

文章编号:0253-9993(2013)08-1465-06

## 粉煤制电石用半焦的黏结剂与黏结机理

蔡志丹<sup>1,2</sup>, 武建军<sup>1,2</sup>, 周国莉<sup>1,2</sup>, 商玉坤<sup>1,2</sup>, 石鑫<sup>1,2</sup>, 李国宁<sup>1,2</sup>, 李霞<sup>1,2</sup>, 胡雪莲<sup>1,2</sup>

(1. 中国矿业大学 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:**为探索煤粉制电石用半焦的黏结剂与不同黏结剂的黏结机理,以及黏结剂对半焦冷、热强度的影响,以不黏煤为主要原料,添加黏结剂,将粉煤冷压成型后热解制得半焦。用热重(TG)和红外光谱(FTIR)的方法研究不同黏结剂的黏结机理,得到不同黏结机理下黏结剂对半焦冷、热强度的影响规律。结果表明:黏结剂 A 在高温下芳环上的烷基、芳香醚取代基脱落,形成较多的胶质体,黏结能力高;黏结剂 B 在低温下依靠分子间作用力和表面张力,高温下依靠羧基官能团水化反应形成胶质体,黏结能力高;黏结剂 C 在高温下芳环上的烷基、羟基官能团脱落,热解产生胶质体,黏结能力高。冷强度为 98.66%,热强度为 95.12% 的半焦可以代替焦炭应用于生产电石。

**关键词:**电石;半焦;黏结剂;黏结机理;冷、热强度

中图分类号:TQ522 文献标志码:A

## Binders and bonding mechanism of semi-coke preparation technique for carbide production with pulverized coal

CAI Zhi-dan<sup>1,2</sup>, WU Jian-jun<sup>1,2</sup>, ZHOU Guo-li<sup>1,2</sup>, SHANG Yu-kun<sup>1,2</sup>,  
SHI Xin<sup>1,2</sup>, LI Guo-ning<sup>1,2</sup>, LI Xia<sup>1,2</sup>, HU Xue-lian<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Technology Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** The major objective of this research is to explore binders and bonding mechanism of semi-coke preparation technique for carbide production with pulverized coal and the effect on the cold and thermal strength of semi-coke. The major objective of this research was to explore the non-caking coal as main material of producing formed semi-coke which was formed under a certain pressure at room temperature added with different binders. With the TG and FTIR methods, it was investigated that different binders had different bonding mechanism and binders had the influence on the cold and thermal strength of semi-coke. The results show that alkyl, aromatic ether in the aromatic ring of A binder falls off to form a lot of colloid and performance a high bonding ability under high temperature. Besides, B binder has possession of a high bonding ability to rely on molecular force and surface tension under low temperature and to depend on carboxyl hydration reaction forming colloid under high temperature. What's more, C binder is a high bonding ability, because the alkyl, hydroxyl in the aromatic ring come off and form a lot of colloid under high temperature. The results show that the cold strength of semi-coke is over 98.66% as well as its thermal strength also surpasses 95.12%. It has been proved that the semi-coke was qualified to be used in producing carbide.

**Key words:** carbide; semi-coke; binder; bonding mechanism; cold and thermal strength

我国电石行业的发展已有 50 多年的历史,产能、产量跃居世界首位,并呈高速上升趋势<sup>[1]</sup>。2010 年

我国电石产量为 1 462 万 t<sup>[2]</sup>,主要用于合成乙烯、氯丁橡胶、氰氨化钙等产品<sup>[3]</sup>。然而,目前的电石生产

收稿日期:2012-08-20 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214902);国家自然科学基金资助项目(51104159)

作者简介:蔡志丹(1988—),男,江苏徐州人,硕士研究生。E-mail:52caizhidan@163.com。通讯作者:武建军(1964—),男,河南郑州人,教授,博士生导师。Tel:0516-83591115, E-mail:jjuw@163.com

技术能耗高、污染严重、生产能力低,其产品市场受原油价格波动的影响很大,不能适应可持续发展和循环经济的要求<sup>[4-5]</sup>。半焦是以弱黏煤和不黏煤为主要原料,通过中低温干馏技术,得到具有高化学活性、高比电阻、高固定碳、低灰、低硫等优良特性的物质<sup>[6]</sup>,这些良好的特性和较低的市场价格使得半焦被广泛应用于电石行业代替焦炭。近年来随着采煤工业现代化程度的发展,原煤中粉煤的比例高达 70% ~ 80%,从而导致块煤资源供应紧张,粉煤大量积压<sup>[7]</sup>。

型煤技术可以高效利用粉煤,发展洁净煤技术<sup>[8-10]</sup>。采用干燥法预处理型煤,改变热解加热速率,能够显著增大煤的黏结性,提高性能<sup>[11-15]</sup>。型煤黏结性是影响型煤质量、决定型煤成本的因素之一<sup>[16]</sup>。不同的黏结剂对同一种原料煤具有不同的黏结效果,同一种黏结剂的不同添加量对同一种原料煤也具有不同的黏结效果<sup>[17-18]</sup>。胶质体理论和中间相理论是目前人们广泛认同的黏结成焦机理<sup>[19-21]</sup>。在此基础上,本文采用粉煤成型热解工艺将粉煤制成块状半焦后用于电石工业生产,选用几种不同的黏结剂,按一定比例添加到不黏煤粉中,冷压成型后制成半焦,研究不同黏结剂的黏结机理,探索不同黏结机理下黏结剂对半焦冷、热强度的影响规律。

## 1 试 验

### 1.1 原料制备

试验采用神府不黏煤,粒度小于 3 mm,黏结剂 A, B, C 的粒度小于 1 mm,试验用原料工业分析及软化点见表 1。

表 1 试验用原料工业分析及软化点

Table 1 Proximate of materials for experiment and softening point

原料	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_d/\%$	软化点/ $^{\circ}C$
不黏煤	7.74	7.80	34.86	59.71	
黏结剂 A	0	17.97	42.81	57.19	193
黏结剂 B	14.32	33.67	53.81	36.89	
黏结剂 C	2.85	11.21	37.85	60.16	

### 1.2 试验过程

以神府不黏煤粉煤为主要原料,分别添加有机黏结剂 A, B, C, 混合均匀后,在 25 MPa 下成型制得型煤( $\phi 35\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ )。型煤在 100  $^{\circ}C$  干燥 4 h 后,以 12  $^{\circ}C/\text{min}$  的升温速率升至 550  $^{\circ}C$ ,再以 5  $^{\circ}C/\text{min}$  的升温速率升到 700  $^{\circ}C$ ,恒温 60 min,冷却得到半焦。根据国标 MT/T 925—2004 测定型煤及半焦的落下强度即型煤的冷、热强度<sup>[22]</sup>,根据国标 MT/T 748—2007 测定半焦的抗压强度<sup>[23]</sup>。

黏结剂热解试验采用德国 NETZSCH 公司 STA-409C 型热重分析仪,热解条件为:样品 15 mg,氮气流量为 100 mL/min,升温速率 10  $^{\circ}C/\text{min}$ ,终温 900  $^{\circ}C$ 。黏结剂红外光谱试验采用美国 NICOLET-Nenus470 型傅立叶变换红外光谱仪,研究黏结剂官能团结构。

## 2 试验结果及黏结剂作用机理分析

### 2.1 黏结剂的添加量对半焦质量的影响

以型煤的冷、热强度来表征黏结剂的添加量对半焦质量的影响(图 1)。

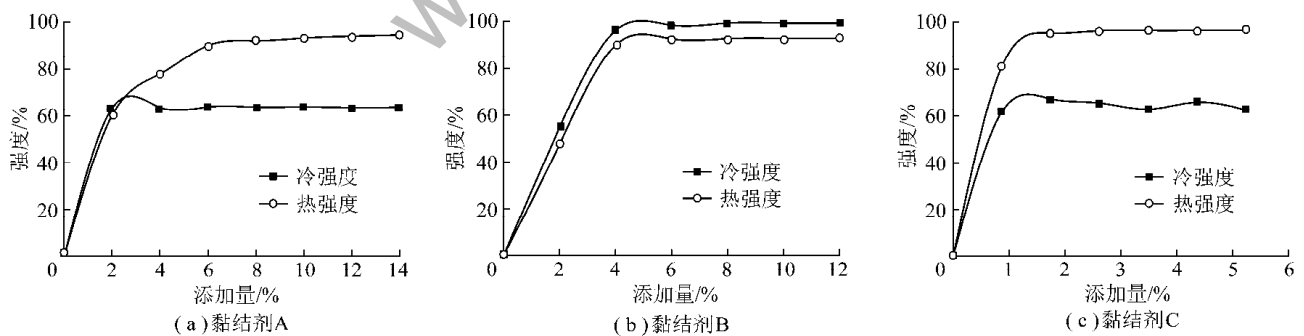


图 1 黏结剂的添加量对半焦质量的影响

Fig. 1 Effect of the binders on the cold and thermal strength of semi-coke

黏结剂 A 的添加量对型煤的冷强度影响不明显,对型煤热强度的影响显著。当黏结剂 A 的添加量从 0 增加到 2% 时,型煤的冷强度由 0 提高到 61%,添加量大于 2% 时,型煤的冷强度变化不显著;当黏结剂 A 的添加量从 0 增加到 8% 时,型煤的热强

度由 0 提高到 91.77%,添加量大于 8% 时,型煤的热强度变化不显著。

型煤的冷、热强度均随着黏结剂 B 添加量的增加而明显提高。在不添加黏结剂 B 时,型煤的冷、热强度都为 0,但当 B 的添加量达到 4% 时,型煤的冷强

度达到 96.88%，热强度达到 86.7%，当添加量增加到 4% 以上时，型煤的冷、热强度变化都趋于平缓，当添加量达到 6% 时，型煤的冷、热强度几乎不再增加。

黏结剂 C 的添加量对型煤的冷强度影响不明显，黏结剂 C 的添加量对型煤热强度的影响显著。当黏结剂 C 的添加量从 0 增加到 1% 时，型煤冷强度由 0 提高到 60%，此后随着黏结剂 C 添加量的增多，型煤冷强度基本保持在 60% 左右；当黏结剂 C 的添加量从 0 增加到 2% 时，型煤热强度由 0 提高到 92.9%，此后随着黏结剂 C 添加量的增多，型煤热强度增加趋势缓慢，基本保持在 94% 左右。

## 2.2 试验原料的黏结性

对粉煤成型的 4 种原料参照国标 GB 14181—1997 方法进行黏结指数的测定，得到不黏煤和黏结

剂 B 的黏结指数为 0，黏结剂 A 为 99.85，黏结剂 C 为 71.84。

不黏煤没有黏结性，不能够直接冷压成型，必须添加黏结剂；黏结剂 A 的黏结指数高，常温下为一种黏稠状的固体，经测定其软化点为 193℃，在高温下具有很强的黏结能力，在冷压成型工艺中，不发挥黏结作用；黏结剂 C 的黏结指数较高，在低温下不表现出黏结能力，在型煤热解过程中表现出很强的黏结能力；黏结剂 B 虽然没有黏结性，但经过试验研究，黏结剂 B 溶解水后在低温下具有很好的黏结能力，高温下也有较好的黏结性能。

## 2.3 黏结剂的作用机理

3 种黏结剂和不黏煤的热重曲线、红外光谱如图 2,3 所示。

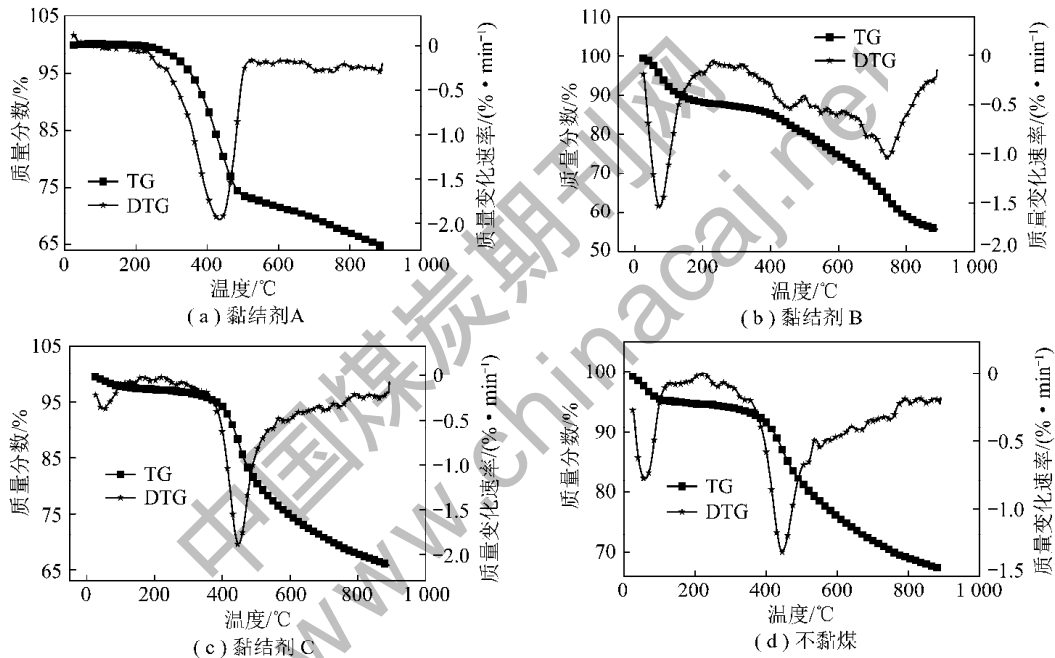


图 2 3 种黏结剂和不黏煤的热重曲线

Fig. 2 The TG and DTG curves of three binders and non-caking coal

### 2.3.1 黏结剂 A 的黏结作用机理

从图 2(a), 3(a) 可以看出：从室温到 250℃，A 的质量几乎保持不变，表明 A 中不存在低温可以分解的物质，这与其红外谱图中 3 300  $\text{cm}^{-1}$  处没有强峰相吻合，说明黏结剂 A 中几乎没有醇酚羟基，A 的工业分析结果也表明 A 的水分为 0，这说明黏结剂 A 在低温时几乎没有可以低温分解的物质。

红外谱图中黏结剂 A 在 3 030  $\text{cm}^{-1}$  芳环上 C—H 伸缩振动峰强度较弱，说明芳环上的取代程度较高，从 2 920  $\text{cm}^{-1}$  左右的强峰可以看出有烷基取代基，1 030  $\text{cm}^{-1}$  和 1 260  $\text{cm}^{-1}$  处有 2 个强峰为 C—O 伸缩振动芳香醚的取代基，表明 A 结构中有大量的芳香环、脂肪类以及甲烷基结构，这些结构和煤大分

子结构中的有些基团是相同的，因此，A 在熔融时能够较好地浸润煤粒的表面，进而提高了混合料的黏结性。

250 ~ 500℃，TG 曲线急剧下降，造成失重量迅速增加，A 加热成为液体，A 中芳环上的烷基取代基和芳香醚取代基脱落，液体产物流动渗透到不黏煤颗粒的孔隙和裂隙中，加强了煤与黏结剂 A 之间的作用力，加固了黏结剂 A 和不黏煤形成的骨架，有利于成型。

500 ~ 900℃，TG 曲线呈现缓慢下降的趋势，对应的 DTG 曲线出现平缓区，质量变化速率基本稳定，此阶段 A 中的芳香族化合物发生热分解，形成较多的液体产物，同时脂肪族化合物分解也产生一定的液

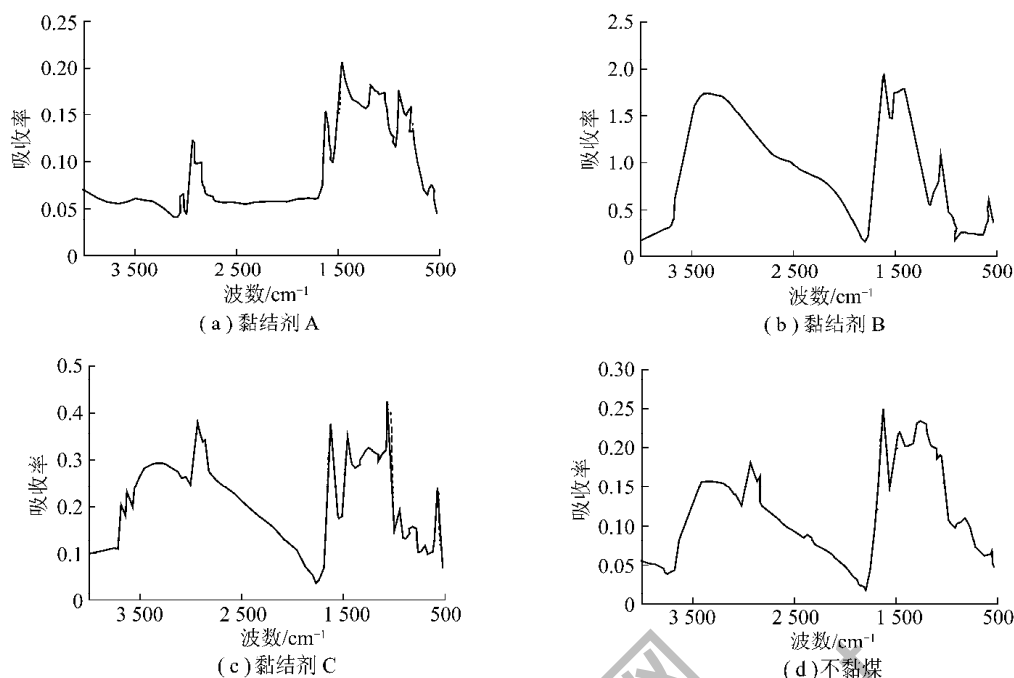


图 3 3 种黏结剂和不黏煤的红外光谱

Fig. 3 The FTIR of three binders and non-caking coal

体产物,这些液体产物流动,形成胶质体,胶质体进一步通过煤颗粒的孔隙中,将不黏煤孔隙与孔隙之间连接成桥,稳固了煤颗粒的骨架结构,热解温度再升高,A与不黏煤颗粒一起热解成半焦,经缩聚,将不黏煤颗粒牢固地结合成一个整体,形成具有一定机械强度的块状半焦,宏观上表现为图1中A的热强度随添加量的增大而增大,直至趋于稳定。

### 2.3.2 黏结剂 B 的黏结作用机理

在不黏煤冷压成型过程中,将不黏煤、黏结剂 B 的混合物料与适量的水混合,由图3(b)可知,B 含有较多的羟基、羧基等活性基团,是一种水溶性的高分子化合物,能够均匀地分散在水中,将煤与黏结剂的固态-固态接触变成固态-液态接触,从而可以润滑不黏煤颗粒,减少颗粒间的内摩擦,有利于黏结剂 B 均匀的分散在煤颗粒中。黏结剂 B 和水中都含有大量的羟基官能团,羟基之间会形成氢键,这种分子间的作用力有助于 B 与不黏煤紧密地黏连在一起。此外适宜的水分,可以在不黏煤颗粒表面形成一层水膜,冷压成型时,由于水膜的表面张力,在不黏煤颗粒之间形成键桥,有利于颗粒黏结成型。宏观上表现为图1中B的冷强度随添加量的增大而增大,直至趋于稳定。

在冷压成型的型煤干燥过程中,随着型煤中水分的蒸发,均匀分散在不黏煤中的黏结剂 B 逐渐失去水分而固化收缩,将不黏煤颗粒紧密的黏连在一起,使得型煤的强度较高。

由图2(b)可知:B在20~150℃质量变化速率较快,这个阶段主要是B中水分的脱除。B的红外谱图中3300~2500 $\text{cm}^{-1}$ 处有一宽强峰,是羧酸的O—H伸缩振动,不黏煤的红外谱图中3300 $\text{cm}^{-1}$ 处有一强峰,为O—H的伸缩振动,黏结剂B的羧基官能团在成型过程中发挥关键的作用。150~900℃,B质量变化速率稳定,发生稳定的分解反应,主要是不稳定的含氧官能团羧基发生分解水化反应。由于不黏煤是一种多孔隙结构的物质,在不黏煤的热解过程中,黏结剂B的羧基发生水化反应进入煤粒孔隙和裂隙中,在不黏煤表面和孔隙中形成各种形态的晶体和胶质体,这些晶体、胶质体与不黏煤颗粒之间形成化学键,将煤颗粒紧固的黏连在一起。这种煤颗粒与黏结剂间的强黏结作用力是依靠彼此相互接近的颗粒间形成新的化学键使颗粒间牢固结合。宏观上表现为图1中B的热强度随添加量的增大而增大,直至趋于稳定。

### 2.3.3 黏结剂 C 的黏结作用机理

黏结剂C的红外谱图中,1600~1450 $\text{cm}^{-1}$ 为芳环的C=C骨架振动吸收特征峰,3000~2850 $\text{cm}^{-1}$ 为烷基的C—H伸缩振动,3650~3600 $\text{cm}^{-1}$ 尖锐的吸收峰表明为自由羟基O—H的伸缩振动,3500~3200 $\text{cm}^{-1}$ 宽的吸收峰表明为分子间氢键O—H伸缩振动。黏结剂C主要是芳香环与脂肪环的蒂连结构,侧键上连有烷基、羟基等官能团。这些特征官能团是黏结剂C发挥黏结作用的主要原因。

由图2(c)可知,C低温下的失水峰较小,401.7~498.1℃阶段C质量变化速率最快,主要原因是C发生激烈的分解和解聚反应,产生大量甲烷、氢气、不饱和烃、焦油等小分子气体组分,同时C热解过程中颗粒软化熔融,芳香族官能团与脂肪族官能团热解,在不黏煤的表面形成含有气泡的液相膜,这样生成的气体组分、液体组分以及没有分解的煤颗粒固体混合在一起形成流动性好的胶质体,这些胶质体均匀分散到不黏煤煤粉颗粒中,将没有黏结性的不黏煤颗粒包裹和黏结起来。此后,498.1~900.0℃黏结剂C质量变化速率稳定,C的官能团发生稳定的分解反应,继续产生胶质体,而产生的胶质体也会进一步的热解、固化,最终形成结构稳定半焦。宏观上表现为图1中C的热强度随添加量的增大而增大,直至趋于稳定。

### 3 半焦配方的优化选择

通过对各种黏结剂的添加量对半焦质量影响以及黏结作用机理的分析研究,并结合不同黏结剂各自的优缺点,最终研发出一种复合黏结剂。该黏结剂所选用的添加剂有黏结剂A、黏结剂B、黏结剂C。经试验研究,电石用半焦优化配方方案及成本见表2。采用该配方进行生产实践,加工出来的型煤,冷强度为98.66%,热强度为95.12%,干块抗压强度9.65 MPa,热解抗压强度9.62 MPa。对优化配方型煤以及半焦进行工业分析,结果见表3,与电石用半焦产品国标(表4)对比可知:固定碳、全水分达I级标准;挥发分达II级标准,接近I级标准;灰分含量略高,距I级标准尚有一定距离。用此配方冷压成型的型煤制成的半焦,可以用作电石的碳质还原剂。

表2 优化配方方案及成本

Table 2 Optimization program and cost of formulation

名称	质量分数/%	单价/(元·t <sup>-1</sup> )	成本/元
黏结剂A	12	650	78
黏结剂B	4~6	1 500	60~90
黏结剂C	2	1 200	24
不黏煤	80~82	500	400~410

注:成本的单位为每吨型煤所需黏结剂的价格。

表3 优化配方型煤以及半焦工业分析

Table 3 Proximate of optimization formulations briquette and semi-coke %

名称	M <sub>t</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	FC <sub>d</sub>
型煤	3.36	10.38	36.29	62.32
半焦	0.49	15.31	5.05	94.41

表4 电石用半焦产品国标<sup>[24]</sup>

Table 4 GB of semi-coke products for calcium carbide<sup>[24]</sup>

项目	%		
	I级	II级	III级
V <sub>daf</sub>	≤5.0	>5.00~10.00	
FC <sub>d</sub>	>85	>80~85	
M <sub>t</sub>	≤8.0	>8.0~10.0	
A <sub>d</sub>	≤9.0	>9.00~12.00	>12.00~15.00

## 4 结 论

(1) 黏结剂在粉煤成型的过程中起着非常重要的作用。随着黏结剂A添加量的增多,型煤冷强度基本保持不变,热强度增加;随着黏结剂B添加量的增多,型煤冷、热强度提高;随着黏结剂C添加量的增多,型煤冷强度基本保持不变,热强度增加。

(2) 黏结剂A的黏结作用机理:A热解产生的液体产物流动渗透到不黏煤颗粒的孔隙和裂隙中,加强了煤与A之间的作用力,随着热解温度升高,经缩聚形成具有一定强度的块状半焦。

(3) 黏结剂B的黏结作用机理:冷压成型过程中,B的活性基团改变煤与黏结剂的接触方式,形成氢键、键桥;干燥过程中,B逐渐失去水分而固化收缩,将不黏煤粒紧密黏连;热解过程中,B中羧基分解水化,在煤粒孔隙和裂隙中形成各种形态的晶体和胶质体,依靠化学键作用力将煤颗粒紧密地黏连在一起。

(4) 黏结剂C的黏结作用机理:C的特征官能团热解,气、液、固三相混合形成流动性好的胶质体,均匀分散到不黏煤颗粒中,随着温度升高,产生的胶质体进一步热解、固化,最终形成结构稳定半焦。

(5) 采用质量分数为12%黏结剂A、4%~6%黏结剂B、2%黏结剂C混合加入不黏煤中,成型后热解制得的半焦满足电石用半焦产品的质量指标,可以代替焦炭应用于生产电石。

### 参考文献:

- [1] 王炳盛,刘亚奎.电石生产的发展方向[J].中国氯碱,2007(5):43-44.  
Wang Bingsheng, Liu Yakui. Development direction of calcium carbide production [J]. China Chlor-Alkali, 2007(5): 43-44.
- [2] 吴樟生.我国电石行业现状分析与未来展望[J].化工管理,2007(9):67-71.  
Wu Zhangsheng. Current situation and future prospect of calcium carbide industry in China [J]. Chemical Enterprise Management, 2007(9): 67-71.
- [3] 史得军,胡清勋,崔永利,等.电石合成工艺进展[J].无机盐工业,2010,42(5):8-10.

- Shi Dejun, Hu Qingxun, Cui Yongli, et al. Progress in synthesis process of calcium carbide [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42 (5) : 8 - 10.
- [4] 唐旭博, 马彩霞, 刘清雅, 等. 电石制备过程中不同含钙化合物与焦炭的反应行为研究 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38 (5) : 539 - 543.
- Tang Xubo, Ma Caixia, Liu Qingya, et al. Reactions of calcium compounds and coke for preparation of calcium carbide [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38 (5) : 539 - 543.
- [5] 徐彦龙. 浅析降低电石生产能耗的影响因素 [J]. *煤化工*, 2000 (3) : 41 - 43.
- Xu Yanlong. On factors reducing energy-consumption for calcium carbide production [J]. *Coal Chemical Industry*, 2000 (3) : 41 - 43.
- [6] 孙会青, 曲思建, 王利斌. 半焦的生产加工利用现状 [J]. *洁净煤技术*, 2008, 14 (6) : 62.
- Sun Huiqing, Qu Sijian, Wang Libin. Present situation of the semi-coke production and utilization [J]. *Clean Coal Technology*, 2008, 14 (6) : 62.
- [7] 王志勇. 关于无烟粉煤成型为气化型煤的探讨 [J]. *全国造气技术通讯*, 2009 (3) : 10 - 15.
- Wang Zhiyong. Discussion on anthracite fine coal forming gasification briquette coal [J]. *National Gasification Technology Communication*, 2009 (3) : 10 - 15.
- [8] 吉登高, 王祖讷, 张丽娟, 等. 粉煤成型原料粒度组成的试验研究 [J]. *煤炭学报*, 2005, 30 (1) : 100 - 103.
- Ji Denggao, Wang Zuna, Zhang Lijuan, et al. The examination study of the size-composition of the fine-coal briquetting [J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30 (1) : 100 - 103.
- [9] 赵玉兰, 刘翼州, 韩晋民, 等. 粉煤可压缩性与成型特性的研究 [J]. *煤炭学报*, 1999, 24 (2) : 203 - 206.
- Zhao Yulan, Liu Yizhou, Han Jinmin, et al. The research on compressibility and briquetting of fine coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 1999, 24 (2) : 203 - 206.
- [10] 张永发, 张慧荣, 田芳, 等. 无烟粉煤成型块炭化行为及热解气体生成规律 [J]. *煤炭学报*, 2011, 36 (4) : 670 - 675.
- Zhang Yongfa, Zhang Huirong, Tian Fang, et al. The characteristics of anthracite briquette carbonization and the regularity of pyrolysis gas generation during carbonization [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36 (4) : 670 - 675.
- [11] Henry Plancher, Pradeep K Agarwal, Richard Severns. Improving form coke briquette strength [J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 79 (2) : 83 - 92.
- [12] Cengizler H, Kemal M. Formeoke production from char fines of hard brown coals by air curing [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2006, 115 (3) : 132 - 138.
- [13] Blesa M J, Miranda J L, Lzquierdo M T. Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with molasses [J]. *Fuel*, 2003, 82 (8) : 943 - 947.
- [14] Yoshida T, Takanohashi T, Iino M, et al. Temperature-variable dynamic viscoelastic measurements for coal blends of coking coal with slightly coking coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 78 : 275 - 283.
- [15] Matsuura M, Sasaki M, Saito K, et al. Effects of rapid preheating on coal structure and coke strength [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 2003, 89 : 69 - 76.
- [16] 常鸿雁. 粉煤成型机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2002.
- [17] 武建军, 韩甲业, 谯天兵. 型焦制备与气化试验研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2005, 34 (6) : 779 - 783.
- Wu Jianjun, Han Jiaye, Chen Tianbing. Study of formed coke production and gasification experiment [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2005, 34 (6) : 779 - 783.
- [18] 李师仑, 高一俊, 韩锦德. 京西粉煤成型技术的研究 [J]. *煤炭学报*, 1995, 20 (5) : 535 - 539.
- Li Shilun, Gao Jun, Han Jinde. The research on briquetting of Jingxi fine coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 1995, 20 (5) : 535 - 539.
- [19] 张双全. 煤化学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009.
- [20] 朱之培, 高晋生. 煤化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [21] 郭崇涛. 煤化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [22] MT/T 925—2004. 工业型煤落下强度测定方法 [S].
- [23] MT/T 748—2007. 工业型煤冷压强度测定方法 [S].
- [24] GB 25211—2010. 兰炭产品技术条件 [S].