点, 对其进行脱水脱氧提质处理, 是实现低阶煤清洁高效利用、助力我国“双碳”战略的重要途径。

低阶煤提质目的是提高煤炭发热量或获得高附加值产物等以实现低阶煤的高效综合利用。根据处理方式的不同, 提质技术可以分为 3 类^[2]: ①干燥脱水提质技术。其原理是以直接或间接方式加热低阶煤, 将煤中水分以气体或液体的形态脱除。目前, 工业应用最成熟的是蒸汽管回转干燥技术(STD, Steam Tube Dryer)^[3], 此技术是将低压饱和蒸汽输送至管式干燥器中, 以间接加热的方式将煤中水分蒸发脱除; UBC(Upgrading Brown Coal)技术^[4]则是通过将低阶煤与再生油混合制成油煤浆, 利用蒸发器对油煤浆进行加热脱水; ②成型提质技术。其主要通过剪切或加压的手段, 将低阶煤压缩成型, 型煤具有防水性能良好等特点。如 Coldry 工艺^[5]利用剪切方式将煤的孔隙结构破坏, 在室温下引发温和放热反应, 煤中含水量可从 58% 降低至 10% ~ 12%; ③热解提质技术。这是基于低阶煤在惰性氛围中的热解脱氧反应, 获得煤气、焦油和焦炭等工业产品的过程。如 LFC(Liquid From Coal)技术^[6]耦合煤的干燥、热解和钝化, 将煤炭分级提质成高品质固体燃料与燃料油; 浙江大学和中国平煤神马集团联合开发了低品质煤炭热解与燃烧过程相结合的循环流化床煤炭分级转化多联产技术^[7], 在 50 MW 的中试装置中, 煤气产量约 35 000 Nm³/h, 热值可达到 26 MJ/Nm³。脱水脱氧提质是低阶煤高效利用的预处理手段, 分级转

化多联产技术是目前实现低阶煤利用的最优选择。然而, 现阶段多数的脱水提质方式与低阶煤分级转化多联产利用思想并不一致, 有限的低阶煤分级转化方式(如热解等)仍是以传统煤的热转化技术为基础, 当以低阶煤为原料时仍会面临一系列问题, 如: 低阶煤热化学活性高导致工艺参数差异大、低阶煤热解产生大量水等。

近十年, 低阶煤分级分质转化利用越来越受到国内外关注, 基于温和技术手段将低阶煤分离转化为不同产物, 再根据各产物的特性应用于燃料、化学品或炭材料等领域, 从而实现低阶煤的高附加值综合利用。溶剂萃取法被认为是较为可行的方法之一^[8-9]。但是, 传统溶剂萃取法的萃取温度低于 200 °C, 萃取物收率低且多用于研究煤炭基本结构分布, 如秦志宏等^[10]基于 CS₂/NMP 混合溶剂的多级萃取产物分布规律, 提出了适用于全煤阶的嵌布结构模型。当萃取温度进一步提高到 200 ~ 400 °C 时(低于煤加氢液化温度 450 °C), 煤中以氢键为主的非共价键在溶剂与温度的作用下更容易断裂, 萃取收率显著提高。同时, 此过程涉及到煤自身的轻微热解, 部分含氧官能团会发生热解脱氧反应(脱羟基和脱羧反应), 固体产物碳含量和热值明显提升。这种煤在热溶剂中的脱水脱氧提质及多级分离的萃取过程被称作热溶萃取提质^[11-13]。综上所述, 热溶萃取提质不仅能作为一种研究低阶煤分子结构的手段, 其萃取物也具有较高的实际应用潜力, 近几年受到了广泛的关注。

笔者将对低阶煤热溶萃取技术及工业应用进行介绍, 重点对各关键因素对热溶萃取过程的影响规律及机理, 以及热溶产物利用进行综述, 最后利用 CiteSpace 可视化分析软件梳理总结近 20 a 来煤溶剂萃取相关主题的研究进展, 对低阶煤热溶萃取研究思路与发展前景进行分析与展望。

1 低阶煤热溶萃取提质的基础研究

低阶煤热溶萃取提质是将低阶煤在较低的温度下(300 ~ 360 °C)进行热溶脱水脱氧、多级萃取分离, 获得多种不同分子量产物的技术。在萃取过程中, 溶剂扩散渗透到煤的碳骨架空间网络中, 使其大分

子结构被溶胀,分子之间或内部弱键断裂,部分含氧官能团(如羧基)分解并以 H₂O 或 CO₂ 的形式释放,小分子被溶剂萃取分离。获得的萃取物具有无水、无灰、高热塑性、高热值等特性,存在较高的利用价值和研究意义^[14]。这种萃取物也常被称作超纯煤或无灰煤。同时,热溶萃取残渣也具有低水、高碳、及较多孔道结构等特征,在燃烧、气化、及制备高比表面积活性炭等方面具有一定优势^[15]。

20 世纪初,PULLEN 等^[16]发现葱油和四氢萘在 400 °C 温度下对各类煤种均有一定程度的溶解作用,这促进了煤的溶剂精制和煤在供氢溶剂中液化的发展;进而,Fischer 等^[16]对炼焦煤进行热溶萃取,发现其萃取物黏结性增加且萃取残渣失去黏结性,将萃取物与弱粘煤配合后,整体黏结性增强。20 世纪中期,RENGANATHAN 等^[17]利用 N-甲基吡咯烷酮对烟煤进行热溶萃取,发现萃取物灰分含量普遍低于 0.1%。伴随着煤液化技术的发展,煤与溶剂在高温下的相互作用得到了较详细的研究,大量的相关研究表明热溶萃取物较原煤具有更高的附加价值。20 世纪末,热溶萃取提质技术在煤炭清洁分级与高效利用等方面展现出较大的发展潜力。日本京都大学 Miura 教授开发出制备无灰煤的“变温热溶”技术,在此基础上,日本神户制钢提出了类似的“Hyper-Coal”技术^[18-20],2 种技术获得的热溶萃取物灰分含量小于 0.02%,可直接用于汽轮机的燃烧。而且,不同于低阶煤的酸碱脱灰分技术,热溶萃取物可以作为制备高品质液体燃料、高附加值化学品或炭材料的平台化合物使用。谢翠平等^[21]认为选用灰分低于 1% 的煤样可制备用于精细水煤浆,而超低灰分的热溶萃取物是优良的原料来源。LI 等^[22]以低阶煤及生物质热溶萃取物为前驱体制备碳纤维基于热溶萃取物的无灰高碳含量、热塑性等特性,提出将萃取物用作碳纤维制备前驱体使用。安徽工业大学水恒福教授团队^[23-24]考察了 1-甲基萘、1-甲基萘与 10% 甲醇混合溶剂、粗甲基萘油等多种溶剂的低阶煤热溶萃取,热溶萃取物作为炼焦黏结剂使用时,对焦炭质量均有较明显提升,并发现低阶煤热溶萃取物较原煤有更高的液化活性,且多环芳烃含量越低的萃取物液化活性越高。日本神户制钢公司^[25]从 20 世纪 80 年代开始,基于褐煤直接液化技术,进行新型煤热溶萃取工艺的构建和产物利用技术开发,其萃取物主要用做炼焦黏结剂,现已完成中试研究。京都大学 Miura 教授联合日本新日铁、泰国国王科技大学及泰国 PTT 公司也正在泰国进行煤的热溶萃取

提质技术的中试试验研究。

1.1 热溶萃取提质的主要影响因素

1.1.1 煤种及煤质

煤炭结构组成复杂,其煤化程度、挥发分含量、软化温度区间等特性参数差异较大,随着煤阶的提高,煤结构单元中芳香缩合环数增加,侧链与官能团数量不断减少,芳碳率趋近于 1。煤中小分子通过非共价键的作用被固定在大分子网状结构中,非共价键是阻碍热溶萃取提质的主要作用力。在低阶煤中,离子键与氢键是其主要的非共价键类型;而 π - π 电子相互作用和电荷转移力则在高阶煤中起主要作用^[26-28]。正是由于不同煤种在物理化学特征方面的差异性,导致其在相同热溶萃取条件下产物收率分布差别较大。

表 1^[29-31]列出了以 1-甲基萘为溶剂,萃取温度为 360 °C 时不同煤种的热溶萃取收率分布情况,可以发现低阶煤的萃取收率普遍低于烟煤,不同低阶煤的萃取收率也存在一定的差异,但主要在 30%~40%。YOSHIDA 等^[32]发现烟煤的热溶萃取收率与其软化点存在线性相关性,低软化温度的烟煤热溶萃取收率更高。软化温度越低的烟煤,其结构在萃取温度下更容易松弛,分子间的作用力会被显著削弱,当萃取温度接近于软化温度时,其萃取收率最高;然而,由于低阶煤没有明显的软化温度区间,因此并不满足上述规律。KASHIMURA 等^[33]以粗甲基萘为溶剂对 15 种低阶煤热溶萃取,发现破坏低阶煤中金属阳离子(如 Ca²⁺、Mg²⁺)与煤中羧酸基团形成有机态金属桥键 COOM 会提高萃取收率,其相关系数达到 0.82,其表明低阶煤萃取收率的高低取决于煤自身的交联作用。更进一步的,KOYANO 等^[34]试图寻求煤

表 1 不同煤种萃取收率^[29-31]
Table 1 Extraction yield of different coals^[29-31]

| | 煤样 | 萃取收率(daf)/% |
|-----|----------------|-------------|
| 烟煤 | Oakycreek | 66.7 |
| | Gregory | 60.8 |
| | Illinois No.6 | 62.4 |
| | Upper Freeport | 72.5 |
| | Enshu | 69.2 |
| | Guregory | 68.8 |
| 低阶煤 | Warkworth | 31.5 |
| | Pasir | 37.8 |
| | Mullia | 35.8 |
| | Nantun | 39.2 |
| | Longkou | 38.0 |
| | Yakut 9 | 30.2 |

质特性与萃取收率之间的联系,其利用数学回归分析法分析原煤的工业和元素组成与萃取收率的相关性,发现萃取收率与原煤自身的挥发分、碳氢比、硫含量的相关系数最高可达到 0.79,具体收率 Y 表达式为:

$$Y = 56.3 - 5.35[V_{\text{daf}}/w(\text{O})] - 25.9(w(\text{C})/w(\text{H}) - 10.6(S'_{1.5})) \quad (1)$$

$$S'_{1.5} = \begin{cases} 0 & w(\text{S}) < 1.5\% \\ 1 & w(\text{S}) \geq 1.5\% \end{cases} \quad (2)$$

式中: w 为干燥无灰基中各元素含量, %。

综上,烟煤的软化温度范围与低阶煤中金属交联键含量可作为热溶萃取煤种选择的参考依据。我国煤炭种类、储量丰富,依据原煤基本性质预测热溶萃取收率更具有实际意义,因此,需要寻找更加可靠的基础数据以提高预测模型的准确性。

值得注意的是,不同煤阶原煤的萃取产物性质有一定有差异。TAKANOHASHI 等^[35]通过对不同煤阶煤的萃取物进行热分解分析,发现烟煤萃取物在 300 °C 之前质量几乎没有改变,在 600 °C 时约有 20% 的质量损失。随着原煤煤阶的降低,其萃取物的热分解起始温度逐渐降低。低阶煤萃取产物约在 250 °C 开始失重,到 600 °C 失重率达到 50%。这说明不同煤阶的热溶萃取产物热解性质差异较大,低阶煤的萃取产物中轻组分较多,更易分解挥发。

1.1.2 煤的预处理

对煤进行预处理可以进一步提高其热溶萃取收率或产物品质。如通过外加作用提前削弱或者破坏低阶煤分子之间的作用力,或是改变煤表面孔隙结构,更有利于溶剂与煤的相互作用。常用预处理方式有酸预处理、水热预处理和微波预处理等。

张帅^[36]对 2 种褐煤分别进行酸、碱以及微波预处理,发现酸、碱预处理有助于热溶萃取收率的提高,而微波预处理主要优势是降低煤中水与硫的含量。SHUI 等^[37]认为水热预处理可破坏煤结构中的离子键,促进煤聚合体结构分解,导致含氧官能团的脱除进而断裂氢键,从而提高萃取收率。MASAKI 等^[19]在对次烟煤的热溶萃取前分别进行酸预处理,结果见表 2,发现萃取收率普遍提高 7%~19%,且萃取物灰分均低于 0.1%。这是由于酸能够作用于煤中聚合结构,氢离子取代有机交联金属形成键能更低的氢键,进一步降低交联程度^[38]。另一方面,MA-SAKI 等^[39]发现碳酸预处理不仅提高了 4%~11% 的热溶萃取收率,并能够脱除煤中 24.8%~74% 的碱土金属含量,展现了弱酸在低成本预处理中的潜在利用价值。同时,李显等^[40]通过对酸预处理后的低

表 2 酸预处理对热溶萃取率及萃取物灰分的影响^[19]

Table 2 The effect of acid pretreatment on degradative solvent extraction yield and the ash content of the extract^[19]

| 溶剂 | 煤种 | 萃取收率/% | | | 产物灰含量/% | |
|------|----|--------|------|------|---------|------|
| | | 原煤 | 酸处理煤 | 提高量 | 原煤 | 酸处理煤 |
| LCO | WY | 33.5 | 43.4 | 9.9 | <0.1 | <0.1 |
| | PA | 42.0 | 43.2 | 1.2 | <0.1 | <0.1 |
| | AD | 37.3 | 41.5 | 4.2 | <0.1 | <0.1 |
| CMNO | WY | 41.3 | 60.5 | 19.2 | <0.1 | <0.1 |
| | PA | 60.3 | 55.1 | 0.8 | 0.21 | <0.1 |
| | AD | 47.1 | 54.0 | 6.9 | 0.13 | <0.1 |

注: LCO为轻循环油; CMNO为粗甲基萘油; WY为美国阿尔贡优质煤; PA为巴西煤; AD为印度尼西亚阿达罗煤。

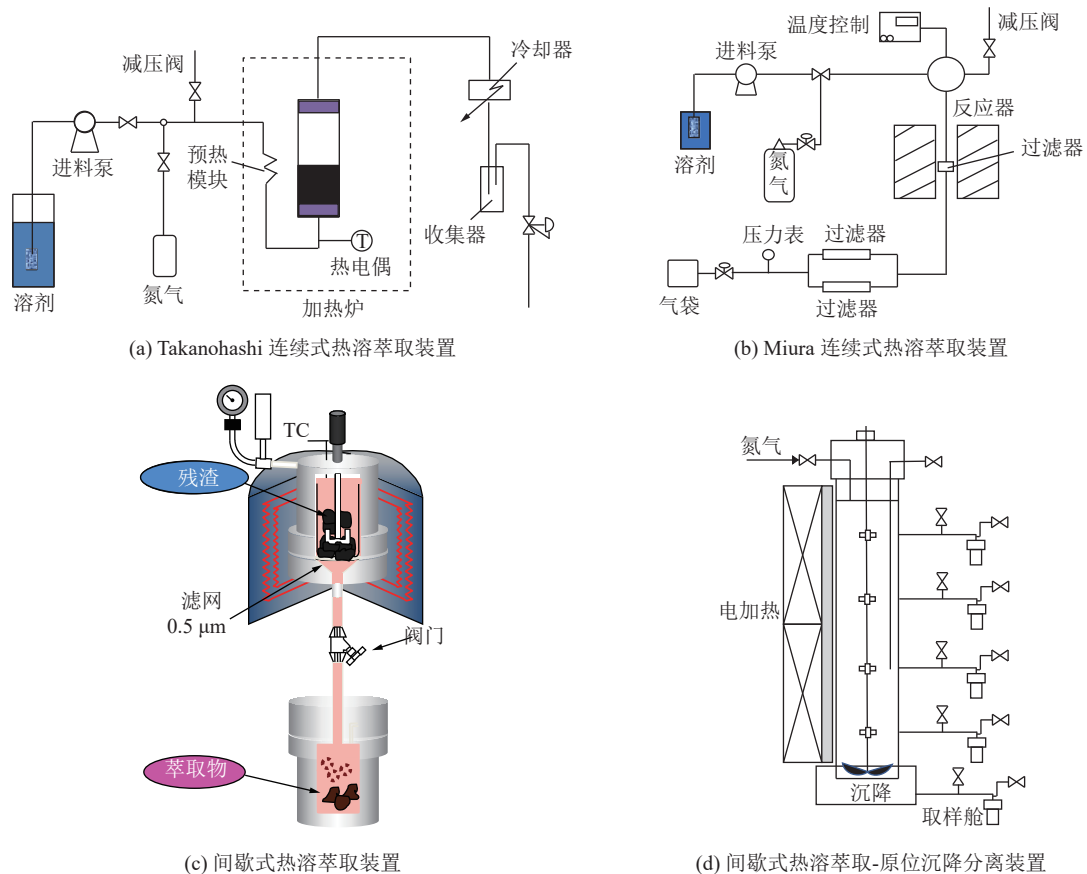
阶煤进行热溶萃取,发现萃取收率可提高约 7%,同时萃取物中碳含量上升约 5%,萃取物品质得到提升。

由于不同的预处理方式对煤作用机理不同,如果能寻找到廉价、高效的预处理方式来提高煤的热溶萃取收率及产物品质,将对此技术的发展起到促进作用。但目前大部分预处理方式过程繁琐且成本较高,不适合工业化的应用。

1.1.3 反应器类型

热溶萃取提质反应器分为连续式和间歇式。连续式热溶萃取是采用固定床反应器,热溶过程连续通入新鲜溶剂,利用原位过滤实现热溶萃取物与残渣分离。间歇式热溶萃取一般采用高压反应釜进行(流化床反应器),反应结束后在热溶温度下将溶剂与残渣原位分离。由于提质方式与研究目的的差异,其衍生的主要反应装置如图 1 所示,分别是 Takanohashi 连续式热溶萃取装置、Miura 连续式热溶萃取装置、间歇式萃取反应装置、间歇式热溶萃取-原位沉降分离装置^[29-30,35,41-42]。

TAKANOHASHI 等^[30,35]将热溶萃取溶剂 1-甲基萘与氮气分别以一定流速通入连续式热溶萃取装置中,装置如图 1a 所示,在热溶萃取反应器两端安装过滤装置,实现了反应温度下的热溶萃取物与残渣的分离。不同的是,MIURA 等^[20]在热溶萃取反应器的冷凝器后又安装了过滤器与背压阀,装置如图 1b 所示,可进一步分离收集萃取温度溶于溶剂、室温不溶于溶剂的萃取物,室温可溶物和溶剂再采用低压蒸馏的方式进行分离,实现室温可溶萃取物的分离,从而实现低阶煤的多级分离提质。MIURA 等^[41-42]优化反应器后,使用自行设计的间歇式萃取反应釜对煤进行热溶萃取提质,装置如图 1c 所示,反应器在惰性气氛中,从室温升至萃取温度,并保温



(a) Takanoashi 连续式热溶萃取装置

(b) Miura 连续式热溶萃取装置

(c) 间歇式热溶萃取装置

(d) 间歇式热溶萃取-原位沉降分离装置

图 1 4 种热溶萃取装置示意^[20,29-30,35,41-42]Fig.1 Schematic of 4 kinds of degradative solution extraction devices^[20,29-30,35,41-42]

一段时间后,开启反应器与底部接收器之间的阀门,萃取残渣因滤网阻隔留在上反应器中,萃取物则与溶剂流向底部接收器中。间歇式萃取反应釜的优势在于可以更好地控制或延长反应时间,从而提高低阶煤的脱氧提质效果。神户制钢^[29]通过小试试验,验证了低成本可放大的间歇式热溶萃取-原位沉降分离装置,如图 1d 所示,当反应结束且停止搅拌后,通过测定在特定时间范围内 5 处沉降物中的灰分分布,发现萃取残渣会在 40~60 min 后基本沉入沉降器底部,两次沉降之后,萃取物回收率可达 97%。

目前,2 种萃取方式各有利弊:连续式过程萃取收率较高,但对溶剂需求量大且萃取残渣易堵塞滤网。另外,萃取物被溶剂快速带出反应体系,导致其热作用下的脱氧提质效果不足。间歇式反应器相对简单,溶剂消耗较少,萃取物的脱氧提质效果更为明显,但是溶剂中的萃取物会在一定程度上阻碍萃取过程,降低萃取收率。因此,研究者在选择萃取提质方式时,应结合研究目的等自身实际情况进行取舍,寻找或开发适合的反应器。

1.1.4 溶剂类型

在煤的热溶萃取过程中,溶剂会渗透至煤大分

子结构中,在溶剂与温度的作用下,小分子从大分子结构中解离;其中可溶性小分子溶于溶剂并形成可溶组分。选择合适的溶剂将有助于煤中小分子的溶解。溶剂根据性质可以分为 3 类^[43]:单一极性溶剂、单一非极性溶剂以及混合溶剂。

OUCHI 等^[44]利用不同溶剂进行热溶萃取,发现吡啶为溶剂在 400 °C 的萃取率为 50%,而以喹啉为热溶溶剂时,在 300 °C 下可获得类似的萃取率。含 N 且供电子能力较强的溶剂可与煤中羟基形成强氢键,在热溶萃取时获得更高收率,而这类溶剂以极性溶剂居多。同时煤的衍生油作为溶剂时,由于组分的相似相溶特性,也具有较好的萃取效果。MUANGTHONG 等^[45]以 1-甲基萘、富含烷烃的煤油、1-甲基萘和煤油 1:1 混合溶剂和富含烷基苯的溶剂(A150)为热溶溶剂进行热溶萃取,发现萃取产物的收率分布取决于溶剂的溶解度。YOSHIDA 等^[46]利用 1-甲基萘(1-MN)、二甲基萘(DMN)、轻质油 4(LCO)、粗甲基萘油(CMNO)等工业用油在 360 °C 条件下对煤进行热溶萃取,收率见表 3,发现粗甲基萘油溶剂的萃取收率较高,并且在非极性溶剂中,萃取收率会随着加入的极性化合物的增加而增加。

表3 不同溶剂的煤的热溶萃取收率^[46]
Table 3 Extraction yields of different solvents^[46]

| 煤样 | 萃取率/% | | | |
|----|-------|------|------|------|
| | 1-MN | DMN | LCO | CMNO |
| UF | 63.6 | 74.0 | 44.0 | 80.7 |
| EN | 57.4 | 62.3 | 55.8 | 78.9 |
| IL | 53.7 | 69.3 | 55.8 | 74.6 |

离子液体作为新型绿色溶剂,具有良好的化学稳定性和溶解性等优势,在溶剂萃取方面也有一些拓展研究。PAINTER^[47]发现离子液体氯化1-丁基-3-甲基咪唑可以破碎并溶解煤样。据推测,这是由于离子液体能够破坏煤中分子间的相互作用力,从而提高煤在离子液体中的萃取收率。SÖNMEZÖ^[48]研究了在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中加入少量的不同种类的离子液体,对烟煤和褐煤在温和条件下进行萃取,发现效果因煤种不同而不同,烟煤萃取收率变化不大,但褐煤萃取收率提高了17.8%。

对于良好的萃取提质溶剂,基于现在普遍的观点^[49],需要具备4方面条件:①良好的稳定性,溶剂在萃取温度内无化学变化,以便实现循环利用;②较高的溶解性,溶剂能够有效削弱以及破坏煤分子之间的非共价键力,及时萃取置换脱离大分子网络结构的小分子;③易分离,溶剂与萃取物易于分离是有效获得萃取产物及实现溶剂高效回收的前提条件;④经济性,廉价溶剂可降低成本从而提高本技术的实际可行性。因此,寻找和开发稳定、高效、绿色环保且易于回收及循环利用的廉价溶剂是热溶提质的重点之一。值得注意的是,极性溶剂的萃取收率通常高于非极性溶剂,混合溶剂的萃取率则高于单一溶剂。但在选择合适的溶剂时,不应只是单纯的考虑萃取收率的高低,例如溶剂的极性与溶质结合的难易程度有关,极性溶剂与煤及萃取物具有较强的结合力,从而会增加分离难度。同时溶剂的沸点高低也会影响反应系统,高沸点会增加萃取物与溶剂分离能耗,而低沸点溶剂在热溶温度下会产生较高的蒸气压,从而增加装置压力负荷。因此溶剂的选取应根据工艺及产物特性调控需求妥善选择。

1.1.5 萃取温度

热溶萃取温度可影响煤自身的交联结构和溶剂性质。适当的热溶温度可破坏小分子萃取物与煤大分子结构间的非共价键(氢键、范德华力等)并增加溶剂溶解能力,从而促进小分子萃取物从煤大分子结构中解离并溶于溶剂。

SHUI等^[50]以1-甲基萘为溶剂考察了神府次烟煤在300~380℃的萃取收率,发现收率随温度先上升后下降,300℃时萃取收率约41%,随着温度增加,收率逐步上升,在360℃达到最大值56%,但当温度继续升至380℃时,萃取收率减少至41%。KIM等^[51]则在更广的温度范围(200~430℃)对3种煤样热溶萃取,结果如图2所示,发现在200~350℃的范围内萃取收率均提升较快,其中烟煤(Sunhwa)在380℃附近萃取收率达到最高,另外两种次烟煤萃取收率随温度继续增加上升趋势减缓。TAKANOHASHI等^[35]在300~420℃的热溶萃取实验表明,不同煤阶的煤热溶萃取收率呈现先上升后降低的规律性。当热溶温度增加,煤中分子热运动更加剧烈,小分子更易从煤结构中脱落,然而,热溶温度过高会促进煤分子更剧烈的热分解反应,从而进一步产生气体或液体产物或更多的缩聚反应,致使萃取收率降低^[32,52]。郭秉霖等^[53]利用NMP作为溶剂,对内蒙古褐煤在不同温度下进行热溶萃取,发现热溶温度与萃取物的理化特性有直接的联系,在230℃获取的萃取物比330℃时萃取物表面官能团更加丰富,反应性更强。

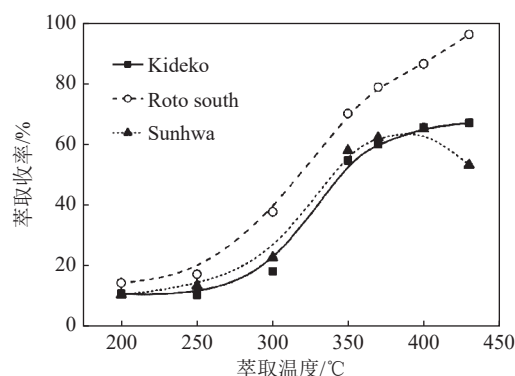


图2 温度与萃取收率关系^[51]

Fig.2 Relationship between temperature and extraction yield^[51]

煤的煤化程度、萃取温度与萃取收率的相关性较为复杂,且温度在一定程度上影响萃取物的理化性质。因此在选择热溶温度时,需要综合考虑实际应用对产物理化特性的需求及其他工艺参数,但整体温度范围应在300~400℃^[54]。

1.1.6 萃取压力

热溶萃取系统中总压力由4部分构成,分别是初始保护气压力、溶剂蒸汽自压、煤中逸出水分压力及煤轻微热解产生气体压力。

崔咏梅等^[55]将初始保护气压从常压提升至1 MPa时,萃取收率几乎没有变化。张兆翔^[56]研究了初始保护气压力与萃取收率、煤热解气体之间关

系,发现初始保护气压力对萃取收率影响不大,但能抑制热解气体的产生。KIM等^[51]研究表明初始压力的对萃取收率的影响不显著,提高热溶温度比初始施加压力更能提高收率,图3显示在不同初始保护气压力与萃取收率的关系,可以看出随着初始保护气压力的增加,萃取收率并没有明显改变。

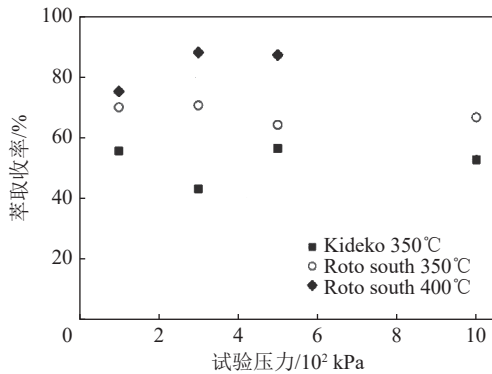


图3 初试压力与萃取收率关系^[51]

Fig.3 Relationship between initial pressure and extraction yield^[51]

目前,对于压力对热溶收率的影响,普遍认为其影响不大^[43, 55]。考虑到设备的自身负荷等因素,初始保护气压力选用常压即可。

热溶萃取系统中总压力由4部分构成,分别是初始保护气压力、溶剂蒸汽自压、煤中逸出水分压力及煤轻微热解产生气体压力。

1.2 产物组成结构特征及热溶萃取反应机理

1.2.1 产物组成结构特征

热溶萃取过程是基于相似相溶原理、溶解度参数理论以及溶胀扩散理论。在热溶过程中,溶剂的作用会使煤中交联结构松弛,同时煤与溶剂的相互

作用会在高温下增强,导致交联结构进一步解聚。因此,萃取温度和溶剂性质是影响产物结构特性的主要因素。MIURA等^[22, 57-58]以1-甲基萘为热溶溶剂,热溶温度梯度为50℃,收集150~350℃内的萃取物,发现萃取物的基本结构,但分子量峰值随着温度从300升至500附近;利用¹³C(NMR)分析萃取物的碳结构分布,发现萃取物由较低环的芳香族化合物和低分子量的脂肪族化合物构成;并且较高温度获得的萃取物热塑性与萘基沥青接近,软化温度区间在150~250℃,可作为高性能炭材料原料。李显等^[42]利用1-甲基萘对8种低阶煤进行热溶萃取,发现不同煤种获得的高分子萃取物与低分子萃取物分别在元素组成、热解性质、分子量分布及化学结构均有较高的相似性,如图4所示,2种萃取物分子量分布图所示,虽然原煤分子量分布有较大不同,但高分子量萃取物(Deposit)分子量分布集中在400~1000,峰值在500附近;低分子量萃取物(Soluble)分子量分布低于500,峰值在300左右;同时图5给出了2种萃取物的核磁氢谱分析,氢与芳香碳(H_{ar})、氢与α碳(H_α)、氢与β碳(H_β)及氢与γ碳(H_γ)分布相对接近,其化学结构也基本相似;从图6原煤和2种萃取物的红外谱图可知:相较于原煤,低分子量萃取物和高分子量萃取物官能团分布较为接近,但是低分子量萃取物富含脂肪族物质,而高分子量萃取物以芳香族化合物为主。主要表现为:低分子量萃取物在脂肪族C—H、C—H₂和C—H₃在2850~2960 cm⁻¹处的伸缩振动峰强度明显增加;高分子量萃取物在1470~1950 cm⁻¹的芳烃峰强度高于其脂肪族在2850~2960 cm⁻¹的振动峰,图4中MM为泰国褐

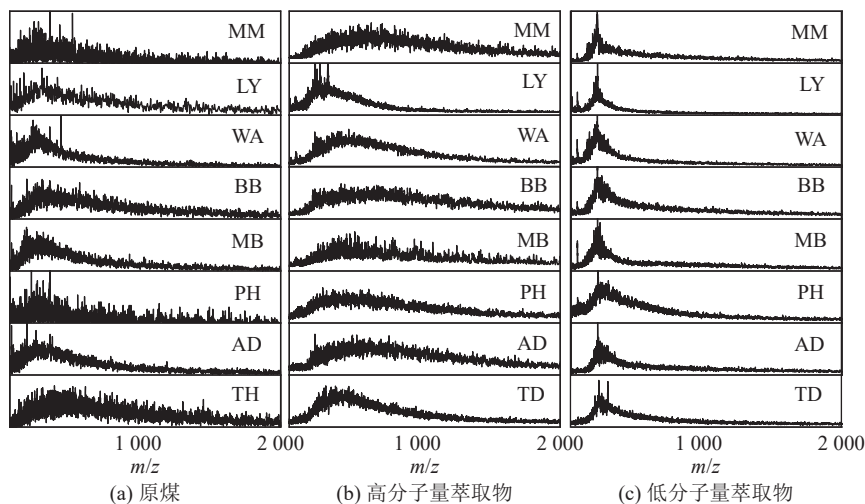


图4 原低阶煤、高分子量萃取物、低分子量萃取物分子量分布^[42]

Fig.4 The molecular weight distribution diagram of Raw coals, Deposits and Solubles^[42]

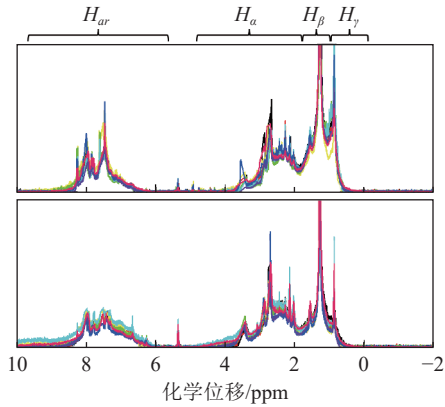


图 5 低分子量萃取物、高分子量萃取物 H 核磁共振谱^[42]
Fig.5 ¹H NMR spectra of solubles and deposits^[42]

煤；PH 为菲律宾褐煤；WR 为印度尼西亚褐煤；LY 为澳大利亚褐煤；BB、MB 为马来西亚褐煤；AD、TH 为印度尼西亚次烟煤。

可见，萃取物主要是由分子量在 1 000 以内的芳香族化合物、脂肪族化合物和微量的矿质元素组成。此结构使其具有优良的热塑性与几乎无灰的特征，可成为多种高附加值产品原料。不同性质的溶剂对煤中非共价键作用也不一致，即溶剂可通过供电子

和受电子官能团与煤中小分子形成较强配位键，选择性富集具有目标产物结构，常见的作用基团见表 4^[59]。由于煤中富含芳环结构，因此非/弱极性含苯环类溶剂(如 1-甲基萘、四氢萘等)是目前低阶煤热溶萃取的常用溶剂。

1.2.2 热溶萃取反应机理

现代煤化学理论认为，煤的大分子结构由数量不等、结构相似的基本芳香结构单元通过桥键连接构成，煤中的小分子物质通过非共价键作用镶嵌在煤的大分子的间隙或网络中，其作用力主要包含氢键力、范德华力、 π - π 作用力和离子间力等。热溶萃取提质过程是通过温度的升高，使溶剂与煤分子作用加剧，水分子在热溶剂作用下从煤结构中脱出，同时煤中稳定性较低的弱作用力(如范德华力、氢键和弱络合力等)，以及稍高稳定性弱共价键(醚键、羧基等)会在一定的温度下被破坏，部分可溶性有机质组分被溶剂萃取出来，灰分以及不可溶组分等则被保留在萃取残渣中。另外，煤中活性较高的含氧官能团(如羧基)发生裂解并以 H₂O 或 CO₂ 的形式释放。从而实现了煤的分离及脱氧脱灰提质^[60]。

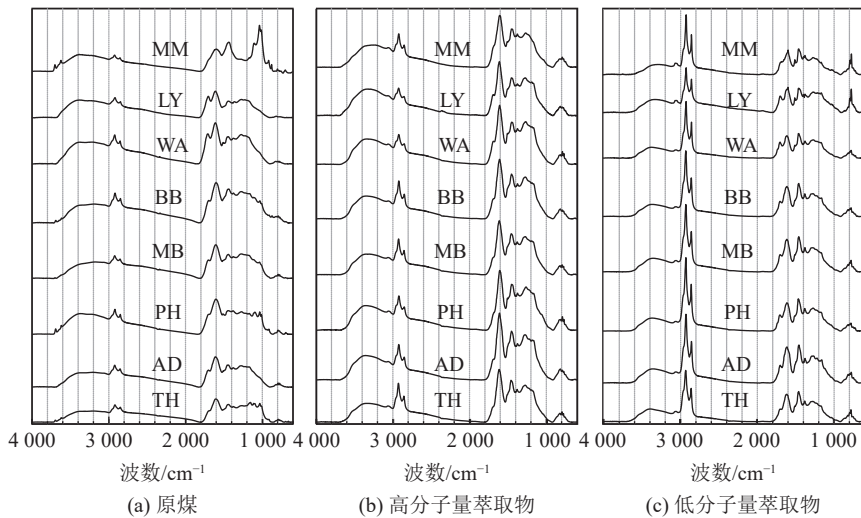


图 6 原低阶煤、高分子量萃取物、低分子量萃取物分子量红外光谱图^[42]
Fig.6 FTIR spectra of Raw coals, Solubles and Deposits^[42]

表 4 供电子/受电子官能团^[59]

Table 4 Election suppletion and electron acception group^[59]

| 供电子官能团(代表物质) | 受电子官能团(代表物质) |
|----------------------|-----------------------|
| 富电性 π 轨道(吡咯、噻吩环) | 缺电性 π 轨道(芳香环、吡啶环) |
| 含氧官能团(酚、醚、羧基) | 含质子官能团(酚—OH、硫醇) |
| 含氮官能团(胺、吡啶环) | |
| 含硫官能团(噻吩、硫醇) | |

由于萃取机理的复杂性，在微观层面尚不能得到较好的统一。在目前的评价体系中，萃取收率是

最主要参考指标。非极性溶剂萃取机理如图 7 所示：室温条件下，低阶煤中含有大量水分，且羧基与羟基等官能团之间通过氢键、离子键等连接形成分子基团；随着温度升高至 150 ℃，水分子从煤中脱除并释放到溶剂中，水分子的空位被溶剂分子占据，同时氢键逐渐断裂并导致分子基团解聚；当温度继续升至 350 ℃ 时，煤中小分子较大量脱离并溶于溶剂中，部分含氧官能团热解并生成 CO₂ 与 H₂O，进而达到分级提质效果。

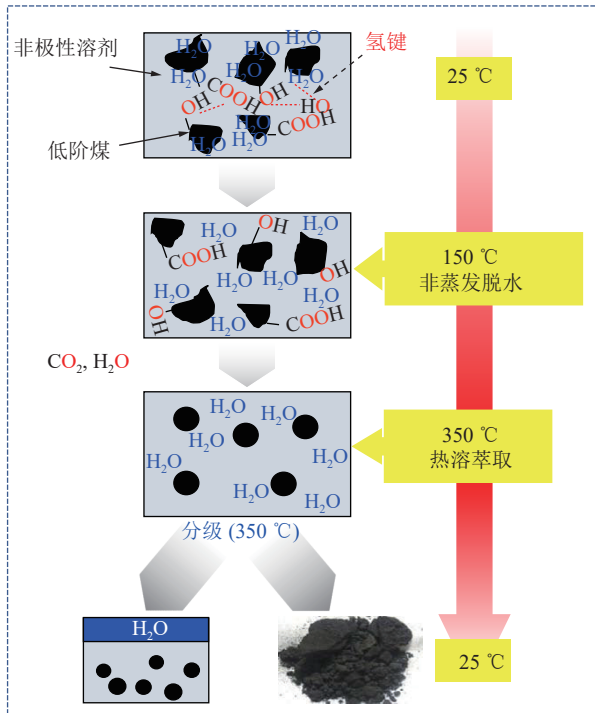


图7 非极性溶剂对低阶煤热溶萃取提质过程

Fig.7 Schematic of degradative solvent extraction of low rank coal with non-polar solvent

如上所述,在低阶煤中有机态金属对其热溶萃取提质有较明显影响^[61]。低阶煤中存在一定量的二价金属阳离子M(特别是Ca²⁺、Mg²⁺等)和羧酸基团形成的金属交联键,此类交联键形成的基团在热溶萃取温度下难以断裂,因此抑制了低阶煤热溶萃取。但是采用酸预处理法可有效破坏交联键,因为酸中的氢离子能够取代桥键中二价阳离子位置,如图8所示,形成含以弱氢键连接小分子基团,这类小分子在热溶萃取过程中更容易被萃取分离,且羧基可在热溶条件下被热解并生成CO₂与H₂O,从而提高低

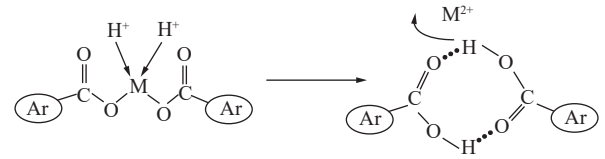


图8 低阶煤中有机矿物对热溶萃取的影响机理示意^[61]

Fig.8 Schematic of the influence mechanism of organic minerals in low-rank coal on degradative solvent extraction^[61]

阶煤的热溶萃取收率并实现脱氧提质过程。

然而,由于煤的组成及与溶剂作用的复杂性,煤热溶萃取提质机理仍不能全面概括。将来的研究如果能实现对此机理的深入理解,从而可以指导工艺参数调控来定向制备具有特定物性的萃取物,可以服务于萃取产物的后续利用,促进热溶萃取提质技术的工业化发展。

2 煤的热溶萃取提质工艺

2.1 日本京都大学热溶萃取提质-多级分离工艺

日本京都大学 Miura 教授从 20 世纪 90 年代开始从事于煤的热溶萃取相关研究,开发出煤的热溶萃取提质-多级分离技术^[20,62]。此技术采用热溶萃取后的原位和室温两级分离,将煤分为低分子量萃取物、高分子量萃取物、提质煤 3 个主要固体组分及少量液体和气体产物,其中高分子量萃取物在萃取温度可溶于溶剂,但室温不溶于溶剂,低分子量萃取物在室温下可溶于溶剂。生产工艺如图 9 所示,将煤与溶剂预混合制备煤浆并预加热,然后输送至萃取反应釜中,在 350 °C 温度下完成萃取反应,之后利用多级沉降分离三组分固体产物,最后闪蒸分离固体产物中的液体溶剂以循环利用。2 种萃取物具备无水无灰、高碳含量与高热值的特点,总萃取收率

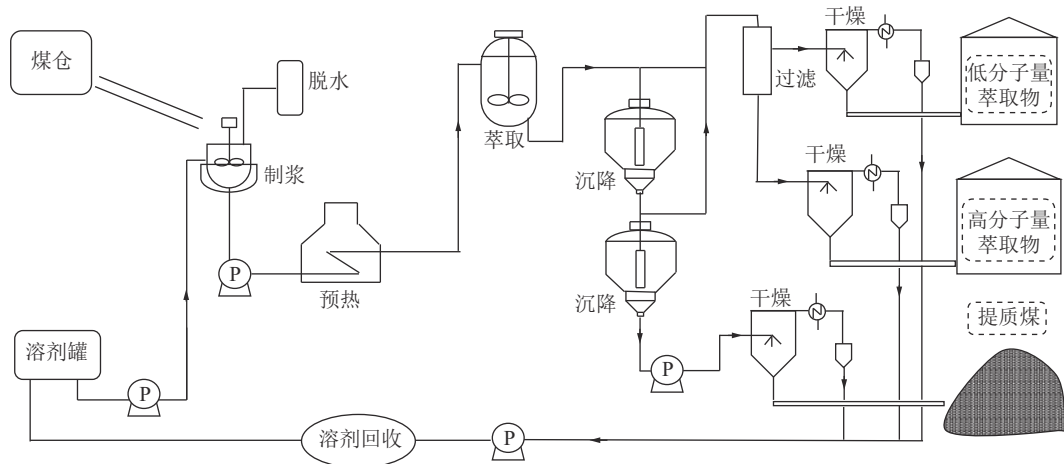


图9 煤的热溶萃取提质-多级分离工艺示意

Fig.9 Schematic of degradative solvent extraction and multistage separation process of coal

在 29% ~ 51%。

所用溶剂成本较高,约占总成本的 45%^[60]。所以如何实现溶剂与萃取物的分离、回收及循环利用是关键。MIURA 等^[63]研究了以四氢萘为萃取溶剂时,溶剂循环利用对萃取的影响。结果表明,溶剂循环利用能有效提高萃取收率,并进一步降低萃取物中无机组分的含量,如 Ca、Fe、Al 等,但不同元素去除程度并不一致。李显等^[64]以 1-甲基萘作为萃取溶剂,并将其与低分子量萃取物的混合物作为循环溶剂使用,循环 10 次内总萃取收率几乎不变,低分子量萃取物与高分子量萃取物收率分别下降与上升。经过 5 ~ 7 个萃取周期后,各组分收率基本达到稳定。而且高分子量萃取物中的 O、N 和 S 等杂原子随着萃取周期的增加而降低,说明萃取物得到进一步提质。另外,利用溶剂和低分子量萃取物混合作为循环溶剂使用,也可以简化工艺,降低分离能耗,是煤的热溶萃取提质工艺优化途径之一。

2.2 日本神户制钢 Hyper-Coal 工艺

Hyper-Coal 工艺开发是日本 NEDO(新能源产业的技术综合开发机构)支持的项目之一,其工艺基于高温溶剂萃取,从煤中提取极低灰分并可直接在燃气轮机中燃烧的组分^[25]。其目的是开发一种脱除燃煤中碱金属、碱土金属与灰分以提高电厂发电效

率、减少燃煤灰渣堆积的洁净煤技术,具体研发由神户钢铁公司与 JCOAL 等机构负责,2010 年前日本神户制钢已经完成了中试实验^[29]。此技术的烟煤与低阶煤萃取收率分别约为 70% 与 30%,萃取物同时具有以下特性^[65]:①灰分含量低于 200×10^{-6} ;②碱金属含量 (Na、K) 低于 0.5×10^{-6} ;③热值比原煤提高 10% ~ 20%;④无机硫几乎为 0;⑤重金属含量下降至 1/100 以下;⑥优良的气化原料;⑦具有优异的可燃性和燃烧性能;⑧具有良好的热塑性。

由于萃取物优良的特性,其除用于发电之外,可作为炼焦黏结剂使用,能有效提高焦炭强度,并降低焦煤在炼焦配煤的比例,从而降低炼焦成本^[66]。

Hyper-Coal 技术工艺流程如图 10 所示^[29],整个工艺主要由 4 部分构成:第一部分是煤浆制备单元,煤粉与回收溶剂在制浆釜中混合制成煤浆液;第二部分是热溶萃取提质单元,煤浆液先在预热装置进行预热,再进入热溶萃取设备中进行热溶萃取提质;第三部分是固液分离单元,提质后溶液先由 1 号沉降设备中进行固液分离,分离出的溶液在上层,紧接着经过过滤、闪蒸过程后可到产品无灰煤;下层的沉降煤进入 2 号沉降设备与来自加热设备的回收溶液混合,进一步回收产品;第四部分是溶剂回收单元,利用闪蒸器 1 号和闪蒸器 2 号进行闪蒸回收溶剂^[67-68]。

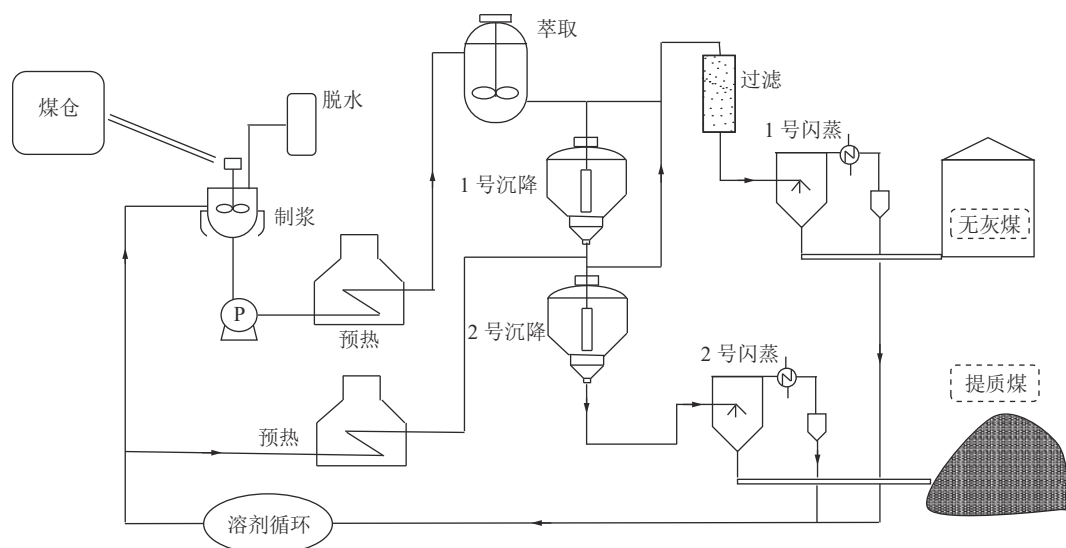


图 10 Hyper-Coal 工艺流程^[29]

Fig.10 Process flow of hyper-coal^[29]

研究人员主要从 4 个方面进行了深入探讨:①热溶萃取过程;②固液重力分离过程;③溶剂循环利用;④经济性评价,并得出了相应的结论:双环芳烃溶剂对烟煤有较好的亲和力,萃取收率较高,同时溶剂具有良好的稳定性,易于回收循环利用,煤自身分

解的油分可成为溶剂补充的来源之一;萃取残渣能用重力沉降法在沉降器中有效分离;溶剂可采用闪蒸技术进行较完全回收;Hyper-Coal 技术比传统脱灰煤技术(如酸洗等)在成本方面更具竞争力。然而,这项技术如果用于实际生产,仍有许多亟待解决和

研究的问题,如萃取残渣容易堵塞过滤设备、如何实现更低能耗的溶剂与萃取物高效分离等。

2.3 华中科技大学煤与生物质废弃物共热溶萃取提质工艺

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室李显教授团队结合煤的热溶萃取和生物质“热溶富碳”技术^[69-71],开发了煤与生物质的热溶萃取提质技术。共热溶萃取通过向煤热溶萃取过程中加入木质纤维素类生物质废弃物,生物质热解产生的小分子和自由基促进了煤的热溶萃取,提高萃取物收率,但其性质几乎不变^[72]。基于此,李显教授团队搭建了0.5 t/d的热溶萃取-产物分离的中试处理系统,如图11所示。该系统将煤的热溶萃取与高温沉降分离整合到一个反应器内,萃取物和溶剂采用减压蒸馏方式分离,回收溶剂循环利用。相比于日本京都大学和神户制钢的工艺,该工艺更为简单,操作运行成本较低。

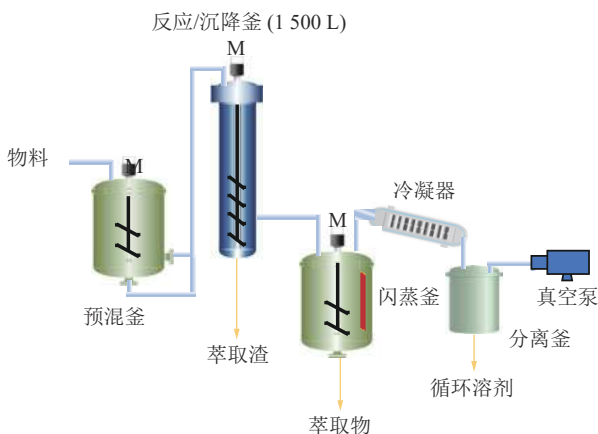


图11 煤与生物质共热溶萃取提质工艺流程

Fig.11 Process flow of coal and biomass co-hot-melting extraction process

3 产物利用

3.1 萃取物的利用

3.1.1 炼焦添加剂

我国优质炼焦煤储量少且价格较高,而储量相对丰富的低阶煤基本无黏结性,因此如果能提高低

阶煤的黏结性和结焦性,可部分替代焦煤,降低炼焦成本。热溶萃取物与原煤对比,特别是以低阶煤获得的萃取物,具备优良的软化熔融特性,温度高于软化温度时萃取物以液态形式存在,流动性显著提高,可作为炼焦添加剂加以利用。OKUYAMA等^[35, 65]对不具备热塑性的低阶煤进行热溶萃取,发现萃取物在200~400℃之间完全软化,较原煤具有更好的热塑性。在配煤炼焦过程中,如图12所示,适当加入这种萃取物,可增加配合煤黏结组分,进而提高焦炭品质并降低焦煤比例^[73]。TAKANOHASHI等^[31]发现不黏煤、弱黏结性煤以及强黏结性煤获得的热溶萃取物均具有优于原煤的热塑性,将不黏煤萃取物、强黏结性煤萃取物代替10%强黏结性煤炼焦时,其焦炭拉伸强度较基准煤焦分别提高74%与104%。SHUI等^[74-75]发现在相同热溶温度下,利用非极性溶剂(1-甲基萘)获得的萃取物较极性溶剂(粗甲基萘油、粗甲基萘油+20%NMP)获得的萃取物具有更好的黏结性。笔者认为极性溶剂可萃取更多的芳香族化合物,从而提高萃取物的软化温度,降低其黏结性;非极性溶剂萃取物则含有更多的轻质组分,软化温度较低,在配煤炼焦过程中作为供氢体稳定煤热解产生的自由基碎片,提高胶质体产量并拓宽塑性区间,最终促进焦炭质量提升。卢田隆一等^[76]发现不黏结煤、弱黏结煤及黏结煤的热溶萃取物均在150~350℃温度范围内且呈现明显软化熔融特性,利用不黏结煤与弱黏结萃取物与原煤混合制焦,获得焦炭强度高于标准原煤焦炭强度。

3.1.2 高品质液体燃料制备

在我国,煤炭资源相对石油天然气储量更丰富,利用低阶煤生产高品质液体燃料的研究方向得到较高的关注。转化方式主要有3类^[77-78]:直接液化、间接液化、热解制焦油。然而,低阶煤的高灰分、高含氧官能团等特性降低了液化效率和燃料品质^[79-80]。上述可知,低阶煤经过热溶萃取后获得的萃取物具有低灰低氧、分子量小且热化学活性高等特性,可成为一种制备高品质燃料的重要原料。

李显等^[81]将热溶萃取方法和温和条件下的催化

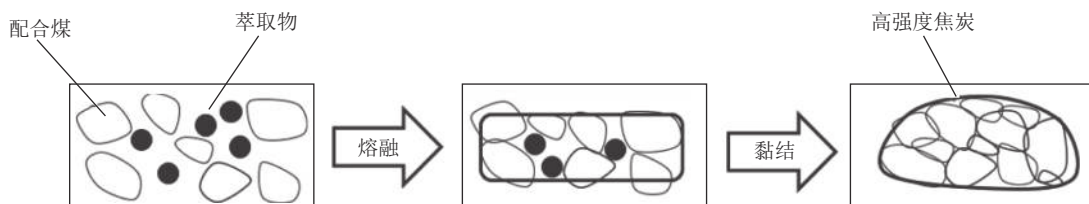


图12 萃取物提升焦炭强度原理示意^[73]

Fig.12 Schematic of extracts enhancing coke strength^[73]

加氢液化相结合,采用此两段法制备了较高品质的液体燃料,如图13所示,首先对低阶煤进行热溶萃取获得萃取物,之后以FeOOH/sulfur为催化剂,在2 MPa的氢气压力下,将得到的萃取物在380℃和400℃进行液化。结果表明,与原煤直接液化原煤相比,萃取物液化过程中的交联反应被明显抑制,从而得到的油的氧含量低至2.2%,碳含量高于85%,热值高于41 MJ/kg,而相同条件下的原煤直接液化的氧含量为19.5%,碳含量为67%,热值低至33 MJ/kg;此外,整个两段过程的CO₂排放与H₂消耗分别降低了45%和42%。这种低阶煤的两段法催化加氢液化比传统煤的直接催化加氢液化的优势在于:热溶萃取提前脱除了煤中不能被溶剂溶解及催化加氢液化的惰性大分子和矿物质,使催化加氢液化过程的三相反应变为两相反应,从而明显简化了反应体系,抑制

了反应器堵塞、灰分对管路磨损、固体反应物的沉降现象、以及催化剂的失活等,促进了反应体系的传质传热,特别是强化了氢的传递,也降低了煤中大分子反应造成的氢耗。KOYANO等^[82]也考察了萃取物的加氢液化反应和催化剂重复利用,发现这种两段的低阶煤催化加氢液化延长了催化剂使用寿命,更有利于催化剂的循环利用,提高了液化效率。赵欢等^[83]认为热溶萃取结合加氢液化制备的煤基航空喷气替代燃料比传统石油基航空燃料更具优势。另外,在煤代油技术中,水煤浆、油煤浆、甲醇煤浆等利用煤与其它溶剂混合成的燃料是能源多元化战略的重要内容之一。此类煤基液体燃料所需原料煤中灰分含量低于0.2%、且粒度要求低于微米级。而萃取产物几乎无灰,粒径可在25~100 nm范围内或可完全溶解到有机溶剂中,满足内燃机燃料使用要求^[84]。

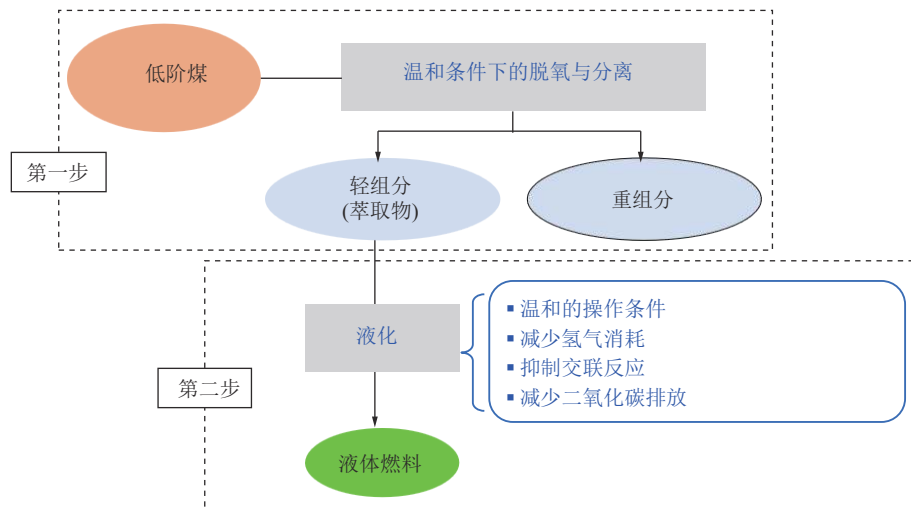


图13 低阶煤热溶萃取-催化加氢液化制备高品质液体燃料^[81]

Fig.13 Low-rank coal is prepared by degradative solvent extraction -catalytic hydrogenation liquefaction to produce high-quality liquid fuel^[81]

3.1.3 煤基炭材料

低阶煤萃取物碳含量普遍高于80%,无水无灰,且具有一定热塑性,可用于制备各类高性能炭材料^[85]。萃取物在元素组成和软化点等方面与沥青碳纤维前驱体非常接近,但分子量分布范围相对更窄、均一性更好。YANG等^[86-87]利用萃取物制备了各向同性沥青基碳纤维,其平均拉伸强度为1150 MPa,力学性能良好且成本低廉。李显等^[88]利用低阶煤的萃取产物成功制备了可用于超级电容器的纳米活性炭纤维。李显等^[22]也以低阶煤与生物质共热溶获得的萃取物为前驱体,制备了直径为9~13 μm,抗拉强度超过800 MPa的微米级碳纤维。李金宏等^[89]利用褐煤萃取物作为前驱体,制备的多孔石墨烯材料

比表面积较活化前提高约10倍,比电容在电流密度为4 A/g时提高约96%。樊丽华等^[90]对比了褐煤和无灰煤制备的活性炭,发现由于灰分减少,无灰煤基活性炭孔径分布更为集中,同时有利于其在充放电、倍率特性及能量密度的性能提升,其可作为优异的双电层电容器电极材料。

3.2 萃取残渣的利用

由于低阶煤热溶萃取物具有较高的附加价值且用途广泛,得到了多数研究者的关注。然而萃取残渣收率仍占30%~60%,灰分普遍在7%~20%。对于煤的热溶萃取技术的实际应用来说,萃取残渣需要进行合理利用。和原煤相比,残渣的水分与氧含量低,热值相对较高,粒径均匀多孔,比表面积较大。

不仅能用于燃烧、气化等常规利用方式,也能成为吸附剂、介孔炭等高价化产品的原料。

李显等^[91]对8种低阶煤与其萃取残渣的气化性能做了较为详细的对比,发现残渣焦的气化活性是原煤焦的1.9~2.4倍。张宗等^[60]采用热重研究了萃取残渣和原煤燃烧的行为,发现萃取残渣的燃烧活性高于原煤,如着火点降低、燃尽温度降低,最大燃烧速率变高等。崔咏梅等^[92]利用褐煤热溶萃取残渣作为含酚废水的吸附剂,苯酚的脱出率可达41.85%。蔡颀等^[93]对神府煤和霍林河煤的热溶萃取残渣进行CO₂物理活化法和KOH化学活化法活化制备了介孔炭,并发现在制备的介孔炭在催化生物质焦油脱除、汞蒸气的吸附等方面均有良好的效果。PRIYANTO^[94]也采用低阶煤萃取残渣为原料,CO₂物理活化法和KOH化学活化法制备了活性炭,如图14所示,发现其最高比表面积达到2216 m²/g,远高于其原煤活性炭的1660 m²/g。罗化峰等^[95]利用热溶与炭化耦合技术,采用残渣制备出了高比表面积活性炭材料,其吸附性能优于普通活性炭。可见萃取残渣是一种很有前途的活性炭前驱体材料。由于低阶煤热溶萃取残渣占比比较高,其有效的资源化利用意义重大,但目前研究较少,进一步开发潜力较大。

4 热溶萃取技术发展趋势

CiteSpace(Citation Space)是依托于科学计量学、数据和信息可视化开发出来,分析文献中潜在信息的一款引文可视化分析软件,其刻画的知识图谱可在预测学科前沿、判断科研动态、以及开展知识管理等方面发挥方法论的功能^[96]。因此,笔者以“Web of Science 核心合集”中相关文献为数据来源,使用科学计量软件对煤溶剂萃取研究的研究动态、发展规律进行可视化分析,借助研究主题热点的知识图谱分析热溶技术发展过程及趋势,以便相关研究者把握研究进展,获取新的研究思路。

以“Web of Science 核心合集”作为文献数据库,以煤的溶剂萃取为检索主题,去除焦油干扰选项,具体检索条件为:“coal” AND “extraction” AND “solvent” NOT “tar”。检索文献发表时间跨度为20 a,具体检索条件为:1999-01-01—2021-11-30。选择文献类型“Articles”和“Review Article”,共计检索相关900篇文献。借助CiteSpace—5.8R3软件中的关键词(Keyword)和关键词突现分析功能,刻画煤溶剂萃取知识图谱。

文献的关键词是整体内容的浓缩与提炼,领域

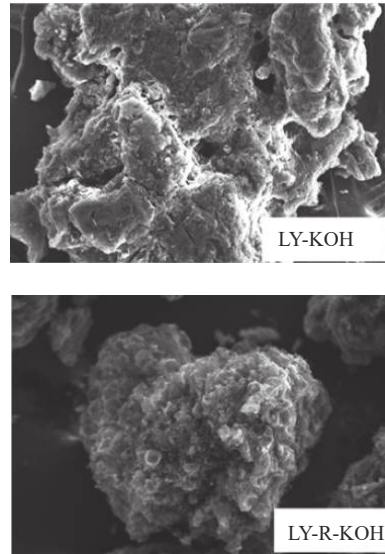


图14 原煤与萃取残渣制备活性炭的SEM^[94]

Fig.14 SEM of activated carbon prepared from Raw coal and Residue^[94]

的研究热点能够通过高频关键词展现出来。利用CiteSpace软件的关键词分析功能,绘制出煤溶剂处理关键词共现图谱。如图15所示,图中每一个节点代表一个关键词,关键词出现次数越多,节点就会越大^[97],选取出现频次前54的关键词作分析。高频关键词可归纳为原料类型、溶剂选择、温度分布、萃取方式、预处理方式、机理路线、产物结构分析以及产物应用8个部分。

同时,表5中是1999—2021年相关关键词突现可知,煤溶剂处理的研究进展可大致划分为“室温萃取—液化利用—热溶萃取—元素提取”4个阶段,以“Hypercoal”为代表的热溶剂萃取是煤分级分质处理的常用方法。

因此,结合图15与表5可以知道以下6点信息:①热溶萃取技术原料来源不仅是原煤,还可拓展到燃煤飞灰及生物质,如李显等^[98-99]创造性地将煤热溶萃取提质技术应用于有机固体废弃物,以实现有机固废的脱水、脱氧及脱灰提质。不同于煤热溶萃取以物理过程为主,木质纤维素类有机固废在热溶温度下会发生大量的化学反应,导致其萃取物的化学组成与结构、理化特性等与煤的萃取物非常相似。②离子液体作为一种稳定性与溶解性良好的新型溶剂,正逐渐被用于煤炭萃取过程中。③酸预处理是常用的解聚煤结构的方式,其机理是破坏煤中有机金属交联结构,将键能较高的离子键转化为键能较低的氢键,在溶剂作用下更容易被萃取分离。④溶剂萃取机理可通过分子模拟计算溶剂与煤的相互作用力,与试验结果比对,验证机理的正确性。⑤多种

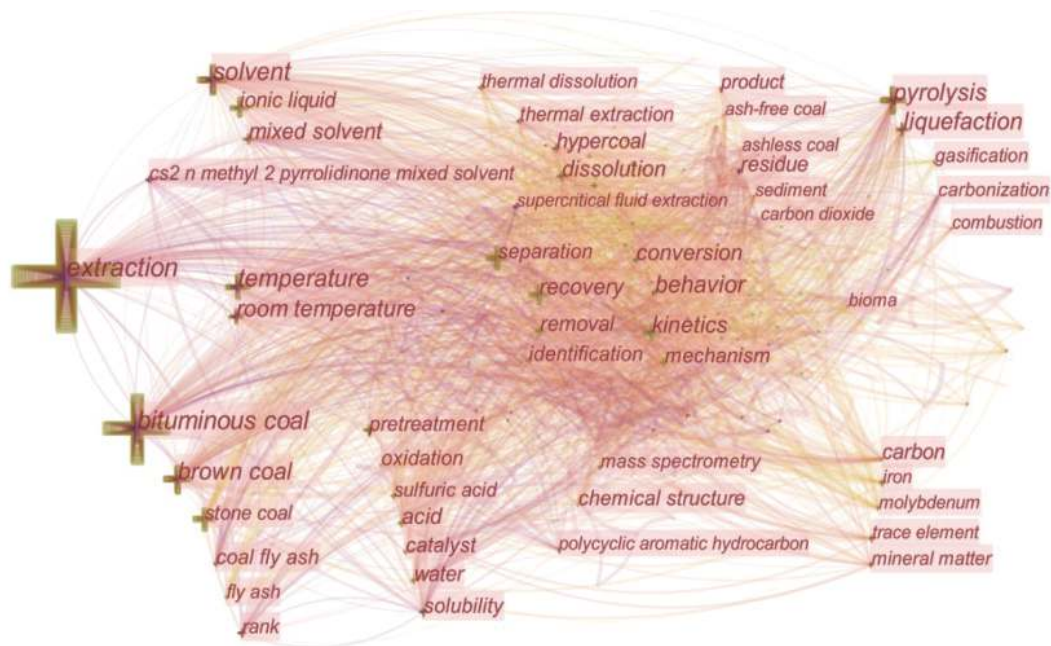


图 15 煤溶剂处理关键词共现图谱

Fig.15 Key words co-occurrence map of coal solvent extraction

表 5 煤的溶剂萃取关键词突现

Table 5 Keyword emergence diagram of solvent extraction of coal

| 关键词 | 年份 | 强度 | 开始时间 | 结束时间 |
|---|------|-------|------|------|
| CS ₂ -N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent | 1999 | 10.74 | 1999 | 2004 |
| Coal liquefaction | 1999 | 5.65 | 1999 | 2008 |
| Supercritical fluid extraction | 1999 | 5.55 | 1999 | 2006 |
| Solubility | 1999 | 7.66 | 2000 | 2002 |
| Rank | 1999 | 7.01 | 2000 | 2006 |
| Room temperature | 1999 | 6.02 | 2000 | 2004 |
| Sample | 1999 | 5.5 | 2000 | 2002 |
| Conversion | 1999 | 4.92 | 2005 | 2007 |
| Hypercoal | 1999 | 5.11 | 2006 | 2017 |
| Solvent | 1999 | 5.59 | 2007 | 2014 |
| Trace element | 1999 | 5.03 | 2008 | 2015 |
| 350 °C | 1999 | 4.63 | 2008 | 2014 |
| Lignite | 1999 | 4.84 | 2015 | 2021 |
| Stone coal | 1999 | 7.97 | 2017 | 2021 |
| Rare earth element | 1999 | 4.58 | 2019 | 2021 |

测试手段(特别是质谱分析)多用于分析煤结构特征,如 FAN 等^[100]利用质谱仪和各种商业离子源,获取环己烷、丙酮以及甲醇的分级萃取溶液中的煤分子信息,建立了芳烃类苯酚的分析策略。⑥产物应用可基于热解、燃烧、气化、碳化等多种方式,制备高品质燃料及高性能炭材料等。

综上,热溶萃取是处理多种矿物原料、有机固废

弃物提质的有效手段之一。对于低阶煤热溶萃取,其在新型绿色溶剂、产物结构表征及高值利用上呈现较高的研究趋势。由于低阶煤热溶萃取技术可在相对温和及无污染条件下,可从低品质煤资源中高效制备化学品和高性能材料,为煤资源的非燃料利用提供一条新路径。因此,选择适合溶剂、明确产物结构与应用的关联性,是现阶段研究者较为关心的问题。

5 结 语

1)溶剂循环过程中溶剂与煤的交互作用机制以及产物性质的演变。溶剂循环是一种有效降低成本的方式,但是循环过程中溶剂中残留萃取物小分子与煤的作用机制尚不清楚,随着循环次数增加,萃取物收率和性质的变化规律也没有完全明确。

2)热溶萃取过程中的传质传热问题。前期大部分研究都聚焦在化学反应上,对体系中的传质传热问题的相关研究很少,但这是萃取过程的关键因素,所以有待进行深入研究 and 理解。

3)萃取物特性的定向调控。萃取物应用广泛,但是不同应用途径对其性质要求有一定差异,所以需要在对萃取过程和机理深入理解的基础上,实现产物特性的定向调控。

参考文献(References):

[1] 谢克昌. 中国煤炭清洁高效可持续开发利用战略研究[M]. 北

- 京: 科学出版社, 2014: 2-3.
- [2] 赵鹏, 李文博, 梁江朋, 等. 低阶煤提质技术现状及发展建议[J]. *洁净煤技术*, 2015, 21(1): 37-40.
ZHAO Peng, LI Wenbo, LIANG Jiangpeng, *et al.* Status and development suggestion of low rank coal upgrading technologies[J]. *Clean Coal Technology*, 2015, 21(1): 37-40.
- [3] POTTER O E, BEEBY C J, FERNANDO W, *et al.* Drying brown coal in steam-heated, steam-fluidized beds[J]. *Drying Technology*, 2007, 2(2): 219-234.
- [4] SUGITA S, DEGUCHI T, SHIGEHISA T. UBC (Upgraded Brown Coal) process development[J]. *Research and Development Kobe Steel Engineering Reports*, 2003, 53(2): 41-45.
- [5] KURUNOV I, BIZHANOV A. Review of alternative applications of stiff extrusion briquetting technology [M]. *Stiff Extrusion Briquetting in Metallurgy*. Cham; Springer International Publishing, 2018: 161-169.
- [6] WHITE L C, FREDERICK J P. ENCOAL mild coal gasification project[J]. *Fuel and Energy Abstracts*, 1997, 38(3): 153.
- [7] 李超, 李广民, 夏芝香, 等. 50MW循环流化床煤炭分级转化多联产技术开发[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(5): 157-163.
LI Chao, LI Guangmin, XIA Zhixiang, *et al.* Development of 50MW CFB coal pyrolysis and combustion multigeneration technology[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(5): 157-163.
- [8] GE Lichao, ZHANG Yanwei, XU Chang, *et al.* Influence of the hydrothermal dewatering on the combustion characteristics of Chinese low-rank coals[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 90(6): 147-181.
- [9] DHAWAN H, KUMAR R, UPADHYAYULA S, *et al.* Fractionation of coal through organo-separative refining for enhancing its potential for the CO₂-gasification[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2020, 3(7): 504-515.
- [10] 秦志宏. 煤嵌布结构模型理论[J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(5): 939-958.
QIN Zhihong. Theory of coal embedded structure model[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(5): 939-958.
- [11] 鲁浩, 杜姣姣, 肖剑, 等. 霍州和兴和褐煤的热溶解聚及其有机氧的赋存形态[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(8): 897-904.
LU Hao, DU Jiaojiao, XIAO Jian, *et al.* Thermal dissolution of Huozhou and Xinghe lignites and the occurrence forms of organic oxygen in them[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(8): 897-904.
- [12] 殷甲楠, 张凤桐, 樊丽华, 等. 低阶煤有机溶剂萃取的研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(6): 100-103.
YIN Jia'nian, ZHANG Fengtong, FAN Lihua, *et al.* Research progress of organic solvent extraction of low rank coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2014, 20(6): 100-103.
- [13] YIN J, LIN X, WANG C, *et al.* Identification of the transformation features of heteroatomic compounds in a low rank coal by combining thermal extraction and various analytical approaches[J]. *Fuel*, 2020, 270(11): 117480.
- [14] HAMAGUCHI M, OKUYAMA N. Manufacturing process and applications of the hypercoal[J]. *Carbon*, 2013, 60: 568.
- [15] XING B, HUANG G, CHEN L, *et al.* Microwave synthesis of hierarchically porous activated carbon from lignite for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(1): 67-73.
- [16] PULLEN J R, COAL L I. Solvent extraction of coal[J]. *Coal Science*, 1983, 2(17): 173-288.
- [17] RENGANATHAN K, ZONDLO J W, MINTZ E A, *et al.* Preparation of an ultra-low ash coal extract under mild conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 1988, 18(3): 273-278.
- [18] KASHIMURA N, TAKANOHASHI T, SAITO I. Upgrading the solvent used for the thermal extraction of sub-bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 2063-2066.
- [19] MASAKI K, YOSHIDA T, LI C, *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.
- [20] MIURA K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 62(2-3): 119-35.
- [21] 谢翠平, 杨建国, 王羽玲. 超纯煤制备意义及制备方法简介[J]. *洁净煤技术*, 2004, 3(3): 45-47.
XIE Cuiping, YANG Jianguo, WANG Yuling. Significance of ultra-pure coal preparation and brief introduction of preparation method[J]. *Clean Coal Technology*, 2004, 3(3): 45-47.
- [22] LI X, ZHU X Q, KENSHIRO O, *et al.* Preparation of carbon fibers from low-molecular-weight compounds obtained from low-rank coal and biomass by solvent extraction[J]. *Carbon*, 2017, 32(1): 41-47.
- [23] SHUI H, LEI Y, TAO S, *et al.* Hydro-liquefaction of thermal dissolution soluble fraction of Shenfu subbituminous coal and reusability of catalyst on the hydro-liquefaction[J]. *Fuel*, 2014, 115: 227-231.
- [24] SHUI H, HE F, WU Y, *et al.* Study on the use of the thermal dissolution soluble fraction from shenfu sub-bituminous coal in coke-making coal blends[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1558-1563.
- [25] OKUYAMA N, KOMATSU N, SHIGEHISA T. 22-4 The Development of hyper coal process for producing ash-free coal[C]// Twentieth Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceedings. Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2019.
- [26] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 15-31.
- [27] 张双全. 煤化学(第2版)[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009: 5-30.
- [28] QIN Zhihong. New advances in coal structure model[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(4): 541-559.
- [29] OKUYAMA N, KOMATSU N, SHIGEHISA T, *et al.* Hypercoal process to produce the ash-free coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8/9/10): 947-967.
- [30] TAKANOHASHI T, SHARMA A, SAKIMOTO N, *et al.* Reforming of low-rank coal by chemical upgrading[J]. *Fuel*, 2019, 59(8): 1382-1385.

- [31] TAKANOHASHI T, SHISHIDO T, SAITO I. Effects of hyper-coal addition on coke strength and thermoplasticity of coal blends[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 1779–1783.
- [32] YOSHIDA T, TAKANOHASHI T, SAKANISHI K, *et al.* Relationship between thermal extraction yield and softening temperature for coals[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(4): 1006–1007.
- [33] KASHIMURA N, TAKANOHASHI T, MASAKI K, *et al.* Relationship between thermal extraction yield and oxygen-containing functional groups[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 2088–2092.
- [34] KOYANO K, TAKANOHASHI T, SAITO I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(6): 2565–2571.
- [35] TAKANOHASHI T, SHISHIDO T, KAWASHIMA H, *et al.* Characterisation of hyper coals from coals of various ranks[J]. *Fuel*, 2008, 87(4-5): 592–598.
- [36] 张 帅. 预处理在低阶煤制备无灰煤中的应用[D]. 唐山: 华北理工大学, 2016. 48–53.
ZHANG Shuai. The application of pre-treatment in producing ash-free coal by low rank coals[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2016: 48–53.
- [37] SHUI H, WANG Z, WANG G. Effect of hydrothermal treatment on the extraction of coal in the CS₂/NMP mixed solvent[J]. *Fuel*, 2006, 85(12): 1798–1802.
- [38] LI C, TAKANOHASHI T, YOSHIDA T, *et al.* Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production[J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 727–732.
- [39] MASAKI K, KASHIMURA N, TAKANOHASHI T, *et al.* Effect of pretreatment with carbonic acid on “hypercoal” (ash-free coal) production from low-rank coals[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(5): 144–151.
- [40] 李 显, 朱贤青, 肖 黎, 等. 酸洗脱灰及离子交换对低阶煤热溶剂提质分离的影响[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(8): 897–904.
LI Xian, ZHU Xianqing, XIAO Li, *et al.* Degradative solvent extraction of demineralized and ion-exchanged low-rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(8): 897–904.
- [41] FUJITSUKA H, ASHIDA R, MIURA K. Upgrading and dewatering of low rank coals through solvent treatment at around 350°C and low temperature oxygen reactivity of the treated coals[J]. *Fuel-Guildford*, 2013, 114(1): 16–20.
- [42] LI X, ASHIDA R, MIURA K. Preparation of high-grade carbonaceous materials having similar chemical and physical properties from various low-rank coals by degradative solvent extraction[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(11): 6897–6904.
- [43] RAHMAN M, PUDASAINEE D, GUPTA R. Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 158: 35–36.
- [44] OUCHI K, ITOH S, MAKABE M, *et al.* Pyridine extractable material from bituminous coal, its donor properties and its effect on plastic properties[J]. *Fuel*, 1989, 68(6): 735–740.
- [45] MUANGTHONG-ON T, WANNAPEERA J, JADSADAJERM S, *et al.* Effect of solvent on the degradative solvent extraction of low rank coal[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 11954–11962.
- [46] YOSHIDA T, LI C, 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(1): 61–72.
- [47] PAINTER P, PULATI N, CETINER R, *et al.* Dissolution and dispersion of coal in ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 1848–1853.
- [48] SÖNMEZ Ö, YILDIZ Ö, ÇAKIR M Ö, *et al.* Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP[J]. *Fuel*, 2018, 212: 12–18.
- [49] 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): 9–12, 5.
DENG Bing, QIN Zhihong, HUA Zongqi, *et al.* Progress of study on lignite extraction with solvent[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2011, 42(4): 9–12, 5.
- [50] SHUI H, YAN Z, LI H, *et al.* Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents[J]. *Fuel*, 2013, 108: 385–390.
- [51] 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 of Chemical Engineering*, 2008, 25(4): 758–763.
- [52] 杨建校, 魏文杰, 祁 勇, 等. 无灰煤高效利用研究进展[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(9): 3301–3313.
YANG Jianxiao, WEI Wenjie, QI Yong, *et al.* Research progress on hyper-coal for efficient utilization[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(9): 3301–3313.
- [53] 郭秉霖, 侯彩霞, 樊丽华, 等. 萃取温度对无灰煤结构及煤基活性炭电化学性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(9): 1615–1624.
GUO Binglin, HOU Caixia, FAN Lihua, *et al.* Effect of extraction temperature on hyper-coal structure and electrochemistry of coal-based activated carbon[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 34(9): 1615–1624.
- [54] 崔咏梅, 廉新培, 赵风云, 等. 热溶剂萃取法制备超纯煤的研究进展[J]. *现代化工*, 2016, 36(9): 49–53.
CUI Yongmei, LIAN Xinpei, ZHAO Fengyun, *et al.* Preparation of super clean coal by thermal solvent extraction[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(9): 49–53.
- [55] 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.
CUI Yongmei, HU Yongqi, XU Yongquan, *et al.* Study on super clean coal preparation technique with 1/3 coking coal from Xiaokang Village by heat extraction[J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(1): 121–124.
- [56] 张兆翔. 溶剂热萃取法制备超纯煤的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014: 15–16.
ZHANG Zhaoxiang. Study on preparation of super-clean coal with thermal solvent extraction[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2014: 15–46.
- [57] ASHIDA R, MORIMOTO M, MAKINO Y, *et al.* Fractionation

- of brown coal by sequential high temperature solvent extraction[J]. *Fuel*, 2009, 88(8): 1485–1490.
- [58] MIURA K, SHIMADA M, MAE K, *et al.* Extraction of coal below 350 °C in flowing non-polar solvent[J]. *Fuel*, 2001, 80(11): 1573–1582.
- [59] 张志红. 煤溶剂抽提产物的选择性富集及分析 [D]. 太原: 太原理工大学, 2005: 20–48.
- ZHANG Zhihong. The selecting collection of solvent extracts of coal[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2005: 20–48.
- [60] 张宗. 低阶煤分级热溶萃取提质研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016: 15–48.
- ZHANG Zong. Study on thermal degradative solvent extraction of low-rank coals[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2016: 15–48.
- [61] LI C, TAKANOHASHI T, SAITO I, *et al.* Elucidation of mechanisms involved in acid pretreatment and thermal extraction during ashless coal production[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(1): 97–101.
- [62] MIURA K, MAE K, SHINDO H, *et al.* Extraction of low rank coals by coal derived oils at 350 °C for producing clean fuels[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2003, 36(7): 742–750.
- [63] MIURA K, NAKAGAWA H, ASHIDA R, *et al.* Production of clean fuels by solvent skimming of coal at around 350 °C[J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 733–738.
- [64] LI X, ZHANG Z, ZHANG L, *et al.* Degradative solvent extraction of low-rank coals by the mixture of low molecular weight extract and solvent as recycled solvent[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 173: 48–55.
- [65] MICHIO, HAMANO. Call for proposal programs of NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)[J]. *Journal of the Robotics Society of Japan*, 2001, 19(8): 937–940.
- [66] 樊丽华, 杜敬文, 梁英华, 等. 无灰煤的热解行为及其在配煤中的添加效果[J]. *煤炭科学技术*, 2017, 45(3): 185–190.
- FAN Lihua, DU Jingwen, LIANG Huaying, *et al.* Pyrolysis behavior of hypercoal and its adding effect in blending coal[J]. *Coal Science and Technology*. 2017, 45(3): 185–190.
- [67] 堺康尔, 奥山宪幸, 吉田拓也, 等. 无灰煤的制造方法和无灰煤的制造装置[P]. 中国: ZL201780049047.9, 2018-04-09.
- [68] 堺康尔, 奥山宪幸, 木下繁, 等. 无灰煤的制造方法 [P]. 中国: ZL201280063050.3, 2014-03-17.
- [69] JIAN Y M, XIAN L I, ZHU X Q, *et al.* Interaction between low-rank coal and biomass during degradative solvent extraction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(1): 14–22.
- [70] MIURA K, ASHIDA R, XIAN L, *et al.* Upgrading of low-rank coal and biomass utilizing mild solvent treatment at around 350°C[C]//IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET). Kuala Lumpur, Malaysia, 2011.
- [71] WANNAPEERA J, LI X, WORASUWANNARAK N, *et al.* Production of high-grade carbonaceous materials and fuel having similar chemical and physical properties from various types of biomass by degradative solvent extraction[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4521–4531.
- [72] 李显. 一种生物质-低阶煤共热溶制备无灰煤的方法[P]. 中国: ZL 201780001785.6, 2017-11-01.
- [73] 惠振. 气煤和焦煤热溶物的性质及其配煤炼焦时对焦炭质量影响研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016: 21–69.
- HUI Zhen. Study on the properties of the thermal dissolution of gas and coking coals and the use their TDSFs in the coal blending for coke-making[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2016: 21–69.
- [74] SHUI H, ZHAO W, SHAN C, *et al.* Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 118: 64–68.
- [75] 段小宝, 申岩峰, 孔娇, 等. 煤热溶技术及热溶物在配煤炼焦过程中的应用[J]. *化工进展*, 2018, 37(11): 4226–4236.
- DUAN Xiaobao, SHEN Yanfeng, KONG Jiao, *et al.* Thermal dissolution technology of coal and application of soluble portions in coal blending for coke-making[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(11): 4226–4236.
- [76] 卢田隆一, 全荣. 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.
- LUTIAN Longyi, QUAN Rong. Coking of inferior coal using coal high-temperature solvent extract[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2008, 39(6): 54–63.
- [77] 胡浩权. 煤直接转化制高品质液体燃料和化学品[J]. *化工进展*, 2016, 35(12): 4096–4098.
- HU Haoquan. Coal direct conversion to high quality liquid fuels and chemicals[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(12): 4096–4098.
- [78] 胡发亭, 颜丙峰, 王光耀, 等. 我国煤制燃料油技术进展及工业化现状[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(1): 57–63.
- HU Fating, YAN Bingfeng, WANG Guangyao, *et al.* Technical progress and industrialization status of coal to fuel oil in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(1): 57–63.
- [79] DERBYSHIRE F, STANSBERRY P. Comments on the reactivity of low-rank coals in liquefaction[J]. *Fuel*, 1987, 66(12): 1741–1742.
- [80] SOLOMON P R, SERIO M A, DESPANDE G V, *et al.* Cross-linking reactions during coal conversion[J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(1): 42–54.
- [81] LI X, PRIYANTO D E, ASHIDA R, *et al.* Two-stage conversion of low-rank coal or biomass into liquid fuel under mild conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5): 3127–3133.
- [82] KOYANO K, TAKANOHASHI T, SAITO I. Catalytic hydrogenation of hypercoal (ashless coal) and reusability of catalyst[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23(4): 3652–3657.
- [83] 赵欢, 王鑫, 焦忠泽, 等. 热溶解聚技术及其影响因素的研究现状[J]. *沈阳航空航天大学学报*, 2020, 37(2): 70–77.
- ZHAO Huan, WANG Xin, JIAO Zhongze, *et al.* Research status of thermal dissolution technology and its factors[J]. *Journal of Shenyang Aerospace University*, 2020, 37(2): 70–77.
- [84] 王亚杰, 左海滨, 王京秀, 等. 中国HyperCoal清洁高值化应用研究现状与进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(12):

- 1750-1760.
- WANG Yajie, ZUO Haibin, WANG Jingxiu, *et al.* Research status and prospect of clean and high-value utilization of hyper-coal in China[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(12): 1750-1760.
- [85] 梁大明, 孙仲超. 煤基炭材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 5-20.
- [86] YANG J, NAKABAYASHI K, MIYAWAKI J, *et al.* Preparation of pitch based carbon fibers using hyper-coal as a raw material[J]. *Carbon*, 2016, 106: 28-36.
- [87] YANG J, WU W, ZHANG X, *et al.* Improving spinnability of hyper-coal derived spinnable pitch through the hydrogenation with 1, 2, 3, 4-Tetrahydroquinoline[J]. *C-Journal of Carbon Research*, 2018, 4(3): 46-46.
- [88] QIAN W, LI X, ZHU X, *et al.* Preparation of activated carbon nanofibers using degradative solvent extraction products obtained from low-rank coal and their utilization in supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(14): 8172-8180.
- [89] 李金宏, 周岐雄, 米红宇, 等. 基于煤萃取物的类石墨状多孔炭的制备及其电容性能研究[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(1): 39-46.
- LI Jinhong, ZHOU Qixiong, MI Hongyu, *et al.* Preparation and capacitive properties of graphite-like porous carbon based on coal extracts[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(1): 39-46.
- [90] 樊丽华, 王晓柳, 侯彩霞, 等. 褐煤基活性炭和无灰煤基活性炭性能对比研究[J]. *功能材料*, 2017, 48(1): 1244-1248.
- FAN Lihua, WANG Xiaoliu, HOU Caixia, *et al.* Research on performance comparison of lignite-activated carbon and hyper-coal-activated carbon[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(1): 1244-1248.
- [91] LI X, ASHIDA R, MAKINO M, *et al.* Enhancement of gasification reactivity of low-rank coal through high-temperature solvent treatment[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(9): 5690-5695.
- [92] 崔咏梅, 赵风云, 刘彦华, 等. 褐煤热萃取残渣处理含酚废水[J]. *河北科技大学学报*, 2013, 34(1): 40-43.
- CUI Yongmei, ZHAO Fengyun, LIU Yanhua, *et al.* Treatment of phenolic wastewater using lignite thermal extraction residue[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2013, 34(1): 40-43.
- [93] 蔡 颀. 低阶煤热溶剂萃取残渣制备介孔炭的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 20-50.
- CAI Ting. Study on preparation of mesoporous carbon from solvent extraction residue of low-rank coals[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2015: 20-50.
- [94] PRIYANTO D E. Degradative solvent extraction of low grade carbonaceous resources and the utilization of products for liquid fuels and carbon material[D]. Kyoto University, 2013: 15-40.
- [95] 罗化峰, 乔元栋, 徐青云, 等. 大同煤温和超临界热溶-炭化耦合转化过程研究[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(1): 142-147.
- LUO Huafeng, QIAO Yuandong, XU Qingyun, *et al.* Study on conversion process by mild supercritical thermal extraction coupled with carbonization technology of Datong Coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(1): 142-147.
- [96] 陈 悦, 陈超美, 刘则渊, 等. CiteSpace知识图谱的方法论功能[J]. *科学学研究*, 2015, 33(2): 242-253.
- CHEN Yue, CHEN Chaomei, LIU Zeyuan, *et al.* The methodology function of Cite Space mapping knowledge domains[J]. *Studies in Science of Science*, 2015, 33(2): 242-253.
- [97] 侯海燕, 陈超美, 刘则渊, 等. 知识计量学的交叉学科属性研究[J]. *科学学研究*, 2010, 28(3): 328-332.
- HOU Haiyan, CHEN Chaomei, LIU Zeyuan, *et al.* Interdisciplinary feature of knowmetrics[J]. *Studies in Science of Science*, 2010, 28(3): 328-332.
- [98] WANNAPEERA J, LI X, WORASUWANNARAK N, *et al.* Production of high-grade carbonaceous materials and fuel having similar chemical and physical properties from various types of biomass by degradative solvent extraction[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4521-4531.
- [99] ZHU X Q, ZHANG Z, ZHOU Q X, *et al.* Upgrading and multistage separation of rice straw by degradative solvent extraction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(4): 422-428.
- [100] FAN X, YU G, ZHAO Y P, *et al.* Molecular Characteristics of Shenfu coal characterized by mass spectrometers with three ion sources[J]. *Chemistry Select*, 2018, 37(3): 10383-10387.