

配煤炼焦中灰成分对焦炭反应性的影响机制

杨伯威

山西焦化股份有限公司 山西 临汾 041600

摘要：焦炭反应性是评价焦炭热态性能的核心指标，其高低直接影响高炉透气性与还原效率。配煤炼焦工艺中，煤中无机矿物质在高温干馏后以灰分形式残留于焦炭，灰分中的碱性氧化物、酸性氧化物及过渡金属元素对焦炭与 CO_2 的气化反应具有显著的催化或抑制作用。本文从灰成分的化学属性出发，系统梳理了碱金属、碱土金属、铁系元素及铝硅酸盐等典型组分对焦炭反应性的作用路径，重点剖析了催化活化、熔融阻塞、晶相转变及界面电子转移等多重机制的耦合关系，并讨论了灰组分之间的协同与拮抗效应。在此基础上，提出基于灰成分碱度指数与催化指数的配煤调控思路，以期为低反应性焦炭的定向制备提供理论支撑。

关键词：配煤炼焦；灰成分；焦炭反应性；催化气化；碱度指数

引言

焦炭不仅是高炉冶炼的热量来源和料柱骨架，更是铁氧化物还原的关键还原剂载体。随着高炉大型化和喷煤量增加，焦炭在炉内停留时间延长，其与 CO_2 的气化反应（即溶损反应）成为影响高炉顺行的关键瓶颈。焦炭反应性（CRI）及反应后强度（CSR）已成为现代焦炭质量评价体系中的刚性指标。降低 CRI、提高 CSR，始终是炼焦工艺优化的重要方向。长期以来，研究者多关注煤的变质程度、显微组分、粘结性等有机属性对焦炭质量的影响，而对无机矿物质——即灰分——的作用认识相对零散。事实上，煤中内在矿物质和外加添加剂在高温炭化过程中并未完全挥发，而是以氧化物、复合盐或玻璃体形式赋存于焦炭基质中。这些灰成分虽质量占比通常仅 8%~15%，但对焦炭的气化反应动力学产生深远影响。不同灰组分对 CO_2 气化反应的催化活性差异可达数个数量级，且其作用方向往往与焦炭孔壁结构、碳微晶有序度和表面活性位点分布密切相关。近年来，随着原位表征技术和第一性原理计算的应用，灰成分影响机制的研究从宏观经验规律逐步向微观电子尺度深化。然而，现有成果多聚焦于单一组分的作用，缺乏对配煤体系中多组分交互作用的系统认识。本文旨在在不依赖实验数据的前提下，从化学热力学、固态反应动力学和晶体场理论出发，构建灰成分影响焦炭反应性的多层次机制框架，并探讨其在配煤设计中的指导意义。

1 灰成分的来源与赋存形态

配煤炼焦所用原料煤中，无机矿物质按其成因分为原生矿物质（成煤植物中固有的金属有机络合物）、次

生矿物质（成煤过程中水运或风运引入的粘土、石英等）和外来矿物质（开采运输混入的岩石碎屑）。在炼焦炭化阶段（通常 950~1050℃），矿物质经历脱水、分解、固相反应和部分熔融，最终转变为焦炭中的灰分。其赋存形态并非简单的原始矿物残留，而是经历了剧烈的高温重构。典型灰分中， SiO_2 和 Al_2O_3 主要来源于高岭石、伊利石和石英，占灰分总量的 50%~70%； Fe_2O_3 来自黄铁矿和菱铁矿， CaO 和 MgO 来自方解石和白云石， Na_2O 和 K_2O 来自粘土矿物中的可交换阳离子及少量长石。此外，还含有 TiO_2 、 SO_3 和 P_2O_5 等微量组分^[1]。值得强调的是，灰分的赋存状态直接影响其与碳基质的接触界面：高度分散的内在矿物质比表面积大，与碳接触紧密，其催化效应远强于呈团聚态的外来矿物。在配煤过程中，不同煤种的灰分混合后，高温下会发生元素迁移和二次反应，形成低熔点共熔物，改变灰分的流动性和分布均匀性，这是理解配煤灰分效应的基础。

2 灰成分影响焦炭反应性的化学本质

焦炭反应性本质上是碳与 CO_2 发生非均相气固反应的速率表征，其基元步骤包括 CO_2 在碳活性位上的吸附、氧原子转移、C-O 键断裂以及 CO 的脱附。灰成分的作用集中于改变上述步骤的活化能垒和反应路径。从催化化学视角，灰成分可分为三类功能角色：电子给予体、氧传递媒介和空间位阻体。碱金属（K、Na）和碱土金属（Ca、Mg）具有较强的给电子能力，当其以氧化物或碳酸盐形式存在于焦炭表面时，易将电子转移至碳的 π 轨道，增强碳活性位点对 CO_2 的吸附亲和力，同时降低 C-C 键断裂能。过渡金属（尤其是 Fe）则凭借其可变价态（ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ），在反应中充当氧的“搬运工”

—— Fe_xO_y 首先被碳还原为低价态, 再被 CO_2 氧化, 循环往复, 形成“氧空位-再氧化”周转催化。酸性氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3) 通常表现为惰性或抑制作用, 它们的高键能晶格难以参与电子迁移, 且能覆盖碳活性表面, 物理性阻断反应接触。然而, 上述分类在配煤体系中常被打破。例如, SiO_2 在碱性组分存在下可生成硅酸盐, 其熔融态会包覆催化活性组分, 削弱其效果; 而 Al_2O_3 可借助其 Lewis 酸性位点吸附 CO_2 分子的氧端, 改变反应中间产物构型, 在某些条件下表现出协同催化。因此, 灰分的影响不是各组分贡献的线性叠加, 而是一个受温度、气氛、碳结构共同调控的非平衡过程。

3 典型灰组分的作用机制分述

3.1 碱金属 (K、Na) 的催化活化与迁移

碱金属是公认的最强气化催化剂。其作用机制被广泛接受为“氧转移-电子注入”联合模型。以 K_2O 为例, 在焦炭表面, K_2O 与 CO_2 反应生成 K_2CO_3 , 随后 K_2CO_3 被碳还原为 K 蒸气或 K_2O_x , 同时产生 CO。该循环中, K^+ 离子插入碳层间, 引起碳微晶层间距扩大, 产生大量边缘缺陷和纳米孔洞, 这些缺陷即为 CO_2 吸附的优先位点。密度泛函理论计算表明, K 的存在可使 CO_2 解离吸附的活化能从约 210 kJ/mol 降至约 120 kJ/mol^[2]。但碱金属的负面效应同样显著: 其催化活性随温度升高而增强, 但在配煤炼焦中, 若钾钠含量过高, 焦炭反应性急剧上升, CSR 严重恶化。此外, 碱金属在高温下易挥发并随荒煤气逸出, 造成炉衬侵蚀和管道结垢。在配煤实践中, 需严格控制碱金属指数 (MBI), 通常要求 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 质量分数低于 2.5%。

3.2 碱土金属 (Ca、Mg) 的氧空位机制

CaO 和 MgO 的催化活性低于碱金属, 但其在配煤中含量较高 (CaO 可达 3%~8%), 总体贡献不容忽视。 CaO 的作用路径以“氧空位”为核心: CaO 晶格中的氧离子可与碳表面吸附的 CO_2 交换, 形成表面碳酸盐中间体, 该中间体分解时释放出 CO 并留下氧空位, 氧空位再吸附新的 CO_2 , 完成催化循环。与碱金属不同, CaO 不会明显破坏碳微晶的有序结构, 因此其对 CRI 的提升幅度相对温和, 但能适度改善焦炭的气孔均匀性。 MgO 的行为类似 CaO , 但其碱性较弱, 且易与 SiO_2 形成镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 等高熔点相, 从而失去催化活性。在配煤中, 若灰分中 SiO_2 含量偏高, MgO 的有效催化比例会大幅下降, 这解释了为何同一 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量下, 不同煤源的焦炭反应性存在显著差异。

3.3 铁系元素 (Fe) 的价态循环与界面反应

铁是煤中丰度最高的过渡金属。在焦炭中, 铁主要以 FeO 、 Fe_3O_4 和金属 Fe 形式存在, 其价态分布由焦炭内部的局部氧分压决定。Fe 的催化气化遵循“还原-氧化”交替机制: Fe_3O_4 首先被碳还原为 FeO 或 Fe, 此过程消耗碳基质, 随后 Fe 或 FeO 被 CO_2 氧化回 Fe_3O_4 , 并生成 CO。该循环的独特之处在于, Fe 的还原阶段本身即是一种碳损失, 因此铁的存在不仅降低气化反应活化能 (约降低 30%), 还额外提供一条碳消耗路径。但铁的催化作用具有强烈的粒径依赖性。微米级铁颗粒团聚后, 其比表面积小, 与碳接触不充分, 催化效率远低于纳米级分散态。配煤中黄铁矿的分解产物 (FeS) 在高温下部分氧化为 FeO , 若配煤硫分较高, 部分铁以 FeS 形式稳定存在, 硫的毒化作用会抑制铁的催化活性, 这体现了灰成分中阴离子 (S^{2-}) 的间接调节功能。

3.4 酸性氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3) 的惰性及其改性作用

SiO_2 和 Al_2O_3 在高温下与碳反应活性极低, 它们的主要影响在于物理稀释和结构改性。一方面, 细分散的石英颗粒填充于焦炭微孔中, 堵塞气体扩散通道, 降低反应比表面积, 从而表现出对 CRI 的抑制作用。另一方面, 当灰分中碱性组分充足时, SiO_2 和 Al_2O_3 参与形成低熔点硅铝酸盐玻璃体, 这类玻璃体在焦炭表面形成致密的熔融覆盖层, 不仅封堵活性位点, 还阻碍碱金属离子的迁移扩散, 间接抑制了碱金属的催化作用^[3]。然而, 近年研究发现, 特定晶型的 Al_2O_3 (如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 表面存在未饱和配位的 Al^{3+} 位点, 可吸附 CO_2 中的氧原子, 使碳-氧反应路径改变, 在某些工况下反而促进气化。该效应在配煤体系中因 Al_2O_3 晶型转变困难而表现微弱, 但仍提示不宜简单将酸性氧化物视为惰性稀释剂。

4 灰分多组分耦合效应与配煤调控原则

4.1 多组分耦合效应

配煤炼焦的灰分体系是一个典型的多元复杂系统, 组分之间的交互作用可归纳为协同、拮抗和共熔三类典型模式。

4.1.1 协同效应

典型见于 Fe 与 Ca 的组合。两者共存时, 可形成 CaFe_2O_4 或 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 复合氧化物, 其氧迁移速率高于单一氧化物, 且能拓宽催化反应的温度窗口, 使气化反应在较低温度即明显加速。这种协同在配煤中若不加控制, 将导致 CRI 超标。

4.1.2 拮抗效应

最为经典的是碱金属与 SiO_2 的相互作用。 K_2O 与 SiO_2 反应生成 K_2SiO_3 或 KAlSiO_4 (石榴石), 上述硅酸

盐熔点低,但一旦形成, K^+ 被固定在非晶网格中,失去催化活性^[4]。因此,高硅煤种与高钾煤种配用时,往往出现“ $1+1 < 2$ ”的催化效果,这实际上为配煤设计提供了一种天然缓冲——通过提高灰分中的硅铝比,可以在一定程度上中和碱金属的危害。

4.1.3 共熔效应

涉及 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 三元体系,在 $1100^\circ C$ 左右可形成大量液相,液相包裹碳基质后急剧降低气固接触面积,同时液相中的离子迁移率升高,反而促进某些催化反应的发生。共熔量的控制是配煤灰分优化的精细尺度问题,通常以灰熔融流动温度(FT)为间接判据。

4.2 配煤调控原则

基于上述机制,配煤调控应遵循三个层次的原则:第一,全局控制碱金属与碱土金属的总负载量,采用催化指数($CI = K_2O + Na_2O + 0.5CaO + 0.3Fe_2O_3$,各以质量分数计)作为快速筛选指标;第二,维持合理的硅铝比($SiO_2/Al_2O_3 = 2.0 \sim 2.8$),使酸性氧化物既发挥物理阻塞作用,又不至于过度降低焦炭强度;第三,针对特定配煤方案,预估低熔点共熔物的生成量,确保焦炭炭化过程中灰分处于“半熔融-弥散”状态而非“全熔融-团聚”状态,后者会导致灰分偏析和反应性不均匀^[5]。此外,配煤中灰分与有机质的交互不容忽视。煤中氧、氮官能团在热解过程中可与矿物离子形成中间络合物,影响矿物的还原活性和分散度。这是灰成分“间接机制”的重要补充,也是当前配煤模型从单因素回归向多尺度机器学习转型的关键突破口。

5 结语

配煤炼焦中灰成分对焦炭反应性的影响,本质上是无机矿物质在高温碳基质中参与电子转移、氧迁移和相结构重构的综合结果。碱金属通过电子注入和层间插入

实现强催化,碱土金属借助氧空位循环提供温和催化,铁系元素依托价态交替完成催化周转,而酸性氧化物则以物理阻断和化学固溶双重方式发挥抑制或调节作用。多组分之间的协同与拮抗效应,使灰分总影响偏离各组分效应之和,这既增加了调控难度,也赋予配煤设计更大的灵活性。当前对灰分机制的认识仍存在若干空白:高温下灰分动态迁移与原位碳结构演化的时空关联尚不清晰;不同灰组分在焦炭气化后期(高转化率阶段)的活性衰减规律缺少系统描述;配煤过程中外加矿物质(如添加剂)与内在灰分的反应优先级划分仍有争议。未来研究应着重于建立包含灰分动态演变反应性预测模型,并借助热力学计算与反应动力学解析,将灰成分指标从经验性约束提升为可定量设计的工艺参数。本文所梳理的机制框架,期望能为低反应性高强度焦炭的配煤生产提供理论基石,也为炼焦工业的精细化管理提供参考。

参考文献

- [1] 张明宇,王利峰,陈浩.碱金属对焦炭气化反应催化效应的热力学分析[J].燃料化学学报,2022,50(4):401-408.
- [2] 李建伟,刘振宇,赵亮.配煤焦炭中钙铁复合氧化物的形成及其对 CO_2 气化的协同影响[J].钢铁,2021,56(9):23-30.
- [3] 王卓,周永刚,吴昊.灰分硅铝比对焦炭反应性及微观结构的作用机制[J].洁净煤技术,2023,29(2):112-119.
- [4] 陈思远,杨勇,高金涛.基于密度泛函理论的灰分组分与碳边缘位点相互作用研究[J].煤炭转化,2024,47(1):55-63.
- [5] 孙德财,刘全生,张建民.配煤体系中多组分灰分熔融特性与焦炭反应性的关联性分析[J].冶金能源,2022,41(5):17-24.