

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180822

高温干燥对褐煤孔隙结构及水分复吸的影响

吴渊默¹, 张守玉¹, 张华¹, 慕晨¹, 李昊¹, 宋晓冰¹, 吕俊复²(¹上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093; ²清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

摘要: 利用卧式固定床实验炉制得不同温度下干燥处理的煤样, 采用低温氮吸附法测试煤样的比表面积、孔体积和孔径分布等孔隙特征参数, 使用复吸实验装置测定不同干燥程度褐煤煤样的平衡含水量, 探索了高温干燥处理后褐煤孔隙结构的演变与其复吸特性之间的关联规律。结果表明: 褐煤原煤及不同干燥温度 (600~800℃) 下半焦的等温吸附曲线均属于第Ⅱ类吸附等温线, 褐煤原煤、600℃和700℃干燥半焦的吸附回线均属于L1型, 800℃干燥半焦的吸附回线有从L1型转变为L2型的趋势; 随着干燥温度的增加, 干燥半焦的比表面积先增大后减小, 介孔峰值的孔径微分同样先增大后减小, 而大孔孔径微分基本保持不变; 分形维数 D_1 和 D_2 呈相反的变化趋势, 且 $D_2 > D_1$; 不同干燥程度半焦的复吸曲线变化趋势相同, 且平衡含水量随着干燥温度的升高而减小; 半焦复吸特性与孔隙结构有关, 平衡含水率与其孔容积之间呈较好的线性关系。

关键词: 褐煤; 干燥; 吸附; 孔隙结构; 分形; 复吸

中图分类号: TQ 536.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 01-0199-08

Relationship between pore structure and moisture reabsorption of lignite dewatered by high temperature drying process

WU Yuanmo¹, ZHANG Shouyu¹, ZHANG Hua¹, MU Chen¹, LI Hao¹, SONG Xiaobing¹, LYU Junfu²

(¹ Department of Thermal Engineering, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; ² Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The coal samples dried at different temperatures were prepared by horizontal fixed bed experimental furnace. The specific surface area, pore volume and pore diameter distribution of the coal samples were determined using nitrogen adsorption isotherm (−196℃). The relationship between the pore structure and moisture reabsorption behavior of the lignite samples was investigated using a self-designed reabsorption device. The experimental results show that the N₂ adsorption behavior of the semi-coke dried under different temperatures followed the type II adsorption isotherm, and the adsorption loops of the (raw coal and the semi-coke prepared under 600 and 700℃) belonged to type L1, while the adsorption loop of the semi-coke dried at 800℃ showed a transformation tendency from type L1 to type L2. With the increasing of drying temperature, the specific surface area of the dried semi-coke first increased slowly and then decreased and the pore diameter differential corresponded to the mesopore peak showed the same trend. Meanwhile, the pore diameter differential of the macropores remained unchanged. As the

收稿日期: 2018-07-23 修回日期: 2018-10-18

通信作者: 张守玉(1971—), 男, 教授, zhangsy-guo@163.com

第一作者: 吴渊默(1995—), 男, 硕士研究生, wuyuanmo_barca@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0600203); 上海理工大学科技发展项目(16KJFZ094)

引用本文: 吴渊默, 张守玉, 张华, 慕晨, 李昊, 宋晓冰, 吕俊复. 高温干燥对褐煤孔隙结构及水分复吸的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(1): 199–206

Citation: WU Yuanmo, ZHANG Shouyu, ZHANG Hua, MU Chen, LI Hao, SONG Xiaobing, LYU Junfu. Relationship between pore structure and moisture reabsorption of lignite dewatered by high temperature drying process[J]. CIESC Journal, 2019, 70(1): 199–206

drying temperature increased, the fractal dimensions D_1 and D_2 changed in the opposite trends, and the value of D_2 was higher than D_1 . The moisture reabsorption behaviors of the semi-coke followed the same trend, and the equilibrium moisture content decreased with the increasing drying temperature. The moisture reabsorption characteristics of the semi-coke were closely related to the pore structure, and the equilibrium moisture content had a good linear relationship with the pore volume.

Key words: lignite; drying; adsorption; pore structure; fractals; reabsorption

引言

我国褐煤储量大、埋藏浅、开采成本低,是国家能源发展的重要支柱^[1]。但是褐煤含水量高、易自燃等特点极大地限制它的利用和发展^[2-3]。因此,褐煤进行干燥脱水提质是实现其高效利用、提高褐煤市场竞争力的有效途径^[4-5]。

就目前国内外褐煤脱水技术而言,可分为蒸发干燥技术和非蒸发干燥技术。传统的褐煤蒸发脱水干燥工艺多采用低温干燥技术,相比于低温干燥技术,高温干燥技术避免将高品位能量变成低品位能量,可降低干燥介质用量、提高热效率且降低干燥成本。郭熙等^[5]研究高温干燥过程褐煤水分与挥发分析出情况,发现经初温 800℃干燥 25 s 后伊敏褐煤挥发分仅减少 0.82%。工程上可以根据褐煤初始含水率,通过适当调整干燥介质初温及褐煤粒径,达到干燥目的并避免挥发分析出。因此,深入认识高温干燥后褐煤理化结构具有重要意义,有助于预测和控制燃烧过程。

国内外学者对褐煤脱水提质过程进行了大量研究,干燥过程中褐煤物理结构的变化则以孔结构的变化为重点研究方向。Evans^[6]对澳大利亚 Yallourn 褐煤干燥过程的研究表明褐煤大孔和较大毛细孔中的水分首先蒸发脱除,紧接着微小毛细管中的水脱除,小毛细管失水引起孔坍塌。Deevi 等^[7]

对立方体煤进行干燥和复吸实验,发现吸湿膨胀后的褐煤体积减少为原来的 80%,说明干燥过程中褐煤结构发生了不可逆的收缩。同时,通过 N_2/CO_2 吸附实验发现,随干燥程度的加深,较大孔坍塌趋势明显,微孔体积份额增加。景晓霞等^[8]分析了褐煤脱水后的理化结构变化,并探讨了褐煤结构变化与水分间的关系。Mraw 等^[9]对干燥后褐煤持水能力的研究表明干燥过程中褐煤孔隙内水簇数量的减少导致褐煤孔结构不可逆的变化。由此可见,脱水褐煤的复吸行为与其干燥过程中物理结构的改变联系紧密。然而,迄今对高温干燥后褐煤孔隙结构与其复吸性能之间关联的研究较少。

因此,本文以不同高温干燥温度(600~800℃)下制得的伊敏褐煤为研究对象,采用低温氮吸附法测试煤样的比表面积、孔体积和孔径分布等参数,得到干燥半焦孔隙结构的分形特征及其在干燥过程中的演变规律,进而探索高温干燥后半焦的孔隙结构与其复吸行为之间的关联规律。

1 实验材料和方法

1.1 实验样品制备

实验选取内蒙古伊敏褐煤(YM)作为研究对象,其工业分析和元素分析见表 1。根据 GB 474—2008 煤样的制备方法,将原煤破碎并筛分至 2~6 mm,封存以备后续实验。

表 1 原料煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of raw material

Sample	Proximate analysis/(% (mass))					Ultimate analysis/(% (mass))				
	M_{ar}	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$	O_{ad}
YM	36.70	7.08	13.50	36.19	43.23	56.96	3.61	0.95	0.59	17.31

1.2 实验方法

1.2.1 恒温干燥实验 在卧式固定床实验炉中进行褐煤干燥实验,实验装置如文献[10]所示。称取 5 g 样品放入自制干燥篮中并置于操作杆前端的样品槽内,随后推入冷却室。干燥室中氮气流量为 0.5

L/min,冷却室中氮气流量为 0.3 L/min,通气 30 min 置换干燥室与冷却室中的空气。待干燥室温度达到设定温度(600、700、800℃)后,快速将样品栏推至干燥室中央,停留 30 s 后,迅速抽出操作杆使样品槽置于冷却室中在氮气气氛下冷却至室温,抽出操作

杆,取出样品。

1.2.2 复吸实验 本研究采用自制复吸装置进行干燥后褐煤水分复吸实验,实验过程详见文献[11]。

复吸时间为6 d,直至吸湿平衡,即两次称量样品质量的变化小于初始质量的0.1%,定义此时煤样中的总水分含量为平衡含水量(EMC),如式(1)所示

$$\text{EMC} = \frac{m_a - m_b + m_c}{m_d} \quad (1)$$

1.3 分析方法

本研究使用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA touch 型比表面积及孔径测定仪测定样品的孔隙结构。测定时,称取2~3 g样品,经150℃真空脱气4 h后去除杂质气体。将脱气后样品放在盛有液氮的杜瓦瓶中,与分析仪器相连。在77.3 K液氮中进行等温物理吸附,设定的相对压力(P/P_0)范围为0.0001~0.998,获取不同压力下的氮气吸附量,根据液氮吸附实验数据,仪器所带软件按照 BET

(Brunauer, Emmett, Teller)多分子层吸附公式计算试样的比表面积,再利用 BJH(Barret, Joyner and Halenda)模型计算得到孔径分布。

2 实验结果与讨论

2.1 褐煤孔隙结构特征分析

原煤及3种不同干燥温度下制得半焦的 N_2 吸附/脱附曲线如图1所示。由图1可知,原煤及不同温度干燥后半焦的低温氮吸附等温线均属第Ⅱ类(反S型)。等温吸附曲线前半段上升缓慢,呈现上凸的形状,表明随着压力的增加,单层吸附完成,多层吸附开始;曲线后半段呈现急剧上升趋势,吸附量急剧增加,表明此时发生了毛细凝聚,而且接近饱和蒸气压也未达到吸附饱和。氮气吸附实验结果表明伊敏褐煤及其脱水后半焦的孔隙均为从小到大的连续孔系统。该现象与前人文献^[12-13]中不同干燥强度的宝日希勒煤样、不同热解温度下制得棉杆焦样的吸附等温线形状相似。

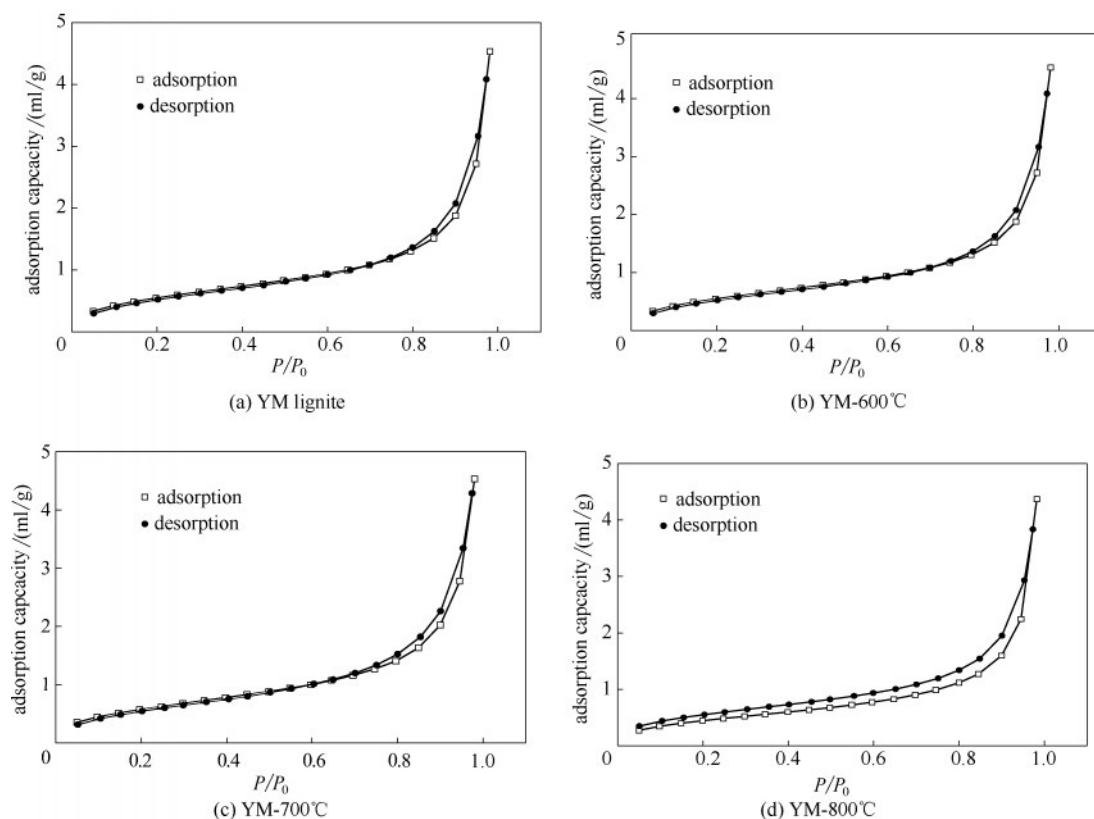


图1 干燥前后原煤及半焦的低温氮吸附等温线

Fig.1 Low temperature nitrogen sorption isotherms of coal samples before and after drying process

由吸附和凝聚的理论^[14-15]可知,由于毛细管的具体形状不同,同一个孔发生凝聚与蒸发时的相对

压力可能相同也可能不同。若凝聚与蒸发的相对压力相同,则吸附等温线的吸附分支与解吸分支重

叠;反之,吸附分支与解吸分支就会分开,形成吸附回线^[16]。根据陈萍等^[17]归纳的吸附回线类型,图1所示的YM原煤、YM-600℃、YM-700℃的吸附回线均属于回线较不明显的L1型,反映出煤样的孔系统主要是由Ⅱ类孔构成,这类孔一端封闭,形状大多为圆筒形孔、平行板状孔、锥形孔或楔形孔^[18]。YM-800℃的吸附分支和解吸分支分开较为明显,回线有从L1型转变为L2型的趋势,说明在此干燥强度下,半焦的孔隙系统比较复杂。在较低相对压力处,吸附分支和解吸分支基本重合,说明在较小孔径范围内孔的形态大都是一端封闭的不透气型Ⅱ类孔;在较高相对压力处,明显出现了吸附回线,说明半焦产生了少量的开放型Ⅰ类孔,这类孔形状类似于两端开口的圆筒形孔或四边开放的平行板孔^[18]。

2.2 褐煤比表面积与孔体积分析

不同干燥程度半焦的孔隙结构主要参数包括比表面积(specific surface area)、孔容积(pore volume)、平均孔径(average pore diameter),测试结果如表2所示。由表2可知,恒温干燥条件下,随着干燥温度升高,干燥半焦的比表面积先缓慢增大后减小。孔容积的变化趋势比较平缓,整体上随着干燥温度升高而减小。干燥受热过程中煤中的内在水分迅速蒸发,同时煤中一些活性物质,例如亚甲基、甲基、羧基等开始分解,打开了原煤中一些封闭的孔,新孔洞的产生增加了半焦的比表面积^[19],而半焦介孔孔壁的增加,导致孔容积有变小的趋势。800℃下的干燥半焦比表面积最小,较原煤减少了20%。这是因为高温干燥过程中,较多的水分快速蒸发会引起孔结构的收缩,收缩作用力导致了半焦孔结构的坍塌,孔结构受到破坏,比表面积下降^[20]。

表2 原煤和干燥半焦的孔结构测试结果

Table 2 Pore structure tests of raw coal and dried semi-coke

Samples	Surface area/ (m ² /g)	Pore volume/ (cm ³ /g)	Average pore diameter/nm
YM	2.13173	0.006769	3.40078
YM-600℃	2.20542	0.006695	3.40177
YM-700℃	2.20848	0.006561	3.39702
YM-800℃	1.71702	0.006455	4.29893

孔径分类按照普遍认可的IUPAC分类方法:大孔孔径大于50 nm,介孔孔径2~50 nm,微孔孔径小于2 nm^[21]。由于各个阶段孔的分析模型不同,本文仅利用BJH方程对介孔和部分大孔进行孔径分布的计算

及分析^[22]。原煤及干燥煤样在2~80 nm的孔径分布如图2所示,其中小图为煤样2~20 nm的孔径分布。

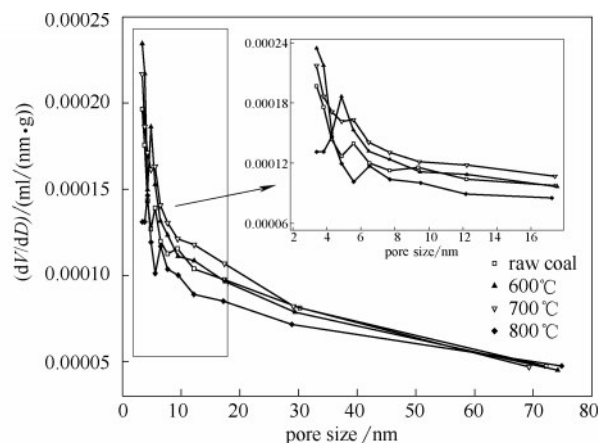


图2 原煤及干燥半焦的孔径分布变化

Fig.2 Change of pore size distribution of samples before and after drying process

孔径分布指各级孔径按数量或体积计算的百分率,可以通过孔体积dV或孔面积dV/dD两种方法衡量每种直径孔的数目多少,本文采用孔面积法dV/dD来作图。孔径微分dV/dD的物理意义是孔容随着孔径的变化率,孔径分布图中峰的强度越大,表明该孔径的孔越多。由图2可知,随着干燥温度的升高,2~20 nm孔径范围的孔所对应的孔径微分变化较明显,而30~80 nm范围的孔孔径微分的变化较小。说明高强度干燥下,伊敏褐煤的比表面积主要由介孔贡献。孔径4 nm附近出现峰值,并随着干燥温度的升高,峰值对应的孔径微分先增加而后逐渐减小,表明此范围内孔的数量有先增多后减少的趋势,这与表2中干燥后煤样比表面积的变化趋势一致。在干燥温度800℃下处理的煤样,2~20 nm的孔径微分曲线相对而言变化平缓,可能因为高温下的快速脱水,导致部分小孔隙发生闭合或重组,同时孔结构发生坍塌与贯通,从而使得比表面积减小,平均孔径增大。

2.3 褐煤孔隙结构分形特征

应用FHH方程计算分形维数,如式(2)所示

$$\ln \frac{V}{V_0} = C + A \left[\ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (2)$$

根据氮气吸附等温实验测得的数据,结合式(2)对 $\ln V - \ln[\ln(P_0/P)]$ 进行线性拟合,A为拟合直线的斜率,通过A计算分形维数D。对于分形维数D的计算,尚未确定统一公式^[23-24]。目前认同和普遍使用的主要是两种: $A=D-3$ 和 $A=(D-3)/3$ 。根据分形维数

的概念,分形维数 D 值介于2~3。 D 值愈小,表面愈光滑,反之表面愈粗糙。前人研究表明采用 $A=(D-3)/3$ 计算得出的分形维数 D 值通常小于2,与孔隙表面分形维数和孔隙结构的定义不相吻合;采用 $A=D-3$ 计算得出的分形维数 D 值通常介于2~3^[25-26]。因此,本文采用 $D=A+3$ 来计算分形维数 D 。

由图1可知,相对压力较小范围内,吸附曲线和解吸曲线基本重合,氮气分子首先发生单层吸附,孔表面略大于气体分子的孔径被填满,吸附曲线呈现缓慢上升的趋势。相对压力增大,吸附曲线出现

较明显的吸附滞后现象,此时氮气分子由单层吸附向多层吸附发展。这种现象是因为不同压力段煤样与气体间的吸附作用机制不相同所致:低压段,气体分子和煤样之间范德华(van der Waals)力起主要作用;而在高压段,气体分子间毛细凝聚产生的表面张力起主要作用^[27]。因此,本文分别计算低压段和高压段的分形维数,以此来全面地表征煤样的孔隙结构特性。低压段和高压段的分形维数拟合计算过程见图3。

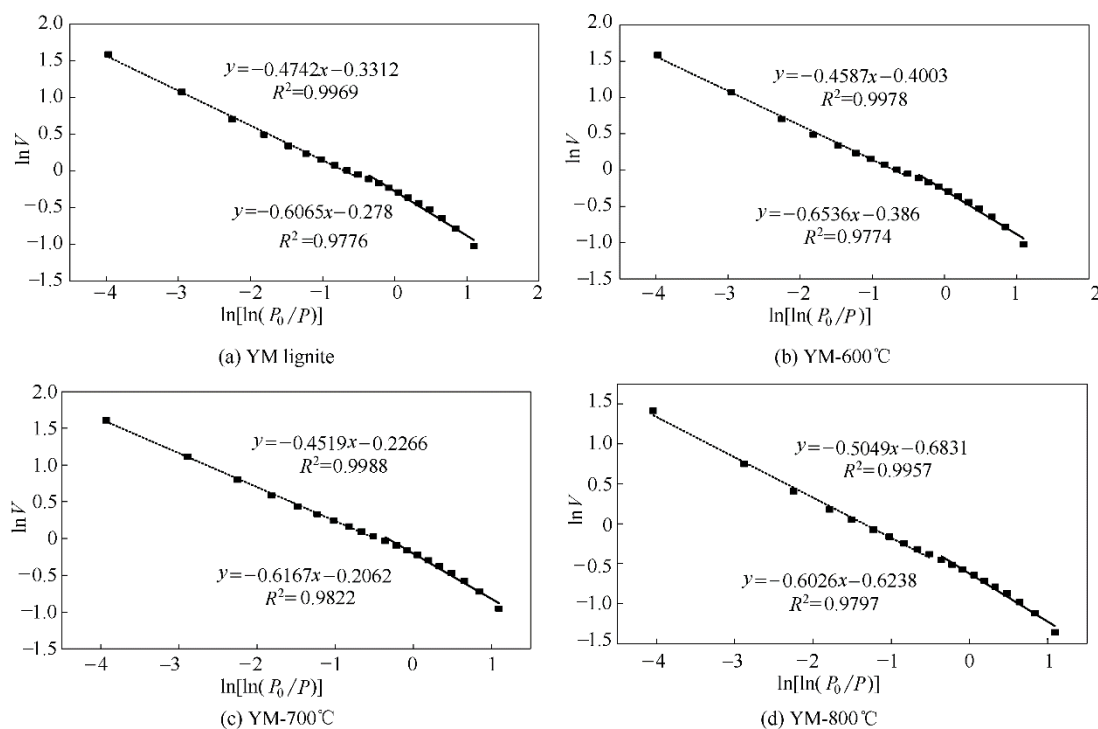


图3 原煤及干燥半焦的FHH函数图

Fig.3 FHH function diagram of samples before and after drying process

本文以 D_1 作为低压段的分形维数,以 D_2 作为高压段的分形维数。 D_1 一般用来表征煤孔隙结构的表面粗糙度, D_2 一般用来表征煤孔隙结构的空间粗糙度^[25]。

分形维数的计算结果见表3。高温干燥条件下,随干燥温度升高,分形维数 D_1 逐渐增大, D_2 则先增大后减小。通常而言,半焦的比表面积与颗粒表面粗糙度及内部孔隙结构相关^[28]。结合表2可知,分形维数 D_2 与干燥后半焦的比表面积变化规律一致,说明介孔的变化对空间性质影响更大。随干燥温度从600℃升至700℃,分形维数 D_1 和 D_2 均增大,半焦表面生成并累积了一些小孔隙网络结构,半焦的比表面积缓慢增大,煤颗粒表面粗糙度增加。随

着干燥温度升高至800℃,由于干燥过程产生的快速射流冲击压力和热应力作用,半焦产生了缺陷和裂纹,累积的小颗粒数目减少,从而使半焦的比表面积减小^[29]。此时分形维数 D_2 的变化可能与热弛豫现象相关。Takanohashi等^[30]提出煤内聚模型,认为煤的结构松弛和流态化具有高度相关性。该模型假设煤中含有连续分子量的可溶分子,在一定温度下,内聚力结构因热弛豫而被破坏,此时具有较大分子量的物质溶解,煤发生“流动”,从而产生高迁移率的活性组分,使不均匀的孔表面变得光滑。结合孔径分布图2,半焦YM-800℃在2~20 nm范围的孔径微分变化相对比较平缓,说明此时半焦的部分小孔隙存在被封闭的现象。因此,该半焦小孔隙网

络结构减少,孔隙结构的粗糙度降低,分形维数 D_2 减小。

表 3 原煤和干燥半焦的分形维数计算结果

Table 3 Fractal dimension calculation result of samples before and after drying process

Samples	Fractal dimension D_1	Fractal dimension D_2
YM	2.3935	2.5258
YM-600℃	2.3464	2.5413
YM-700℃	2.3833	2.5481
YM-800℃	2.3974	2.4951

2.4 水分复吸

不同干燥温度处理后半焦的水分复吸率随时间的变化曲线如图 4 所示。其中水分复吸率=半焦复吸水分质量/脱水半焦质量 $\times 100\%$ 。分别在 600、700、800℃干燥后半焦的复吸率曲线总体变化趋势一致:在复吸初始阶段,水分含量快速增加,复吸速率较快,之后复吸曲线逐渐趋于平缓,最终达到平衡。由该图也可以看出,随着干燥温度的增加,水分复吸率呈减小的趋势。

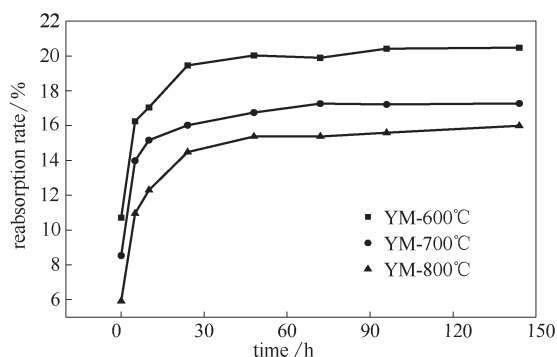


图 4 不同干燥温度下半焦的复吸曲线

Fig.4 Moisture reabsorption curves of samples dried under different temperatures

由图 2 可知,不同温度下干燥的半焦在 2~20 nm 范围内孔径分布波动较大。半焦表面孔隙的水分吸附主要发生在介孔和大孔内^[31]。因此,提质煤平衡含水率的改变受干燥过程中半焦大孔和介孔变化的影响,其孔隙结构的变化会对赋存水分的表面和孔体积造成影响^[32]。由图 4 可知,随着干燥温度的升高,水分复吸率逐渐减小,其变化规律与干燥过程孔体积的变化相似。为了探究二者间的内在关系,进行二者相关性检验,分析结果如图 5 所示。由图 5 可知,原煤及干燥半焦的孔体积与水分复吸量呈线性关系,且线性相关度较高($R^2=0.95912$),即

孔体积越小,水分复吸量越小。

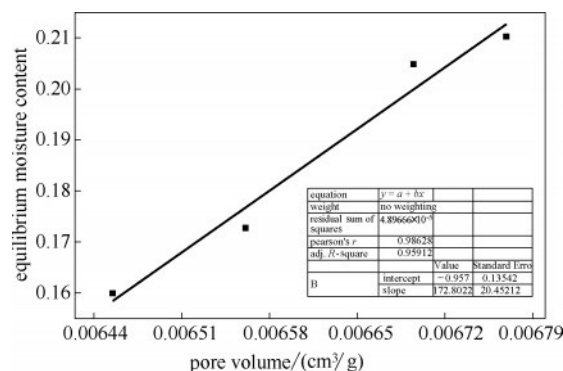


图 5 孔体积与半焦平衡含水量的相关性检验

Fig.5 Correlation test between pore volume and equilibrium moisture content of coal samples

3 结 论

(1)褐煤原煤及其高温干燥下半焦的等温吸附曲线均属于第 II 类吸附等温线, YM 原煤、YM-600℃、YM-700℃的吸附回线属于 L1 型, YM-800℃干燥半焦的吸附回线有从 L1 型转变为 L2 型的趋势。半焦具有连续完整的孔隙结构,随着干燥温度的升高,半焦产生少量开放性透气孔。

(2)干燥半焦的比表面积随干燥温度升高先增大后减小。孔容积的变化趋势比较平缓,整体上逐渐减小。随着干燥温度的升高,半焦表面介孔的孔径微分先增加而后逐渐减小,半焦表面大孔的孔径微分基本保持不变。

(3)分形维数 D_2 与干燥后半焦比表面积的变化相一致,表明介孔的变化对褐煤空间结构影响更大, D_2 更适合用来表征褐煤的空间结构特征。

(4)不同干燥温度下半焦的水分复吸曲线变化趋势相同,初始阶段复吸量快速增大,后期复吸曲线逐渐趋于平缓,最终达到平衡。提质半焦的平衡含水量随着干燥温度的升高而减小。

(5)提质半焦的复吸特性与其孔隙结构相关。复吸半焦的平衡含水量与孔容积具有很好的线性关系。

符 号 说 明

A ——幂律指数

C ——吸附常数

m_a ——提质褐煤复吸水分后的质量, g

m_b ——提质褐煤复吸水分前的质量, g

m_c ——干燥后煤样的剩余水分含量, g

m_d ——煤样质量减去其全水分含量后的质量, g

P ——气体吸附的平衡压力, Pa

P_0 ——气体的饱和蒸气压, Pa

V ——平衡压力 P 下的气体吸附量, cm^3

V_0 ——单分子层完全吸附气体的体积, cm^3

参考文献

- [1] 尹立群. 我国褐煤资源及其利用前景[J]. 煤炭科学技术, 2004, **32**(8): 12-14.
Yin L Q. Lignite resources and utilization outlook in China[J]. Coal Science and Technology, 2004, **32**(8): 12-14.
- [2] 李恩利, 高建国, 崔红梅, 等. 我国褐煤提质项目风险分析[J]. 煤炭经济研究, 2009, (12): 25-26.
Li E L, Gao J G, Cui H M, et al. Risk analysis of lignite upgrading project in China[J]. Journal of Coal Economic Research, 2009, (12): 25-26.
- [3] 李昊, 张守玉, 李尤, 等. 低阶煤干燥过程水分分析出动力学行为分析[J]. 煤炭学报, 2017, **42**(11): 3014-3020.
Li H, Zhang S Y, Li Y, et al. Analysis of kinetic behavior of water analysis in low rank coal drying process[J]. Journal of China Coal Society, 2017, **42**(11): 3014-3020.
- [4] 赵洪宇, 任善普, 贾晋炜, 等. 褐煤经四氢化萘处理后的结构及热解-气化特性分析[J]. 化工学报, 2015, **66**(10): 4193-4201.
Zhao H Y, Ren S P, Jia J W, et al. Structure and pyrolysis-gasification characteristics of lignite treated with tetralin[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(10): 4193-4201.
- [5] 郭熙, 张守玉, 董爱霞, 等. 高温烟气中单颗粒褐煤干燥特性实验研究[J]. 上海理工大学学报, 2014, **36**(6): 516-521.
Guo X, Zhang S Y, Dong A X, et al. Experimental study on drying characteristics of single particle lignite in high temperature flue gas[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2014, **36**(6): 516-521.
- [6] Evans D G. The brown-coal/water system(Part 4): Shrinkage on drying[J]. Fuel, 1973, **52**(3): 186-190.
- [7] Deevi S C, Suuberg E M. Physical changes accompanying drying of western US lignites[J]. Fuel, 1987, **66**(4): 454-460.
- [8] 景晓霞, 杨云龙, 李志强, 等. 褐煤物化结构对水分复吸的影响[J]. 洁净煤技术, 2014, **20**(1): 29-33.
Jing X X, Yang Y L, Li Z Q, et al. Influence of lignite physical and chemical structure on moisture re-absorption[J]. Clean Coal Technology, 2014, **20**(1): 29-33.
- [9] Mraw S C, O'Rourke D F. Water in coal pores: the enthalpy of fusion reflects pore size distribution[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1982, **89**(1): 268-271.
- [10] 赵孟浩, 张守玉, 郑红俊, 等. 低阶煤中含氧官能团干燥前后的演变规律[J]. 煤炭学报, 2016, **41**(2): 483-489.
Zhao M H, Zhang S Y, Zheng H J, et al. Evolution of oxygen-containing functional groups before and after drying in low-rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2016, **41**(2): 483-489.
- [11] 李尤, 张守玉, 茆青, 等. 干燥温度对褐煤干燥后复吸特性的影响[J]. 煤炭学报, 2016, **41**(10): 2454-2459.
Li Y, Zhang S Y, Mao Q, et al. Effects of drying temperature on re-suction properties of lignite after drying[J]. Journal of China Coal Society, 2016, **41**(10): 2454-2459.
- [12] 杨云龙. 蒙东褐煤的干燥特性及其对水分复吸的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2013: 23-27.
Yang Y L. Drying characteristics of Mengdong brown coal and its effect on water resorption [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013: 23-27.
- [13] 李开志, 杨海平, 陈应泉, 等. 棉秆热解过程中焦孔隙结构演变及分形特征[J]. 中国电机工程学报, 2012, **32**(s1): 115-120.
Li K Z, Yang H P, Chen Y Q, et al. Evolution and fractal characteristics of coke pore structure during the pyrolysis of cotton stalks[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, **32**(s1): 115-120.
- [14] 刘业凤, 王如竹. 新型复合吸附干燥剂的吸附动力学特性研究[J]. 上海理工大学学报, 2006, (2): 107-110.
Liu Y F, Wang R Z. Study on adsorption kinetics of novel composite adsorption desiccant[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2006, (2): 107-110.
- [15] 周游, 孙莉云, 郑国强, 等. 乳状液超声凝聚破乳[J]. 化工学报, 2009, **60**(8): 1997-2002.
Zhou Y, Sun L Y, Zheng G Q, et al. Ultrasonic coagulation and demulsification of emulsion[J]. CIESC Journal, 2009, **60**(8): 1997-2002.
- [16] 胡松, 孙路石, 向军, 等. 高速热解条件下谷壳颗粒物理结构的演化[J]. 化工学报, 2007, **58**(11): 2889-2894.
Hu S, Sun L S, Xiang J, et al. Evolution of physical structure of chaff particles under high-speed pyrolysis conditions[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2007, **58**(11): 2889-2894.
- [17] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. 煤炭学报, 2001, **26**(5): 552-556.
Chen P, Tang X Y. Low-temperature nitrogen adsorption and micro-pore characteristics in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2001, **26**(5): 552-556.
- [18] 黄少萌. 褐煤孔隙特性及水分脱除的迁移研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2016: 32-34.
Huang S M. Study on pore characteristics and removal of water from lignite[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2016: 32-34.
- [19] Ge L, Zhang Y, Wang Z, et al. Effects of microwave irradiation treatment on physicochemical characteristics of Chinese low-rank coals[J]. Energy Conversion & Management, 2013, **71**(71): 84-91.
- [20] 张艳丽. 提质褐煤复吸水分主要影响因素的解析及其动力学

- 分析[D]. 太原: 太原理工大学, 2015: 17–19.
- Zhang Y L. Analysis of the main influencing factors of reabsorption of upgraded lignite and its dynamics analysis[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015: 17–19.
- [21] Haul R. Adsorption, surface area and porosity[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1969, **63**(1/2/3/4): 220–221.
- [22] Zhang Z, Yang Z. Theoretical and practical discussion of measurement accuracy for physisorption with micro – and mesoporous materials[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, **34**(10): 1797–1810.
- [23] Pfeifer P, Wu Y J, Cole M W, et al. Multilayer adsorption on a fractally rough surface[J]. Physical Review Letters, 1989, **62**(17): 1997.
- [24] Zhang S, Tang S, Tang D, et al. Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: problems and effects[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2014, **21**: 929–939.
- [25] Xu S, Zhou Z, Yu G, et al. Effects of pyrolysis on the pore structure of four Chinese coals[J]. Energy & Fuels, 2010, **24**(2): 1114–1123.
- [26] Song X X, Tang Y G, Li W, et al. Fractal characteristics of adsorption pores of tectonic coal from Zhongliangshan southern coalmine[J]. Journal of China Coal Society, 2013, **38**(1): 134–139.
- [27] Yao Y, Liu D, Tang D, et al. Fractal characterization of adsorption–pores of coals from North China: an investigation on CH₄ adsorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, **73**(1): 27–42.
- [28] Hu S, Li M, Xiang J, et al. Fractal characteristic of three Chinese coals[J]. Fuel, 2004, **83**(10): 1307–1313.
- [29] Liu J Z, Zhu J F, Cheng J, et al. Pore structure and fractal analysis of Ximeng lignite under microwave irradiation[J]. Fuel, 2015, **146**: 41–50.
- [30] Takanohashi T, Yoshida T, Iino M, et al. Mixed solvent extraction yield and structural changes of heat–treated coals and their relation to coal fluidity[J]. Tetsu – to – Hagane, 1996, **82**(5): 366–371.
- [31] 孙晓林, 郭晓镭, 陆海峰, 等. 呼伦贝尔褐煤等温干燥过程[J]. 化工学报, 2015, **66**(7): 2628–2635.
- Sun X L, Guo X L, Lu H F, et al. Isothermal drying process of Hulunbeier lignite[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(7): 2628–2635.
- [32] 平传娟, 周俊虎, 程军, 等. 混煤热解过程中的表面形态[J]. 化工学报, 2007, **58**(7): 1798–1804.
- Ping C J, Zhou J H, Cheng J, et al. Surface morphology during coal pyrolysis process[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, **58**(7): 1798–1804.