

X_e ---平衡湿含量 (%)

从式(2)中可以看出, $0 \leq MR \leq 1$, 而且所有的曲线具有共同的起点(0, 1)和终点(∞ , 0), 但是中间变化趋势却各不相同, 见图5。

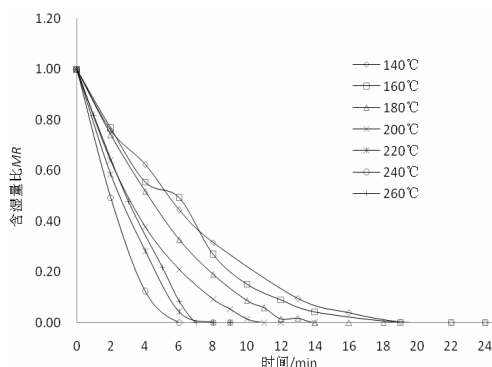


图5 不同温度下用MR表示的干燥特性曲线
(N_2 :air[体积比]为1:1; 临界流化速率为 $38m^3/h$)

Fig5 drying characteristic curves represented by MR at different temperatures

(N_2 :air[V]=1:1; critical flow rate = $38m^3/h$)

由图5褐煤不同温度下用MR表示的干燥特性曲线可以看出, 煤样的干基湿含量达到3%左右时, 其干燥速率变得很小。可以推测, 褐煤由于煤化程度低, 成煤时间短, 本身含有很多的活性基团, 如羟基-OH、羧基-COOH、羰基>C=O、胺基-NH₂等, 易与水以氢键的形式结合, 导致煤粒中水含量大。同时, 煤粒是多孔性物料, 具有很大的比表面积, 表面自由能较高, 具有吸附性, 因而褐煤属于吸湿性多孔物料, 从而对水有一定的吸附和结合, 称为吸附化学结合水, 是水在微粒多孔胶体里的一种结合形式。这种化学结合水既不同于表面水(外水), 也不同于结晶水。表面水完全靠物理吸附于煤粒的表面, 易于干燥脱去; 结晶水属于分子结构水, 很难除去; 化学结合水脱去难易程度介于两者之间, 要脱去这些化学结合水需要消耗一定的能量。

一般来说, 当煤粒湿含量比较大时, 煤粒内的水分部分以液态水形式移至煤粒表面的蒸发层, 蒸发后以蒸汽形式移出。在蒸发开始阶段, 蒸发层靠近煤粒表面, 然后逐渐向煤粒内部移动, 向内部移动的越深, 煤粒湿含量越小, 则煤粒孔隙中的流动阻力越大, 此时煤粒内湿量传输以蒸汽迁移为主, 由此排出一定的水分所需要的时间更多。

5 结论

1、根据不同粒级褐煤煤样的流态化实验, 确定了不同粒级褐煤的临界流化风速。全粒级煤粒临界流化风速为 $36m^3/h$, $0.50-1.25mm$ 、 $1.25-2.00mm$ 、 $2.00-3.00mm$ 粒级煤粒临界流化风速依次为 $20m^3/h$ 、 $40m^3/h$ 、 $50m^3/h$ 。

2、当干燥介质的温度、湿度、流动速度等因素恒定的情况下, 褐煤煤粒的静态干燥脱水速度很慢。煤样的干基湿含量降到 5.21%需要干燥 30 分钟, 降到 0.61%需要在烘箱中干燥 60min, 从能耗来看, 对褐煤的脱水干燥, 水分控制在 5%左右为宜。

3、流化床干燥具有快速干燥脱水特性, 对于全粒级褐煤煤样, 当干燥温度小于 $200^\circ C$ 温度范围, 达到煤样临界干基湿含量的时间随干燥温度升高而减小, 去除煤样外在水分达到煤样临界干基湿含量所用的时间最少为 8min。而当干燥介质温度大于 $220^\circ C$ 时, 干燥速度加快, 达到煤样临界干基湿含量的时间缩短到 5min。

4、得到全粒级褐煤煤样的干燥脱水特性方程, 符合单项扩散模型 $M = Aa^{-Bx}$ 其干燥规律与干燥介质温度和风速有密切关系。依据该模型, 可以对实际生产起到重要的指导作用。在生产工况稳定的情况下, 可以通过抽样检查来求得干燥到最终水分所需要的时间, 避免干燥时间过长而造成燃料及电力的浪费, 或者干燥时间不够致使煤样水分达不到要求。

References (参考文献)

- [1] Zhao Zhenxin, Zhu Shuquan, Ma Mingjie. Comprehensive and Optimal Utilization of Lignite in China[J], *Clean Coal Technology*, 2008,14(1), P28-31
赵振新, 朱书全, 马名杰等. 中国褐煤的综合优化利用[J]. 洁净煤技术, 2008,14(1), P28-31
- [2] Kucuk A, Kadoglu Y, Gulaboglu M. S. A Study of Spontaneous Combustion Characteristics of a Turkish Lignite: Particle Size, Moisture of Coal, Humidity of Air[J], *Combustion and Flame*, 2003(133), P255 - 261.
- [3] Jin Guomiao. Drying Equipment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002
金国淼. 《干燥设备》[M], 化学工业出版社, 2002
- [4] Lakoff M.B. Dry in Chemical Industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983
雷可夫 M.B. 《化学工业中的干燥》[M], 化学工业出版社, 1983
- [5] Li Jianguo, Zhao Lijuan, Pan Yongkang. Application of Fluidized-bed in Thermal Drying of Biological Materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005,24(2), P190-192
李建国, 赵丽娟, 潘永康等. 流化床在生物物料热力干燥中的应用[J]. 化工进展, 2005,24(2), P190-192
- [6] Hector A. Leglesias, Handbook of Food. Isotherms, Academic Press. Inc, New York, 1982

Studies on Drying Kinetics of Lignite

Zhenxin Zhao¹, Buwei Ma², Yinfeng Lin¹, Shuquan Zhu²

¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan, Henan, China

² School of Chemistry & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing, China

Email: zzx@hncj.edu.cn

Abstract: This study takes lignite in Inner Mongolia as its object, takes 10.5% oxygen gas as the drying medium to conduct experiments of fluid bed drying. The essay shows that the lignite fluidized bed drying process composes of constant rate drying stage and falling rate drying period. The turning point of coal moisture content is 5% on drying basis. Drying velocity is controlled by the rate of moisture moving from the grains to the surface in the deceleration phase of the drying. The drying efficiency of coal is related to the moisture of lignite. To reduce the feed water, can effectively reduce the drying time and improve drying efficiency. Coal samples before and after dehydration only in the absorption peak intensity of some absorbing great changes have taken place, the main structure of the coal sample did not change.

Keywords: lignite; dynamics; drying; fluidized bed

褐煤的干燥动力学特性

赵振新¹, 马步伟¹, 李银锋¹, 朱书全²

¹ 河南城建学院化学与化学工程系, 平顶山市, 河南, 中国 467044

² 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083

Email: zzx@hncj.edu.cn

摘要: 本文以内蒙古褐煤为研究对象, 以含氧量 10.5%左右的烟气为干燥介质, 通过褐煤的干燥脱水实验, 褐煤的流化床干燥过程分为恒速干燥阶段和降速干燥阶段。煤样的拐点干基湿含量为 5%, 在降速阶段的干燥速度由颗粒内部湿分向表面运动的速度控制。试验煤样的干燥效率和褐煤的水分有关, 降低入料水分, 可有效缩短干燥时间, 提高干燥效率。煤样脱水前后只是在某些吸收峰的吸收强度上发生了较大的变化, 煤样的主体结构未发生变化。

关键词: 褐煤; 动力学; 干燥; 流化床

1 引言

能源与环境是国民经济和社会可持续发展的重要保证。预计到 2020 年, 煤炭在国家能源构成中仍将在 60%左右。我国煤炭资源储量相对丰富, 截至 2008 年, 我国煤炭产量已经达到 27.16 亿吨, 已探明的褐煤查明资源储量达 3100 多亿吨, 占全国煤炭储量的 27.56%。据最新的统计数字, 截至 2009 年 11 月, 内蒙古目前已查明煤炭资源矿产地 446 处, 查明和预查资源储量 7000 亿吨。

优质褐煤虽然灰分含量低, 但由于褐煤煤化程度低, 受成煤时代的影响, 一般全水分 (Mt) 含量都很高, 在 25%~40%, 如内蒙古的霍林河褐煤的全水为 32.20%^[1]。而且褐煤暴露在大气中, 很容易产生龟裂、

自燃, 难以储存, 同时长距离运输高水分、低热值的褐煤在经济上是不合算的。因此降低水分、提高能量密度便成为褐煤加工利用的关键问题之一。美国曾对褐煤进行了干燥加工研究发现, 一种水分 42.52%、发热量 11.93MJ/kg 的褐煤, 经 2.02MPa 的蒸汽处理后其水分降至 14.43%, 发热量增加到 18.08MJ/kg, 相当提高热值 51.6%^[2]。因此, 对褐煤进行提质、降低水分、提高发热量、增加适用性, 对建设资源节约型社会, 保证国民经济的可持续发展, 具有重要的理论和实际意义。

2 实验仪器及步骤

2.1 煤样的选择

本试验的样品是经制样后的内蒙古褐煤，在制样过程中有部分水分蒸发。制备后的煤样密封保存备用。研究的目的是模拟试验线干燥设备，考察褐煤在不同粒度、介质和温度下的动静态脱水提质改性特性。

2.2 主要试验仪器和设备

傅立叶变换红外光谱仪：Nicolet Magna-IR750 750750
 电热恒温鼓风干燥箱：ASAP2010
 分析天平：DHG-9070A 型
 精密电子天平：LS-C(1)
 球磨机：JJ500 型
 箱式电阻炉：SX2-4-10

2.3 褐煤的动态干燥脱水

预热流化床至设定温度（140℃，160℃，180℃，200℃，220℃，240℃，260℃），称取一定量的物料投入流化床内。干燥气流采用氮气与空气比为 1:1 的混合气体（模拟烟气），设定相对湿含量值在 2% 左右，其中氧气含量为 10.5%。空气通过鼓风机进入空气转子流量计。

打开流化床进风口阀门及电加热装置，将干燥气流流量调整到能够在流化床炉体中部取样口取到样品为止，此流速为实验所需的临界流化速率。当干燥气流经电加热器加到设定温度后开始计时，并取样、称重。之后，每 1~2min.从流化床取样一次，称重后的煤样放置于干燥箱中 105℃ 下干燥 2 小时，再次称重，计算试样干基湿含量。

干基湿含量计算^[3]：

$$X_d = \frac{G_1 - G_2}{G_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中， X_d ：干基湿含量（kg/kg 或%）；

G_1 ：湿煤样重（kg）；

G_2 ：干燥后煤样重（kg）。

3 结果与分析

3.1 平衡含湿量

褐煤煤粒在温度、湿度恒定的介质中干燥足够长的时间后，煤粒表面水蒸气分压与介质气流含水蒸气分压力相等，煤粒的湿含量不再发生变化，干燥即达到了平衡状态，此时煤粒的干基湿含量即为平衡湿含量。在干燥过程的内部水分的迁移控制阶段，干燥过程的推动力是以煤粒的初始含湿量 X 与平衡湿含量的差值 ($X - X_e$) 来表示的，所以平衡湿含量 X_e 是研究煤

粒干燥特性的一个重要参数。平衡湿含量 X_e 的值由干燥介质气体的温度、绝对温度和固体的含水性质决定，对于相同气象条件，不同类型物料的 X_e 值是相悬殊的，由于影响 X_e 值因素的复杂性，很难提出一个通用的准确的平衡湿含量计算式。

理论上煤粒表面的水蒸气分压力是煤粒温度和含湿量的函数，而介质气流中水蒸气分压力受介质气流温度和相对湿度的制约，因此，本实验采用 Henderson 半经验方程式，将平衡状态下褐煤煤粒的含湿量表示成介质气流的热力学温度 T (°C) 和其相对湿度 θ (%) 的函数，其函数关系式为：

$$X_e = A \left[\frac{1}{T} \ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) \right]^B$$

通过表1拟合实验数据，用最小二乘法回归得出结果： $A = 0.02397$ 、 $B = 0.1924$ ，线性相关系数为 0.948，说明所选的经验模型比较合适。

表 1 褐煤煤样的干燥实验参数

| 干燥温度 (°C) | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | 240 | 260 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 初始湿含量 (%) | 29.2 | 30.5 | 34.9 | 37.6 | 28.0 | 28.9 | 34.6 |
| 平衡湿含量 (%) | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.8 | 0.6 | 0.4 |

3.2 干燥速率

当热气体作为干燥介质时，Yun^[4]等在研究人参切片干燥特性过程中，发现影响干燥速率的最重要因素是温度，Pathak^[5]在研究油菜籽干燥模型中也发现温度影响最重要，其次是风速和相对湿度等。

湿物料的热力干燥通常分为两步进行：首先，物料与热介质接触，热量从周围环境传递到物料表面，使物料表面水分蒸发。此过程的干燥速率取决于物料温度、干燥介质温度、湿度和干燥介质的流速、暴露的表面积和干燥风压等外部条件。被蒸发的主要是物料表面水分，也称恒速干燥过程。其次，内部水分传递到物料表面随之蒸发。物料内部水分的迁移是物料性质、温度和湿含量的函数。被蒸发的主要是内部水分，也称降速干燥过程^[6]。

干燥速率定义为单位时间、定位干燥表面积所除去的湿分含量，以 R 表示：

$$R = -\frac{W dx}{A dt}$$

式中： W ：被干燥物料的质量， kg ；

A ：干燥介质和被干燥物料的接触面积， m^2 ；

X ：物料的干基湿含量， $kg \text{ 水}/kg \text{ 干料}$ ；

t ：干燥时间， s (min 或 h)

有时干燥介质和被干燥物料的接触面积 A 难以测定，则通常用干燥强度 N ($kg \text{ 水}/kg \text{ 干料}\cdot s$ 或 $\%/s$) 表示干燥进行的速率：

$$N = \frac{dx}{dt}$$

图 1 给出了褐煤煤样不同温度下的干燥速率曲线，由图可知：褐煤煤样的干燥阶段分界不是很明显。理论上，干燥初期，由于煤粒表面含有大量的自由水，同时由于煤粒本身的导热性和体积因素的影响，褐煤煤粒与干燥介质接触时，不可能马上达到 $100^\circ C$ 左右的温度。在此阶段，煤粒表面的水分先被蒸发掉，控制速率的是水蒸气穿过空气-水分界面（气膜）的扩散，此阶段煤粒的干燥速率约等于纯水的气化速度，床层温度变化亦不明显，为等速干燥阶段，褐煤的等速干燥阶段很短。

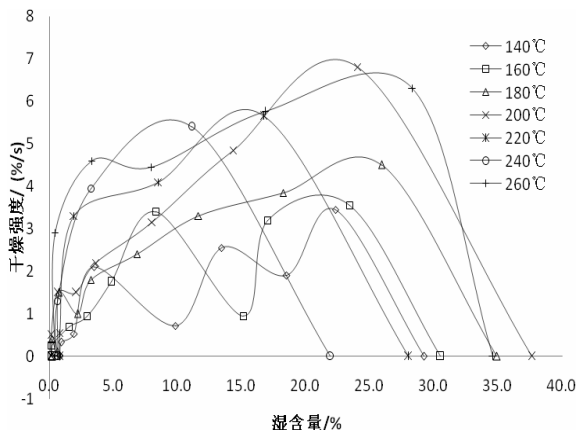


图1 褐煤不同温度下的干燥速率曲线

(N_2 :air[体积比]为1:1; 临界流化速率为 $38m^3/h$)

Fig1 drying rate curves at different temperatures

(N_2 :air[V]=1:1; critical flow rate = $38m^3/h$)

在等速阶段后期，煤粒内部的传质分成三个区域：近煤粒中心部位的毛细管流动；近煤粒表面的蒸发-冷凝；介于前两者的过渡区。由于煤粒内部水分浓度比表面水分浓度大，水分界面可能内移，水分克服毛

细管力作用从煤粒内部逐步向外扩散，干燥速率有所减慢，即进入降速干燥过程，也就是煤粒内水的去除阶段。随着煤粒含水量的降低，煤粒内部水分扩散到煤粒表面的速度逐渐降低。此时热量先传到煤粒表面，再向煤粒内部传递，由于干湿界面的深度逐渐增大，而煤粒外部干区的导热系数非常小，故此时干燥速率受热传导的影响加大。随着热干燥介质热量的不断传入，煤粒内部水分要挣脱氢键和范德华力的束缚扩散到煤粒表面，并在煤粒表面汽化。水蒸气不断地被热气流带走，煤粒的水分就不断下降，此时的干燥速率收煤粒表面传质所控制，煤粒温度开始升高，表现为床层温度迅速升高。当煤粒的水蒸气压力与周围的水蒸气压力达到平衡时，煤粒的含水量下降到平衡湿含量，干燥过程结束。

表 2 给出了煤样初始湿含量为 $28.0 \sim 38.0 kg/kg$ 煤样的平均干燥速率、干燥温度和干燥时间的关系。干燥温度为 $140^\circ C$ 、 $160^\circ C$ 、 $180^\circ C$ 时，煤样的平均干燥速率分别为 $1.17kg/(kg\cdot min)$ 、 $1.27kg/(kg\cdot min)$ 、 $1.84kg/(kg\cdot min)$ ；干燥温度为 $200^\circ C$ 、 $220^\circ C$ 、 $240^\circ C$ 、 $260^\circ C$ 时，则分别为 $3.13kg/(kg\cdot min)$ 、 $3.50kg/(kg\cdot min)$ 、 $3.67kg/(kg\cdot min)$ 、 $4.33 kg/(kg\cdot min)$ 。平均干燥速率随干燥温度增加而增加。而且平均干燥速率从干燥温度 $200^\circ C$ 开始明显增加，在干燥温度为 $260^\circ C$ 时，平均干燥速率最大。

表 2 褐煤煤粒干燥速率参数

| Table 2 Dryness velocity parameters of brown coal particles | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 干燥温度 ($^\circ C$) | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | 240 | 260 |
| 初始湿含量 (kg/kg) | 29.2 | 30.5 | 34.9 | 37.6 | 28.0 | 28.9 | 34.6 |
| 完全干燥时间 (min) | 25 | 24 | 19 | 12 | 8 | 8 | 8 |
| 平均干燥速率 (kg/min) | 1.17 | 1.27 | 1.84 | 3.13 | 3.50 | 3.67 | 4.33 |

注：完全干燥时间以煤样湿含量为 0 时计；平均干燥速率为完全干燥时间与煤样初始湿含量的比值。

3.3 褐煤干燥脱水前后的红外分析

褐煤由于煤化程度低，成煤时间短，本身含有很多的活性基团，如羧基- $COOH$ 、羟基- OH 、羰基 $>C=O$ 、胺基- NH_2 等，易与水以氢键的形式结合，导致煤粒中水含量大。年轻的褐煤含氧量较高，一般为

15%~30%，主要的含氧官能团是羧基和羟基，羧基的存在是褐煤的主要特征。褐煤中羟基存在形式为酸性酚羟基，而醇羟基很少^[7]。许多研究者对煤中的含氧官能团进行了研究。舒新前^[8]等人认为煤中的氧包括极性态和非极性态，前者如羟基、羧基、酚羟基，后者如醚氧基，其中前者的极性较强，可以以偶极作用力与水分子的氢以氢键的形式缔合，所以相对活性较强，属于活性含氧基团。本章利用先进的显微红外光谱分析技术，测试与分析了流化床干燥脱水煤样的煤结构变化，以研究褐煤干燥脱水的规律。

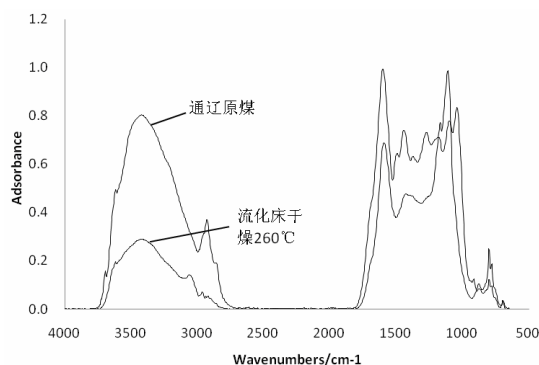


图2 褐煤干燥前后的红外光谱分析图的比较

Fig.2 Comparison of FTIR spectra of before and after dried brown coal

由于褐煤原煤在脱水干燥过程中煤中官能团氧化，同时煤上的支链与桥键也会发生部分断裂，导致煤样上的官能团数量发生变化。分析图2可以明显的看出，在 3400cm^{-1} 处原煤与 260°C 下流化床干燥煤样的红外谱图存在着很大的差异。原煤在此处的吸收峰面积（394.29）比流化床干燥后的煤样在此处的吸收峰面积（135.00）大了很多，并且吸收强度也很高。原煤煤样在 2939cm^{-1} 和 2897cm^{-1} 处有两个尖锐的吸收带，是来自于煤中C-H的面内对称和反对称伸缩振动，这些 $-\text{CH}_2$ 全部处在脂肪链及饱和脂环中。经过 260°C 流化床干燥以后，在此处的吸收强度大为减弱，吸收峰面积也由42.40锐减到6.54，说明褐煤在流化床干燥过程中，有大量的小分子烷基侧链发生断裂析出。此外，原煤煤样在 1600cm^{-1} 处的吸收峰面积也比 260°C 下流化床干燥煤样大，它是由三种结构的伸缩振动吸收峰组成的：一是具有 $-\text{O}$ 取代的C-C（Ar）伸缩振动吸收峰；二是 $>\text{C}-\text{O}$ 与 $-\text{OH}$ 形成的氢键共振吸收峰，是煤中羧基的贡献；三是 $>\text{C}-\text{O}$ 与某些多环苯酚的强烈氢键缔合作用引起的伸缩振动吸收峰。通过比较褐煤流化床脱水干燥前后的红外谱图，可以

发现：煤样脱水前后只是在某些吸收峰的吸收强度上发生了较大的变化，煤样的主体结构未发生变化。

4 结论

1、通过实验的到平衡状态下褐煤煤粒的平衡湿含量半经验方程 $X_g = A \left[\frac{1}{r} \ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) \right]^B$ ，拟合实验数据，用最小二乘法回归得出结果： $A = 0.02397$ 、 $B = 0.1924$ ，线性相关系数为0.948，说明所选的经验模型比较合适。

2、褐煤煤样的流化床干燥过程分为恒速干燥阶段和降速干燥阶段，但不存在很明显的界限，煤样的拐点干基湿含量为5%，在降速阶段的干燥速度由颗粒内部湿分向表面运动的速度控制

3、褐煤属低变质程度煤种，含有较多的羟基、羧基等含氧官能团，经流化床干燥后，煤样的羟基等含量明显降低，但是，煤样脱水前后只是在某些吸收峰的吸收强度上发生了较大的变化，煤样的主体结构未发生变化。

References (参考文献)

- [1] Zhao Zhenxin, Zhu Shuquan, Ma Mingjie. Comprehensive and Optimal Utilization of Lignite in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2008,14(1), P28-31
赵振新, 朱书全, 马名杰等. 中国褐煤的综合优化利用[J]. 洁净煤技术, 2008,14(1), P28-31
- [2] Kucuk A, Kadoglu Y, Gulaboglu M. S. A Study of Spontaneous Combustion Characteristics of a Turkish Lignite: Particle Size, Moisture of Coal, Humidity of Air[J]. *Combustion and Flame*, 2003(133), P255-261.
- [3] Wang Lei, Zhang Mingchuan, Lv Tai. Experimental study on drying characteristics of wet fly ash[J]. *Chemical Engineering*. 2005,33 (4), P8-11
王雷, 章明川, 吕太等. 粉煤灰干燥特性的实验研究[J]. 化学工程. 2005,33 (4), P8-11
- [4] Yunfei Li R, Morey V. Thin-layer drying rates and quality of cultivated american ginseng [J]. *TRANSASAE*, 1987, 30(3), P842-847
- [5] Pathak P. K., Agrawal Y. C., Singh B. P. N. Thin-layer drying model for rapeseed [J]. *TRANSASAE*, 1991, 34(6), P2505-2508
- [6] Kee R.B. Drying principles and practice[M]. Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House Co., Ltd, 1986
基伊 R.B. 《干燥原理及应用》[M]. 上海科学技术文献出版社有限公司, 1986
- [7] Zhao Zhenxin. Research on Upgrading and Modifying Brown Coal and Preparation and Properties of Coal Water Slurry[D]. *School of Chemistry & Environmental Engineering*, 2008
赵振新. 褐煤的提质及制备水煤浆的技术与性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2008
- [8] Shu Xinqian, Wang Zuna. Structural Characteristics and Differences of Petrographic Components of Shenfu Coal[J]. *Fuel Chemistry and Technology*. 1996,24 (5), P426
舒新前, 王祖纳等. 神府煤煤岩组分的结构特征及其差异[J]. 燃料化学学报. 1996,24 (5), P426