

## Effect of alkali metal on gasification reaction of coke with CO<sub>2</sub> and steam

Ping WANG\*, Yu WU, Hongming LONG, Zhanxia DI, Jiaxin LI, Rufei WEI, Shucai YU

School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

**Abstract:** The effects of K/Na on the gasification reaction of coke with CO<sub>2</sub> or steam were studied by self-made gas-solid reaction device. The results showed that the effect of K/Na on coke gasification reaction with CO<sub>2</sub> is stronger than that with steam. While the content of Na in coke increased from 0.045wt% to 0.727wt%, the reactivity index of coke with CO<sub>2</sub> and steam increased by 23.17% and 14.35% respectively, and the coke strength decreased by 27.55% and 18.31% respectively after reaction. With the increase of K/Na content in coke, the apparent start temperature, severe reaction temperature and apparent activation energy of coke gasification reaction with CO<sub>2</sub> and steam were obviously reduced. While the content of Na in coke increased from 0.045wt% to 0.727wt%, the apparent start temperature of coke gasification reaction with CO<sub>2</sub> and steam ahead of 170 and 20 °C respectively, and the severe reaction temperature ahead of 165 and 80 °C respectively. While the content of Na in coke increased from 0.045wt% to 0.326wt%, the apparent activation energy of coke gasification reaction with CO<sub>2</sub> and steam decreased by 22.56 and 9.26 kJ/mol respectively.

**Key words:** coke; gasification reaction; alkali metal; CO<sub>2</sub>; steam

## 碱金属对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽气化反应的影响

王平\*, 吴雨, 龙红明, 狄瞻霞, 李家新, 魏汝飞, 俞书才

安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002

**摘要:** 采用自制的气-固相反应装置研究了 K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化反应的影响. 结果表明, K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 气化反应的催化作用强于对焦炭与水蒸汽反应的催化作用, 焦炭中 Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.727wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化反应的反应性指数分别增加 23.17% 和 14.35%, 反应后焦炭强度分别降低 27.55% 和 18.31%. 焦炭中 K/Na 含量增加, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化反应明显开始温度、激烈反应温度和反应表观活化能均降低, 焦炭中 Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.727wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化反应明显开始温度分别降低 170 和 20 °C, 激烈反应温度分别降低 165 和 80 °C, Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.326wt%, 表观活化能分别降低 22.56 和 9.26 kJ/mol.

**关键词:** 焦炭; 气化反应; 碱金属; CO<sub>2</sub>; 水蒸汽

中图分类号: TF526 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)04-0743-07

### 1 前言

高炉生产过程中, 由原料带入的碱金属在炉内中下部存在富集效应, 使高炉中碱含量剧增. 焦炭作为高炉

料柱的骨架, 其吸附的碱金属含量可达到初始碱含量的 20 倍以上<sup>[1,2]</sup>, 已成为碱金属吸附的主要载体. 高炉内碱金属的富集对碳溶反应起着催化剂的作用, 使焦炭的溶损率最高可达 30%~40%<sup>[3]</sup>, 焦炭结构被破坏, 粒度急剧

收稿: 2017-11-01, 修回: 2018-01-10, 网络发表: 2018-03-06, Received: 2017-11-01, Revised: 2018-01-10, Published online: 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51474002)

作者简介: 王平(1963-), 男, 安徽省和县人, 硕士, 教授, 研究方向: 炼铁新工艺与新技术, Tel: 13195552099, E-mail: wangping63629@163.com.

**引用格式:** 王平, 吴雨, 龙红明, 等. 碱金属对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽气化反应的影响. 过程工程学报, 2018, 18(4): 743-749.

Wang P, Wu Y, Long H M, et al. Effect of alkali metal on gasification reaction of coke with CO<sub>2</sub> or steam (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 743-749, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217373.

下降, 耐磨性显著降低, 影响高炉顺行. 庞克亮等<sup>[4]</sup>研究了  $\text{CO}_2$  与吸附不同量  $\text{K}_2\text{O}$  焦炭的气化反应, 发现  $\text{K}_2\text{O}$  的催化作用显著, 反应转化率显著增加, 反应速率增大; 房永征等<sup>[5]</sup>研究了碱金属对焦炭与  $\text{CO}_2$  深层反应的影响, 结果表明加碱后焦炭表面反应程度增加.

近年来随着低碳高炉炼铁技术的发展, 为减少  $\text{CO}_2$  的排放, 用高炉富氧喷吹焦炉煤气、天然气等含氢燃料代替碳质燃料<sup>[6,7]</sup>, 导致高炉内产生大量水蒸汽. 郭文涛等<sup>[8]</sup>的研究表明, 焦炭与  $\text{CO}_2$  和水蒸汽反应后, 随气化率增加, 平均孔径和孔隙率增大, 与水蒸汽反应后焦炭的平均孔径、孔隙率和比表面积均比与  $\text{CO}_2$  反应后增大. 王平等<sup>[9]</sup>研究了焦炭与水蒸汽和  $\text{CO}_2$  反应的溶损差异, 得出焦炭与水蒸汽反应的气化率是与  $\text{CO}_2$  反应的 2~7 倍, 温度升高后二者的差距减小. Iwanaga 等<sup>[10]</sup>认为 1150℃ 下焦炭与水蒸汽的反应比与  $\text{CO}_2$  的反应更趋于表面, 1700℃ 下二者与焦炭的反应都趋于表面.

目前的研究多针对  $\text{CO}_2$  对焦炭劣化或水蒸汽对未富集碱焦炭劣化的影响, 对水蒸汽对富碱焦炭劣化的影

响及  $\text{CO}_2$  和水蒸汽对焦炭劣化异同的研究较少. 本实验研究了吸附不同量  $\text{K}/\text{Na}$  的焦炭与  $\text{CO}_2$  和水蒸汽反应的气化率、气化速率、热态性能, 结合  $\text{K}/\text{Na}$  对气化反应开始温度、激烈反应温度和反应活化能的影响, 阐明了  $\text{K}/\text{Na}$  催化气化反应的机理.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

实验所用焦炭为马鞍山钢铁集团生产的冶金焦, 其工业分析结果如表 1 所示, 灰分组成见表 2. 保护气体高纯  $\text{N}_2$ (纯度 99.999%)、反应气体  $\text{CO}_2$ (纯度 99.99%) 为南京特种气体公司生产, 水为蒸馏水,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  均为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司).

表 1 焦炭的工业分析结果

Table 1 Results of industrial analysis of coke					
Component	Fixed carbon	Moisture	Ash	Volatile	S
Content/wt%	84.31	0.89	12.82	1.25	0.72

表 2 焦炭的灰分组成

Table 2 Composition of coke ash								
Component	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	FeO	TiO <sub>2</sub>
Content/wt%	3.04	48.57	32.92	1.17	0.62	0.43	6.52	1.70

### 2.2 实验装置与方法

#### 2.2.1 含不同碱金属焦炭的制备

将球状焦样放入图 1 所示的自制焦炭处理设备(装有真空表与真空泵的钢质处理缸)中, 压力-0.095 MPa 下预抽真空 20 min, 打开注液阀门注入配制好的不同浓度(2wt%, 4wt% 和 6wt%)的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 关闭注液阀门继续抽真空 20 min. 接通空气, 在标准大气压下放置 12 h 使溶液充分进入焦炭内部.

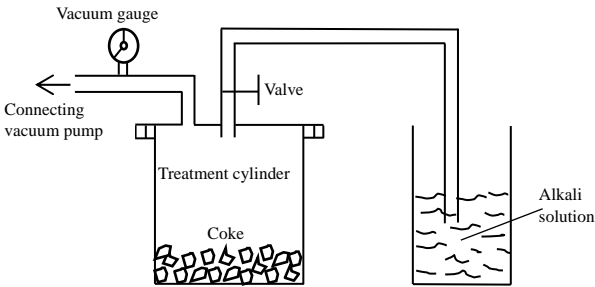


图 1 焦炭处理设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device for alkali adsorption

将不同碱金属含量的焦炭制粉后, 用 OPTIMA 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Perkin-Elmer 公司)分析其中实际  $\text{K}$  和  $\text{Na}$  含量, 计算富集倍数(处理后焦炭碱金属含量增加倍数), 结果见表 3.

表 3 不同  $\text{K}/\text{Na}$  浓度下所制焦炭中  $\text{K}/\text{Na}$  含量及富集倍数

Table 3 Content and enrichment times of $\text{K}/\text{Na}$ in coke with different $\text{K}/\text{Na}$ concentrations			
Alkali solution concentration/wt%	Content of $\text{K}/\text{Na}$ in coke/wt%		Multiple
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0	0.066	1
	2	0.514	7.79
	4	0.797	12.08
	6	1.178	17.85
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	0.045	1
	2	0.326	7.24
	4	0.727	16.16
	6	0.994	22.09

#### 2.2.2 焦炭的气化反应

气化实验装置见图 2 所示, 焦炭反应器长 500 mm, 内径 80 mm, 高铝球层高 100 mm. 取直径 21~25 mm 的球状焦炭, 120℃ 下干燥 4 h. 将 200±0.5 g 焦炭放入反应器中, 以 10℃/min 速率升温并通 2 L/min  $\text{N}_2$  保护. 达到实验温度(900, 1000, 1100, 1200℃)后恒温 30 min, 切换为流量 5 L/min 的反应气体( $\text{CO}_2$  或水蒸汽)反应 2 h, 实验结束切换为  $\text{N}_2$  冷却. 实验过程中每隔 2 min 记录 1 次焦炭质量, 计算焦炭溶损率  $x(\%)$ , 公式如下:

$$x(\%) = (m_0 - m_t) / (m_0 C) \times 100\%, \quad (1)$$

式中,  $m_0$  为反应前焦炭质量(g),  $m_t$  为  $t$  时刻焦炭质量(g),  $C$  为焦炭中固定碳含量(wt%).

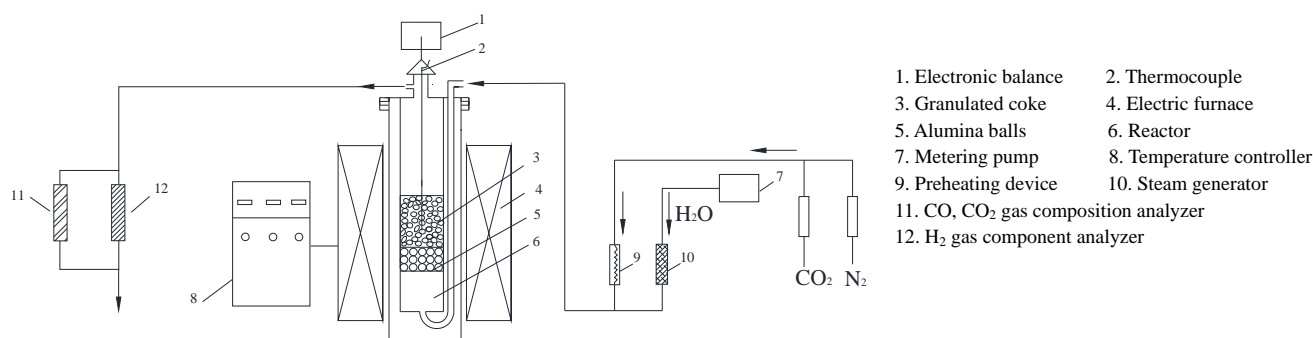


图2 焦炭气化反应实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental device for coke gasification reaction

### 2.2.3 焦炭反应性和反应后强度测定

根据焦炭反应性指数(Coke Reactivity Index, CRI)及反应后强度(Coke Strength after Reaction, CSR)试验方法(GB/T4000-2008), 于 1100℃ 下进行焦炭气化反应. 实验结束后取出焦样, 准确称重, 计算焦炭的反应性指数. 将焦炭放入 I 型转鼓中进行转鼓强度实验, 转鼓转速为 20 r/min, 时间为 30 min, 实验结束后取出实验样品进行筛分、称重, 计算焦炭反应后强度.

焦炭的反应性指数 CRI(%) 计算如下:

$$\text{CRI}(\%) = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中,  $m_1$  为反应 2 h 后焦炭的剩余质量(g).

焦炭反应后强度 CSR(%) 计算如下:

$$\text{CSR}(\%) = (m_2 / m_1) \times 100\%, \quad (3)$$

式中,  $m_2$  为转鼓实验后粒度大于 10 mm 的焦炭质量(g).

### 2.2.4 焦炭气化反应明显开始温度测定

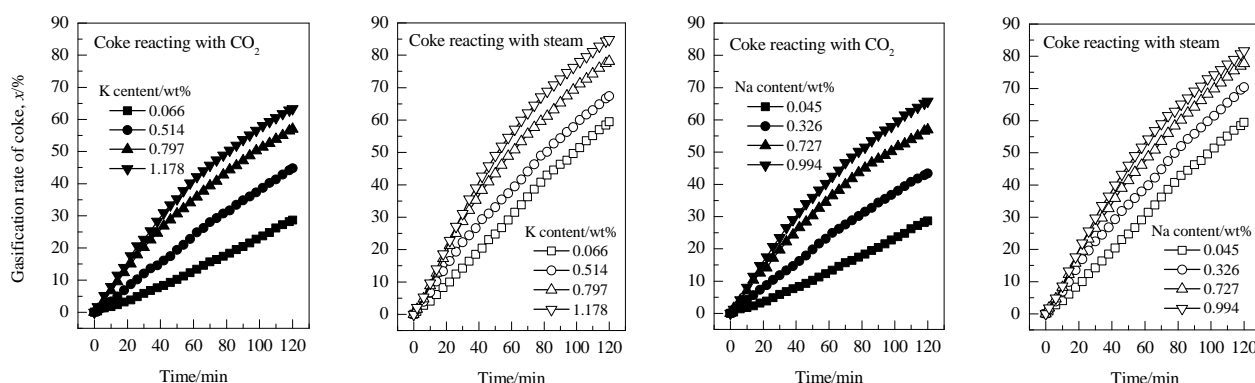
取直径 5~10 mm 的碎焦块 1500±0.1 g, 以 5℃/min 速率持续升温, 分别检测焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应开始温度. 持续通入 4 L/min CO<sub>2</sub> 或水蒸汽, 以焦炭与 CO<sub>2</sub> 气化反应后尾气中 CO 含量为 3vol% 时的温度为反应明显开始温度<sup>[11]</sup>, 反应后尾气中 CO 含量达 97vol% 时的

温度为激烈反应温度; 焦炭与水蒸汽反应时尾气中 CO/H<sub>2</sub> 含量达 1.5vol% 时的温度为反应明显开始温度, 尾气中 CO/H<sub>2</sub> 含量达 48.5vol% 时的温度为激烈反应温度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 碱金属对焦炭气化率的影响

不同 K/Na 含量的焦炭在 1100℃ 下与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽反应的气化率如图 3 所示. 由图可知, 随 K/Na 含量增加, 焦炭的气化率显著增大, 焦炭中 K 含量由 0.066wt% 增至 1.178wt% 时, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的气化率由 28.65% 增至 59.97%, 与水蒸汽反应的气化率由 59.44% 增至 84.86%, 气化率分别是原焦的 1.55 和 1.43 倍. 焦炭中 Na 含量由 0.045wt% 增至 0.994wt% 时, 与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应的气化率分别由 28.65% 增至 65.79%、由 59.44% 增至 81.72%, 气化率分别是原焦的 2.30 和 1.37 倍. 可以看出, 焦炭与水蒸汽的气化反应强于与 CO<sub>2</sub> 的反应, 随 K/Na 含量增加, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应的气化率显著增加, 且差距减小; K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽的气化反应起催化作用, 且对焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的催化作用强于对焦炭与水蒸汽反应的催化作用.

图3 K/Na 含量对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应气化率的影响Fig.3 Effects of K/Na content on gasification rate of coke reacting with CO<sub>2</sub> or steam

### 3.2 碱金属对焦炭气化速率的影响

不同K/Na含量的焦炭在1100℃下与CO<sub>2</sub>或水蒸汽反应的气化速率如图4所示。由图可见,K/Na含量越高,焦炭与CO<sub>2</sub>或水蒸汽反应的气化速率越大。焦炭与CO<sub>2</sub>反应的气化速率一般在反应开始时最高,随反应进行逐渐减小。这是由于K/Na加速了焦炭与CO<sub>2</sub>的气化反应[式(4)]<sup>[12]</sup>,反应开始时气化速率由界面反应和内扩散共同影响,随反应进行,焦炭颗粒内小孔扩大为大孔,反应气体与焦炭接触的比表面积减小,内扩散阻力增大,气化速率减小。焦炭与水蒸汽反应的气化速率基本在15 min时达到最大,这是由于焦炭与水蒸汽的反应较复

杂[式(5), (6)]<sup>[12]</sup>,焦炭气化与水煤气反应共同存在,水煤气反应消耗水蒸汽,降低了与焦炭反应的水蒸汽比例,使气化速率提升受限,当水煤气反应达到平衡后,焦炭与水蒸汽的反应速率最大;随反应进行,焦炭内部气孔变大,反应气体与焦炭接触的比表面积减小,反应速率降低。

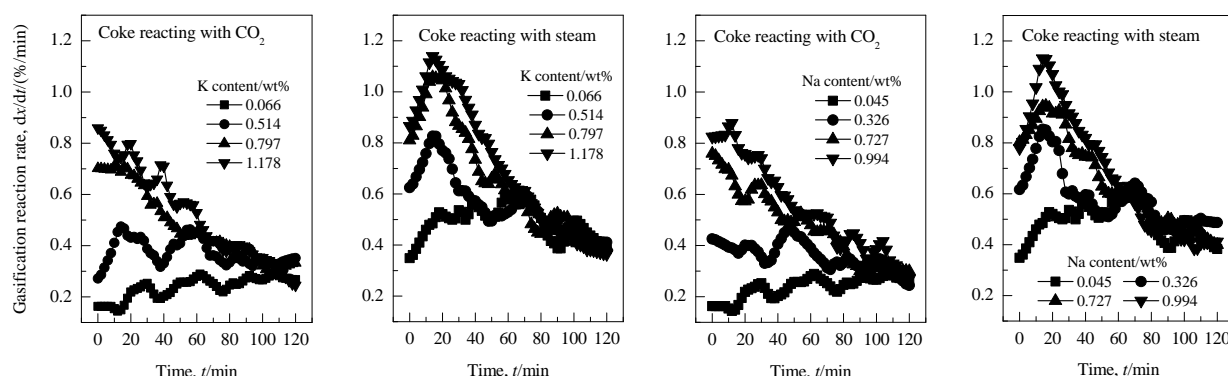
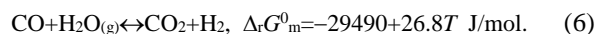
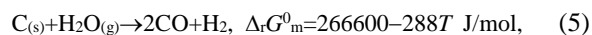


图4 K/Na含量对焦炭与CO<sub>2</sub>或水蒸汽反应气化速率的影响

Fig.4 Effect of K/Na content on gasification reaction rate of coke reacting with CO<sub>2</sub> or steam

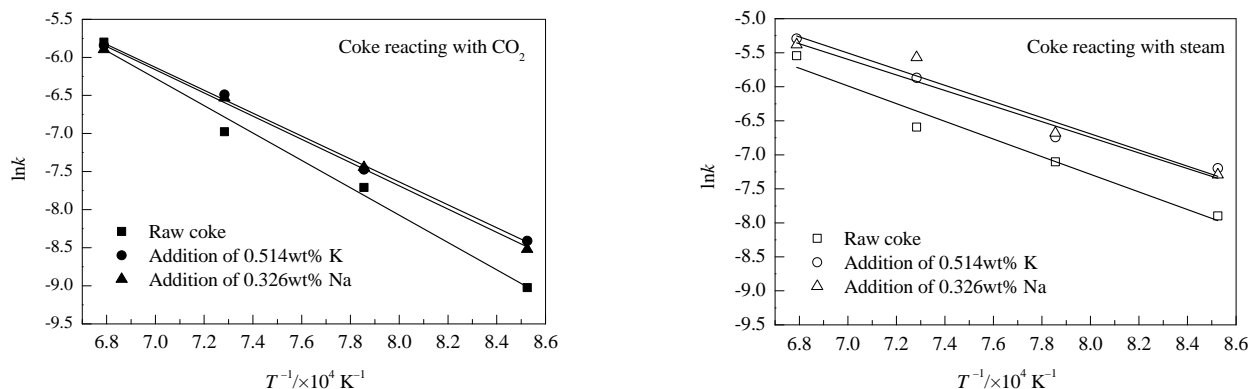


图5 未反应核收缩模型拟合的焦炭与CO<sub>2</sub>或水蒸汽反应的lnk与T<sup>-1</sup>的关系

Fig.5 Relationship between lnk and T<sup>-1</sup> of coke reacting with CO<sub>2</sub> or steam fitted by shrinking unreacted nuclear model

### 3.3 碱金属对焦炭气化反应过程活化能的影响

活化能是物质非活化分子转变为活化分子所吸收的能量,是反应难易程度的表征。通过计算原焦(K含量为0.066wt%, Na含量为0.045wt%), 2% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液处理后的焦炭(K含量为0.514wt%)和2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液处理后的焦炭(Na含量为0.326wt%)与CO<sub>2</sub>或水蒸汽反应的表观活化能并进行比较,可一定程度反映碱金属对气化反应的影响。焦炭与CO<sub>2</sub>和水蒸汽的气化反应属多孔固体与气体间的接触反应,与未反应核收缩模型相符<sup>[13]</sup>。原

焦、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液处理后焦炭在900~1200℃下进行气化反应,对实验数据用一级不可逆反应Mckewan方程[式(7)]处理<sup>[14]</sup>,求得反应速率常数k,用Arrhenius经验公式[式(8)和(9)]计算表观反应活化能E<sub>a</sub>(kJ/mol)<sup>[15]</sup>,结果见图5和表4。

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt, \quad (7)$$

$$k = A \exp[E_a / (RT)], \quad (8)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT), \quad (9)$$

式中,  $k$  为反应速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $A$  为频率因子( $\text{min}^{-1}$ ),  $T$  为温度(K).

表 4 焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应的表现活化能  
Table 4 Apparent activation energy of coke reacting with CO<sub>2</sub> and steam

Reaction gas	Coke type	Apparent activation energy, $E_a/(\text{kJ/mol})$	Frequency factor, $A/\text{min}^{-1}$
CO <sub>2</sub>	Raw coke	149.30	$5.41 \times 10^5$
	K 0.514wt%	124.98	$8.07 \times 10^4$
	Na 0.326wt%	126.74	$9.08 \times 10^4$
H <sub>2</sub> O	Raw coke	107.95	$2.22 \times 10^4$
	K 0.514wt%	95.25	$1.13 \times 10^4$
	Na 0.326wt%	98.69	$1.65 \times 10^4$

由图 5 和表 4 可知,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理后, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应的表现活化能降低. 与原焦相比, K 含量为 0.514wt% 或 Na 含量为 0.326wt% 的焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的活化能分别降低了 24.32 和 22.56 kJ/mol, 与水蒸汽反应的活化能分别降低了 12.7 和 9.26 kJ/mol. 由此可见, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的表现活化能降低的幅度比与水蒸汽反应时大, K/Na 加快了焦炭的气化反应, 且

对焦炭与 CO<sub>2</sub> 气化反应的催化作用更强.

3.4 碱金属对焦炭热态性能的影响

焦炭的热性能通常用焦炭的反应性指数(CRI)和反应后强度(CSR)表示. 由图 6 可知, 当 K 含量从 0.066wt% 增加到 1.178wt% 时, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应 CRI 增加了 27.94%, CSR 降低了 24.98%, 焦炭与水蒸汽反应 CRI 增加了 19.59%, CSR 降低了 20.19%. Na 含量从 0.045wt% 增加到 0.994wt% 时, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的 CRI 增加了 30.15%, CSR 降低了 37.66%; 焦炭与水蒸汽反应的 CRI 增加了 17.20%, CSR 降低了 21.68%. 由于 K/Na 催化焦炭反应过程中会与石墨晶体相互作用导致插层化合物生成, K 与焦炭作用形成钾霞石、钾铝硅酸盐, Na 与焦炭作用形成钠铝硅酸盐<sup>[16,17]</sup>, 引起焦炭碳基质膨胀产生裂纹, 使反应更易进行. 由此可知, 随 K/Na 含量增加, 焦炭的反应性指数呈上升趋势, 反应后强度呈下降趋势, K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的催化作用大于对焦炭与水蒸汽反应的催化作用.

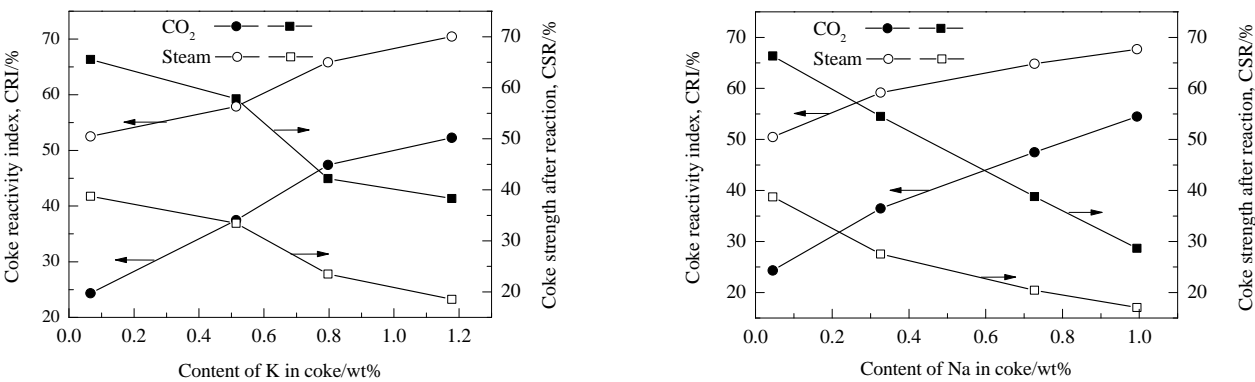


图 6 K/Na 对焦炭反应性指数和反应后强度的影响  
Fig.6 Effects of K/Na on coke reactivity index and strength

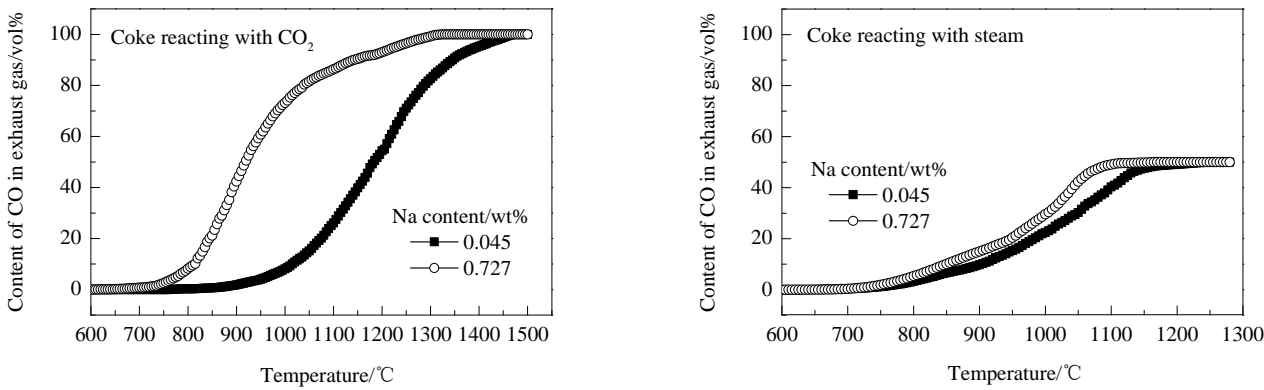


图 7 Na 含量对焦炭气化反应明显开始温度和剧烈反应温度的影响  
Fig.7 Effects of Na content on apparent start temperature and severe reaction temperature of gasification reaction

### 3.5 碱金属对焦炭气化反应明显开始温度的影响

含不同量 Na 的焦炭气化反应明显开始温度与激烈反应温度的实际值及根据式(4)和(5)计算的反应开始温度如图 7 和表 5 所示. 可见 Na 含量为 0.727wt% 的焦炭与 CO<sub>2</sub> 发生气化反应时, 开始反应温度为 760℃, 较原焦(Na 含量为 0.045wt%)降低 170℃, 激烈反应温度为 1260℃, 较原焦降低 165℃. 与水蒸气发生气化反应时, 开始反应温度为 740℃, 较原焦降低 20℃, 激烈反应温度为 1090℃, 较原焦降低 80℃. 可以看出, 焦炭与水蒸汽反应的明显开始温度和激烈反应温度均低于与 CO<sub>2</sub> 的反应. 随 Na 含量升高, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的明显开始温度与激烈反应温度均有较大降低, Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 气化反应明显开始温度与激烈反应温度的影响大于对焦炭与水蒸汽反应的影响.

表 5 焦炭气化反应明显开始温度和激烈反应温度实际值与理论值的对比

Table 5 Comparison of temperatures of actual start and severe reaction with theoretical values of gasification reaction

Reaction gas	Theoretical temp./℃	Actual temperature/℃			
		Apparent start		Severe reaction	
		Na 0.045%	Na 0.727%	Na 0.045%	Na 0.727%
CO <sub>2</sub>	697	930	760	1425	1260
H <sub>2</sub> O	653	760	740	1170	1090

## 4 结 论

研究了不同含量的 K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽气化反应的影响, 得到以下结论:

(1) K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽气化反应的催化作用明显, 且具有选择性, 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 气化反应的催化作用大于对焦炭与水蒸汽反应的催化作用. 焦炭中 K 含量由 0.066wt% 增加到 0.797wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化反应的反应性指数分别增加了 23.05% 和 14.52%, 反应后焦炭强度降低了 21.4% 和 15.26%; 焦炭中 Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.727wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化反应的反应性指数分别增加了 23.17% 和 14.35%, 反应后焦炭强度降低了 27.55% 和 18.31%.

(2) K/Na 对焦炭与 CO<sub>2</sub> 或水蒸汽反应的气化速率影响较大. 焦炭中 K 含量由 0.066wt% 增加到 0.797wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽反应的最大速率分别增大 54%/min 和 40%/min; 焦炭中 Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.727wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽反应的最大反应速率分别增大 50%/min 和 34%/min. 焦炭与 CO<sub>2</sub> 反应的气化速率在反应开始时即最大, 焦炭与水蒸汽反应的气化速率受焦炭气化反应和水煤气反应共同影响, 在水煤气反应达到平衡后, 气化反应速率最大.

(3) 焦炭中 K/Na 含量增加, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽

反应明显开始温度、激烈反应温度和反应表观活化能均降低, 是碱金属对焦炭的气化反应起催化作用的重要原因. 焦炭中 Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.727wt% 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽反应的明显开始温度分别降低 170 和 20℃, 激烈反应温度分别降低 165 和 80℃. Na 含量由 0.045wt% 增加到 0.326wt%, 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽反应的表观活化能分别降低 22.56 和 9.26 kJ/mol.

### 参考文献

- [1] 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 等. 高炉解体研究 [M]. 刘晓侦, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 47-49, 88-91.  
Kanbara K, Yuro H, Shingi A, et al. Study on the disintegration of blast furnace [M]. Liu X Z. Metallurgical Industry Press, 1980: 47-49, 88-91.
- [2] 赵宏博, 程树森. 高炉碱金属富集区域钾、钠加剧焦炭劣化新认识及其量化控制模型 [J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(3): 333-341.  
Zhao H B, Cheng S S. New Cognition on coke degradation by potassium and sodium in alkali enriched regions and quantificational control model for BF [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(3): 333-341.
- [3] 刘永新, 张波波, 王福先, 等. 碱金属对焦炭热性能的影响 [J]. 煤炭转化, 2008, 31(3): 43-47.  
Liu Y X, Zhang B B, Wang F X, et al. Effect of alkaline metal on thermal properties of coke [J]. Coal Conversion, 2008, 31(3): 43-47.
- [4] 庞克亮, 奚白, 向文国, 等. K<sub>2</sub>O 对焦炭-CO<sub>2</sub> 气化反应的影响 [C]//中国工程热物理学会年会燃烧学学术会议论文集. 2005: 205-209.  
Pang K L, Xi B, Xiang W G, et al. Effect of K<sub>2</sub>O on the gasification reaction of coke with CO<sub>2</sub> [C]//China Engineering Thermophysics Society Annual Symposium on Combustion Science. 2005: 205-209.
- [5] 房永征, 钱湛芬, 杨俊和, 等. 焦炭的深层反应 [J]. 燃料与化工, 1998, 29(6): 301-305.  
Fang Y Z, Qian Z F, Yang J H, et al. Deep reaction of coke [J]. Fuel and Chemical Processes, 1998, 29(6): 301-305.
- [6] Kashiara Y, Sawa Y, Sato M. Effect of hydrogen addition on reduction behavior of ore layer mixed with coke [J]. ISIJ Int., 2012, 52(11): 1979-1985.
- [7] Wang P, Li J X, Zhou L Y, et al. Theoretical and experimental investigation of oxygen blast furnace process with high injection of hydrogenous fuel [J]. Ironmaking Steelmaking, 2013, 40(4): 312-317.
- [8] 郭文涛, 王静松, 余雪峰, 等. 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和水蒸汽气化后孔隙结构和高温抗压强度研究 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(6): 654-662.  
Guo W T, Wang J S, She X F, et al. Pore structure and high-temperature compressive strength of gasified coke with CO<sub>2</sub> and steam [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(6): 654-662.
- [9] 王平, 张越强, 李家新, 等. CO<sub>2</sub> 与水蒸汽对焦炭溶损反应的影响 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(1): 138-143.  
Wang P, Zhang Y Q, Li J X, et al. Effects of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on solution loss reaction of coke [J]. Chin. J. Process Eng., 2016, 16(1):

- 138–143.
- [10] Iwanaga Y, Takatani K. Mathematical model analysis for oxidation of coke at high temperature [J]. *ISIJ Int.*, 1989, 29(1): 43–48.
- [11] 龙世刚. 焦炭气化反应温度及其对高炉冶炼影响的研究 [J]. *钢铁*, 1990, 25(7): 1–5.
- Long S G. Study on coke gasification reaction temperature and its effect on blast furnace smelting [J]. *Iron and Steel*, 1990, 25(7): 1–5.
- [12] 王淑兰. 物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 274–275.
- Wang S L. Physical chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 274–275.
- [13] Miura K, Aimi M, Naito J, et al. Steam gasification of carbon effect of several metals on the rate of gasification and the rates of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  formation [J]. *Fuel*, 1986, 65(3): 407–411.
- [14] Rao Y K. The kinetics of reduction of hematite by carbon [J]. *Metallurgical Transactions*, 1971, 2(5): 1439–1447.
- [15] 崔平, 张磊, 杨敏, 等. 焦炭溶损反应动力学及其模型研究 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(3): 280–284.
- Cui P, Zhang L, Yang M, et al. Study on kinetics and model of coke loss reaction with  $\text{CO}_2$  in blast furnace [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(3): 280–284.
- [16] Li K, Zhang J, Barati M, et al. Influence of alkaline (Na, K) vapors on carbon and mineral behavior in blast furnace cokes [J]. *Fuel*, 2015, 145(37): 202–213.
- [17] 崔平, 杨敏. 二氧化碳浸蚀后的焦炭微观结构研究 [J]. *燃料与化工*, 2006, 37(4): 5–7.
- Cui P, Yang M. Study on coke microstructure eroded with carbon dioxide [J]. *Fuel and Chemical Processes*, 2006, 37(4): 5–7.