

## 不同干燥方式对褐煤孔结构及复吸特性的影响

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

(1. 中国矿业大学 煤炭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:** 采用低温氮吸附法和扫描电子显微镜, 研究了氮气干燥、空气干燥、热压干燥前后煤样的孔隙结构和表面特性, 同时对干燥后煤样进行了复吸试验研究。结果表明: 氮气干燥和空气干燥后煤样的比表面积、孔容和平均孔径均增大; 热压干燥后煤样的比表面积和孔容降低, 平均孔径增大。扫描电镜显示, 空气干燥和氮气干燥后煤颗粒表面更加不平整, 裂缝变大、孔洞增多; 而热压干燥后煤样表面变得平滑, 裂缝被挤压在一起, 孔洞减少。复吸试验结果表明: 干燥后煤样复吸 25 h 后, 复吸曲线趋于平缓, 氮气干燥和空气干燥煤样复吸后的水分在 13% 左右, 热压干燥煤样复吸后水分为 9%, 且热压干燥煤样的水分复吸速率较小。

**关键词:** 褐煤; 孔隙结构; 复吸; 氮气干燥; 空气干燥; 热压干燥

**中图分类号:** TQ531 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2012)10-0100-04

### Study on Different Dry Methods Affected to Porous Structure of Lignite and Re-adsorption Characteristic

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

(1. Research Center of Coal Processing and Clean Engineering Technology, 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 low temperature nitrogen adsorption method and the scanning electron microscope was applied to study the porous structure and surface features of the coal sample before and after the nitrogen gas drying, air dry and thermal press dry and the study of the re-adsorption was conducted on the coal samples after dried. The results showed that the specific surface area, pore volume and pore average diameter of the coal sample after the nitrogen air dry and air dry were increased. The specific surface area, pore volume and pore average diameter of the coal sample after thermal press dry were decreased. The scanning electron microscope showed that the particle surface of the coal sample after the air dry and nitrogen dry was more uneven, the cracks became larger and the pores were increased. After the thermal press dry, the surface of the coal samples became flat and smooth, the cracks were squeezed together and the pores were reduced. The re-adsorption experiment results showed that after 25 h re-adsorption of the coal sample dried, the re-adsorption curve was flat in tendency, the moisture content after the re-adsorption of the coal sample after the nitrogen dry and air dry was about 13%, the moisture content of the coal sample after the thermal press dry was 9% and the moisture re-adsorption rate of the thermal press dry coal sample was lower.

**Key words:** lignite; porous structure; re-adsorption; nitrogen gas dry; air dry; thermal press dry

褐煤世界储量丰富, 据测算<sup>[1]</sup>, 约占世界煤炭储量的 40%。褐煤是煤化程度最低的煤种之一, 具有高水分、低热值的特点, 一般不适合长距离运输和长时间储存, 因此目前褐煤主要用于坑口燃烧发电<sup>[2]</sup>, 且利用过程(由于含水量高)存在燃烧效率低、尾气排放量大, 装置运行不稳定等问题。

因此, 如何对其高效脱水提质成了褐煤开发利用的关键问题。褐煤是由不同孔径分布组成的多孔固态物质, 孔隙结构极为发达, 内部和表面存在由有机质和矿物质形成的不同形状的孔。干燥后煤样表面存在大量孔洞、裂缝, 具有很大的比表面积, 会在潮湿的环境中吸水, 产生复吸现象。在这个过程

收稿日期: 2012-08-11; 责任编辑: 代艳玲

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

作者简介: 周国莉(1984—), 女, 山西夏县人, 博士研究生。联系人: 武建军, 教授, 博士生导师。Tel: 0516-83591115

网络出版时间: 2012-10-18 09:32:34; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20121018.0932.025.html>

引用格式: 周国莉, 武建军, 李国宁, 等. 不同干燥方式对褐煤孔结构及复吸特性的影响[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 100-103.

中,褐煤会重新吸收周围环境中的水分,这在一定程度上降低了褐煤脱水的效果。魏广学等<sup>[3]</sup>采用饱和蒸气作为热源对褐煤中的水分进行脱除,研究表明,经处理后褐煤的热值得到较大提高,且褐煤产品抗吸湿性能有了明显改善。此后其他学者<sup>[4-12]</sup>对褐煤干燥脱水也进行了相关或相似的研究。笔者采用热空气、氮气和热压 3 种干燥方式对蒙东褐煤进行干燥,分别用比表面积测定仪和扫描电镜 (SEM) 分析干燥方式对褐煤孔结构变化的

影响规律,并对褐煤的复吸特性进行了研究,这对褐煤脱水以及防止脱水褐煤复吸有一定指导意义,以期对蒙东褐煤干燥提质工艺选择提供参考。

## 1 试 验

### 1.1 试验原料

采用蒙东地区白音华褐煤为原料,选用氮气干燥、空气干燥、热压干燥后粒径为 1~3 mm 的煤样为试验对象。煤样煤质分析结果见表 1 和表 2。

表 1 原煤煤质分析

工业分析 / %					元素分析 (干燥无灰基) / %					发热量 $Q_{\text{net,ar}} /$
$M_{\text{ar}}$	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{d}}$	$V_{\text{daf}}$	$FC_{\text{daf}}$	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{O})$	$w(\text{N})$	$w(\text{S})_{\text{t}}$	( $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
33.22	10.23	15.03	41.19	58.81	77.05	5.21	16.24	0.79	0.65	13.07

表 2 干燥煤样煤质分析

煤样	全水 分 / %	失水 量 / %	$A_{\text{d}} /$ %	$V_{\text{daf}} /$ %	$FC_{\text{daf}} /$ %	$w(\text{S})_{\text{t,daf}} /$ %	$Q_{\text{net,ar}} /$ ( $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
1	3.69	29.63	15.01	41.89	58.11	0.58	19.14
2	6.11	27.21	15.17	41.43	58.57	0.69	18.65
3	6.86	26.46	15.04	41.05	58.95	0.52	18.49

注:煤样 1、2、3 分别经过氮气干燥、空气干燥、热压干燥处理。

由表 1 和表 2 可知,原煤的收到基全水分含量为 33.32%,水分含量较高,其低位发热量只有 13.07 MJ/kg,仅折合为 0.45 kg 标准煤,氮气干燥、空气干燥、热压干燥后煤样的发热量都比原煤大,这是因为干燥在脱除了煤样中水分的同时,煤中挥发分与固定碳的含量并没有大的变化,燃烧时减少了水蒸发所消耗的汽化潜热的损失。干燥后褐煤的灰分、挥发分、全硫含量并没有明显的变化,说明干燥过程中煤样没有发生热解或燃烧反应,煤质没有发生大的改变。干燥处理主要是脱除了煤样中的外在水分和少量的内在水,干燥后煤样的发热量随着水分脱除的增加而增大。

### 1.2 试验仪器与方法

采用 AUTOSORB-1-mp 比表面孔径测定仪对 3 种不同干燥工艺的煤样测定其孔结构。以  $\text{N}_2$  为吸附质,在液氮温度 ( $-196^\circ\text{C}$ ) 下进行吸附,应用 BET 方程来确定煤的比表面积,应用分布密度函数理论 DFT (Density Functional Theory) 得到煤的孔容、平均孔径以及孔径分布<sup>[13-14]</sup>,分析结果由联机计算机计算得出。利用扫描电镜 (SEM)

观察原煤与干燥后褐煤表面孔隙的形态、大小、连通性,以分析其表面结构受干燥条件的影响情况<sup>[15]</sup>。

采用恒温恒湿箱对不同干燥方式后的煤样进行复吸试验,取 3 种干燥后的煤样置于表面皿中,平铺成厚 0.5~1.0 cm 的薄层,调节恒温恒湿箱中相对湿度为 80%,温度为 25  $^\circ\text{C}$ 。每隔 2.5 h 对煤样进行一次称重,计算质量增量,得到水分复吸量。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 不同干燥方式煤样的孔结构分析

由表 3 可知,原煤比表面积为 3.675  $\text{m}^2/\text{g}$ ,氮气干燥、空气干燥后煤样的比表面积相比原煤增大 18.3% 和 15.1%。而热压干燥后煤样的比表面积相比原煤减少 33.3%。原煤孔容 0.018 9  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,氮气干燥、空气干燥后煤样的孔容相比原煤分别增大 22.0% 和 21.7%,热压干燥后煤样的孔容相比原煤减少 30.2%。原煤平均孔径为 205.8  $\text{\AA}$ ,氮气干燥、空气干燥、热压干燥后煤样平均孔径相比原煤分别增大 3.4%、3.3%、2.4%。可以看出,褐煤干燥过程中温度、压力等条件对平均孔径变化的影响,要小于对比表面积和孔容变化的影响。其中,对于热压干燥煤样,孔体积在高压作用下有减小,但其受压力的影响小于比表面积受压力的影响,这与李培等<sup>[16]</sup>研究结果一致。

氮气干燥和空气干燥后,煤样的比表面积、孔容和平均孔径均增大,说明在干燥过程中水分的蒸发使原煤中一些封闭的孔打开,煤样表面与内部质

通,同时产生新的孔洞,煤样与空气中水分、氧气的接触面积增大,加大了煤孔隙吸附水的能力。热压干燥后煤样的比表面积和孔容降低,而平均孔径增大,说明在热压过程中煤颗粒被挤压,煤的内部结构遭到破坏,煤表面发生的脱羧反应和羟基缩合反应使煤中的孔隙封闭<sup>[17]</sup>,煤中小孔被热压过程中产生的凝胶化组织所堵塞,同时由于煤中的水在压力作用下需要析出使煤样在中孔和大孔处出现了通透性孔洞,导致热压干燥后煤的平均孔径增大。孔容的降低减少了煤内部孔隙中水分存在的概率,同时降低了煤孔隙吸附水的能力。

表 3 原煤和干燥煤样孔结构测定结果

煤样	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔 径/ $\text{\AA}$
原煤	3.675	0.018 9	205.8
氮气干燥煤样	4.340	0.023 1	212.8
空气干燥煤样	4.230	0.023 0	212.5
热压干燥煤样	2.452	0.013 2	210.8

注:  $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 。

## 2.2 煤样表面结构扫描电镜分析

扫描电镜(SEM)是研究煤颗粒理化特性的有效手段之一<sup>[18]</sup>,图1为原煤以及不同干燥方式干燥后煤样颗粒扫描电镜图(放大倍数1 000倍)。

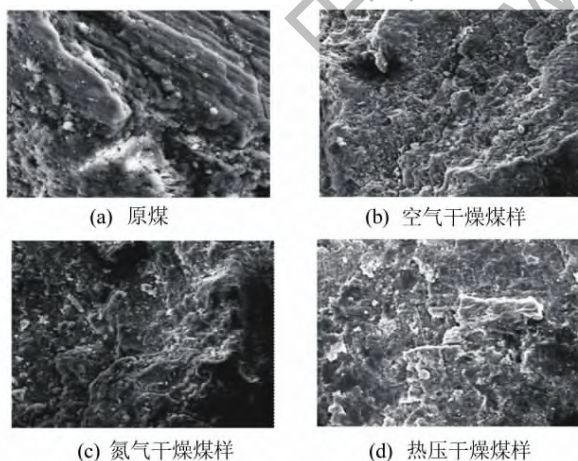


图1 原煤及不同干燥煤样颗粒的SEM图

从图1a可以看出,褐煤表面相对比较平整光滑,颗粒表面有少量裂缝和孔洞,原煤的煤质发育程度较低,含有大量木质结构组分。由图1b可知,空气干燥后煤样表面裂缝变宽、变深,表面细小煤粒增多,孔洞增多。由图1c可知,氮气干燥后煤

样表面与空气干燥煤样表面相似,干燥煤样表面与原煤相比更加粗糙,产生大量细小煤粉。由图1d可知,热压干燥后煤样裂缝变得细长,煤颗粒被挤压在一起,沟壑状结构减少,煤颗粒表面变得光滑,且颗粒表面出现凝胶化组织。

比较原煤及干燥后煤样的SEM图可以发现空气干燥、氮气干燥后煤颗粒表面形貌发生较大变化,煤样表面原有的光滑度及结构遭到破坏,煤表面变得不平整,产生大量细小煤粉附着于煤表面,裂缝变大、孔洞增多,煤样比表面积增大,使得干燥后煤样复吸水及氧气的能力增强;而热压干燥后煤样表面变得平滑,产生凝胶化组织,颗粒表面孔洞减少,裂缝被挤压在一起,降低了煤样的比表面积,煤表面与空气中水分的接触面积变小,干燥后煤样的复吸情况可以得到有效抑制。

## 2.3 干燥后褐煤的复吸试验

干燥后煤样表面存在大量空的孔洞、裂缝,会在潮湿的环境中吸水,产生复吸现象。脱水后褐煤若不立即使用,就需存储或转运。在此过程中,褐煤会重新吸收周围环境中的水分,这在一定程度上降低了褐煤脱水效果。由于复吸过程为放热过程,复吸水分的同时煤样也在吸附氧气,使煤样氧化自燃概率增大,所以需研究干燥后煤样复吸情况。

由图2可以看出,氮气干燥和空气干燥后煤样在复吸初始阶段水分增加较快,在前25 h内复吸速率较快,以后复吸曲线趋于平缓,最后水分稳定在13%左右;热压干燥后煤样复吸速率较慢,且最后水分稳定在9%左右。推测可能的原因是:氮气干燥和空气干燥后煤样中的水分被大量脱除,而留下大量孔隙,在复吸初始阶段,煤样吸水速率较快,当煤样中的水分与恒温恒湿箱中水分达到平衡时,复吸速率降低;而热压干燥后煤样被压实,表面变得光滑,煤的孔隙率降低,煤的结构遭到破坏,水分不能进入煤内部孔洞中,复吸速率小于氮

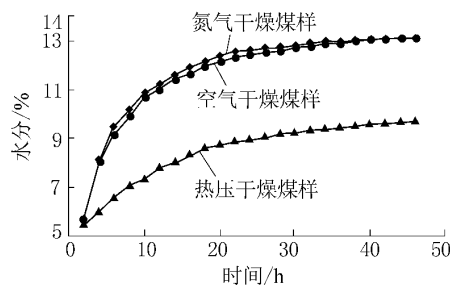


图2 干燥后褐煤的复吸曲线

气干燥及空气干燥后的煤样, 水分平衡时煤样含水量也低于前两者。

比较氮气和空气的干燥效果, 发现氮气干燥效果优于空气干燥, 两者干燥后最大失水量均可达到 32%, 而热压干燥后最大失水量仅为 26%, 从失水量上来说, 热压干燥没有热气体 (氮气、空气) 干燥的效果好; 但热压干燥后煤样的复吸情况要明显优于热气体干燥, 热压干燥后煤样在潮湿的环境中不易吸水, 同时热压后煤样成型便于运输, 从这点上看热压干燥方法要优于热气体干燥。

### 3 结 论

1) 3 种不同方式干燥后褐煤的低位发热量均大于原煤, 由原煤的 13.07 MJ/kg 提高到 18.49 MJ/kg 以上, 干燥后煤质未发生大的改变。

2) 氮气干燥和空气干燥后煤样的比表面积、孔容和平均孔径均增大, 说明在干燥过程中原煤中一些封闭的孔被打开, 煤表面与内部贯通。热压干燥后煤样的比表面积和孔容降低, 而平均孔径增大, 说明在热压过程中煤颗粒被挤压, 内部结构遭到破坏, 热压过程中产生的凝胶化组织将内部小孔堵塞, 同时煤样在中孔和大孔处出现了通透性孔洞, 导致热压干燥后煤的平均孔径增大。

3) 氮气干燥和空气干燥使煤样表面不光滑, 产生大量裂缝和细小粉粒, 比表面积、孔容增大, 增加了煤与空气中水分的接触面积, 使干燥后煤样吸附水的能力增强; 热压干燥后煤样表面光滑, 产生凝胶化组织堵塞部分孔洞, 比表面积、孔容降低, 减少了煤与空气中水分的接触面积, 使干燥后煤样复吸能力降低。

4) 氮气和空气干燥后煤样在复吸过程中前 25 h 内复吸速率较快, 而在 25 h 后, 复吸曲线趋于平缓, 最后水分稳定在 13% 左右; 热压干燥后煤样复吸速率较慢, 最后水分稳定在 9% 左右。热压干燥煤样的水分复吸速率小于氮气和空气干燥后的煤样, 同时最后水分平衡时煤样的含水量也小于氮气干燥和空气干燥后的煤样。

#### 参考文献:

- [1] 戴和武, 谢可玉. 褐煤利用技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2008.
- [2] 王祥微, 张红飞, 宋振良. 1150 t/h 锅炉掺烧褐煤的性能试

验研究 [J]. 动力工程, 2009, 29 (12): 1088-1092.

- [3] 魏广学, 徐建华, 陈伍平, 等. 褐煤脱水提质的研究 [J]. 农村能源, 1994 (2): 16-20.
- [4] 王天威. 褐煤改质的基础研究 [J]. 应用能源技术, 2007 (9): 19-20.
- [5] 任祥军. 低煤阶煤的干燥进展 [J]. 煤炭加工与综合利用, 1996 (4): 85-87.
- [6] 钟蕴英, 钱中秋. 褐煤的改质研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31 (1): 1-5.
- [7] 姜立新, 李晓岚, 罗茜. 蒸汽脱水技术的进展 [J]. 金属矿山, 1999 (7): 36-44.
- [8] 刘旭光, 李保庆. 褐煤的热处理改质研究 [J]. 煤炭转化, 2000, 23 (1): 39-43.
- [9] 常春祥, 熊友辉, 蒋泰毅. 高水分褐煤燃烧发电的集成干燥技术 [J]. 选煤技术, 2006 (2): 19-21.
- [10] 冯林永, 雷震, 张家敏, 等. 褐煤干馏试验研究 [J]. 云南冶金, 2007 (6): 29-32.
- [11] 高俊荣, 陶秀祥, 侯彤, 等. 褐煤干燥脱水技术的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14 (6): 73-76.
- [12] 万永周, 高俊荣, 肖雷, 等. 褐煤的脱水提质研究 [J]. 煤炭工程, 2010 (4): 75-77.
- [13] 严继明. 吸附与凝聚-固体的表面与孔 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 89-103.
- [14] 高嘉安. 多孔质淀粉制备及其性质研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2002.
- [15] 张慧. 扫描电子显微镜在煤岩学上的应用 [J]. 电子显微学报, 2004, 23 (4): 467-467.
- [16] 李培, 周永刚, 杨建国, 等. 蒙东褐煤脱水改质的孔隙特性研究 [J]. 动力学工程学报, 2011, 31 (3): 176-181.
- [17] 吴弋峰, 初荣, 畅志兵, 等. 干燥提质对褐煤表面结构的影响 [J]. 煤炭工程, 2012 (2): 99-101.
- [18] 杨志忠. 煤的矿物质特征分析技术 [J]. 电站系统工程, 1996, 12 (2): 39-41.

(上接第 115 页)

北京: 化学工业出版社, 2011: 1-12.

- [3] 梁兴, 詹隆, 王国房, 等. 水煤浆厂生产现状与发展 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2007 (2): 23-26.
- [4] 徐振刚, 曲思建. 煤化工技术理论与实践 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2009: 133-138.
- [5] 何国锋. 水煤浆新技术研发与实践 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2012: 17-20.
- [6] 何国锋, 段清兵, 王国房, 等. 一种低阶煤制备高浓度水煤浆的方法: 中国, 200710188396.7 [P]. 2010-07-14.
- [7] 段清兵, 段静, 何国锋, 等. 50 万 t/a 石狮神华环保水煤浆制备厂的设计 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2011 (1): 44-46.
- [8] 段清兵, 何国锋. 改造传统高浓度制浆工艺的生产实践 [J]. 洁净煤技术, 2009, 15 (1): 32-34.