

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180065

焦炭热性质评价方法的研究进展

谢全安, 魏贞凯, 郭 瑞, 程 欢

(华北理工大学化学工程学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 焦炭是高炉炼铁最重要的原燃料, 其性质直接关系到高炉冶炼的效率和成本。焦炭的热性质备受炼焦和高炉炼铁领域关注, 各国研究者根据对焦炭溶损反应的试验研究结果, 相继提出了新的方法来测试和评价焦炭的热性质, 获得简捷而实用的焦炭热性质指标对高炉生产至关重要。总结了当前对焦炭溶损反应行为以及焦炭热性质评价方法的研究进展, 归纳了各种焦炭热性质评价方法的特点, 提出了关于焦炭反应行为和焦炭性质评价方法的一些新思路和研究方向。

关键词: 焦炭; 高炉; 溶损; 铁矿还原; 热性质

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)09-0001-06

Present situation of evaluation method of coke thermal properties

XIE Quan-an, WEI Zhen-kai, GUO Rui, CHENG Huan

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Coke is one of the most important raw materials for blast furnace ironmaking. The property of coke is related to the efficiency and cost of blast furnace process directly. The thermal property of coke has become a rising concern in the coking and iron making industry. New methods were proposed to test the thermal properties of coke constantly based on the experimental results. It is important to obtain a simple and practical coke thermal property index for blast furnace production. The work reviews some progresses in reaction behavior of coke in blast furnace and evaluation methods of coke thermal property. The characteristics of coke thermal property evaluation methods were summarized. Some new ideas and research directions about coke reaction behavior and coke property evaluation were also proposed.

Key words: coke; blast furnace; solution loss; iron ore reduction; thermal property

高炉炼铁是钢铁联合企业节能减排的关键工艺环节。焦炭是高炉炼铁工艺主要的原燃料, 在高炉冶炼过程中起发热剂、还原剂、渗碳剂和料柱骨架的作用。焦炭的性质关系到高炉冶炼的顺利进行, 在很大程度上决定了冶炼的成本和效益。焦炭是由多种炼焦煤配合后经高温干馏制成的多孔碳质固体块状材料, 其高炉内的炭素消耗由 4 部分组成: 风口燃烧产生高炉煤气; 与高炉煤气中的 CO_2 (少量 H_2O) 发生溶损反应产生 CO (少量 H_2); 作为铁水中碳的来源; 少量微粒随高炉煤气从炉顶排出。其中, 焦炭发生溶损反应是焦炭在高炉内最受关注的过程。

在 19 世纪后期, 英国的 Lothian Bell 爵士在对高炉冶炼过程进行碳-氧-氮平衡计算时, 从理论

上证明了焦炭中的碳有一部分被 CO_2 气化消耗, 据此提出了焦炭的“溶解损失反应 (solution loss reaction, 简称溶损反应)”这一概念^[1]。焦炭溶损反应将铁氧化物间接还原产生的 CO_2 转化为 CO , 并与铁矿还原不断交叠, 实现铁氧化物的直接还原, 直接还原剩余的 CO 又为间接还原提供还原剂, 因此焦炭溶损影响了高炉的还原过程, 反应的强吸热效应不断冷却从燃烧带上升的煤气, 从而影响高炉的热交换过程。在溶损反应过程中, 焦炭的结构由于炭素损失而遭到破坏, 强度因此而下降。

鉴于焦炭溶损反应的关键作用, 新日铁 (NSC) 在 20 世纪 60 年代末根据高炉解剖结果提出了焦炭溶损反应测试方法, 即焦炭热性质的 NSC 测试方法, 用焦炭的反应性 CRI (coke reactivity index) 和焦

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1760111)

作者简介: 谢全安 (1969—), 男, 博士, 副教授; **E-mail:** xqa69@ncst.edu.cn; **收稿日期:** 2018-02-13

通讯作者: 郭 瑞 (1985—), 男, 博士, 讲师; **E-mail:** guorui@ncst.edu.cn

炭反应后强度 CSR (coke strength after reaction) 指标来评价焦炭的反应性和反应后强度, 该测试方法逐渐被世界各地接受并制订成标准^[2]。各个标准的原理和方法基本相同, 只在测试细节上略有差异。CRI 和 CSR 值在一定程度上反映了焦炭与 CO₂ 的反应能力和抵抗溶损破坏的能力。CRI 和 CSR 值对指导配煤炼焦和高炉操作发挥了一定作用, 但 NSC 方法测试条件单一, 反应过程与焦炭在高炉中的溶损反应行为有一定差距^[3]。因此, 不断有研究者对焦炭的热性能进行更深入的研究。

1 针对高炉内焦炭反应特征的研究

1.1 不同温度下固定焦炭溶损量

由于焦炭的 CSR 与 CRI 呈负相关性, 因而高 CRI 值的焦炭必然有较低的 CSR 值。虽然 20 世纪 80 年代某些高炉的统计表明低 CRI、高 CSR 值的焦炭有利于冶炼^[4], 但是, 国内某高炉近些年曾使用过 CRI 范围为 40%~70% 的多种焦炭, 通过数据统计与分析并未发现 CSR 值的提高给高炉冶炼带来有利的变化趋势^[5], 实践证明了 CRI 和 CSR 值并不完善, 尤其对于焦炭在高炉内的溶损量的模拟性并不充分。

高炉风口燃烧产生的 CO 在向上流动的过程中遇矿石层即还原铁氧化物产生 CO₂, CO₂ 继续向上运动与焦炭层发生溶损反应产生 CO, 两者彼此交叠反复进行。所以焦炭在高炉中的溶损量受矿石还原提供 CO₂ 量的限制, 理论计算得到的焦炭在高炉内的溶损量约为 20%~30%^[6] (或约为 25%^[7])。虽然大部分高炉使用焦炭的 CRI 值为 20%~30%, 与理论计算的焦炭在高炉中的溶损量大体吻合, 但有些焦炭的 CRI 值低于 20%, 有些超过 30%, 甚至达到 40%^[8]。但实际上这些焦炭在高炉中的溶损量可以根据高炉的焦比和直接还原度计算得到, 溶损量与其测试得到的 CRI 值并不相符。除了溶损量外, 焦炭的溶损劣化情况还受反应的限制环节制约。如果化学反应是限制环节, 焦炭内外都有炭素损失。如果扩散是限制环节, 溶损反应在焦炭表面进行, 焦炭的强度不会下降很多^[9]。鉴于 NSC 测试中焦炭溶损是在固定时间和固定温度下完成的, CRI 值与实际高炉焦炭溶损量不符的情况, 一些研究者相继开展了固定溶损量条件下的焦炭热性质测试。笔者^[10]曾通过非等温测试和 1 000~1 300 °C 下的等温测试来评价不同性质焦炭 (CRI 值为 19.2%~38.6%) 抵抗溶损劣化的能力, 发现一些焦炭在较低温度下固定溶损量后的强度和高温下固定溶损量

后的强度均高于 1 100 °C 固定溶损量后的强度, 因此提出了“溶损劣化层”的概念。虽然通过理论计算得到的焦炭在高炉中的溶损量约为 25%, 但溶损反应发生的温度和气氛条件是变化的, 在此方面还有待深入研究。

1.2 富碱条件下焦炭的热性质

高炉内固体物料向下运动, 煤气向上运动, 气-固逆流接触, 而炉内温度由风口区至炉顶逐渐降低。炉料中的碱金属化合物进入高温区分解成单质, 随煤气上升, 温度降低后, 附着在炉料中, 即高炉内的物质流动和温度变化特点导致了随炉料带入高炉的碱金属化合物在高炉内发生“碱循环”^[11]。最严重的情况下, 高炉内碱金属的质量分数可以达到入炉炉料碱金属质量分数的 40 倍^[12]。碱循环给高炉原料带来一系列不利影响^[13]。碱金属附着在焦炭中, 不但对焦炭的溶损反应起催化作用^[14-16], 而且钾原子会插入焦炭的碳层引起微晶多维膨胀, 破坏焦炭微观结构^[17]。

为了研究有碱条件下的焦炭与 CO₂ 的气化反应能力和焦炭的溶损反应后强度, 一些研究者开展了相应的研究。周师庸^[18]等对宝钢风口焦进行了研究, 发现焦炭光学组织中各向同性组织之和 ΣISO 的抗高温碱侵蚀的能力要强于各项异性, 据此提出了现有 CRI 和 CSR 测试在模拟高炉碱循环方面的不足。碱金属在高炉中以单质形式被焦炭吸收并催化焦炭的溶损反应, 该过程在实验室中较难模拟。一般情况下研究可以采用浸渍法^[19-20]和蒸碱法^[21-22]使碱金属附着在焦炭后再进行溶损反应测试。近几年有研究者以 NSC 测试方法为基础, 设计了专门的设备来测试碱金属单质对焦炭溶损反应速率及反应后强度的影响^[23-24]。碱金属虽然对焦炭的热性质有重要的影响, 但由于焦炭的溶损反应的 NSC 测试存在争议以及焦炭富碱的复杂性, 因此, 考虑高炉碱循环的焦炭热性质测试不够成熟, 尚处于研究阶段, 并未作为企业日常检测指标。

1.3 焦炭的高温强度

焦炭由入炉到风口燃烧, 温度逐渐上升, 最高可达到 1 500~2 000 °C。研究统计表明, 风口焦炭的粒度与高炉的透气性呈一定正相关性^[25]。而 CRI 和 CSR 测试的温度为 1 100 °C, 无法反映焦炭受高温作用后的性能变化。鉴于焦炭高温强度的重要性, 自 20 世纪 70 年代以来, 温度可达 1 200~1 500 °C 的热转鼓陆续开始使用^[26], 即在高温条件下进行焦炭的转鼓强度测试。除了热转鼓测试之外, 一些研究者

也对焦炭历经高温过程后的强度变化及其影响因素进行了研究。例如,方觉等^[27]采用可调气氛的高温抗压强度试验机对圆柱型焦炭溶损反应后的高温抗压强度进行了研究,得到了焦炭溶损反应不同失碳率和不同温度对其抗压强度的影响。郭文涛等^[28]通过对焦炭孔结构特征的分析,得到了影响焦炭高温抗拉强度的影响因素。由于焦炭在高炉内先要经过溶损反应,溶损反应直到1 250~1 300 °C后才由于煤气中CO₂不足而变得微弱,所以对于焦炭的高温强度,需在焦炭进行适当的溶损反应之后再进行高温处理。目前焦炭的溶损反应测试尚存在争议,所以焦炭高温强度测试的测试方法也不完善。

2 特殊焦炭热性质的研究

2.1 高反应性焦炭

由于炼铁是能耗大户,一些先进钢铁企业开展了低碳炼铁的研究。高反应性焦炭是其中一项重要的技术。2001年,Naito M等^[29]基于当代先进高炉的炉身效率处于90%以上高水平的实际情况,从理论上提出了使用高反应性焦炭提高高炉反应效率的技术。随后Nomura S等^[30]进行了高反应性焦炭的高炉冶炼试验,连续4个月的生产数据表明,通过使用钙基高反应性焦炭,高炉燃料比减少了10 kg/t(Fe)。此外,高反应性焦炭还是富氢(喷吹焦炉煤气)冶炼的重要技术支撑,因为喷入焦炉煤气后,高炉炉身的温度会下降,普通焦炭的溶损反应因此而减弱,即提供CO的能力下降,影响铁矿的还原。高反应性焦炭在较低的温度下具有较快的反应速率,可以解决该问题。但高反应性焦炭热性质的评价不能采用传统热性质指标CRI和CSR。Nomura S等^[31]在评价高反应性焦炭时,用 $\varphi(\text{CO}_2): \varphi(\text{CO})=1:1$ 的混合气体与焦炭在1 000~1 200 °C进行溶损反应,用固定20%溶损率后的焦炭试样进行溶损后强度测试。

除了日本的高反应性焦炭,中国宝钢集团新疆八一钢厂的高炉生产实践也表明,一些反应性极高而CSR值并不高(甚至很低)的焦炭仍能在高炉内顺利使用^[32]。新疆艾维尔沟煤灰分的催化指数异常高,以艾维尔沟煤为主要配合煤生产的焦炭反应性极高。胡德生^[33]采用固定失重率20%的方法评价以新疆艾维尔沟煤为主生产的焦炭的反应后强度,通过计算和对风口焦不同层面剥离灰分的研究表明,20%的溶损率适合艾维尔沟煤制备的焦炭热性质的评价,即失重率20%后焦炭转鼓强度大于58%,适合2 500 m³高炉使用。

铁焦是另一种高反应性焦炭,具有焦炭和预还原铁矿的双重属性。日本JFE钢铁公司在5 153 m³高炉上进行了百余天的铁焦冶炼试验。期间高炉运行稳定,燃料比明显降低^[34]。铁焦中铁矿粉可达很高比例(5%~30%),对碳气化反应的催化效果更明显。铁焦的使用方式主要是与矿石混合后装入高炉。由于与矿石混装,铁焦主要的作用是改善矿石还原^[35-36],减少焦炭层的溶损,所以铁焦一般不看重反应后强度。主要关注抗压强度和气化反应能力。有研究者使用红外气体分析仪检测铁焦气化(还原)后尾气中CO的体积分数来表征铁焦的性能,指标包括铁焦的开始气化温度和最大反应速率对应的温度^[37]。

2.2 焦炭与水蒸气反应

采用喷吹天然气或焦炉煤气等技术可以用一部分H₂代替碳作为还原剂,不但增加了还原效率,而且还原剂H₂的最终产物是H₂O,可以达到减排CO₂的目的。日本的COURSE 50就是典型的富氢高炉冶炼技术^[38]。普通高炉中H₂体积分数较少,还原铁矿后产生的H₂O也较少,考虑焦炭溶损反应时可以忽略。但富氢高炉中H₂还原铁矿产生的H₂O量较大。焦炭在这样的高炉中使用必须考虑H₂O的参与对焦炭气化反应性和反应后强度的影响。李家新等^[39]研究了不同温度下水蒸气、CO₂及其混合气体与焦炭的溶损反应。试验结果表明,焦炭与水蒸气反应的速率比CO₂快,水蒸气-CO₂组成的混合气体与焦炭发生溶损反应时,随水蒸气体积分数增加,焦炭溶损反应速率加快,开始反应温度提前。赵晴晴等^[40]采用热天平研究了900~1 100 °C下焦炭与水蒸气和CO₂气化反应的动力学特征和反应后孔结构的变化规律。目前,由于喷吹天然气的高炉较少,喷吹焦炉煤气的技术还在研发,故焦炭与水蒸气的溶损反应和劣化的研究尚处于初级研究阶段,并没有成熟的测试装置和标准的测试制度。

3 模拟高炉内复杂条件下的焦炭反应行为

为了真实地了解焦炭在高炉中的溶损行为,Lundgren M等^[41]将几种不同反应性的焦炭加工成NSC测试的标准样品并装进铁篮内,从顶部分批装入运行中的试验高炉中,让焦炭样品在试验高炉中进行反应。一段时间后,通入氮气冷却高炉炉料,然后在高炉内寻找铁篮。装入高炉的铁篮共有40个,高炉冷却后找到18个。研究者检测了高炉内不同位置铁篮中焦炭的溶损失重量和转鼓强度,发现

测试结果与 NSC 方法测试得到的 CRI 和 CSR 值并没有相关性。显然这个研究说明 CRI 和 CSR 值测试模拟高炉焦炭并不适合。该项测试虽然能较为真实地反应焦炭在高炉内的溶损行为,但研究成本巨大,并不适合日常检测。

虽然焦炭在高炉内实际经历的过程十分复杂,而且各个高炉之间还有差异,无法用试验完全模拟,但一些研究者还是通过尽量模拟高炉内变化的温度、气氛条件来研究焦炭的溶损反应规律和劣化特征。笔者^[42]曾对比焦炭在不同条件下的反应后强度,包括 CSR 测试条件、恒温固定溶损率、升温固定溶损率以及模拟高炉气氛的升温固定溶损率,发现 CSR 结果与其他结果差距较大,而升温固定溶损率后强度与模拟高炉气氛的升温固定溶损率后强度比较接近。新南威尔士大学的 Xing X 等^[43]研究了 3 种焦炭(CRI 分别为 20.7%、24.6%、46.7%; CSR 分别为 70.2%、62.7%、31.9%) 在模拟高炉内的温度和气氛条件下的溶损反应性和反应后强度。从 900 °C 开始通入 CO₂-CO-N₂ 的混合气,根据高炉内的温度和气氛条件改变升温速率和混合气成分,直到 1 400 °C。通过对焦炭外围和核心部分气孔率的测试结果分析了焦炭溶损劣化规律。韩国现代钢铁公司的 An J Y 等^[44]进行了焦炭在模拟高炉炉身气氛条件下的反应后强度 CSR_{SBF} (coke strength after reaction simulated blast furnace) 的研究,发现由于反应模式的差异,CSR_{SBF} 值要显著高于 CSR 值。研究还发现,CRI 值每增加 1%, CSR 值下降约 1.6%,但在模拟高炉条件下的测试,CRI 值增加 1%,CSR_{SBF} 值仅下降 0.5%。该研究最后指出,以后对焦炭热性质指标的测试需要针对不同高炉的操作特点,包括喷煤比和碱循环等。

4 关于焦炭热性质研究的思考

焦炭热性质测试方法的目的是尽量能通过简单的测试过程得到明确的指标,并且该指标可以尽可能充分地反映焦炭在高炉内的性能。然而,焦炭在高炉内发生溶损并劣化的条件并非固定不变的,一项重要原因是受到矿石还原性能的影响^[45]。在高炉的风口区附近,焦炭燃烧产生 CO,初步形成高炉煤气。高炉煤气在向上运动的过程经过矿石层即还原矿石中的铁氧化物(间接还原)。间接还原产生的 CO₂ 经过焦炭层即与焦炭发生溶损反应,为继续进行间接还原提供 CO,间接还原与焦炭溶损不断交叠耦合,最终实现铁氧化物的直接还原。矿石还原速率和焦炭气化速率之比决定了高炉的还原效率^[46]。

除了矿石层与焦炭层的耦合作用外,在矿石层中加入小块焦炭或高反应性焦炭都会与矿石发生耦合作用,加速矿石的还原。为了研究小块焦炭与烧结矿混合后矿石的还原和焦炭的溶损行为,德国亚琛工业大学的 Mousa E A 等^[47]对小块焦和铁矿混合后在等温和非等温条件下的还原-溶损行为进行了研究。在不同温度下模拟高炉内的气氛条件,结果发现,如果没有小块焦炭参与,铁矿还原在 1 100 °C 以后发生还原迟缓现象,如果小块焦炭参与铁矿的还原,通过改善还原气体的扩散,显著提高了矿石的高温还原性能,即使到 1 250 °C,矿石仍能保持较快的还原速率。毕学工等^[48]对高反应性铁焦与人造富矿(烧结矿、球团矿)混装后矿石的还原行为进行了研究。结果发现,增加铁焦混入量可以促进耦合反应,促进烧结矿和球团矿的还原。目前针对矿-焦耦合作用对矿石还原性的改善已有一定的研究基础,但对矿-焦耦合作用如何影响焦炭溶损反应和劣化尚没有进行系统研究。烧结矿发生还原迟滞现象,是因为渣的软化和部分融化堵塞了烧结矿的孔隙,使还原气的扩散遭遇了阻碍,因而还原气被迫驻留在烧结矿的外层,形成致密的金属铁壳,因而反应速率受限。酸性球团矿的还原迟滞是由于低价铁氧化物和硅反应生成了铁橄榄石,其软化温度约为 1 050 °C,还原气受阻于软化的铁橄榄石,导致表面形成了致密的金属铁壳,发生还原迟滞。由于烧结矿和球团矿的还原迟滞现象,在软融带上方没有完全还原的铁氧化物进入滴落带和炉缸,最终在熔渣中完成直接还原(熔渣直接还原)^[49]。

由理论可知,焦炭溶损和铁氧化物还原两个反应的气体产物 CO 和 CO₂ 相互作为对方的气体反应物,两者发生耦合作用。所以,焦炭在高炉内的溶损反应受铁矿还原产生 CO₂ 的制约。这种制约关系决定了焦炭溶损反应在不同温度下反应的气氛条件,即决定了焦炭在不同温度下的溶损反应行为。在实际过程中,使用还原性不同的铁矿,尤其高温还原性差异较大的铁矿,会对焦炭不同温度下的溶损行为有显著影响。

综上所述,不同时期、不同冶炼条件下对焦炭热性质有不同的要求。高炉内焦炭溶损与铁矿石还原 2 个反应的耦合作用是分析焦炭溶损反应对高炉还原过程影响的基础。因此,不能单纯地通过焦炭的溶损反应测试来评价焦炭的热性质,必须考虑矿-焦的耦合作用。此外,还要根据不同高炉的冶炼特点(包括焦比、碱循环量等)来设计专属的焦炭热

性质评价方法。

5 结语

通过长期的高炉冶炼实践和对焦炭结构及性质的深入研究,人们已经意识到 CRI 和 CSR 值并不能对焦炭热性质进行充分评价,一些企业也在开始探索更加合理的评价指标。由于高炉中的反应十分复杂,必定无法通过试验完全模拟焦炭在高炉中的溶损反应和劣化行为。如何通过简便的测试获得实用的焦炭热性质指标以适合不同高炉冶炼的需求,这是当前焦化和炼铁工作者值得关注的问题。

参考文献:

- [1] Wakelin D H. The Making, Shaping and Treating of Steel, Iron-making Volume of the 11th Edition[M]. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1999.
- [2] 郭瑞,汪琦. 焦炭 CRI 和 CSR 指标的产生、发展和应用[J]. 炼铁, 2012, 31(1): 45. (GUO Rui, WANG Qi. The production, development and application of CRI and CSR indicators for coke[J]. Ironmaking, 2012, 31(1): 45.)
- [3] 汪琦. 焦炭溶损对高炉冶炼的影响和焦炭高温性能讨论[J]. 鞍钢技术, 2013, 46(5): 1. (WANG Qi. Effect of coke solution loss reaction on iron-making by blast furnace and discussion on high temperature properties of coke[J]. Angang Technology, 2013, 46(5): 1.)
- [4] 傅永宁. 我国高炉焦炭的评价与改进[J]. 炼铁, 1986, 5(6): 17. (FU Yong-ning. Evaluation and improvement of coke in China's blast furnace[J]. Ironmaking, 1986, 5(6): 17.)
- [5] WANG Q, GUO R, ZHAO X F, et al. A new testing and evaluating method of cokes with greatly varied CRI and CSR[J]. Fuel, 2016, 182(10): 879.
- [6] Goleczka J, Tucker J. Coke quality and its assessment in the CRE laboratory[J]. Ironmaking Conference Proceedings, 1985, 44(1): 217.
- [7] Barnaba P. A new way for evaluating the high temperature properties of coke[J]. Coke Making International, 1993, 5(2): 47.
- [8] 陈佰军,吴瑞琴,王梅菊,等. 八钢 2 500 m³ 高炉适应焦炭质量劣化的生产实践[J]. 新疆钢铁, 2016, 23(3): 30. (CHEN Bai-jun, WU Rui-qin, WANG Mei-ju, et al. Production practice of coking quality deterioration in 2 500 m³ blast furnace at Bayi Steel[J]. Xinjiang Iron and Steel, 2016, 23(3): 30.)
- [9] CHENG A. Coke quality requirements for blast furnaces[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2001, 28(8): 78.
- [10] GUO R, WANG Q. Relationship between coke properties and solution loss behavior and its influence, on post-reaction strength of coke[J]. Revue De Métallurgie, 2012, 109(6): 443.
- [11] 周师庸,叶菁,郭继平,等. 富氧喷煤条件下高炉内焦炭显微结构的研究[J]. 钢铁, 1997, 32(8): 1. (ZHOU Shi-yong, YE Jing, GUO Ji-ping, et al. Study on microstructure of coke in blast furnace with oxygen-enriched blast and coal injection[J]. Iron and Steel, 1997, 32(8): 1.)
- [12] 张庆瑞. 碱金属富集与循环[J]. 钢铁, 1982, 17(11): 78. (ZHANG Qing-rui. Accumulation and circulation of alkalis in the BF[J]. Iron and Steel, 1982, 17(11): 78.)
- [13] 王冲,谢冬,冯帅,等. 碱金属对高炉原料冶金性能的影响[J]. 钢铁研究, 2017, 45(1): 6. (WANG Chong, XIE Dong, FENG Shuai, et al. Influence of alkali metals on metallurgical performance of charge for blast furnace[J]. Research on Iron and Steel, 2017, 45(1): 6.)
- [14] 刘家兴,富庆余. 碱金属对焦炭影响的试验[J]. 炼铁, 1986, 5(4): 61. (LIU Jia-xing, FU Qing-yu. Test on influence of alkali metals on coke[J]. Ironmaking, 1986, 5(4): 61.)
- [15] 龙世刚. 碱金属对焦炭气化反应的催化作用及其对铁氧化物还原的影响[J]. 炼铁, 1985, 4(3): 3. (LONG Shi-gang. Catalytic effect of alkali metals on coke gasification and its effect on reduction of iron oxide[J]. Ironmaking, 1985, 4(3): 3.)
- [16] 蔡皓宇,陈辉,张勇,等. 入炉碱负荷与焦炭劣化的关系[J]. 中国冶金, 2015, 25(12): 17. (CAI Hao-yu, CHEN Hui, ZHANG Yong, et al. Relationship between alkali load and degradation of coke[J]. China Metallurgy, 2015, 25(12): 17.)
- [17] 赵宏博,蔡皓宇,程树森,等. 钾、钠对焦炭劣化作用[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(4): 438. (ZHAO Hong-bo, CAI Hao-yu, CHENG Shu-sen, et al. Degradation effect of potassium and sodium on coke[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(4): 438.)
- [18] 周师庸. 探讨现行高炉焦炭质量指标模拟性的积极意义[J]. 钢铁, 2000, 35(2): 1. (ZHOU Shi-yong. Imitation significance of current quality indexes of coke in blast furnace production[J]. Iron and Steel, 2000, 35(2): 1.)
- [19] 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. (LIU Yong-xin, ZHANG Bo-bo, WANG Fu-xian, et al. Effect of alkali metals on thermal properties of coke[J]. Coal Conversion, 2008, 31(3): 43.)
- [20] 杨先觉. 碱金属对焦炭反应性和反应后强度的影响[J]. 武汉科技大学学报, 1996, 19(3): 269. (YANG Xian-jue. Alkalis affect both reactivity and strength after reaction coke[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 1996, 19(3): 269.)
- [21] 郑朋超,张建良,刘征建,等. 碱金属对焦炭热性能的影响[J]. 中国冶金, 2017, 27(5): 19. (ZHENG Peng-chao, ZHANG Jian-liang, LIU Zheng-jian, et al. Effect of alkali metals on thermal properties of coke[J]. China Metallurgy, 2017, 27(5): 19.)
- [22] 余松,赵宏博,程树森,等. 高炉内碱金属和碱金属氯化物对焦炭的影响[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(5): 20. (YU Song, ZHAO Hong-bo, CHENG Shu-sen, et al. Influence of alkali and alkali-chloride on coke in the blast furnace[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(5): 20.)
- [23] 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. (ZHAO Hong-bo, CHENG Shu-sen. 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.)
- [24] 华北理工大学. 一种检测碱金属对焦炭反应性及反应后强度影响的装置: 中国, 201610717637.1[P]. 2016-08-02. (North China University of Science and Technology. A Device for Detecting Influence of Alkali Metals on Coke Reactivity and Strength after Reaction: China, 201610717637.1[P]. 2016-08-02.)
- [25] 竺维春, 张雪松. 风口焦炭取样研究对高炉操作的指导[J]. 钢铁研究, 2009, 37(2): 13. (ZHU Wei-chun, ZHANG Xue-song. Using the results of tuyere coke sampling to guide blast furnace operation[J]. Research on Iron and Steel, 2009, 37(2): 13.)
- [26] 姚昭章, 郑明东. 炼焦学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. (YAO Zhao-zhang, ZHENG Ming-dong. Coking[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.)
- [27] 方觉, 邵剑华, 王兴艳. 高炉用焦炭的高温抗压强度[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(4): 12. (FANG Jue, SHAO Jian-hua, WANG Xing-yan. High temperature strength of coke for blast furnace[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007, 19(4): 12.)
- [28] 郭文涛, 薛庆国, 凌超, 等. 孔隙结构特征对焦炭高温抗拉强度的影响[J]. 北京科技大学学报, 2016, 38(7): 930. (GUO Wen-tao, XUE Qing-guo, LING Chao, et al. Influence of pore structure features on the high temperature tensile strength of coke[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2016, 38(7): 930.)
- [29] Naito M, Okamoto A, Yamaguchi K. Improvement of blast furnace reaction efficiency by use of high reactivity coke[J]. Tetsu-to-Hagané, 2001, 87(5): 357.
- [30] Nomura S, Ayukawa H, Kitaguchi H, et al. Improvement in blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive calcium rich coke[J]. ISIJ International, 2005, 45(3): 316.
- [31] Nomura S, Naito M, Yamaguchi K. Post-reaction strength of catalyst-added highly reactive coke[J]. ISIJ International, 2007, 47(6): 831.
- [32] 刘文壮. 八钢 2 500 m³ 高炉使用高 CRI、低 CSR 焦炭炼铁实践[D]. 沈阳: 辽宁科技大学, 2015. (LIU Wen-zhuang. 2 500 m³ Blast Furnace Iron-Making Practice by Using Coke with High CRI and Low CSR in Bayi Steel[D]. Shenyang: University of Science and Technology Liaoning, 2015.)
- [33] 胡德生. 破解八钢用煤资源难题[N]. 中国冶金报, 2012-08-16 (C02). (HU De-sheng. Cracking the problem of coal resources in Bayi Steel[N]. China Metallurgical News, 2012-08-16(C02).)
- [34] 徐志荣. JFE 钢铁公司完成高炉使用铁焦阶段性试验[J]. 中国金属导报, 2013-05-14(B01). (XU Zhi-rong. JFE steel completes stage tests for use of iron coke in blast furnaces[J]. China Metal Report, 2013-05-14(B01).)
- [35] 张建良, 郭建, 王广伟, 等. 配加铁矿粉对铁焦微观结构及性能的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(9): 22. (ZHANG Jian-liang, GUO Jian, WANG Guang-wei, et al. Effect of iron ore fines addition on microstructure and properties of iron-coke[J]. Iron and Steel, 2016, 51(9): 22.)
- [36] 高冰, 肖洪, 孔德文, 等. 添加剂对焦炭冶金性能及微观结构的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(11): 19. (GAO Bing, XIAO Hong, KONG De-wen, et al. Influence of additives on coke metallurgical properties and microstructures[J]. Iron and Steel, 2016, 51(11): 19.)
- [37] 鞍钢股份有限公司. 一种铁焦热态性能的检测方法及检测装置: 中国, 201210405914.7[P]. 2013-02-13. (Angang Stock Corporation. Iron Coke Hot State Performance Detection Method and Detection Device: China, 201210405914.7[P]. 2013-02-13.)
- [38] FU J, TANG G, ZHAO R, et al. Carbon reduction programs and key technologies in global steel industry[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(3): 275.
- [39] 李家新, 卢开成, 汪润江, 等. H₂O-CO₂ 混合气体对焦炭劣化反应的影响[J]. 安徽工业大学学报: 自然科学版, 2008, 25(3): 233. (LI Jia-xin, LU Kai-cheng, WANG Jian-jiang, et al. Influence of H₂O-CO₂ gas mixture on coke degradation[J]. Journal of Anhui University of Technology: Natural Science, 2008, 25(3): 233.)
- [40] 赵晴晴, 薛庆国, 余雪峰, 等. H₂O 和 CO₂ 对焦炭溶损反应动力学研究[J]. 过程工程学报, 2012, 12(5): 789. (ZHAO Qing-qing, XUE Qing-guo, SHE Xue-feng, et al. Study on solution loss reaction kinetics of coke with H₂O and CO₂[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(5): 789.)
- [41] Lundgren M, Ökvist L S, Björkman B. Coke reactivity under blast furnace conditions and in the CSR/CRI test[J]. Steel Research International, 2009, 5(6): 396.
- [42] GUO R, SUN L, WANG Q. Post-reaction strength of coke under various conditions[J]. Coke and Chemistry, 2012, 55(8): 300.
- [43] Xing X, Rogers H, Zhang G, et al. Coke degradation under simulated blast furnace conditions[J]. ISIJ International, 2016, 56(5): 786.
- [44] An J Y, Seo J B, Choi J H, et al. Evaluation of characteristics of coke degradation after reaction in different conditions[J]. ISIJ International, 2016, 56(2): 226.
- [45] 吕庆, 王福佳, 李豪杰, 等. 焦炭反应性对高炉炉料熔滴性能的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(2): 10. (LÜ Qing, WANG Fu-jia, LI Hao-jie, et al. Influence of coke reactivity on dropping performance of furnace burden[J]. Iron and Steel, 2016, 51(2): 10.)
- [46] Ujisawa Y, Nakano K, Matsukura Y. Subjects for achievement of blast furnace operation with low reducing agent rate[J]. ISIJ International, 2005, 45(10): 1379.
- [47] Mousa E A, Babich A, Senk D. Effect of nut coke-sinter mixture on the blast furnace performance[J]. ISIJ International, 2011, 51(3): 350.
- [48] 毕学工, 马毅瑞, 李鹏, 等. 混装铁焦对人造富矿还原行为的影响[J]. 钢铁, 2014, 49(11): 9. (BI Xue-gong, MA Yi-rui, LI Peng, et al. Effect of iron coke mixed charging on agglomerates reduction behavior[J]. Iron and Steel, 2014, 49(11): 9.)
- [49] Nishioka K, Maeda T, Shimazu M. Effect of FeO in dripping slag on drainage ability of slag[J]. ISIJ International, 2005, 45(10): 1506.