

褐煤等温干燥过程及动力学研究

杨亚利¹, 王志超¹, 杨忠灿¹, 姚伟¹, 方立军²

(1. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054; 2. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 河北 保定 071003)

摘要:为研究褐煤干燥过程, 利用煤质水分分析仪和微分热重分析方法, 对不同粒级的褐煤在不同干燥温度下进行等温干燥试验, 得到了样品含水率与干燥时间、干燥速率与含水率的关系曲线。通过粒级分布系数对褐煤进行含水率折算, 并用不同干燥模型对试验数据进行拟合, 得到了在介质温度 140 ℃ 下 3 个干燥阶段的干燥方程及干燥动力学参数。结果表明, 引入粒级分布系数得到的干燥速率特征常数 k 值, 与不同粒级的干燥速率特征常数 k 的均值相近。根据褐煤的干燥速率和水分的存在形式, 将褐煤干燥过程分为 3 个干燥阶段, 分析得出干燥方程模型分别用线性干燥模型、Wang 经验模型、Page 模型较为合理。根据 Arrhenius 经验公式建立了 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系, 得到褐煤干燥的界面蒸发活化能 $E_a = 17.088 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A = 12.47 \text{ min}^{-1}$ 。

关键词:褐煤; 干燥速率; 含水率; 动力学

中图分类号: TD849.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2017)01-0019-05

Study on isothermal drying process and kinetics of lignite

YANG Yali¹, WANG Zhichao¹, YANG Zhongcan¹, YAO Wei¹, FANG Lijun²

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: For the research of lignite drying process, using the water quality analyzer and differential thermogravimetric analysis method, isothermal drying experiments were carried out on lignite with different grain sizes at different drying temperatures. The curves of moisture content and drying time and the curve of drying rate and water content were obtained. The moisture content conversion of lignite with different particle sizes was made by the size distribution coefficient, and the experimental data were fitted with different drying models. The drying equation and the kinetic parameters of the three drying stages were obtained at the medium temperature of 140 ℃. The results showed that the drying rate characteristics constant k , which was obtained by introducing the particle size distribution coefficient, was similar to that of the drying rate characteristic constant k with different particle sizes. According to the drying rate and moisture content of lignite, the drying process was divided into three stages. The drying equation model was obtained by using linear drying model, Wang empirical model and Page model respectively. According to the empirical formula of Arrhenius, the relationship between $\ln k$ and $1/T$ was established, and the activation energy of E_a was 17.088 kJ/mol and the pre exponential factor A was 12.47 min⁻¹.

Key words: lignite; drying rate; moisture content; kinetics

0 引言

褐煤在我国基础能源利用过程中具有重要作用。褐煤的高挥发分、高水分和低热值的特点导致

褐煤在锅炉中的燃烧效率低, 运输和存储难度大, 直接利用困难^[1-2]。褐煤干燥提质可有效提高褐煤利用率和燃烧效率, 降低存储运输难度。褐煤中的水分可分为“可结冰水”和“不可结冰水”, 其中自由水

收稿日期: 2016-08-22; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.004

基金项目: 中国华能集团公司总部科技资助项目(HNKJ15-H11)

作者简介: 杨亚利(1990—), 男, 陕西神木人, 工程师, 硕士, 从事洁净煤燃烧和大气污染控制研究工作。E-mail: HelloYangyali@163.com。通讯作者: 姚伟, 研究员, 研究方向为煤的燃料特性及锅炉运行优化。E-mail: yaowei@tpri.com.cn

引用格式: 杨亚利, 王志超, 杨忠灿, 等. 褐煤等温干燥过程及动力学研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(1): 19-23.

YANG Yali, WANG Zhichao, YANG Zhongcan, et al. Study on isothermal drying process and kinetics of lignite[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 19-23.

和束缚水是“可结冰水”的2种分类^[3]。Wang^[4]利用热重分析仪通过干燥动力学分析将褐煤中的水分分为结晶水、毛细水、单层水及表面水。褐煤中含有大量微孔结构,褐煤与水之间的结合力随微孔结构不同存在一定差异^[5]。在干燥过程中,由于干燥温度和褐煤粒级不同,褐煤中水分脱除难易程度不同。此外,褐煤含有较多孔,这些孔的固水能力相对较强^[6-7]。褐煤中的含氧官能团具有较强的亲水性,干燥过程中,褐煤的自由水首先蒸发,随着这部分水的减少,褐煤孔隙减小,体积收缩,水的蒸发过程逐渐受到毛细管孔张力的影响,蒸发干燥速率减小^[2]。薄层干燥广泛应用于粮食、蔬菜、水果等干燥机理研究中^[8-9],王涛^[10]将薄层干燥模型应用到褐煤干燥过程中,试验数据与模型能较好地拟合。笔者采用水分测定仪进行褐煤等温干燥脱水,通过考察温度对不同粒级褐煤等温干燥过程的影响,得出由粒级分布系数折算后的干燥方程,通过不同干燥模型得出干燥过程中不同阶段的干燥方程,为深入理解褐煤干燥过程和高效脱水提供参考。

表1 试验煤样粒级分布和初始水分

Table 1 Particle size distribution and the initial moisture content of coal

项目	0~0.5 mm	0.5~1 mm	1~3 mm	3~6 mm	6~13 mm	13~20 mm
分布系数/%	12.6	6.9	17.2	17.6	28.6	17.1
初始水分 $M_{ar}/\%$	37.3	37.5	37.7	37.8	37.9	40.0

2 试验结果与分析

2.1 干燥过程试验

在不同干燥温度下研究不同粒级褐煤的干燥动力学特性。3~6 mm 褐煤干燥试验结果如图1所示。其中, M_R 表示含水率,为干燥后水分占初始水分的百分比, t 为时间。由图1可知,干燥温度分别为100、120、140、160℃时,褐煤完全干燥时间分别为68、50、35、25 min,说明温度对褐煤干燥的影响较大。温度越高,干燥速率降低趋势增强,这是由于褐煤毛细管孔以及胶态结构受到的破坏程度增加,说明温度升高有利于褐煤内水分的快速脱除。

140℃干燥温度下,不同粒级褐煤的干燥试验结果如图2所示。由图2可知,粒级小于0.5 mm 的褐煤干燥较快;随着褐煤粒级增加,干燥难度也随之增大。这是因为褐煤颗粒越小,内水从内部扩散到外部的路径越短,更容易向外扩散,且比表面积也越

1 试 验

1.1 试验仪器和方法

等温水分测定仪为德国 Sartorius MA50,水分测量范围0.2%~100%,测量精度0.001 g,最大量程50 g,温度30~200℃,升温速率最高可达30℃/min,温度准确度±1℃。

称取一定质量(20 g)褐煤样品,装入空坩埚,置于水分测定仪中,分别在100、120、140、160℃下进行等温脱水干燥,样品粒级分别为0~0.5、0.5~1、1~3、3~6、6~13、13~20 mm。水分测定仪温度比预计试验干燥温度高10℃后,将样品放入开始计时,试验温度与预计试验温度差为±3℃,符合恒温要求。样品加热时,每隔1 min 记录一次试验数据,干燥终点判断方式为1 min 内2次称量质量变化小于0.1%,由此得到各样品的水分失重曲线。

1.2 试验样品

褐煤样品为伊敏褐煤,由破碎机破碎后筛分,得到其粒级分布,测量初始含水量,具体见表1。

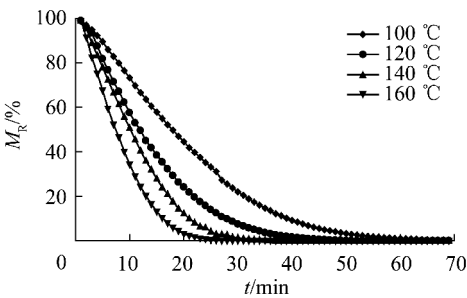


图1 不同温度下3~6 mm 褐煤的干燥曲线
Fig. 1 Drying curves of lignite with 3-6 mm in different temperature

大,更容易蒸发,所以在相同的温度和湿度梯度下,水分流失更快^[11]。

根据不同粒级占比及粒级分布折算得到原煤水分,即

$$M_R = \sum_{i=1}^n M_{ri} R_i$$

(1)

式中, M_{ri} 为某一时间某一粒级下的水分,%; R_i 为

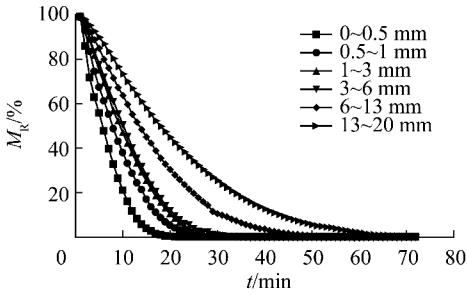


图 2 140 °C 下不同粒级的干燥曲线

Fig. 2 Drying curves of lignite with different particle sizes in 140 °C

某一粒级的分布系数; i 为某一粒级。

利用非线性拟合以及最小误差分析程序,将含水率与干燥时间曲线进行拟合得到粒级折算后的干燥曲线,如图 3 所示。由图 3 可知,在 140 °C 干燥温度下,褐煤水分随着干燥时间的增加呈指数下降,说明随着时间的增加,褐煤水分析出越来越困难。

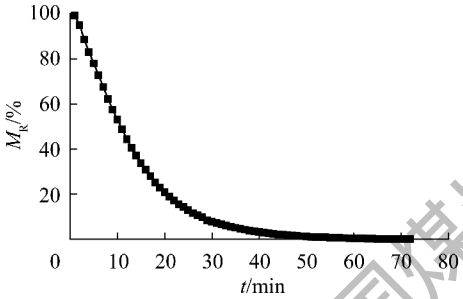


图 3 粒级折算后的干燥曲线

Fig. 3 Drying curve after size conversion

2.2 干燥模型及方程

基于折算后褐煤的干燥过程曲线,建立干燥模型及方程。王涛^[10]认为,基于薄层干燥模型选用 Page(1) 作为褐煤的干燥方程模型,如式(2)经过拟合,相关系数 R^2 为 0.99,均方差的平均值较小,说明此干燥模型适用于褐煤的干燥方程模型。经计算,得到 n 值为 1.285, k 值为 0.081。其中, n 、 k 分别干燥方程模型的 Page(1) 模型的参数。

$$M_R = \exp[-(kt)^n] \quad (2)$$

不同粒级 k 值的平均值为 0.083,故此方法适用于不同粒级下的干燥方程,得到干燥方程如下

$$M_R = \exp[-(0.083t)^{1.285}] \quad (3)$$

对干燥曲线求微分,得到图 4 的干燥速率曲线。由图 4 可知,干燥速率随褐煤水分的变化而不同,原煤由 100% 相对水分干燥至 60% 水分时,干燥速率恒定且最大,说明在这个过程中褐煤的一部分外水容易脱除,140 °C 时,受干燥温度及褐煤孔隙的影

响,干燥速率最大为 0.05 min^{-1} ,在干燥过程中持续恒定干燥速率约 9 min。相对水分小于 60% 后,干燥速率逐渐降低,随着水分的减少,干燥速率变化越小,最后趋近于零。得出完全干燥速率方程为

$$-\frac{dM_R}{dt} = 1.041 M_R (-\ln M_R)^{0.222} \quad (4)$$

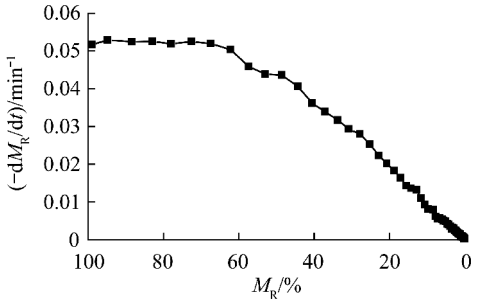


图 4 相对水分的褐煤干燥速率

Fig. 4 Drying rate of lignite with relative moisture

本文将干燥过程分为 3 个阶段。由图 4 可知,失水率为 0 ~ 40% 时干燥速率恒定,这部分水以游离态存在于煤的颗粒表面和大孔隙中,与常态水相似,用较小的能量就可以从煤颗粒表面或孔道中蒸发出来,故失水率 0 ~ 40% 作为第 1 阶段干燥。大部分游离态水干燥后,褐煤颗粒内部的游离态水和部分内水开始析出,颗粒内部的游离态水由于孔隙通道小,孔隙表面张力变大,热介质扩散较慢,水分子析出相对表面游离态水较慢,褐煤内自由水和部分束缚水的干燥过程中,同时也伴随孔结构的收缩和部分自由水转化为束缚水^[2],失水率为 40% ~ 80% 定义为第 2 阶段干燥。褐煤中内水开始析出,内水与煤的结合能力较强,脱水过程进入更微小的孔隙结构中,孔隙内部的毛细凝聚力较强,部分以氢键结合的分子水及某些化合方式结合的结晶水开始析出^[12-13],这部分水析出时间较长,干燥速率减小较为缓慢,直到干燥速率为零,将这一阶段吸附结合水定义为第 3 阶段干燥(失水率 80% ~ 100%)。

第 1、2、3 阶段干燥曲线如图 5 所示。由图 5a) 可知,脱除 40% 水分前,褐煤干燥速率保持最大恒定速率,说明褐煤中 40% 的水分可以某一最大恒定速率析出,褐煤自由水所占比例约为 40%,故褐煤水分降低 40% 时,得到如式(5)干燥方程,方程相关系数 R^2 为 0.99,此方程适用于浅度干燥。

$$M_R = -0.05327t + 1 \quad (5)$$

由图 5b) 可知,进行深度干燥脱除 80% 比例水分时,经过非线性拟合的到第 2 阶段干燥方程为式

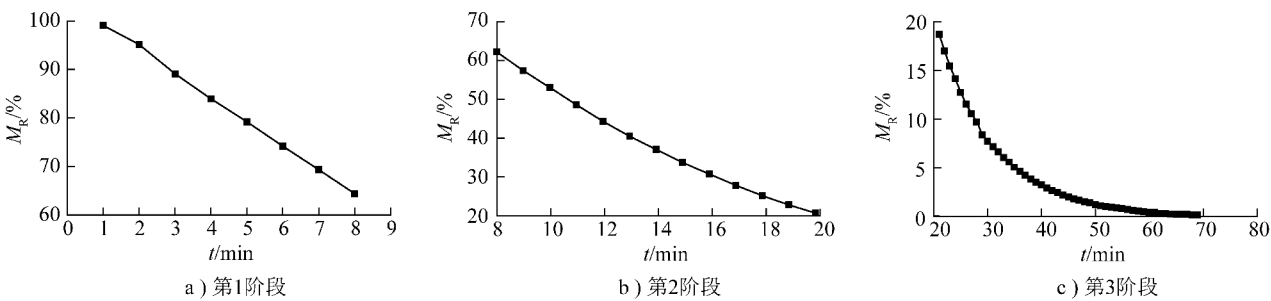


图5 各阶段干燥曲线
Fig.5 Drying curve of the each stage

(6),相关系数 R^2 为 0.99。用一阶线性干燥模型、Wang 的经验模型和单项扩散模型分别对试验数据拟合,对比结果见表 2。

$$M_R = 0.000\ 52t^2 - 0.051\ 12t + 1 \tag{6}$$

表2 不同干燥阶段的模拟结果

Table 2 Simulation results of different drying stages			
干燥过程	模型	R^2	RMSE
第1阶段	线性干燥模型	0.99	0.001
	线性干燥模型	0.96	0.015
第2阶段	Wang 经验模型	0.99	0.004
	单项扩散模型	0.98	0.009
第3阶段	单项扩散模型	0.99	0.016
	Lewis 模型	0.98	0.001
	Page 模型	0.99	0.002
	Page(I)模型	0.99	0.002

图 5c)为第 3 阶段干燥曲线,用薄层干燥模型对第 3 阶段干燥曲线做非线性拟合(表 2)。由表 2 可知,4 种模型的相关系数 R^2 都比较高,且均方差的平均值 RMSE 都较小,从模型的精度和复杂程度考虑,Page 模型更适合作为褐煤第 3 阶段的干燥方程。进行线性拟合求得参数 k 、 n 代入干燥模型中得到干燥方程为

$$M_R = \exp(-0.005\ 4t^{1.131}) \tag{7}$$

3 干燥动力学

物料的有效水分扩散系数与物料本身的温度、水分及物料自身性质有关,其与温度间的关系服从 Arrhenius 方程^[10,14]。

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{8}$$

式(8)两边取对数,可得

$$\ln k = -E/RT + \ln A \tag{9}$$

式中, E 为界面蒸发活化能,kJ/mol; R 为气体常数,J/(mol · K); T 为干燥温度,K; A 为指前因子,min⁻¹。

褐煤的干燥速率特征常数 k 与干燥温度 T 、褐煤颗粒直径 d 有关。在干燥褐煤生产中,干燥温度 T 可认定为定值,褐煤颗粒的直径 d 可根据破碎后粒级分布确定。由式(1)计算得到不同温度下的粒级折算后的干燥方程,由干燥模型 Page(1)拟合得到不同温度下的 k 值(表 3)。根据 Arrhenius 经验公式建立 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系(图 6),拟合得到关系式(9),相关系数 R^2 值为 0.99。根据 $\ln k$ 与 $1/T$ 关系图的斜率和截距计算得到 $E_a = 17.088\text{ kJ/mol}$, $A = 12.47\text{ min}^{-1}$ 。

$$\ln k = \frac{-2\ 089.3}{T} - 2.524 \tag{10}$$

表3 不同介质温度和颗粒直径下的 k 值
Table 3 k values in different medium temperature and particle diameter

粒级/mm	k 值			
	373 K	393 K	413 K	433 K
0 ~ 0.5	0.081	0.099	0.139	0.147
0.5 ~ 1	0.071	0.084	0.099	0.134
1 ~ 3	0.056	0.072	0.084	0.118
3 ~ 6	0.044	0.061	0.081	0.106
6 ~ 13	0.031	0.045	0.059	0.078
13 ~ 20	0.022	0.034	0.042	0.054
折算后	0.048	0.063	0.081	0.099

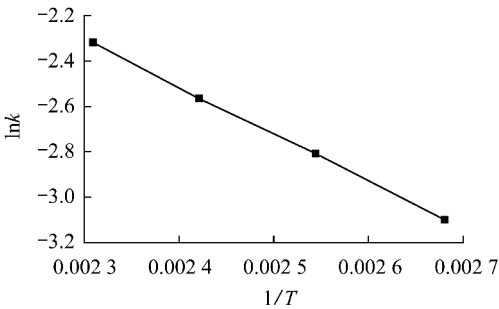


图6 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性拟合
Fig.6 Linear fitting of $\ln k$ versus $1/T$

4 结 论

1) 粒级分布和干燥温度对褐煤干燥的影响较大。干燥温度恒定,随着褐煤粒级增大,干燥时间增加,干燥速率减小。粒级恒定,随着干燥温度升高,干燥时间缩短,干燥速率增大。

2) 用粒级分布折算后的干燥速率特征常数 k 值为 0.081,不同粒级下的 k 值的平均值为 0.083,引进粒级分布系数可以得出不同粒级下的干燥方程。

3) 干燥过程分为 3 个干燥阶段,失水率为 0 ~ 40% 为第 1 干燥阶段,失水率 40% ~ 80% 为第 2 干燥阶段,失水率为 80% ~ 100% 为第 3 干燥阶段。得出 3 个干燥阶段的最佳干燥模型分别为线性干燥模型、Wang 经验干燥模型和 Page 干燥模型及其对应的干燥方程。

4) 采用 Arrhenius 经验公式得到褐煤干燥过程中的界面蒸发活化能为 $E_a = 17.088 \text{ kJ/mol}$, $A = 12.47 \text{ min}^{-1}$ 。

参考文献 (References):

[1] Muthusamy Karthikeyan, Wu Zhonghua, Arun S Mujumdar. Low-rank coal drying technologies current status and new developments [J]. *Drying Technology*, 2009, 27(3): 403-415.

[2] 赵卫东, 刘建忠, 周俊虎, 等. 褐煤等温脱水热重分析[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(14): 74-79.

Zhao Weidong, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. Investigation on the isothermal dewatering of brown coal by thermo balance [J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2009, 29(14): 74-79.

[3] Norinaga K, Kumagai H, Hayashi J, et al. Classification of water sorbed in coal on the basis of congelation characteristics [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(3): 574-579.

[4] Wang H H. Kinetic analysis of dehydration of a bituminous coal using the TGA technique [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3070-3075.

[5] Yu J L, Tahmasebi A, Han Y N, et al. A review on water in low rank coals; the existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106

(2): 9-20.

[6] Prat M. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50(7/8): 1455-1468.

[7] 赵虹, 郭飞, 杨建国. 印尼褐煤的吸附特性及脱水研究 [J]. *煤炭学报*, 2008, 33(7): 799-802.

Zhao Hong, Guo Fe, Yang Jianguo. Adsorption characteristic of Indonesia lignite and dewater experiment [J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(7): 799-802.

[8] Omid M, Baharlooei A, Ahmadi H. Modeling drying kinetics of pistachio nuts with multilayer feed-forward neural network [J]. *Drying & Technology*, 2009, 27(10): 1069-1077.

[9] 应巧玲, 励建荣, 傅玉颖, 等. 食品薄层干燥技术的研究进展 [J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(5): 115-119, 128.

Ying Qiaoling, Li Jianrong, Fu Yuying, et al. Research progress of thin layer drying technology for food [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(5): 115-119, 128.

[10] 王涛. 褐煤的脱水提质及干燥/热分解动力学研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011: 42-55.

[11] 刘辉, 吴少华, 孙锐, 等. 快速热解褐煤焦的比表面积及孔隙结构 [J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(12): 86-90.

Liu Hui, Wu Shaohua, Sun Rui, et al. Specific area and pore structure of lignite char under the condition of fast pyrolysis [J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2005, 25(12): 86-90.

[12] 沈望俊, 刘建忠, 虞育杰, 等. 锡盟褐煤干燥和重吸收特性的实验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(17): 64-70.

Shen Wangjun, Liu Jianzhong, Yu Yujie, et al. Experimental study on drying and reabsorption of the lignite of Ximeng [J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2013, 17: 64-70.

[13] 杨晓毓, 姜英, 邵洵, 等. 低温干燥对褐煤含氧基团及其吸水性能的影响 [J]. *煤炭转化*, 2015, 38(2): 10-13.

Yang Xiaoyu, Jiang Ying, Shao Xun, et al. Effects of low temperature drying on the oxygen content and water absorption properties of lignite [J]. *Coal Conversion*, 2015, 38(2): 10-13.

[14] 熊程程, 向飞, 吕清刚, 等. 褐煤干燥特性的实验研究 [J]. *化学工程*, 2011, 39(8): 74-78.

Xiong Chengcheng, Xiang Fei, Lyu Qinggang, et al. Experimental study on drying characteristics of lignite [J]. *Chemical Engineering*, 2011, 39(8): 74-78.