

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20200173

高炉内 H₂ 体积分数对焦炭气化反应的影响

兰 臣^{1,2}, 刘 然^{1,2}, 张淑会^{1,2}, 吕 庆^{1,2}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009;
2. 华北理工大学教育部现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘 要: 为了明确高炉富氢冶炼条件下焦炭的气化行为,利用高温模拟试验研究了高炉内 $\varphi(\text{H}_2)$ 对焦炭气化反应和孔隙结构的影响,得到了不同 $\varphi(\text{H}_2)$ 下矿石的还原与焦炭气化反应的关系、焦炭气化最严重的温度区间及焦炭微观孔隙结构的变化。研究表明,矿石的还原度和焦炭的失重率在升温过程中都逐渐增加。随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,焦炭的气化率增加幅度最大的温度区间逐渐向低温区移动,主要由于随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,矿石的还原反应逐渐趋向于在低温区进行,使得其在高温区产生的可供焦炭气化反应的 CO_2 和 H_2O 的总量降低; $\varphi(\text{H}_2)$ 由 5% 增加至 10% 时,焦炭的气化率增加幅度最大;随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,焦炭的平均壁厚逐渐降低,孔隙率、比表面积及总孔容都逐渐增加;焦炭大孔所占比例逐渐增加,焦炭气孔壁的薄壁结构所占比例逐渐增加。

关键词: 高炉; H_2 体积分数; 焦炭气化; 矿石还原; 孔隙结构

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2020)08-0100-07

Effect of H₂ volume percent on gasification reaction
of coke in blast furnace

LAN Chen-chen^{1,2}, LIU Ran^{1,2}, ZHANG Shu-hui^{1,2}, LÜ Qing^{1,2}

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

Abstract: In order to clarify the gasification behavior of coke under the condition of hydrogen-rich smelting in the blast furnace, the effect of $\varphi(\text{H}_2)$ on gasification reaction and pore structure of coke were studied by high temperature simulation experiment. The relationships between ore reduction and coke gasification reaction under different $\varphi(\text{H}_2)$, the most serious temperature range of coke gasification and the change of coke micro pore structure were obtained. The results show that the reduction degree of iron ore and the weight loss rate of coke increase gradually during the heating process. The temperature at which the weight loss rate of coke increases the most decreases with increasing $\varphi(\text{H}_2)$. The main reason is that with the increase of $\varphi(\text{H}_2)$, the reduction of ore tends to be carried out in the low-temperature zone, which makes the total amount of CO_2 and H_2O produced in the high-temperature zone for coke gasification reduce. When the $\varphi(\text{H}_2)$ increases from 5% to 10%, the weight loss rate of coke increases the most. With an increasing $\varphi(\text{H}_2)$ in the gas, the average wall thickness of the coke decreases gradually, the porosity, specific surface area and total pore volume increase gradually, the proportion of large pores increases, the proportion of thin-walled structures increases.

Key words: blast furnace; H_2 volume percent; coke gasification; ore reduction; pore structure

高炉炼铁系统是钢铁行业重要的组成部分,其肩负着整个行业节能减排方面的艰巨责任。炼铁系统的能源消耗、 CO_2 排放占整个钢铁冶金流程能源消耗和排放的比例分别为 70% 和 80%, 是钢铁企业节能减排的重点工序^[1-3]。为了减少炼铁系统 CO_2 的排放,将氢气作为一种燃料和化学反应物应用于生产,这是一项前景极其广阔的解决方案。目前国内冶金工作者也在积极致力于这一研究工作,提出的高炉富氢冶炼的工艺或方法主要包括高炉喷吹焦炭炉煤气^[4-8]、高炉喷吹天然气^[9]、高炉喷吹煤造气^[10-13]或喷吹其他含氢物质^[14]等。

焦炭在高炉冶炼过程中起着至关重要的作用,

高炉内的多相反应直接影响着焦炭的性能,进而影响高炉冶炼的焦比、能耗、产量等经济指标。因此,研究高炉内焦炭的演变行为具有重要的实际意义。高炉富氢后,高炉内的 H₂ 参与铁矿石的还原生成 H₂O,H₂O 将与焦炭发生气化反应而消耗焦炭,导致焦炭强度降低^[15]。目前,科研工作者对 H₂O 与焦炭的气化反应行为做了大量的研究工作。王平等^[16-18]对焦炭与 CO₂、H₂O 的溶损反应行为进行了对比研究,得到焦炭与 H₂O 的开始反应温度低于焦炭与 CO₂ 的开始反应温度;焦炭与 H₂O 反应的气化反应速率为与 CO₂ 反应的 2~7 倍;GUO Wen-tao 等^[19]研究了焦炭分别与 CO₂ 和 H₂O 反应的动力学行为,指出温度低于 1 273 K 时焦炭与 CO₂ 的反应先由界面反应控速,随着反应的进行逐渐转为内扩散控速,温度高于 1 273 K 时反应由界面反应控速;焦炭与 H₂O 反应时在大于 1 173 K 的温度区间内都由化学反应控速。ZHANG Hao^[20]使用 TGA 研究了 H₂ 对焦炭在 CO₂-CO-N₂ 气氛下的气化动力学的影响,研究指出焦炭的气化反应率与反应温度、CO₂ 体积分数呈正比关系;H₂ 对焦炭的气化反应有明显的促进作用;H₂ 可以使得焦炭的气化反应由化学反应控制的温度区间减小,由扩散控制的温度区间增大;H₂ 的加入可以降低焦炭气化反应的表观活化能。科研工作者还对 H₂O 和 CO₂ 对焦炭微观结构的影响进行了对比分析^[21-23],指出 H₂O 比 CO₂ 对

焦炭结构的破坏更大,焦炭与 H₂O 发生气化反应过程中,焦炭的孔壁被侵蚀,焦炭的孔径扩大较快,孔深进一步扩大,甚至产生裂纹,并且孔壁变薄甚至损坏,导致孔连接,从而形成反应气体的通道。

上述文献表明,人们对焦炭气化反应的研究多着眼于纯 CO₂ 和纯 H₂O 对其的影响。而高炉实际生产过程中,参与焦炭气化反应的 CO₂ 和 H₂O 主要来源于铁氧化物的还原,其浓度取决于铁氧化物的还原程度。因此,在高炉内存在焦炭气化与矿石还原的耦合作用,焦炭性能劣化行为和矿石还原有密切关系,而目前关于该方面的研究尚不多见。特别是高炉富氢后,氢还原铁矿石产生的 H₂O 比传统高炉要多,由此对焦炭性能的影响更为显著,因此,本文模拟高炉条件,利用高温还原试验研究不同气氛下矿石的还原与焦炭气化反应的关系,得到焦炭气化最严重的温度区间及焦炭孔隙结构的变化。试验结果将使人们对富氢高炉内焦炭的劣化过程有更加全面的了解。

1 试验方法

1.1 试验原料与设备

试验所用烧结矿和球团矿均来自某钢厂高炉生产现场,经破碎筛分后选取粒度为 10.0~12.5 mm 的烧结矿和球团矿,放入烘箱中在(375±5) K 的条件下烘干 2 h。烧结矿和球团矿的化学成分见表 1。

表 1 化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical compositions

炉料	%						
	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
烧结矿	56.56	9.33	5.13	10.54	2.33	2.32	0.180
球团矿	61.91	0.70	6.58	3.00	1.53	0.84	0.087

试验所用焦炭同样来自某钢厂高炉生产现场,选取焦炭粒度为 12~14 mm 的形状饱满的焦炭。试验前将焦炭放入烘箱中在(375±5) K 的条件下烘干 2 h。焦炭的工业分析及反应性和反应后强度见表 2。

表 2 焦炭的工业分析
Table 2 Industrial analysis of coke

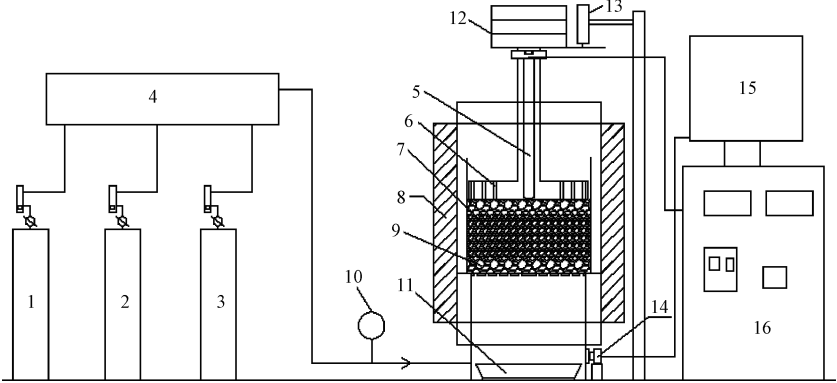
工业分析/%			反应性/%	反应后强度/%
挥发分	灰分	固定碳		
1.40	13.30	85.31	22.88	67.16

试验所用的设备如图 1 所示。设备最高温度可

达 1 873 K,由 6 根硅钼棒供热,炉管为 φ80 mm×5 mm×800 mm 熔融刚玉管。

1.2 试验方案

在石墨坩埚中先装入 20 mm 焦炭,再装入 50 mm 烧结矿和球团矿的混合含铁炉料,烧结矿和球团矿的使用比例为 6:4,最后再装入 20 mm 焦炭。将坩埚放入反应炉中,加荷重 0.1 MPa。根据国家标准《铁矿石高温荷重还原软熔滴落性能测定方法》(GB/T 34211—2017),1 173 K 之前以 10 K/min 的速率升温,1 173~1 373 K 以 2 K/min 的升温速率升温,超过 1 373 K 后以 5 K/min 的升温速率升温直至试样升温至预定温度^[24]。试样整个升温过程



1—CO； 2—N₂； 3—H₂； 4—混气罐； 5—热电偶； 6—石墨压头； 7—含铁炉料； 8—高温熔滴炉； 9—焦炭； 10—压力表； 11—盛物坩埚； 12—压力砝码； 13—位移传感器； 14—摄像头； 15—电脑； 16—控制柜。

图 1 高温试验炉

Fig. 1 High temperature test furnace

中通入混合气体 N₂-CO-H₂，流量为 5 L/min。待试样温度达到预定温度后结束试验，通入 N₂ 保护 (5 L/min)，待试样冷却后取出。对坩埚内冷却的炉料进行分拣，将矿石与焦炭完全分离并分别称重。试验过程中设定 CO 体积分数为 40%，分别研究 H₂ 体积分数为 0、5%、10% 和 15% 时焦炭在 1 173~1 573 K 下的失重情况。试验结束后，分别按式(1)和式(2)计算含铁炉料还原度(R_i)及焦炭的失重率(R_c)。反应结束后利用比表面分析仪对 1 473 K 下的焦炭的比表面积、总孔容进行检测分析，利用全自动煤岩显微镜对焦炭孔隙率、孔径分布、气孔壁厚分布进行检测。

$$R_i = \left(\frac{0.11w(\text{FeO})}{0.430w(\text{TFe})} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times 0.43w(\text{TFe})} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中： m_0 为试样的质量，g； m_1 为还原开始前试样质量，g； m_t 为还原 t min 后试样质量，g； $w(\text{FeO})$ 为试验前试样中 FeO 质量分数，%； $w(\text{TFe})$ 为试验前试样的 TFe 质量分数，%。

$$R_c = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中： m_2 为焦炭的质量，g； m_3 为反应后剩余质量，g；

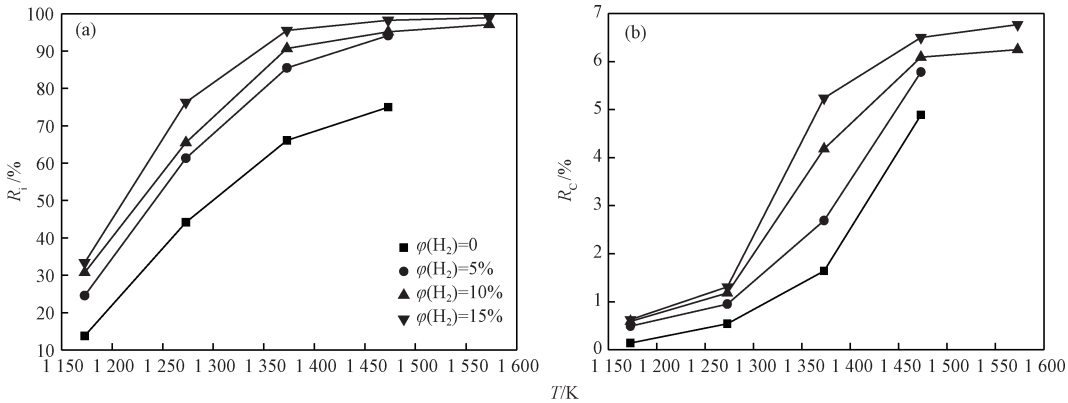
2 结果与讨论

2.1 H₂ 体积分数对焦炭气化反应的影响

各温度下矿石的还原度及焦炭的失重率如图 2 所示。当 $\varphi(\text{H}_2)$ 分别为 0 和 5% 时，在 1 573 K 下含铁炉料与部分焦炭发生紧密粘连现象，无法将焦炭

与含铁炉料完全分离。因此，在该气氛条件下无 1 573 K 下的试验数据。当 $\varphi(\text{H}_2)$ 分别为 10% 和 15% 时，在 1 573 K 下含铁炉料与焦炭未发生粘连现象，可以完全分离。这主要是由于 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加使得炉料间的同化作用减弱，这在文献[25]中有详细介绍。由图 2 可知， R_i 和 R_c 在升温过程中都逐渐增加。当炉料由 1 173 升温至 1 273 K 时， $\varphi(\text{H}_2)$ 分别为 0、5%、10% 和 15% 时 R_i 分别由 13.79%、24.54%、30.74% 和 33.39% 增加至 44.18%、61.30%、65.54% 和 76.33%， R_i 增加幅度较大，矿石还原过程中产生的可供焦炭发生气化反应的 CO₂ 和 H₂O 的浓度较高，但是由于焦炭在 1 173 和 1 273 K 下的气化反应速率均较低，使得 R_c 分别由 0.14%、0.49%、0.59% 和 0.63% 仅增加至 0.54%、0.95%、1.18% 和 1.31%。温度继续升高至 1 473 K 时，虽然 R_i 增加幅度逐渐降低，由矿石还原产生的 CO₂ 和 H₂O 的浓度降低，但是由于焦炭与 CO₂ 和 H₂O 发生气化反应的速率迅速增加，使得 R_c 增加幅度逐渐变大。当煤气中 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 0 和 5% 时，焦炭在 1 373~1 473 K 的温度范围内 R_c 增加幅度最大；当煤气中 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 10% 和 15% 时，焦炭在 1 273~1 373 K 的温度范围内 R_c 增加幅度最大。这表明随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加， R_c 增加幅度最大的温度区间逐渐提前，这主要是由于 $\varphi(\text{H}_2)$ 增加后对矿石还原速率的改变与温度对焦炭气化反应速率的改变的综合作用导致的。

综合对比可知，在各温度下 R_i 和 R_c 都随着煤气中 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加而增加。 $\varphi(\text{H}_2)$ 由 0 增加至 5% 时，各温度下 R_i 增加幅度都最大，分别增加了 10.75、



(a) R_i - T 的关系; (b) R_c - T 的关系。

图 2 各温度下矿石的还原度和焦炭的气化率

Fig. 2 Reduction degree of ore and gasification rate of coke at different temperatures

17.12、19.36 和 19.15 个百分点。 $\varphi(\text{H}_2)$ 由 0 增加至 5% 时, 1 173、1 273 和 1 473 K 下 R_c 的增加幅度也为最大, 分别增加了 0.41、0.32 和 0.86 个百分点。但在 1 373 K, $\varphi(\text{H}_2)$ 由 5% 增加 10% 时, R_c 的增加幅度最大, 增加了 1.06 个百分点。综合对比分析, $\varphi(\text{H}_2)$ 由 0 增加至 5% 时, R_i 增加幅度最大; $\varphi(\text{H}_2)$ 由 5% 增加至 10% 时, R_c 增加幅度最大。

2.2 分析与讨论

高炉焦炭气化反应主要受铁矿石还原程度和温度的影响。不同条件下矿石还原速率(r_i)和焦炭气化速率(r_c)如图 3 所示。 r_i 和 r_c 分别由式(3)和式(4)求得。

$$r_i = \frac{dR_i}{dt} \tag{3}$$

$$r_c = \frac{dR_c}{dt} \tag{4}$$

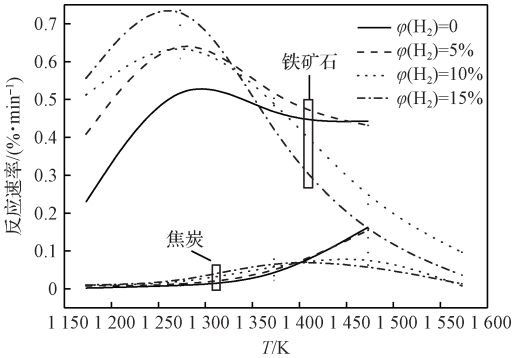


图 3 不同条件下矿石的还原速率和焦炭的气化速率

Fig. 3 Reduction rate of ore and gasification rate of coke under different conditions

由图 3 可知, 铁矿石的还原反应速率远高于高炉块状焦炭的气化反应速率。 r_i 随着温度的升高先增加后降低。在低温区, 随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, r_i 逐渐增加; 在高温区, 随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, r_i 降低的幅度逐渐增加。当 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 0 和 5% 时, r_c 随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加逐渐增加; 当 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 10% 和 15% 时, r_c 随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加先增加后降低。在低温区, 随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, r_c 逐渐增加; 在高温区, 随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, r_c 逐渐降低。随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, r_i 的增加幅度大于 r_c 的增加幅度。

铁氧化物还原所产生的 CO_2 和 H_2O 的总量(r_a , mol/min)以及焦炭气化反应消耗的 CO_2 和 H_2O 的总量(r_b , mol/min)分别由式(5)和式(6)求得。 η 为焦炭消耗的 CO_2 和 H_2O 的总量占铁氧化物还原所产生的 CO_2 和 H_2O 的总量的百分比, 见式(7)。

$$r_a = \frac{w(\text{O}) \times m_i}{16} \times r_i \tag{5}$$

$$r_b = \frac{m_c \times w(\text{C})}{12} \times r_c \tag{6}$$

$$\eta = \frac{r_b}{r_a} \tag{7}$$

式中: $w(\text{O})$ 为含铁炉料中铁氧化物中氧质量分数, %; m_i 为试验过程中加入含铁炉料的质量, g; m_c 为试验过程加入焦炭的质量, g; $w(\text{C})$ 为焦炭中固定碳质量分数, %。

不同 $\varphi(\text{H}_2)$ 条件下, 各温度下的 r_a 和 r_b 如图 4 所示, 不同条件下 η 与 T 的关系如图 5 所示。由图 4 和图 5 可知, 在各气氛下, r_a 均在 1 273 K 下到达峰值, 但是由于在该温度下焦炭的气化反应速率较

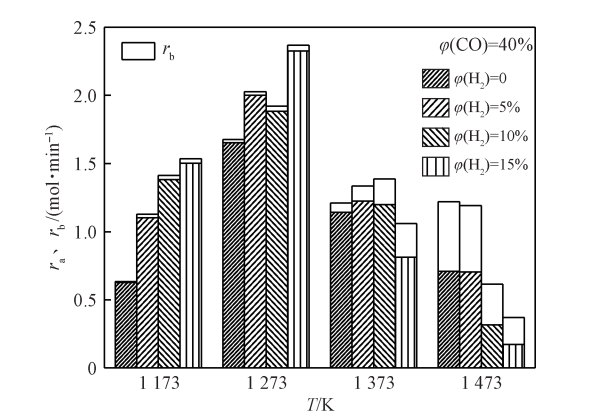


图 4 不同条件下产生的 CO₂ 和 H₂O 总量与温度的关系
Fig. 4 Relationships between total amount of CO₂ and H₂O and temperature under different conditions

低,使得 r_b 较低, η 均低于 2%。温度分别为 1 173 和 1 273 K 时,随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, r_a 整体呈增长的趋势。超过 1 273 K 后, r_a 均存在不同程度的降低, $\varphi(\text{H}_2)$ 越高,其降低幅度越大; r_b 和 η 随着温度的增加显著增加,温度分别为 1 373 和 1 473 K 时,随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, η 整体呈增长的趋势,在 1 473 K 下,在各气氛下的 η 比 1 373 K 均有较大幅度的增加,均高于 40%。随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,矿石的还原反应逐渐趋向于在低温区进行,使得其在高温区产

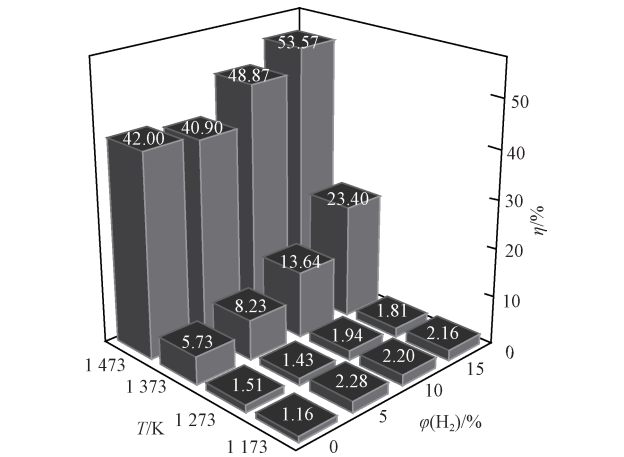
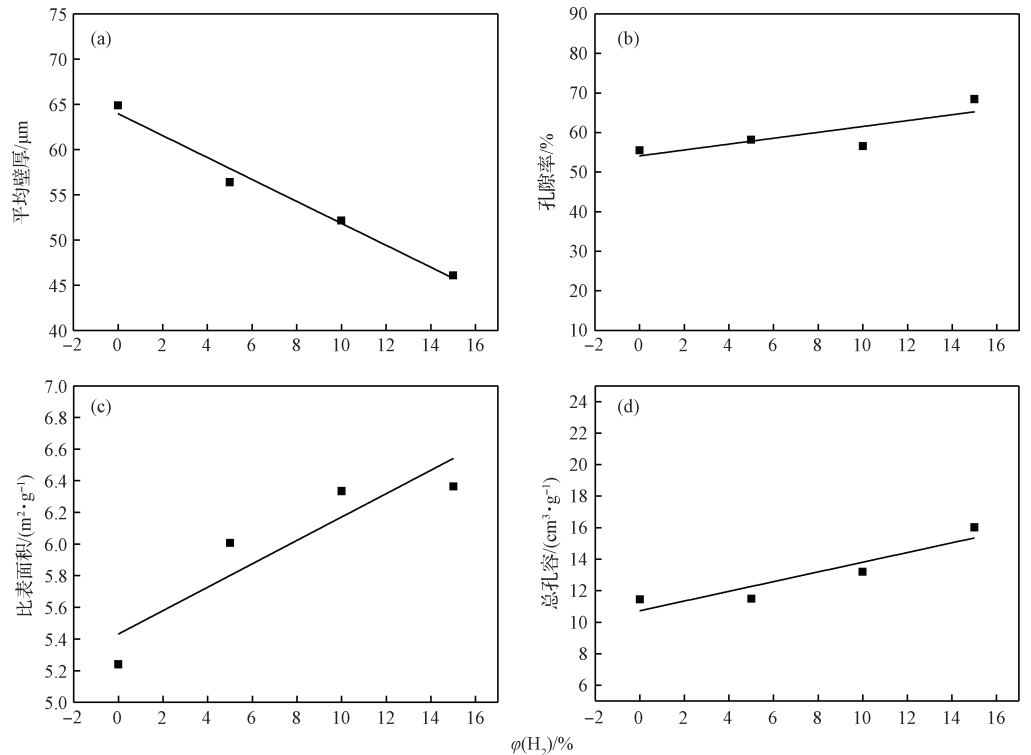


图 5 焦炭气化消耗的 CO₂ 和 H₂O 的百分比与温度的关系
Fig. 5 Relationship between percentage of CO₂ and H₂O consumed in coke gasification and temperature

生的可供焦炭气化反应的 CO₂ 和 H₂O 的总量降低,这将在一定程度上有利于降低焦炭气化消耗。但是,由于 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加, $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 浓度增加,使得焦炭气化反应的开始反应温度降低,气化速率增加,温度与气氛对焦炭性能的劣化存在着综合作用。

2.3 H₂ 体积分数对焦炭孔隙结构的影响

图 6 所示为不同 $\varphi(\text{H}_2)$ 下焦炭的平均壁厚、孔



(a) 平均壁厚; (b) 孔隙率; (c) 比表面积; (d) 总孔容。
图 6 H₂ 体积分数与平均壁厚、孔隙率、比表面积和总孔容的关系

Fig. 6 Relationships between H₂ volume percent and average wall thickness, porosity, specific surface area and total pore volume

隙率、比表面积及总孔容的变化。由图 6 可知,随着煤气中 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,焦炭的平均壁厚逐渐降低,孔隙率逐渐增加,比表面积及总孔容也逐渐增加。当 $\varphi(\text{H}_2)$ 由 0 增加至 15% 时,焦炭的平均壁厚降低 18.79 μm ,孔隙率增加 12.91%,比表面积增加 1.12 m^2/g ,总孔容增加 4.56 cm^3/g 。

图 7 所示为不同 $\varphi(\text{H}_2)$ 条件下的孔径分布及壁厚分布。由图 7 可知,随着煤气中 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,焦炭小孔所占比例逐渐减小,大孔所占比例逐渐增加,孔径分布趋于均匀化。当 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 0 时,0~242.52 μm

的孔径占比为 56.24%;当 $\varphi(\text{H}_2)$ 增加至 15% 时,0~242.52 μm 的孔径占比降低至 49.21%,降低了 7.03 个百分点。这表明 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加使得焦炭孔径逐渐增加。由图 7 还可知,随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加,焦炭气孔壁的薄壁结构所占比例逐渐增加,厚壁结构所占比例逐渐降低。当 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 0 时,壁厚为 0~181.89 μm 的气孔壁结构占比为 80.48%;当 $\varphi(\text{H}_2)$ 增加至 15% 时,壁厚为 0~181.89 μm 的气孔壁结构占比降低至 68.30%,降低了 12.18 个百分点。这表明 $\varphi(\text{H}_2)$ 的增加使得焦炭气孔壁厚度逐渐降低。

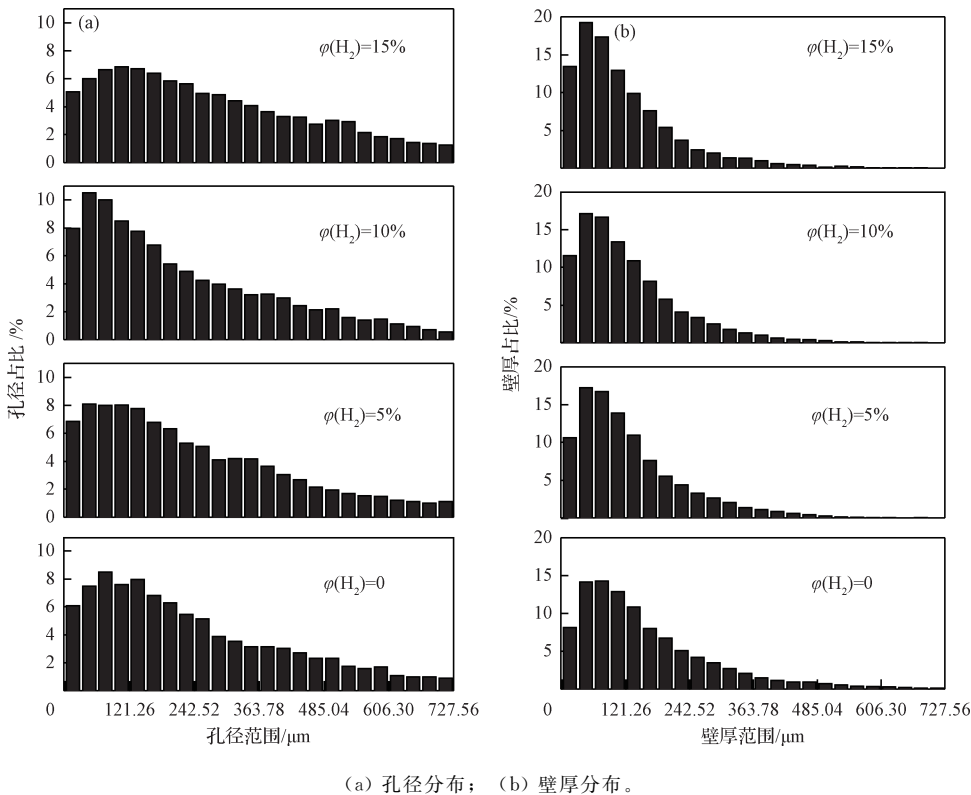


图 7 不同 H₂ 体积分数条件下的孔径分布及壁厚分布
Fig. 7 Pore size and wall thickness distributions under different H₂ volume percent

3 结论

(1)矿石的还原度和焦炭的失重率在升温过程中都逐渐增加。随着 H₂ 体积分数的增加,焦炭的气化率增加幅度最大的温度区间逐渐向低温区移动。H₂ 体积分数由 0 增加至 5% 时,铁矿石的还原度增加幅度最大,H₂ 体积分数由 5% 增加至 10% 时,焦炭的气化率增加幅度最大。

(2)随着 H₂ 体积分数的增加,矿石的还原反应逐渐趋向于在低温区进行,使得其在高温区产生的可供焦炭气化反应的 CO₂ 和 H₂O 的总量降低,这将在一定程度上有利于降低焦炭气化消耗。但是,由

于 H₂ 体积分数的增加,H₂O 体积分数增加,使得焦炭气化反应的开始反应温度降低,气化速率增加,温度与气氛对焦炭性能的劣化存在着综合作用。

(3)随着 H₂ 体积分数的增加,焦炭的平均壁厚逐渐降低,孔隙率、比表面积及总孔容都逐渐增加;焦炭大孔所占比例逐渐增加,焦炭气孔壁的薄壁结构所占比例逐渐增加。

参考文献:

[1] 徐匡迪. 低碳经济与钢铁工业[J]. 钢铁,2010,45(3):1. (XU Kuang-di. Low carbon economy and iron and steel industry [J]. Iron and Steel,2010,45(3):1.)

- [2] 王维兴. 高炉炼铁要实现节能减排[J]. 炼铁技术通讯, 2010, 28(6):1. (WANG Wei-xing. Blast furnace ironmaking to realize energy saving and emission reduction[J]. Communication of Iron-Making Technology, 2010, 28(6):1.)
- [3] 孙敏敏, 宁晓钧, 张建良, 等. 炼铁系统节能减排技术的现状和发展[J]. 中国冶金, 2018, 28(3):1. (SUN Min-min, NING Xiao-jun, ZHANG Jian-liang, et al. Research status and progress of energy saving and emission reduction technology for ironmaking[J]. China Metallurgy, 2018, 28(3):1.)
- [4] 郭同来, 储满生, 柳政根, 等. 高炉喷吹焦炉煤气操作的焓分析[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(8):3108. (GUO Tong-lai, CHU Man-sheng, LIU Zheng-gen, et al. Exergy analysis on blast furnace with coke oven gas injection[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(8):3108.)
- [5] 郭同来, 柳政根, 储满生. 高炉喷吹焦炉煤气风口回旋区的数学模拟[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2012, 33(7):9877. (GUO Tong-lai, LIU Zheng-gen, CHU Man-sheng. Numerical simulation of blast furnace raceway with coke oven gas injection[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2012, 33(7):9877.)
- [6] 王广, 王静松, 左海滨, 等. 高炉煤气循环耦合富氢对中国炼铁低碳发展的意义[J]. 中国冶金, 2019, 29(10):1. (WANG Guang, WANG Jing-song, ZUO Hai-bin, et al. Effect of blast furnace gas recycling with hydrogen injection on low carbon development of Chinese ironmaking[J]. China Metallurgy, 2019, 29(10):1.)
- [7] 毕传光, 唐珏, 储满生. 梅钢 2 号高炉喷吹焦炉煤气数值模拟[J]. 钢铁, 2018, 53(4):89. (BI Chuan-guang, TANG Jue, CHU Man-sheng. Mathematical modeling of Mei Steel No. 2 BF with coke oven gas injection[J]. Iron and Steel, 2018, 53(4):89.)
- [8] 刘颂, 吕庆, 张旭升, 等. 高炉喷吹煤气工艺中炉顶煤气循环的变化规律[J]. 钢铁, 2018, 53(2):78. (LIU Song, LÜ Qing, ZHANG Xu-sheng, et al. Change rule of top gas circulation in blast furnace gas injection process[J]. Iron and Steel, 2018, 53(2):78.)
- [9] GUO Tong-lai, CHU Man-sheng, LIU Zheng-gen, et al. Mathematical modeling and exergy analysis of blast furnace operation with natural gas injection[J]. Steel Research International, 2013, 84(4):333.
- [10] QIE Ya-na, LÜ Qing, LI Jian-peng, et al. Effect of hydrogen addition on reduction kinetics of iron oxides in gas-injection BF[J]. ISIJ International, 2017, 57:404.
- [11] LÜ Qing, QIE Ya-na, LIU Xiao-jie, et al. Effect of hydrogen addition on reduction behavior of iron oxides in gas-injection blast furnace[J]. Thermochimica Acta, 2017, 648:79.
- [12] 李福民, 吕庆, 李秀兵. 高炉喷吹煤气对成渣过程的影响[J]. 钢铁, 2007, 42(5):12. (LI Fu-min, LÜ Qing, LI Xiu-bing. Influence of gasinjection from tuyeres on slag formation in blast furnace[J]. Iron and Steel, 2007, 42(5):12.)
- [13] 吕庆, 李福民, 李秀兵, 等. 高炉喷吹煤气后固体炉料的还原与变化[J]. 钢铁, 2008, 43(1):17. (LÜ Qing, LI Fu-min, LI Xiu-bing, et al. Influence of gas-injection from tuyeres on reduction and transformation of solid charge in blast furnace[J]. Iron and Steel, 2008, 43(1):17.)
- [14] Okeda M, Hasegawa M, Iwase M. Solubilities of chlorine in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ slags: Correlation between sulfide and chloride capacities[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42:281.
- [15] 李家新, 卢开成, 汪润江, 等. $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 混合气体对焦炭劣化反应的影响[J]. 安徽工业大学学报, 2008, 25(3):233. (LI Jia-xin, LU Kai-cheng, WANG Jian-jiang, et al. Influence of $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ gas mixture on coke degradation[J]. Journal of Anhui University of Technology, 2008, 25(3):233.)
- [16] 王平, 张越强, 李家新, 等. CO_2 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. (WANG Ping, ZHANG Yue-qiang, LI Jia-xin, et al. Effects of CO_2 and H_2O on solution loss reaction of coke[J]. The Chinese Journal of Process Engineer, 2016, 16(1):138.)
- [17] WANG Ping, YU Shu-cai, LONG Hong-ming, et al. Microscopic study on the interior and exterior reactions of coke with CO_2 and H_2O [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2016, 44(8):595.
- [18] WANG Ping, ZHANG Yue-qiang, LONG Hong-ming, et al. Degradation behavior of coke reacting with H_2O and CO_2 at high temperature[J]. ISIJ International, 2017, 57(4):643.
- [19] GUO Wen-tao, XUE Qing-guo, LIU Ying-li, et al. Kinetic analysis of gasification reaction of coke with CO_2 or H_2O [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(39):13306.
- [20] ZHANG Hao. Gasification of metallurgical coke in $\text{CO}_2\text{-CO-N}_2$ with and without H_2 [J]. Chemical Engineer Journal, 2018, 347:440.
- [21] XU Run-sheng, DAI Bo-wen, WANG Wei, et al. Gasification reactivity and structure evolution of metallurgical coke under $\text{H}_2\text{O/CO}_2$ atmosphere[J]. Energy and Fuels, 2018, 32(2):1188.
- [22] 郭文涛, 王静松, 余雪峰, 等. 焦炭与 CO_2 和水蒸气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. (GUO Wen-tao, WANG Jing-song, SHE Xue-feng, et al. Pore structure and high-temperature compressive strength of gasified coke with CO_2 and steam[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(6):654.)
- [23] WANG Wei, DAI Bo-wen, XU Run-sheng, et al. The effect of H_2O on the reactivity and microstructure of metallurgical coke[J]. Steel Research International, 2017, 88(8):1700063.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 34211—2017 铁矿石高温荷重还原软熔滴落性能测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. (General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 34211—2017 Iron ores-Method for Determination of Iron Reduction Softening Dripping Performance Under Load[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.)
- [25] LAN Chen-chen, ZHANG Shu-hui, LIU Xiao-jie, et al. Change and mechanism analysis of the softening-melting behavior of the iron-bearing burden in a hydrogen-rich blast furnace[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45:14255.