

工业型煤技术

GONGYE XINGMEI JISHU

谌伦建 张传祥 黄光许 邢宝林 著



煤炭工业出版社

工业型煤技术

谌伦建 张传祥 黄光许 邢宝林 著



煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

工业型煤技术 / 谌伦建等著. -- 北京: 煤炭工业出版社,
2012

ISBN 978 - 7 - 5020 - 4125 - 0

I. ①工… II. ①谌… III. ①型煤 - 工业技术 IV. ①TQ536.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 227438 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: www.cciph.com.cn
北京房山宏伟印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 11¹/₂
字数 244 千字 印数 1—800
2012 年 9 月第 1 版 2012 年 9 月第 1 次印刷
社内编号 6948 定价 33.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

内 容 提 要

本书总结分析了工业型煤研究与发展情况，详细介绍了工业造气型煤和生物质型煤制备及生产工艺，研究了造气型煤强度、热稳定性及其影响因素，以及生物质型煤黏结剂制备、型煤微观结构、黏结机理和防水机理，采用热重分析和红外光谱分析等方法研究了型煤的燃烧特性和固硫机理，并介绍了几种锅炉型煤和造气型煤的工业性试验及应用情况。

本书可供从事煤炭加工和利用，以及洁净煤技术的工程技术人员和科研人员使用，也可供高等学校有关专业的师生参考。

序

煤炭是中国的主要能源，目前煤炭约占我国一次能源消费的 70%。预计到 21 世纪中叶，煤炭消费仍将占一次能源消费的 50% 左右。我国煤炭消费以直接燃烧为主，煤炭的大量燃烧是造成我国大气环境污染的主要根源。每年因燃煤污染造成的直接经济损失高达数千亿元。

工业锅炉和窑炉是我国的主要燃煤大户，也是燃煤污染大户，其排放的 SO_2 约占全国 SO_2 总排放量的 50%。而且由于块煤价格明显高于粉煤，为了节约燃料成本，有些用户不得不直接在锅炉和窑炉上燃烧粉煤，势必造成大量的粉尘污染和能源浪费。生物质能是很有前途的可再生能源，在世界能源消费构成中是仅次于天然气的第四大能源，但目前我国农作物秸秆等生物质资源大量浪费，甚至就地焚烧污染环境。此外，我国众多的中小型化肥厂、城市煤炭气化站等使用的气化炉大多要求以无烟块煤为原料，而适于造气用的无烟块煤又十分紧缺，价格较贵。采用粉煤成型技术和合适的固硫剂将粉煤加工成锅炉型煤，或将生物质与粉煤混合加工成生物质型煤，不仅可以提高粉煤的利用价值，解决煤矿粉煤的出路，合理利用生物质资源，而且可以减少燃煤对环境的污染，改善生态环境；将优质无烟粉煤加工成造气型煤，不仅可以有效缓解气化原料块煤的紧张供求关系，同时可节约煤炭气化企业的生产成本，提高煤炭生产企业的经济效益。因此造气型煤是无烟煤生产企业和化肥等行业积极寻求的技术；锅炉型煤是适合我国国情的一种洁净煤技术。

尽管工业型煤的开发应用已有上百年的历史，但目前尚未在我国得到普遍推广应用。谌伦建教授等在多年的生产与科研实践中，采用红外光谱分析、扫描电镜等先进仪器设备对锅炉型煤的燃烧特性与固硫机理、造气型煤热稳定性等影响工业型煤推广应用的相关技术问题进行了深入系统的研究。在型煤固硫机理、热稳定性、生物质型煤着火与燃尽特性等方面取得了创新性成果，近年来在生物质型煤研究方面颇有建树，并将理论研究成果应用于生产实践，取得了较大的经济、环境和社会效益。《工业型煤技术》一书是作者十几年来在型煤技术的理论研究和实践应用方面的主要成果总结，相信本书的

出版会对工业型煤技术的推广应用产生积极的促进作用。我高兴地将本书介绍给从事型煤技术研究应用的科技工作者及高等学校有关专业的师生，相信读者必将从中获得有益的信息。

中国工程院院士
中国矿业大学教授



2012 年 8 月

前 言

煤炭是世界主要一次能源，在世界能源消费结构中的比例仅次于石油。2010 年世界一次能源消费构成中，石油占 38.07%，煤炭占 25.57%，天然气占 23.19%，水电占 6.39%，核能占 6.23%，可再生能源占 0.55%。从能源消费增长来看，煤炭是近几年增长最快的燃料，2007 年全球能源消费增长率中，煤炭增长率为 4.5%，天然气增长率为 3.1%，石油增长率为 1.1%，水力发电增长率为 1.7%，核能发电减少 2%。中国是第二大能源消费国，其能源消费结构以煤炭为主，约占一次能源的 70%。中国约 85% 的煤炭直接燃烧，70% ~ 80% 以上的 SO_2 、 NO_x 、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 、 CO_2 等都是由于煤炭直接燃烧所引起的。燃煤 SO_2 主要排放源为火力发电、工业锅炉和炉窑，分别占全国总排放量的 45%、30% 和 20%。因此解决燃煤污染问题，尤其是工业锅炉和窑炉的污染是控制我国大气污染的关键。

工业型煤的开发应用已有上百年的历史，起初重点是褐煤成型，继而研发型焦、机车燃用型煤、造气型煤、锅炉固硫型煤，近几年生物质型煤成为研发热点。造气型煤可以缓解化肥原料煤紧缺的矛盾，节约生产成本；锅炉固硫型煤可以提高粉煤利用效率和锅炉热效率，节约能源，减少燃煤对大气环境的污染；生物质型煤是可再生的生物质能源利用途径之一，可以改善型煤着火性能和燃烧特性，提高型煤燃烧效率。尽管型煤开发历史较为悠久，并在生产实践中得到成功地应用，但型煤黏结剂和固硫剂开发、型煤固硫机理、型煤热稳定性、型煤燃烧特性等仍是当今型煤研究的主要问题，人们仍在不断地进行探索。

本书内容主要是作者与合作者完成的河南省自然科学基金、河南省教育厅杰出科研人才创新工程、河南理工大学博士基金等项目的研究总结。这些课题的参与者对本书介绍的研究成果付出了辛劳，在此一并致谢！

本书第 1 章和第 2 章由邢宝林执笔，第 3 章由张传祥执笔，第 4 章和第 5

章由黄光许执笔，第6章由邢宝林和黄光许执笔，第7章由谌伦建执笔，全书最后由谌伦建审核定稿。

由于作者水平有限，书中可能存在错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

2012年8月

目 次

1 绪论	1
1.1 工业型煤开发应用历史	1
1.2 工业型煤的分类	3
1.3 型煤黏结剂	4
1.4 型煤固硫剂及添加剂	5
1.5 型煤生产工艺及设备	8
2 工业造气型煤的试验研究	18
2.1 工业造气型煤黏结剂的选择	18
2.2 添加剂组分对型煤性能的影响	25
2.3 原料煤粒度组成对型煤强度的影响	28
2.4 型煤强度与成型压力及养护时间的关系	38
3 工业造气型煤热稳定性的研究	41
3.1 黏结剂组分对无烟煤造气型煤热稳定性的影响	41
3.2 型煤热稳定性的形成机理	45
3.3 煤种对型煤热稳定性的影响	48
4 生物质型煤的制备及机理研究	52
4.1 生物质型煤技术综述	52
4.2 生物质作型煤黏结剂的理论基础	54
4.3 生物质型煤黏结剂的制备	57
4.4 复合生物质型煤黏结剂的探讨	75
4.5 生物质型煤的黏结机理与防水机理	77
5 生物质型煤的燃烧特性	96
5.1 单颗粒生物质型煤燃烧试验研究	97
5.2 生物质型煤的热重分析	105
5.3 生物质型煤结构对其燃烧特性的影响	127

6 工业锅炉型煤的固硫机理	133
6.1 煤燃烧过程中硫析出规律	133
6.2 型煤固硫剂及添加剂的试验研究	136
6.3 影响型煤固硫效果的主要因素	151
7 型煤工业性试验及应用	155
7.1 合成氨造气型煤的工业性试验	155
7.2 燃气造气型煤工业性试验	158
7.3 锅炉型煤工业性试烧	162
参考文献.....	168

1 绪 论

1.1 工业型煤开发应用历史

我国型煤技术的发展历史可以追溯到 2000 多年前的汉代，在河南巩县铁生沟和郑州市古荥镇汉代冶铁遗址发现了加工煤饼。这些煤饼系模制，原料中加有石子和黏土，主要用作陶窑、砖窑和冶炼的燃料。到晋代，人们将煤炭研碎加工成兽形用来温酒，名为兽形炭。南北朝时期出现了一种别具风格的香煤饼，即在原料中掺和梨、枣汁等香料，燃用时能发出阵阵清香。20 世纪 30 年代，焦作福中公司用黄土加石灰、榆树皮或沥青作黏结剂，用制砖机试制煤砖，但因成本过高未大量生产。

1.1.1 国外工业型煤技术的发展

近代工业型煤开发应用始于 20 世纪初。德国最先研究褐煤成型，要求将褐煤干燥到水分含量为 15% ~ 18%，并在送到回转窑干燥之前被磨碎到 0 ~ 4 mm。成型是在挤压型活塞机上完成的。20 世纪 30 年代德国研究出独特的褐煤成型两段炼焦工艺。1933 年日本借鉴德国的技术，开始用工业型煤供蒸汽机车燃用，到 1971 年日本已有 79% 的蒸汽机车使用型煤作燃料。与此同时，苏联在炼焦配煤中掺入部分型煤以增加配合煤料的堆密度，并在 1960 年在新日铁八幡厂进行了大规模工业生产，型煤配入量达 30% ~ 40%，这一技术不仅扩大了炼焦煤资源和非炼焦用煤的用途，提高了焦炭质量，而且使焦炉的生产能力提高了 30% ~ 40%。由于炼焦煤原料短缺，型焦开发也是世界主要产煤国关注的热点，如德国、英国、日本、美国、波兰、罗马尼亚、法国等都进行了有关型焦的试制、生产和应用研究工作。1933 年美国匹兹堡煤炭公司建成第一个商业化型焦生产厂，采用热压球团工艺，把中等黏结性煤或者配煤预热到 370 ℃，与焦粉相配滚成球团并逐渐加热到 475 ℃。典型的型焦工艺包括德国的鲁奇气化工艺（以褐煤为原料的无黏结剂冷压型焦工艺）和英国的 phurnacite 工艺（以低挥发分动力煤为原料，以煤焦油沥青为黏结剂的冷压型焦工艺）。1950—1960 年，德国、日本、荷兰、美国等国纷纷开发高温碳化等型焦新工艺，产品用于高炉和冲天炉。

生物质能是太阳能以化学能形式储存在生物质中的能量形式，它直接或间接地来源于绿色植物的光合作用，可转化为常规的固态、液态和气态燃料。世界很多国家都在积极研究和开发利用生物质能。生物质型煤是生物质能利用途径之一，也是世界各国关注和研究的热点。德国、土耳其等国研究用糖浆作黏结剂，同时掺入锯末和造纸厂废纸生产型煤。土耳其把褐煤和糖蜜、松果、橄榄树废物、锯木、造纸废液、废棉等混合在 50 ~ 250 MPa 成型压力下制取燃料型煤，生物质的添加比例在 0 ~ 30% 之间。俄罗斯、乌克兰、美国、

英国、匈牙利等国用生物质水解产物作黏结剂生产型煤；美国、瑞典等国还用脱水泥炭和磨细的生物质混合、挤压、切割生产型煤；西班牙用腐植酸作黏结剂，用锯末、橄榄壳和低阶煤生产型煤；尼泊尔利用废棉和褐煤成型制取燃料型煤，对生物质型煤的燃烧性能进行了研究，证明生物质型煤具有良好的燃烧特性。日本在面临石油危机的境况下开发了生物质型煤，将粉碎后的农作物秸秆、原煤与固硫剂混合后经高压机压制成型煤，其中生物质添加量达 15% ~ 30%，型煤固硫率可达 80%，燃烧效率高达 99%。1985 年在北海道建成了一座年产 6000 t 的生物质型煤厂，试验生产了生物质型煤小型燃烧装置和专用燃烧设备。

1.1.2 国内工业型煤技术的发展

我国近代工业型煤技术始于 20 世纪 50 年代的型焦。为了解决冶金用焦煤供不应求的矛盾，1958 年开始研究型焦，先后开发出 4 种不同的工艺，即厦门新焦试验厂的热压型焦；澜沧冶炼厂的褐煤黏结剂成型，用内热炉两段连续炼焦；上海的无黏结剂冷压型焦；鹤壁的黏结剂冷压成型，用内外并热竖式炉连续炼焦。1963 年开始锅炉用工业型煤研究，在煤炭科学研究总院唐山分院选煤研究所、北京煤炭总公司、门头沟综合厂分别建成 1.2×10^4 t、 5×10^4 t 和 1.2×10^4 t 的型煤生产线，锅炉试烧表明型煤的节能效果显著，烟尘排放量明显减少，但因种种客观原因未能推广。20 世纪 60 年代，为解决化肥原料煤短缺问题，开始研究纸浆废液-黏土型煤、石灰碳化型煤，并在广州、福建等地氮肥厂应用；20 世纪 70 年代，石灰碳化型煤和腐植酸盐型煤在全国氮肥厂得到推广。

20 世纪 80 年代以来，我国固硫型煤和造气型煤的研发进入新的发展阶段，“工业型煤开发”列入国家“七五”科技攻关计划进行研究，研制出 15 个系列黏结剂、成型机及其配套设备，建立了 2 条型煤中试线、3 座工业型煤示范厂和 3 个炉前成型试验点。洛阳北冶型煤厂生产的型煤经过试烧，二氧化硫去除率为 60% ~ 70%，烟尘浓度减少达 90%，各项环保指标经国家测定全部达标，节能达 15%。中国矿业大学、煤炭科学研究总院北京煤化学研究所、焦作矿业学院等单位对烟煤、无烟煤造气型煤进行了研究，开发出改性黏土复合黏结剂、MJ 和 MS 等系列黏结剂及免烘干型煤生产工艺，并在多家化肥厂试烧成功。

20 世纪 80 年代，我国对利用植物纤维素和造纸废液作型煤黏结剂进行过研究。此后，中国矿业大学、浙江大学、河南理工大学、冶金部鞍山热能研究院等单位对生物质型煤成型技术及燃烧特性与燃烧固硫技术等开展了相关研究，山东矿业学院研究了生物质型焦技术。1995 年由日本政府的绿色援助计划（GAN）资助，在山东临沂矿务局汤庄煤矿建成国内第一家工业规模的生物质型煤生产厂，该厂设计年产量为 3×10^4 t，生产的型煤中生物质含量达 10% ~ 30%，型煤燃烧固硫率大于 50%。1997 年重庆建成中日共同研究的年产 1×10^4 t 生物质固硫型煤试验厂，其中高压成型机由日本国际善邻协会赠送。1999 年成都市与日本合作进行生物质型煤的研究与试验生产，型煤成型主机及其相关技术由日本庆应大学提供，用生石灰作固硫剂， $\text{Ca/S} = 1 \sim 2$ ，在原煤中添加生物质秸秆和木屑的混合物 20% ~ 30%，挤压固化成型，该生物质型煤具有易燃、固硫效果显著、未燃损失

小等特点。

1.2 工业型煤的分类

工业型煤分类方法较多,按型煤用途可以分为气化型煤、燃料型煤和炼焦型煤,如图 1-1 所示。

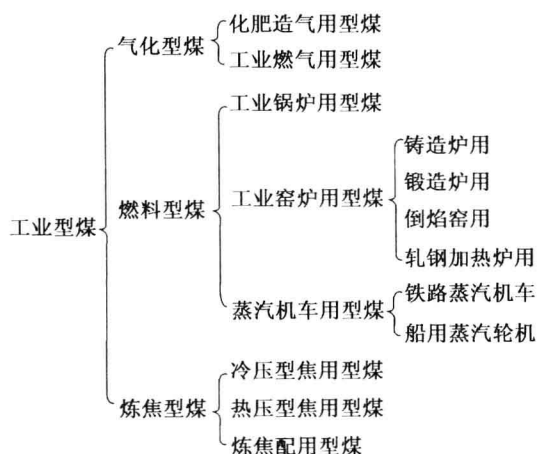


图 1-1 工业型煤按用途分类

按成型工艺可以分为冷压成型、热压成型和球团成型,如图 1-2 所示。

此外,按原料种类可以分为原煤型煤、煤泥型煤、生物质型煤和焦末型煤,按成型方

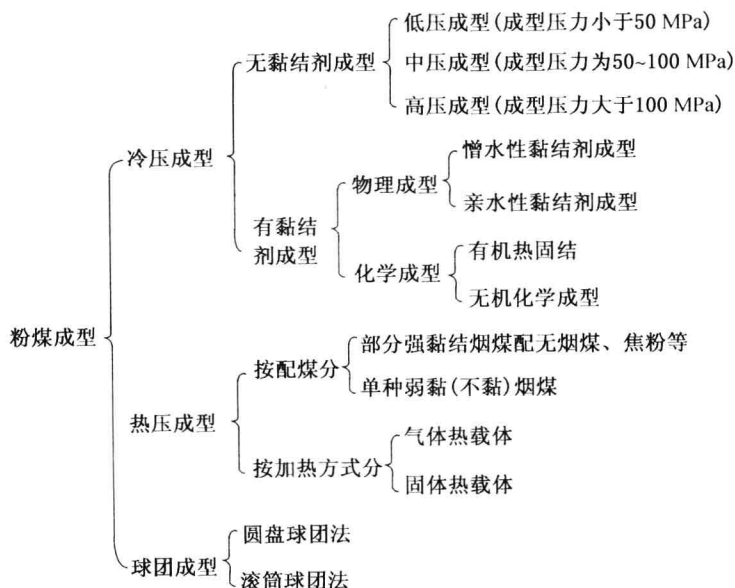


图 1-2 工业型煤按成型工艺分类

式可以分为冲压成型、挤压成型、辊压成型和圆盘造粒,按型煤形状可以分为球形、卵形、水滴形、印笼形、菱柱形、中凹形、枕形、马赛克形、长条形、柱形和圆管形型煤。

1.3 型煤黏结剂

黏结剂的开发研究是型煤研究的重要内容之一。型煤黏结剂的历史可追溯到 16 世纪中叶,但直到 1832 年德国人 E. Marsais 申请的专利才带来了技术上的突破。他采用煤焦油沥青作为黏结剂,明显地提高了型煤强度。但由于环境问题,20 世纪 70 年代中期许多发达国家禁止燃烧含有这种黏结剂的型煤,1974 年以后人们转而采用石油沥青或木质素磺酸盐水溶液作为代用黏结剂。为了克服沥青黏结剂的弊端,人们在不断寻求新型黏结剂,发现淀粉具有强大的黏聚力,可以作为沥青代用品,将含淀粉的有机物经过适当的预加工都可以作为型煤黏结剂使用。20 世纪初人们开始尝试用造纸厂的亚硫酸盐废碱液作型煤黏结剂,到 60 年代才达到实用阶段。

生物质黏结剂是近几十年型煤黏结剂开发的热点,德国、土耳其用糖浆、亚硫酸纸浆废液生产型煤型焦,英国用制糖废液作黏结剂,法国用废糖蜜作型煤黏结剂。国内对生物质黏结剂的开发研究也做了大量的工作,中国矿业大学、西安科技大学、河南理工大学等单位对稻草秆、玉米秸秆、小麦秸秆等生物质改性作型煤黏结剂进行了研究。山西大学研究了用食醋生产中的醋糟为原料,使之与石墨生产中的碱性废液作用来制备型煤黏结剂。中国科学院山西煤化所以纸浆废液和疏水性成分制成防水性型煤黏结剂。

无机黏结剂是工业型煤中应用较为广泛的一种黏结剂,主要有黏土、膨润土、石灰、水玻璃和水泥类等,其主要优点是黏聚力较强,来源广,价格低,热稳定性好,无二次污染;主要缺点是使型煤的灰分增加,发热量降低,耐水性变差。

单一类型黏结剂可能存在热稳定性较差、防水性不好、强度低等缺陷,人们对多种黏结剂复合形成的复合黏结剂进行了大量研究。如在稻草秆黏结剂中添加膨润土、焦油或聚丙烯酰胺等物质制成复合黏结剂,能使型煤水浸不散,烘干后可恢复到原始强度。纸浆废液和疏水性成分复合可制成防水性型煤黏结剂。在亚硫酸纸浆废液中添加适量黏土,制成的复合黏结剂可提高型煤的热压强度。

工业型煤黏结剂种类较多,按其性质可以分为有机黏结剂、无机黏结剂和复合黏结剂,如图 1-3 所示。

黏结剂对型煤的性能及生产成本具有很大影响,因此要求黏结剂应具有如下性质:

(1) 具有良好的黏结性能。黏结能力强,流动性好,能很好地润湿煤粒并均匀分布在其表面。

(2) 使制成的型煤具有足够的机械强度,包括初期强度和后期强度;用于气化型煤生产时,使制成的型煤具有良好的热稳定性。

(3) 使型煤具有较好的防水性能,便于露天存放和运输。

(4) 黏结剂成灰量不应过大,有利于型煤着火和燃烧。

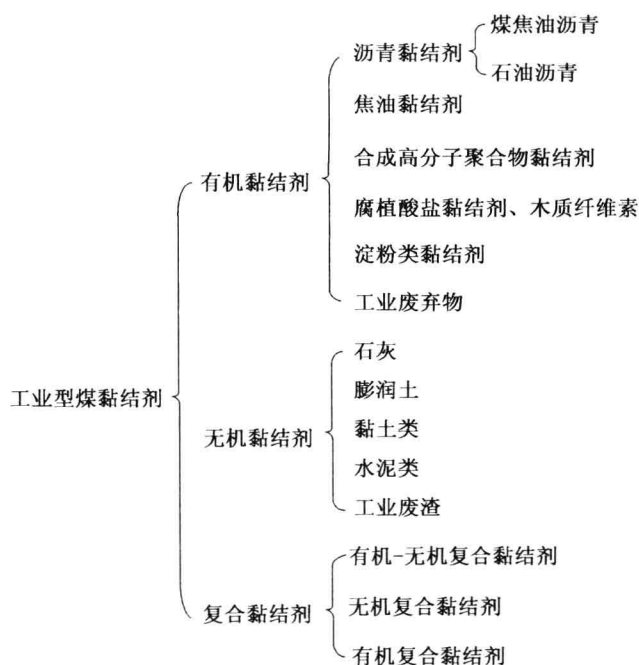


图 1-3 黏结剂种类

(5) 使型煤加工工艺尽可能简单，生产成本较低。

(6) 不含有毒有害成分，不带来二次污染。

黏结剂选择应考虑以下原则：

一是原料来源广泛，价格低廉，尽可能就地取材。

二是原料质量要相对稳定。

三是黏结剂的制备工艺要简单，成本低。

四是根据不同煤种、煤质及型煤用途选择合适的黏结剂。

1.4 型煤固硫剂及添加剂

1.4.1 型煤固硫剂

二氧化硫和氮氧化物是燃煤产生的主要污染物成分，我国 70% ~ 80% 以上的 SO_2 、 NO_x 、Hg、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 、 CO_2 等都是由于煤炭直接燃烧所引起。研究表明，型煤中添加固硫剂后，在锅炉中燃烧时烟气中 SO_2 和烟尘分别比原煤散烧时降低了 76.3% 和 29.3%。日本将粉碎的农作物秸秆与原煤和固硫剂混合后经高压成型制成的型煤，固硫率可达 80%，燃烧效率高达 99%。若计入生物质的代煤作用和型煤的节煤作用，生物质型煤总节煤率可达 20% ~ 24%，总减硫率大于 65%。由于型煤的洁净节能作用，国内外对型煤固硫剂和固硫机理进行了大量研究。

目前国内外主要采用钙基固硫剂,如石灰、石灰石、白云石、氢氧化钙、电石渣、赤泥、造纸废液等。由于不同固硫剂具有不同结构和性质,在不同使用条件下的固硫效果是不相同的。氢氧化钙在高温下分解为 CaO 和 H_2O ,其分解温度为 $380 \sim 540\text{ }^\circ\text{C}$,而燃煤过程中 SO_2 的释放温度为 $280 \sim 560\text{ }^\circ\text{C}$,两者的温度区间基本相同。石灰石是应用广泛的型煤固硫剂,其主要成分是氧化钙,而石灰石的分解温度为 $600 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,因而在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下石灰石基本上没有固硫能力。也有研究表明,在硫化床中未煅烧的石灰石具有直接固硫作用。Snow 发现, $\text{CaCO}_3 - \text{SO}_2$ 反应的转化率比 $\text{CaO} - \text{SO}_2$ 反应转化率更高。石灰石颗粒直接固硫可以用收缩未反应核模型来描述,在高转化率条件下产物层的扩散是控制步骤,扩散过程可能是固态离子扩散,而不是分子扩散或努森扩散。

白云石的主要成分是 CaCO_3 和 MgCO_3 。有研究认为白云石的主要固硫成分是 CaO 和 MgO ,两者与 SO_2 反应生成 CaSO_4 和 MgSO_4 。有文献认为, MgO 在较低温度下固硫效果较好,属于低温固硫剂; Misro 等研究表明,在气化炉内白云石有两种状态,即半煅烧的 $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ 和充分煅烧的 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$,其中 MgO 是惰性隔离物而不是固硫剂。由于 MgO 颗粒的惰性隔离作用,这两种形态的物质都有较高的比表面积和较低的传递阻力,从而可提高固硫效果。Lin 等报道半煅烧白云石的初始反应速率比未煅烧石灰石的初始反应速率快 30 倍,充分煅烧的白云石与 H_2S 反应生成 CaS 、 MgO 和 H_2O ; 宋慧英等认为白云石中的 MgO 对 $\text{Ca} - \text{S}$ 反应起催化作用,并用电子理论对 MgO 在 CaCO_3 固硫反应过程中的催化作用加以解释。

固硫剂孔径分布、表面积和粒度等都是影响固硫反应和固硫效果的重要因素。石灰石或白云石作固硫剂时,未焙烧前孔隙主要有裂隙和微孔存在,焙烧后将有微孔、大孔和裂隙存在。煅烧温度对石灰石颗粒孔径分布有重要影响,随石灰石煅烧温度的增加, CaO 的比表面积、比孔容积减小,晶体间孔隙增大。 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳煅烧温度,所得的固硫剂扩散阻力最小,有利于固硫。也有文献将石灰石颗粒孔隙分为微孔、微裂隙、大孔和大裂隙,大孔和裂隙有利于固硫反应。氧化钙作固硫剂时,影响氧化钙孔结构的主要因素除石灰石或氢氧化钙特性外,还与添加剂有关。由石灰石煅烧而成的氧化钙,孔为圆形结构;氢氧化钙煅烧而成的氧化钙,孔形状为片状盘形结构。添加剂碳酸钾、氯化钠等溶液浸泡碳酸钙后煅烧得到的氧化钙,孔结构也不同于未处理的碳酸钙煅烧得到的氧化钙。未处理的氧化钙表面较平整,孔隙少而分布均匀;经处理的氧化钙表面不平,孔隙大而生,呈沟槽和爆花状等形态。盘片状孔、沟槽和爆花状孔有利于反应物通过不断增长的硫酸钙产物层来提高固硫率。

比表面积是表征固硫剂微观结构的主要物理参数之一。随石灰石煅烧温度的增加, CaO 的比表面积、比孔容积减小,孔径增大。比表面积与固硫剂种类有关,充分煅烧白云石的比表面积 ($64\text{ m}^2/\text{g}$) 比半煅烧白云石的比表面积 ($8.4\text{ m}^2/\text{g}$) 和未煅烧白云石的比表面积 ($3.4\text{ m}^2/\text{g}$) 大得多,这是由于煅烧使孔结构打开所导致的。焙烧石灰石的孔体积与其吸收 SO_2 的能力之间有着紧密的关系,张溱芳等将石灰石比表面积与其反应机理和反应速率相关联,求出了含比表面积的固硫动力学方程。

许多学者对固硫剂的固硫反应进行了研究, Fuertes 等用收缩未反应核模型研究石灰石直接固硫, 在高转化率条件下产物层扩散是控制步骤, 并给出了化学反应速率常数方程, 根据 Arrhenius 关系计算产物层扩散系数 k_0 约为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 活化能 E 约为 148 kJ/mol , 这表明扩散过程很可能是固态离子扩散机理, 而不是通过孔隙的分子扩散 (E 约为 12 kJ/mol) 或努森扩散 (E 约为 4 kJ/mol)。Phillip 等研究 MnO 、 CaO 、 ZnO 、 V_2O_5 与 H_2S 反应生成 MeS (Me 代表 Mn 、 Ca 、 Zn 等金属离子) 的动力学认为, 该类反应为一级反应, 速率常数服从 Arrhenius 关系, 速率常数 k_0 和活化能 E 分别为 $0.017 \sim 0.386 \text{ cm}^3/(\text{min} \cdot \text{mol})$ 和 $5160 \sim 8834 \text{ cal/mol}$ ($1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$)。邱宽嵘等假设 CaO 颗粒中的晶粒尺寸和孔隙率沿颗粒径向是非均匀分布的, 晶粒固硫反应过程为缩核模型, 并以此假设建立氧化钙脱硫模型进行模拟计算, 模拟结果与试验结果基本吻合。王全国等建立了石灰石固硫数学模型并进行了模拟研究, 模型假设碳酸钙的分解反应是瞬间完成, 煅烧后的石灰石颗粒由均匀分散的活性氧化钙和惰性颗粒组成, 单个氧化钙颗粒的固硫反应符合变粒径缩核模型, 固硫过程中石灰石颗粒和其中的氧化钙颗粒均保持球形。将该模型用于硫化床中石灰石固硫模拟计算时发现, 石灰石中的惰性物含量为 40% 时, 石灰石固硫能力最强。Chen Caixia 等对型煤中的石灰石固硫进行了模拟研究, 该模型包括型煤燃烧、挥发分和硫的释放、固硫化氢、固二氧化硫 4 个子模型, 认为型煤燃烧过程中硫先转化成 H_2S 和 SO_2 , 然后再与固硫剂反应, 数值计算结果表明, 在快速加热条件下, 由于挥发分硫的释放速率比石灰石煅烧和硫酸盐化的速率快, 挥发分中硫的固硫率不到 20% , 随挥发分和有机硫增加, 总固硫率降低, 有机硫越低的煤越适于型煤固硫。

氢氧化钙、电石渣、赤泥、造纸废液等都是利用其中的 CaO 固硫。除 CaO 、 MgO 以外, 还有许多其他碱金属和碱土金属氧化物如 ZnO 、 CuO 、 MnO 、 V_2O_5 、 SnO 、 NiO 等也可作为 H_2S 的吸收剂, 固硫剂反应速率的大小顺序为 $\text{MnO} > \text{CaO} \approx \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_5$ 。

1.4.2 型煤固硫添加剂

固硫添加剂的作用是提高固硫剂的转化率和固硫效果。中国矿业大学赵跃民等将型煤固硫添加剂分为氧化物类、碳酸盐类和氯化物类。

氧化物类固硫添加剂主要有 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 等。林国珍等研究表明, 在氧化钙中加入适量的 Fe 、 Si 添加剂, 在型煤燃烧过程中可以形成 CaS 及 CaSO_4 含硫物相和耐高温的玻璃态铁氧化物及硅酸盐相, 耐高温物相可以阻止含硫物相的分解而提高氧化钙的固硫效果。部分学者研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 对煤燃烧过程中石灰石固硫特性的影响后认为, Fe_2O_3 或 SiO_2 单独存在对石灰石固硫能力影响不大, 两者同时加入时的协同效应对石灰石固硫具有明显的促进作用。部分学者在固硫型煤炉渣中检测到 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 复合相, 并用 CaO 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 按一定比例在高温下合成试验证实, 其产物确有 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 存在, 说明 Al_2O_3 有助于 CaO 固硫。中国矿业大学赵跃民等研究型煤灰球中固硫物相沿径向分布特征认为, MgO 是型煤固硫添加剂, 它可以改变型煤燃烧固硫机理和固硫产物, 不添加 MgO 时, 固硫产物为 CaSO_4 、 CaSO_3 和 CaS ; 添加 MgO 时, 固硫物相为 CaSO_4 和 CaSO_3 , 没有 CaS 形成。