

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

富氢气氛对高炉焦炭溶损行为的影响机制与应对策略研究进展

颜井冲, 雷顺祥, 雷智平, 李占库, 张维东, 康士刚, 燕小标, 任世彪, 王知彩, 水恒福

(安徽工业大学化学与化工学院, 安徽省煤炭清洁转化与低碳利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 在高炉风口区喷吹富氢气体, 即富氢高炉技术可降低高炉炼铁的碳耗与 CO_2 排放, 同时也改变了炉内环境, 对焦炭溶损行为带来新的挑战。本文对富氢气氛下焦炭溶损反应的热力学与动力学基础、结构演变规律及其溶损机制进行了综述, 并提出了应对策略。结果表明, 当 H_2 浓度较低($<10\%$)时, 其通过与 CO_2 竞争活性吸附位而抑制反应; 而当浓度较高时($>20\%$), H_2 通过逆水煤气变换反应生成 H_2O , 从而加速焦炭溶损反应。这是由于 H_2O 的分子动力学直径较 CO_2 更小、吸附能更低, 且氧化性更强, 使得 H_2O 的气化起始温度较 CO_2 低约 50°C , 气化反应速率约为 CO_2 的2–4倍, 界面反应在更宽的温度范围内主导气化反应进行。采用非等摩尔扩散的Maxwell-Stefan方程可较好地描述多组分气体在焦炭内的扩散行为。富氢气氛下焦炭的降解与传统高炉内溶损行为不同: 富氢气氛下原位生成的 H_2O 使得焦炭表层优先溶蚀, 形成表层多孔而内部致密的结构; 焦炭结构中的无定形碳在 H_2O 气化中优先参与反应而被消耗, 使得残留碳的微晶有序度相对升高, 呈现“反应诱导石墨化”的趋势; 焦炭冷/热态强度均随气化反应程度加深而显著下降。优化配煤、添加煤热溶物等黏结剂及铁焦技术等均有助于提升焦炭对 H_2O 的抗侵蚀能力。传统的焦炭反应性(CRI)和反应后强度(CSR)指标在富氢气氛下适用性存疑, 亟需构建面向 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 混合气氛的新评价体系。针对多组分气体竞争吸附机理不明、焦炭溶损与铁矿石还原耦合效应研究不足等局限, 未来应重点关注复杂气氛的相互影响、原位动态表征、跨尺度建模及高炉操作-焦炭性能协同优化研究, 为富氢高炉低碳冶炼提供理论支撑。

关键词: 气化; 热力学; 动力学; 富氢高炉; 焦炭; 溶损反应

中图分类号: TQ 520.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-20

Research progress on influence mechanism and countermeasures of coke solution loss behavior in hydrogen-enriched blast furnace

YAN Jingchong, LEI Shunxiang, LEI Zhiping, LI Zhanku, ZHANG Weidong, KANG Shigang, YAN Xiaobiao, REN Shibiao, WANG Zhicai, SHUI Hengfu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Key Laboratory of Coal Clean Conversion and Low-Carbon Utilization of Anhui Province, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Injecting hydrogen-rich gases through tuyeres, i.e., hydrogen-enriched blast furnace technology, can reduce carbon consumption and CO_2 emissions. However, the introduction of a hydrogen-rich atmosphere profoundly alters the in-furnace environment, posing challenges to coke performance. This review summarizes the

收稿日期: 2026-04-01 修回日期: 2026-07-05

通信作者: 水恒福(1965—), 男, 博士, 教授, shhf@ahut.edu.cn

第一作者: 颜井冲(1987—), 男, 博士, 教授, jcy@ahut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22578002, 22578003, 22178001); 安徽省自然科学基金项目(2308085Y19)

引用本文: 颜井冲, 雷顺祥, 雷智平, 李占库, 张维东, 康士刚, 燕小标, 任世彪, 王知彩, 水恒福. 富氢气氛对高炉焦炭溶损行为的影响机制与应对策略研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–20

Citation: YAN Jingchong, LEI Shunxiang, LEI Zhiping, LI Zhanku, ZHANG Weidong, KANG Shigang, YAN Xiaobiao, REN Shibiao, WANG Zhicai, SHUI Hengfu. Research progress on influence mechanism and countermeasures of coke solution loss behavior in hydrogen-enriched blast furnace[J].

CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–20

thermodynamic and kinetic fundamentals of coke solution loss reaction (SLR), structural evolution, degradation mechanisms, and countermeasures under a hydrogen-rich atmosphere. The results show that H_2 inhibits SLR by competing with CO_2 for active sites at low concentrations ($<10\%$), while promoting SLR by generating H_2O through the reversed water-gas shift reaction at high concentrations ($>20\%$). Compared to CO_2 , the molecular diameter of H_2O is smaller, its adsorption energy is lower, and its oxidizing property is stronger, thus the SLR of coke with H_2O is more favorable than that with CO_2 , specifically, the initial reaction temperature is approximately $50\text{ }^\circ\text{C}$ lower and a reaction rate is 2 - 4 times higher than that with CO_2 . The SLR with H_2O is dominated by interfacial chemical reactions over a wider temperature range. The non-equimolar diffusion model based on the Maxwell-Stefan equation can accurately describe the mutual diffusion behavior of multicomponent gases. Coke degradation behavior under a hydrogen-rich atmosphere is different from that in conventional blast furnace, i.e., H_2O causes preferential surface dissolution, forming a porous surface but dense interior structure; it preferentially consumes amorphous carbon, leading to a relative increase in the order degree of residual carbon crystallites that can be termed as "reaction-induced graphitization"; both cold and hot strength of coke decrease significantly with rising SLR degree. In terms of countermeasures, optimizing coal blending scheme, adding binders such as thermal dissolution soluble fractions of coal, and ferro-coke technology show potential for improving coke resistance to H_2O erosion. However, the applicability of traditional CRI/CSR indices under a hydrogen-rich atmosphere is questionable, and a new evaluation system tailored for H_2O/CO_2 mixed atmospheres is urgently needed. In view of current research limitations, such as unclear mechanisms of competitive adsorption of multicomponent gas in complex atmospheres and insufficient research on the coupling effect between coke SLR and iron ore reduction, future efforts should focus on SLR tests under complex atmosphere, in-situ dynamic characterization, multi-scale modeling, and synergistic optimization of blast furnace and coke, to provide theoretical support for low-carbon smelting in hydrogen-rich blast furnaces.

Keywords: gasification; thermodynamics; kinetics; hydrogen-enriched blast furnace; coke; solution loss reaction

引 言

在全球应对气候变化的背景下,减少温室气体排放已成为国际社会的共同责任。政府间气候变化专门委员会(IPCC)明确指出,人类活动导致的 CO_2 排放是气候变暖的主因。钢铁行业作为典型的能源密集型产业,其碳排放约占全球工业 CO_2 排放量的25%^[1]、全球 CO_2 排放总量的7~9%^[2,3]。在我国,钢铁工业是国民经济支柱,其碳排放占比更高,约占全国总排放的15~16%^[4]。高炉-转炉长流程贡献了全球粗钢产量的70%以上,而其中高炉炼铁环节的能耗与 CO_2 排放约占整个流程的70%^[5-8]。因此,实现高炉炼铁的低碳化,是钢铁工业达成“双碳”战略目标的关键^[9,10]。

为应对减排压力,全球钢铁界积极探索多种低碳冶金技术。其中,富氢高炉炼铁技术因其可依托现有高炉装备进行改造,且能显著降低碳耗和 CO_2 排放,被认为是当前最具可行性的低碳转型路径之一^[11-14]。氢气具有还原能力强、反应产物(H_2O)清洁等优势。通过风口向高炉喷入富氢气体(如焦炉煤

气、天然气、或纯氢),可以提高炉内还原性气体(H_2 、 CO)的浓度,促进铁氧化物的间接还原,从而降低焦比和直接还原度,从源头上减少碳排放(图1)^[9,15,16]。国际上,日本COURSE50项目通过喷吹焦炉煤气,实现了约10%的 CO_2 减排效果^[17-19]。德国ThyssenKrupp公司启动了“以氢代煤”的工业试验,直接向高炉喷入氢气^[9,11]。在国内,中国宝武集团成功开发HyCROF(富氢碳循环氧气高炉)工艺,通过煤气脱碳加热回吹结合富氢喷吹,实现了固体燃料消耗和碳排放的大幅下降。上海大学与兴国精密机械有限公司也完成了我国首次纯氢喷吹富氢冶炼技术的工业化试验^[9]。这些实践表明,富氢高炉技术已成为钢铁行业低碳转型的重要方向。

焦炭作为高炉内成本最高的原料,其在高炉中具有不可替代的作用,主要表现在其作为“炭骨架”支撑着整个炉料,保证料柱在高温区具有良好的透气性和透液性,使得高炉得以顺行^[20-24]。同时,焦炭还是高炉的热源,并能产生还原性气体 CO 作为铁矿石的还原剂。此外,焦炭还能直接参与铁氧化物的还原同时具有渗碳作用^[25,26]。评价焦炭质量的核

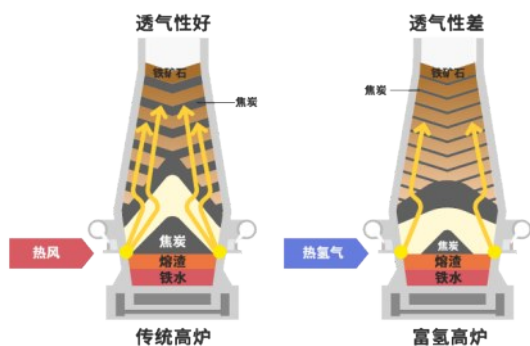


图1 传统高炉炼铁与富氢高炉

Fig. 1 Conventional and hydrogen-enriched blast furnace

心指标主要包括冷态强度(M40、M10)、CRI和CSR,其与焦炭的微观结构(如孔隙率、光学组织结构、微晶结构等)密切相关^[20,27]。然而,富氢高炉内大量喷入的氢气不仅参与铁矿石的还原,同时也能通过逆水煤气反应($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)生成大量水蒸汽(H_2O)^[28,29],从而显著改变炉内气氛环境,给焦炭的热态性能要求带来了严峻挑战。研究表明,相比于传统的Boudouard反应($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$), H_2O 与焦炭的气化反应($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$)起始温度低,反应速率更快,从而加速了焦炭的溶损和劣化^[30-32]。这种快速溶损反应将显著改变焦炭的孔隙结构、微晶形态及冷/热态强度,最终削弱其在炉内的“炭骨架”作用,直接影响高炉的透气性、软熔带位置和炉缸活性^[32-34]。因此,揭示富氢气氛下焦炭的溶损行为及其对高炉操作的潜在影响,已成为富氢高炉亟待解决的关键科学问题。深入研究焦炭在富氢环境下的溶损行为和劣化机制,不仅有助于提升焦炭质量,也可以为富氢高炉操作、保障炉况稳定顺行提供重要的理论依据。

为此,本文通过对富氢高炉新技术发展动向和对焦炭质量的新挑战进行系统梳理,在深入剖析富氢气氛下焦炭溶损反应的热力学与动力学基础,探讨焦炭的溶损行为、结构演变规律与降解机制的基础上,提出了面向富氢高炉的高性能焦炭制备新技术,为低碳炼铁技术的发展提供必要的理论支撑。

1 富氢高炉的发展动向及其对焦炭质量的新挑战

富氢高炉就是通过在炉风口区喷吹富氢气体,如焦炉煤气、天然气乃至纯氢等,以部分取代焦炭的还原剂和发热剂功能,从而从源头上降低碳耗与 CO_2 排放的技术^[4,35]。然而,这一技术路线在对高

炉的能量流与物质流重构的同时,也深刻改变了炉内的物理化学环境,对焦炭的质量要求带来了新的挑战。

1.1 富氢气体喷吹对炉内气氛的影响

富氢气体喷入高炉后,不仅作为还原剂参与铁氧化物的还原,还通过水煤气变换反应重构了炉内的气体分布。模拟计算表明,随着氢气喷吹量的增加,炉顶煤气中 H_2O 的体积分数逐渐升高,而 CO_2 的体积分数相应降低^[29]。在实际富氢高炉中,气体组成更加复杂,呈现 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等多种气氛共存的特征。例如,日本COURSE50项目试验高炉的炉顶煤气中, H_2 含量可达6%以上^[17]。中国宝武的HyCROF工艺中,喷吹后的炉身下部气体中 H_2 和 H_2O 含量均显著增加^[9]。在氧气高炉富氢操作条件下,炉腹和炉身下部区域的气体为 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ 的混合气,不含 N_2 ^[36]。这种富含 H_2O 的气氛对焦炭具有极强的侵蚀能力。炉内 H_2O 主要源于两个方面:一是喷入的氢气参与铁矿石直接和间接还原的产物;二是焦炭本身所含水分以及鼓风带入的水分^[22]。此外,喷入天然气等富氢气体后,甲烷在高温条件下裂解变成 H_2 和 CO ,也可以提高炉腹煤气中 H_2 和 CO 的体积分数^[37]。

1.2 H_2O 对焦炭溶损的加速作用

H_2O 与焦炭的气化反应不仅起始温度低,其反应速率更是远超 CO_2 。研究表明,在900–1100℃范围内时,焦炭与 H_2O 的气化反应速率约为其与 CO_2 反应速率的2–4倍^[28,38],在950–1250℃内,这一比值可达1.3–6.5倍^[39,40]。在相同条件下,焦炭在纯 H_2O 气氛中的溶损率比纯 CO_2 气氛高出18.93%~22.7%^[41],反应速率是焦炭- CO_2 反应的2~4倍^[42]。这种加速溶损直接导致焦炭的固定碳含量快速下降,失重率显著增加。值得注意的是,在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合气氛下,焦炭的气化反应速率并非两者速率的简单加和,而是存在复杂的相互作用和竞争关系^[1,30]。

从传质和吸附角度分析, H_2O 分子直径(约0.26 nm)较 CO_2 (约0.33 nm)小,具有较强的扩散能力,其在焦炭孔隙内的有效内扩散系数远大于 CO_2 ,扩散活化能更低,因而更容易深入焦炭内部发生反应^[28,32]。雷昭等人的研究也证实, H_2O 在焦炭中的内扩散阻力远低于 CO_2 ^[43]。从化学吸附角度, H_2O 在焦炭表面形成稳定中间体所需的热量比 CO_2 低约40 kJ/mol,反应能垒低约30 kJ/mol,这使得 H_2O 在竞争吸附和反应中占据绝对优势^[32,44]。分子动力学模拟

进一步揭示了 H_2O 气化速率更快的根本原因是： H_2O 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有远超 CO_2 分子的反应活性,能够快速氧化碳层中的缺陷碳原子,从而显著加速气化进程^[22, 44]。

1.3 焦炭质量劣化的表现

焦炭在高炉内的溶损导致其质量发生劣化,主要体现在孔隙结构、微晶演变及宏观力学性能三个层面。在富氢气氛下,焦炭的溶损表现为两个方面,一方面 H_2 的快速扩散能力可以优先占据部分焦炭气化反应的活性位,从而抑制了 CO_2 的反应性,另一方面,通过逆水煤气反应生成的 H_2O 可以明显加速焦炭的溶损反应^[45, 46]。如图2所示, CO_2 气氛中加入10% H_2 后,两种焦炭在反应性测定温度1100℃下, H_2 会抑制这两种焦炭的溶损,这主要表现为在粒径为3–6 mm的焦炭CRI均明显降低,CSR均明显提高。热重实验进一步表明,在950℃时这种抑制效果更加显著,而在1150℃时抑制效果有所减弱,这主要是由于在高温下逆水煤气变换反应生成的

H_2O 气化贡献增加;但当 H_2 含量增加至20%时,由于 H_2O 浓度的明显增加,两种3–6 mm的焦炭测得CRI均具有不同程度的增加,CSR也相应有不同程度的降低。不同气氛间对焦炭溶损反应性和反应强度的影响因素见下表(表1)。

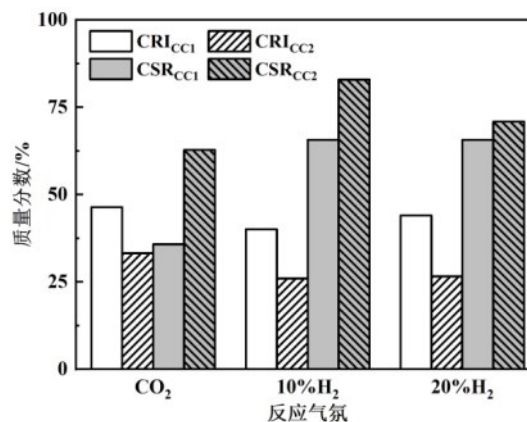


图2 两种焦炭(CC1和CC2)不同气氛下焦炭反应性指数及反应后强度^[46]

Fig.2 CRI and CSR of two cokes under different atmosphere^[46]

表1 影响焦炭溶损反应性的各种因素对比

Table 1 Comparison of different factors affecting the coke dissolution reaction

影响因素	低浓度 H_2 ($\leq 10\%$)	高浓度 H_2 (15–20%)	转折/关键条件	作用机制
温度	950–1150℃时, H_2 抑制溶损,1150℃时抑制效果减弱	1100℃下,高浓度 H_2 对部分焦炭促进溶损	转折浓度约10–15%;1150℃反应后期(>50%溶损率)抑制效果反而增强	低温/低浓度 H_2 时, H_2 竞争吸附占主导;高温/高浓度 H_2 时,逆水煤气反应增强,生成的 H_2O 溶损反应更快
反应气氛中 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 比例	H_2 竞争吸附占主导,抑制 CO_2 反应	逆水煤气反应增强,生成 H_2O ,促进溶损	H_2 浓度10–15%为抑制/促进的 CO_2 吸附转折区间	低浓度 H_2 : H_2 占据活性位,阻碍 CO_2 吸附 高浓度 H_2 : H_2O 生成速率超过 H_2 的抑制作用
粒度	固定床CRI/CSR测试:3–6 mm 热重动力学实验:<200目(<74 μm)		–	粒度影响内扩散阻力;细颗粒消除扩散影响,反映本征动力学 大颗粒接近工业实际
反应程度	950℃和1150℃下, H_2 表现为抑制	1150℃下,焦炭溶损反应后期(90%)的抑制效果远强于前期(50%)	高温(1150℃)后期抑制效应增强	反应后期焦炭孔隙结构发育,内扩散阻力变化,或残留碳结构有序度提高, H_2 的抑制作用增强
实验装置	固定床管式炉(CRI/CSR测定) 热重分析仪(动力学)		–	装置差异影响气固接触方式和传质条件,对测试结果有影响

由于 H_2O 的引入使得焦炭在上述三个层面发生明显的变化。首先,焦炭的孔隙结构迅速恶化。扫描电镜和压汞分析表明,与 CO_2 气化相比, H_2O 气化后焦炭表面的孔径扩张更快,更易形成连通大孔,孔壁变薄甚至塌陷,孔隙率显著升高^[41, 47]。在 H_2O 气氛下,焦炭的孔隙从表面开始逐步向内溶蚀,形成“表层多孔、内部相对致密”的结构特征^[48]。随着

H_2O 含量的增加,焦炭表面孔隙结构破坏更为严重,中孔数量增多,孔壁变薄,呈现疏松多孔的形貌,原有的硬度和强度随之丧失^[29, 49]。

其次,焦炭的微晶结构发生变化。XRD分析表明, H_2O 气化后焦炭的碳层间距(d_{002})略有减小,而碳层堆叠高度(L_c)和直径(L_a)则呈现增大趋势,表明微晶结构发生了石墨化,但同时也减少了结构缺

陷^[22, 32]。值得注意的是,虽然 H_2O 气化导致焦炭宏观反应性(CRI)升高,但其微晶结构却在向更有序的方向发展,这一现象被称为“反应诱导石墨化”。其机理在于气化反应优先消耗无序的、多缺陷的无定形碳,而相对有序的微晶碳得以保留^[44]。它会使焦炭残留碳的微观有序度提高。另一方面,溶损后的焦炭气孔壁变薄、气孔率增加、孔径增大甚至出现大孔连通,这无疑会使焦炭的强度下降。相比而言,微晶结构的“反应诱导石墨化”现象对焦炭强度的影响远不如宏观的焦炭溶损过程中气孔结构变化引起的强度劣化显著,因此整体上仍然是溶损导致焦炭强度下降。

第三,焦炭的宏观力学性能大幅下降。在富氢、低焦比的操作工艺下,焦炭的“炭骨架”作用无可替代,其热性能,尤其是反应后强度,直接影响高炉的透气性^[45, 50]。研究发现,工业焦炭的热态强度在 $950\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时会随 H_2O 气化程度的加深而显著降低。这主要是由于反应生成的 H_2O 气化会严重破坏焦炭的结构,焦炭表面会形成孔洞,孔壁变薄或者穿孔。同时孔隙又会连通形成大量宏观裂纹,应力集中点增多。Ye等研究发现,在富氢高炉的块状带,焦炭的转鼓强度下降 6.94% ,反应性(CRI)增加 2.96% ,平均粒度减少 5.19 mm ^[34]。在模拟全氧高炉富氢操作条件下,当矿焦比从 4.0 增加到 5.5 时,焦炭在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应后其溶损率从 48.9% 增加至 59.2% ,反应后强度从 56.7% 下降至 46.9% ^[36]。然而,关于焦炭结构演变对其强度的最终影响,目前学界并无统一的认识。部分研究认为, H_2O 的溶损反应主要发生在焦炭的表面,对其内部孔隙结构也会造成一定程度的破坏,使得当温度超过 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在纯 H_2O 与纯 CO_2 在流量为 5 L/min 的条件下对比发现,焦炭与 H_2O 反应后的CSR反而高于与 CO_2 反应后的结果^[30, 48]。但也有研究表明,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下,使用纯 H_2O 与纯 CO_2 分别气化工业焦炭2小时后,纯 H_2O 气化导致CSR急剧下降^[41]。这一分歧表明,焦炭的基本性质(如微观结构、灰分组成),以及气化反应温度和富氢程度等工艺参数对其在高炉内的热态强度起到了至关重要的作用。

1.4 对高炉操作的影响

焦炭在高炉内的快速降解会引发一系列连锁反应,直接影响到高炉操作的稳定与顺行,同时也影响高炉的热效率。首先,焦炭因降解粉化而产生的焦粉会堵塞料柱的孔隙,降低炉料的透气性和透

液性,导致炉压升高、炉况波动,严重的还会引发悬料等异常工况^[51, 52]。而炉料(特别是上层块状带)透气性的降低抑制铁矿石的间接还原度,从而降低高炉热效率。其次,焦炭热态强度降低直接削弱了其在软熔带的炭骨架支撑作用,导致软熔带形状改变、位置下移,进而影响煤气分布与还原效率^[13, 36]。研究表明,在富氢高炉中,由于 H_2 还原为吸热反应,使得炉身上部温度降低,可能加剧烧结矿的低温还原粉化^[53]。第三,焦炭溶损加剧还会导致炉缸内焦炭堆透液性下降,铁水和炉渣难以及时排出,从而降低了炉缸活度,并有可能诱发炉缸堆积^[32]。此外,富氢冶炼还会影响焦炭与铁水、炉渣的界面行为,改变焦炭的渗碳作用和炉渣对其的润湿性,进而影响焦炭在高炉下部的反应行为^[54, 55]。综上所述,相较于传统高炉,富氢高炉对焦炭质量提出了更为严苛的要求,主要表现为具有更强的抗 H_2O 侵蚀能力和更稳定的结构。这些新挑战迫使钢铁企业重新审视现有的焦炭质量评价体系,并加快开发高性能焦炭制备新技术,以适应富氢高炉的要求。

2 富氢气氛下焦炭溶损反应的热力学和动力学基础

深入理解富氢气氛下焦炭的溶损反应机制,首先需要在反应的热力学和动力学基础上对其反应机理进行剖析,明晰 H_2 对反应体系的影响,以及 H_2O 与 CO_2 对焦炭气化反应的差异。

2.1 富氢气氛下焦炭溶损反应热力学分析

富氢气氛下,焦炭可以直接同 H_2 发生气化反应生成 $\text{CH}_4(\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4)$,但该反应为强放热反应,在高炉内焦炭发生剧烈溶损反应的温度区($>1100\text{ }^\circ\text{C}$)该反应可以忽略。随着 H_2 浓度的增加,逆水煤气反应快速发生,生成 H_2O ^[45],生成的 H_2O 又会和焦炭发生反应。此时焦炭可以与 H_2O 和 CO_2 同时发生这两种反应,即水煤气反应和Boudouard反应($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$),但焦炭会优先与 H_2O 发生反应。从热力学角度对这两个反应进行对比分析,是理解焦炭在富氢气氛下优先侵蚀机制的基础。

根据上述反应的标准吉布斯自由能(ΔG°)的计算结果可知, H_2O 气化在热力学上具有优势。水煤气变换反应 $\Delta G^\circ = 133300 - 141.0T\text{ (J/mol)}$,当 $\Delta G^\circ = 0$ 时, $T \approx 672\text{ }^\circ\text{C}$ 。当反应温度 $>672\text{ }^\circ\text{C}$ 时,该反应的 ΔG° 均为负值,表明反应可以自发进行,且在较宽的

温度范围内 ΔG° 更低。发生Boudouard反应时, $\Delta G^\circ = 166550 - 171.0T$ (J/mol), 当 $\Delta G^\circ = 0$ 时, $T \approx 701$ °C。理想情况下, 当反应温度 >701 °C时, 这个反应的 ΔG° 均为负值, 表明反应可以自发进行。Boudouard反应的起始温度约701 °C^[30, 56], 即H₂O与焦炭起始反应的温度比CO₂低约30 °C^[57]。这表明H₂O与焦炭的气化反应更容易发生, 在较低的温度下就对焦炭具有侵蚀作用。热力学计算进一步证实了H₂O气化的主导地位。研究表明, 在H₂气氛下, 气化起始温度受CO/H₂比例的影响, 随着H₂比例的增加, 气化起始温度降低^[38]。在1000 °C和相同反应时间时, C与H₂O反应的碳转化率(约74%)远高于与CO₂反应的转化率(约55%)。压力对反应平衡亦有显著影响:

由于这两个反应均为体积增加的反应, 随着压力从100 kPa增加到400 kPa, 碳的气化反应受到抑制, 反应平衡向反应物方向移动^[56]。

从反应的焓变分析, 两个气化反应均为强吸热过程, 但热效应差异较为明显。反应焓变的计算发现, 在低温区, C与H₂O反应的焓变高于C与CO₂反应; 随着温度升高, C与CO₂反应的焓变反而逐渐高于C与H₂O反应, 且两者差距逐渐增大^[28, 56]。这就意味着在不同温度区间里, 这两个反应对炉内热平衡状态的影响程度不同。表2进一步从反应温度、 ΔH 、压力等方面对比了Boudouard反应与水煤气反应的热力学特征。

表2 富氢气氛下焦炭溶损反应的热力学分析

Table 2 Thermodynamic analysis study of coke dissolution reaction in a hydrogen-rich atmosphere

对比项	Boudouard 反应	水煤气反应
ΔG° (T)表达式(J/mol)	$\Delta G^\circ = 166550 - 171T$ ^[30, 39]	$\Delta G^\circ = 133300 - 141T$ ^[30, 39]
理论起始温度(°C)	701 ^[30, 39, 57] ; 707 ^[58]	672 ^[30, 39, 57] ; 672 ^[58]
测定起始温度(°C)	826 ^[30, 39] ; 840 ^[57]	789 ^[30, 39] ; 790 ^[57]
热力学优先性	低温(<881 °C)时 弱于水煤气反应	低温(<881 °C)时 优先发生 ^[58]
高温主导区间	>881 °C时占主导 ^[57]	—
反应焓变随温度变化	低温时小于水煤气反应, 高温时反转 ^[56]	低温时大于 Boudouard 反应 ^[56]
压力影响	加压抑制反应 ^[56]	
转化率(1150 °C)	CO ₂ 转化率约85% ^[57]	H ₂ O转化率接近100% ^[57]
典型适用/计算条件	FactSage/HSC, 900 - 1300 °C, 常压 - 400 kPa ^[39, 56]	

需要指出的是, 上述比较主要是基于纯CO₂和H₂O气氛下进行的, 而在富氢高炉内, H₂O的实际含量受到逆水煤气变换反应进度的影响。在接近实际高炉的复杂气氛下, 需要考虑到多组分的耦合与二次反应的影响。采用热力学软件FactSage计算耦合了焦炭气化反应的不同H₂含量下铁氧化物的还原反应平衡组成发现, H₂对焦炭气化具有多重复杂的影响: 当温度低于1100 °C时, 初始反应气氛中增加H₂的含量会抑制焦炭气化; 而当温度高于1100 °C时, 增加H₂含量则会促进焦炭气化^[59]。此外, 由于逆水煤气变换反应能够将部分CO₂转化为H₂O, 从而间接加剧水蒸汽对焦炭的侵蚀作用^[47, 58, 60], 这一耦合机制揭示了富氢气氛下焦炭劣化的热力学根源与动力学实现路径。由于逆水煤气变换反应为吸热反应, 它的平衡常数随温度升高呈指数增大: 低温时, 该反应平衡常数小, H₂几乎不转化为高反应活性的H₂O, 此时H₂主要通过降低CO₂分压和在焦炭

表面竞争吸附来抑制Boudouard反应; 而高温时, 逆水煤气变换反应显著向右进行, 生成的大量H₂O凭借其更低的反应活化能(约87 - 105 kJ/mol, 远低于Boudouard反应的169 kJ/mol)和更强的扩散能力迅速与焦炭反应, 使得H₂O气化对碳消耗的贡献超过CO₂分压降低带来的损失, 从而表现为促进焦炭溶损。这一由热力学平衡温度引起的转折, 是H₂从抑制转为促进的根本原因。

2.2 富氢气氛下焦炭溶损反应动力学分析

热力学分析揭示了富氢气氛下H₂O的生成机制及其参与气化反应的优势, 而动力学研究则从反应速率和能垒角度进一步量化了这一优势的幅度。通过热重分析(TGA)结合未反应核缩核模型, 可以计算气化反应的速度常数、表观活化能和指前因子等动力学参数。水恒福等研究比较了两种不同反应活性的焦炭在纯CO₂和添加10%H₂两种气氛下气化动力学, 发现在富氢气氛下, 表观活化能明显降

低,如图3所示。与此同时,指前因子降低了1-3个数量级,表明有效碰撞次数大幅降低^[46],最终导致气化速率明显降低。进一步分析认为H₂分子快速扩散,优先占据了焦炭中部分气化活性位(特别是含氧官能团活性位点通过氢键作用对H₂具有更强的吸附能力),从而抑制了CO₂的气化反应^[45]。Zhang等^[60]通过热重分析研究了有无H₂情况下焦炭在900-1600℃的气化动力学,发现含H₂气氛下的气化速率在低温区明显高于无H₂气氛,且H₂的加速效应随温度升高而减弱。这是由于H₂参与反应后,水煤气变换反应生成的H₂O加速了气化进程,使反应控速步骤由化学控速向扩散控速的转变温度从1194℃降至1091℃。

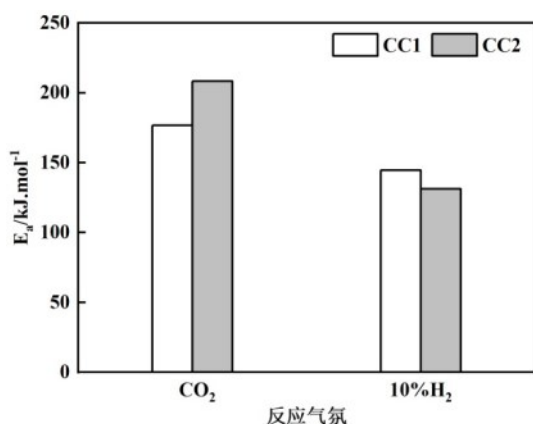


图3 两种不同反应性的焦炭(CC1和CC2)不同气氛下溶损反应活化能^[46]

Fig.3 Activation energies for the dissolution loss of two cokes with different reactivity^[46]

如前所述,当温度为900℃的富氢气氛中H₂浓度大于10%时会加速逆水煤气反应,使得H₂O含量增加,从而加快焦炭溶损反应。研究表明,在不同温度下,焦炭与H₂O反应的界面反应速率常数(k_s)和有效内扩散系数(D_e)均显著高于与CO₂反应的对应值,且这种优势在低温区间更为突出。例如,在900℃时,H₂O气化的 D_e 是CO₂气化的18倍, k_s 是其4.2倍;在1100℃时, D_e 是其5.7倍, k_s 是其2.5倍^[38]。在更宽的实验温度范围(900-1300℃)内,H₂O气化的反应速率常数依然远高于CO₂气化^[28],从而证明了H₂O在反应动力学上的绝对优势。

对焦炭在不同气氛下气化反应活化能的汇总分析进一步证实了这一规律:焦炭与CO₂反应的活化能范围在110-300 kJ/mol之间,而焦炭与H₂O反应的活化能则在80-170 kJ/mol之间^[22]。我们的研究也证实,焦炭在纯CO₂、加10%H₂和加10%水蒸汽后

的等温气化反应活化能分别为151.2 kJ/mol、140.7 kJ/mol和88.4 kJ/mol,加氢和加水均显著降低了反应能垒,加快焦炭的溶损反应^[40]。Haapakangas等^[61]的研究也表明,在1100℃下,CO₂+H₂O总含量为20 vol%、H₂+H₂O含量从0增加至5-10 vol%(同时相应降低CO+CO₂)的条件下,用H₂/H₂O部分替代CO/CO₂会显著提高焦炭的气化反应性,且H₂O气化的活化能远低于CO₂。

在实际高炉的复杂气氛下,H₂O气化虽然受其他气氛组分的变化影响,但依然具有显著动力学优势。在模拟高炉操作的N₂-CO-CO₂-H₂-H₂O气氛下,随着H₂O体积分数的增加,有效内扩散系数(D_e)和界面反应速率常数(k_s)均逐渐增大,且内扩散条件的改善程度明显大于界面反应^[56]。这表明H₂O既加速了界面反应,又强化了对焦炭内部孔隙的渗透能力。在CO-N₂-H₂气氛中,随着H₂比例的增加,焦炭的反应速率也显著增加^[62]。分析表明,在模拟富氢高炉(全氧高炉富氢操作)条件下,焦炭的热态性质与反应温度、焦比、N₂含量和还原势((CO+H₂)/CO₂)等具有很强的相关性^[36]。

基于上述反应控制机制和活性位点理论,研究者建立了多种动力学模型来描述焦炭在富氢气氛下的溶损行为。其中,修正随机孔模型(S-MRPM)被广泛应用于描述焦炭气化过程。该模型考虑了孔隙结构演变和内在矿物对反应速率的影响,能够较好地拟合实验数据^[33]。采用Arrhenius方程对反应速率常数与反应温度进行拟合,可以得到焦炭溶损反应的表现活化能。研究表明,在CO₂气氛下,焦炭气化反应的表现活化能约为147.0-153.4 kJ/mol,而在H₂O气氛下,表现活化能降低至117.9-127.8 kJ/mol^[63]。这一结果表明,焦炭与H₂O气化的反应对温度敏感性低于其与CO₂气化反应,这与实验观察到H₂O在较低温度下即可发生显著气化结果一致。表3对比了前人研究中关于富氢气氛下焦炭溶损反应的动力学分析结果。

通过建立焦炭溶损反应动力学模型,可以预测气化过程中焦炭内部的碳转化行为。Rahmatmand等^[64]发现反应气氛可以显著影响反应过程中焦炭的结构特征和溶损行为。在传统高炉气氛下,溶损反应在焦块径向更加均匀发生,表明化学反应是主导机制;而在富氢高炉气氛下,尤其是当温度较高(如1200℃)时,溶损反应主要发生在焦炭表面,而在焦炭的中心区域发生的反应较少。这种非均匀反应

表3 富氢气氛下焦炭溶损反应的动力学分析

Table 3 Kinetic analysis study of coke dissolution reaction under hydrogen-rich atmosphere

对比项	水煤气反应	Boudouard 反应	适用条件
反应速率比(H_2 相同温度下约为 1.3–6.5 倍(多数文献在 2–4 倍) O/CO_2)	基准	基准	温度范围 900 – 1250 °C, 常压、纯气体或模拟气氛 ^[28, 30, 39, 59, 61]
表观活化能(kJ/mol)	87–143(典型值: -104 ^[28] 、-99 ^[58] 、-87 ^[39])	128–247(典型值: -143 ^[28] 、-169 ^[39] 、-128 ^[58])	焦炭类型、粒度、模型影响数值 ^[28, 31, 38, 39, 48, 58, 61]
内扩散活化能(kJ/mol)	约 219	约 299	纯气体, 未反应收缩核模型 ^[38]
界面反应活化能(kJ/mol)	约 122	约 159	纯气体, 未反应收缩核模型 ^[38]
理论起始温度(°C)	约 672	约 701	热力学计算 ^[30, 39, 57, 58]
测定起始温度(°C)	约 789–790	约 826–840	尾气成分测定 ^[30, 39, 57]
转化率(1150 °C)	H_2O 下转化率近 100%	CO_2 下转化率约 85%	固定床内溶损 ^[57]
转折温度(相对优势变化)	<881 °C 时更易发生	>881 °C 时占主导	热力学 ΔG° 计算 ^[58]
控速步骤特征	始终以表面反应控制为主(H_2O 分子小、化学吸附能低)	低温区化学反应控制, 高温区(>1300 °C)转为扩散控制	不同温度区间的动力学分析 ^[28, 38, 48]
H_2 的抑制作用	H_2 竞争吸附活性位, 使指前因子下降约 2 个数量级, 虽然活化能降低但总反应速率常数下降	在 CO_2 气氛中加入 H_2 , 通过逆水煤气反应生成 H_2O , 可间接加速气化	950 – 1150 °C, CO_2 或 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 气氛 ^[31, 45]
压力的影响	加压抑制反应	加压抑制反应	100 – 400 kPa ^[39]
温度对焦炭 CSR 的影响	低温(<1200 °C)时 H_2O 气化后 CSR 更低(劣化更强); 1200 °C 时反而更高	与 H_2O 对比有温度依赖性	950 – 1200 °C, 固定床溶损反应后 CSR 测定 ^[30]

在低反应活性的焦炭中更为明显,这是由于该焦炭具有更低的孔隙率和扩散系数,气体向焦炭中心的扩散阻力更大,气体扩散成为溶损反应的速率控制步。

综合上述动力学分析与模型研究和热力学分析,氢气对焦炭溶损反应的影响呈现“低浓度氢气抑制、高浓度氢气促进”的双重作用:低浓度的氢气在温度 1100 °C 且 H_2 浓度为 5%–10% 左右时,通过竞争焦炭活性位抑制 CO_2 气化反应,对应生成 H_2O 仅 3–6 vol%,不足以抵消 CO_2 反应降幅;高浓度的氢气在温度高于 1100 °C 且 H_2 浓度达到 15% 左右时,逆水煤气变换反应平衡向生成 H_2O 方向移动, H_2O 分压升至 10 vol% 以上^[46]。 H_2O 气化反应具有更低的活化能(约 87 – 105 kJ/mol, 远低于 Boudouard 反应的 128 – 169 kJ/mol)、更快的本征反应速率(约为 CO_2 的 1.3 – 6.5 倍)以及由小分子直径(0.26 nm)带来的更强的内扩散能力,这使得 H_2O 成为主导气化介质,其贡献超过 CO_2 分压降低引起的损失,从而促进焦炭溶损,宏观表现为 CRI 回升、CSR 下降。当 H_2 浓度较低(5% – 10%)时,需要更高的温度(>1150

°C)才能产生足够的 H_2O 以逆转这种抑制效应;当 H_2 浓度升至 15%–20% 时,转折温度可降至 1100 °C 左右。此外,焦炭表面含氧官能团可通过氢键稳定吸附 H_2 ,延缓 H_2O 的竞争侵蚀,从而将转折点推向更高 H_2 浓度。

必须指出的是,由于实验条件的差异,关于 H_2O 气化对焦炭 CSR 影响研究并无统一的结论。基本可明确以下四个边界条件:其一,比较的基准有差异—在相同溶损率下, H_2O 气化后的 CSR 通常高于 CO_2 气化后的 CSR,这是由于 H_2O 以表面反应为主导,对焦炭骨架内部的破坏较小^[48, 59];而在相同反应时间下,因 H_2O 反应速率更快、溶损率更高,其 CSR 往往低于 CO_2 气化^[59, 65];其二,反应温度的影响显著—在中低温区(<1300 °C), H_2O 气化对焦炭 CSR 的影响与对比基准有关,而在高温区(>1400 °C), H_2O 气化后的 CSR 普遍高于 CO_2 气化,这与焦炭表面致密化层的形成及灰分保护作用有关^[48, 66];其三,焦炭自身性质差异—对于高反应性焦炭, H_2O 气化对 CSR 的劣化程度较小,甚至可表现出优于 CO_2 气化的 CSR 保持能力,而对于低反应性焦炭, H_2O 气化对

CSR的劣化更为显著^[46, 67];其四,溶损程度同样不可忽视—在低溶损率(<20%)时,两种气氛下的CSR差异不显著,随着溶损率增加(>30%),差异逐渐显现并遵循上述规律^[65]。因此,在评价富氢高炉用焦炭的热态强度时,需明确上述反应条件,避免脱离具体工况进行简单比较。

2.3 扩散行为、反应控制机制与活性位点理论

焦炭的气化溶损是典型的气固非均相反应,因此研究中常用未反应收缩核模型对其进行描述。基于此模型,焦炭的气化降解可分为三个步骤:反应气体通过边界层的外扩散、通过灰层和产物层的内扩散,以及表面的界面化学反应。通过计算各步骤的阻力,可以确定反应的速率控制步骤。研究表明,在不同气氛条件下,焦炭气化的控速步骤不同。在CO₂气氛下,低温时(<1000 °C)由界面反应控制,随温度升高和反应程度加深,扩散阻力增加,出现混合控制和内扩散控制。而在富氢气氛下,特别是含有H₂O时,由于H₂O扩散能力强、反应活性高,内扩散阻力显著降低,界面反应控制区所占比例更大,且随温度升高而增大的趋势也更明显^[28, 38]。这意味着H₂O气化在更宽的温度范围内由化学反应主导,反应发生在更薄的区域并向内快速推进,从而进一步解释了为何H₂O气化对焦炭表面的破坏更为集中和严重(图4)。

为定量描述反应的控制机制,通常用界面反应阻力(η_c)和内扩散阻力(η_i)之比来表述,用以判断反应的控制步骤。在N₂-CO-CO₂-H₂-H₂O混合气氛中,随着温度和H₂O体积分数的增加,焦炭气化反应由界面反应控制的区域逐渐扩大(如图4)^[66]。同时,有效内扩散系数(D_e)和界面反应速率常数(k_s)均增大,且 D_e 的增长幅度大于 k_s ,表明内扩散条件的改善优于界面反应条件的改善^[68]。Zhang的研究指出,在H₂存在的情况下,焦炭气化反应的化学控制区向低温区移动,表明扩散在更低的温度下即可成为限制性环节^[60]。

从微观机理分析,上述宏观动力学差异源于焦炭表面的非均匀反应特性。焦炭表面存在大量活性位点(如碳层边缘、晶格缺陷、杂质原子等),气化反应优先在这些位点上发生,H₂O和CO₂在活性位点上存在竞争吸附和反应。密度泛函理论(DFT)计算表明,H₂O分子在活性位点上的扩散活化能(约25.6 kJ/mol)显著低于CO₂(约70–80 kJ/mol),即H₂O更容易占据活性位点^[32]。一旦H₂O吸附并解离,生

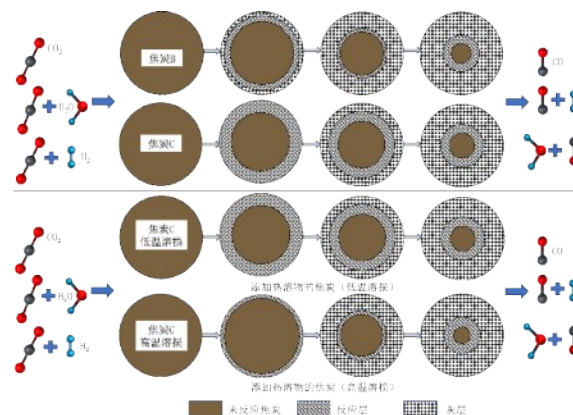


图4 不同气氛下焦炭溶损反应示意图^[68]

Fig.4 Schematic diagram of coke solution loss under different atmosphere^[68]

成的氧原子与碳原子结合形成C(O)中间体,然后以CO形式脱附,留下新的活性位点。这个过程循环往复,导致活性位点不断再生,反应持续进行(图5)。

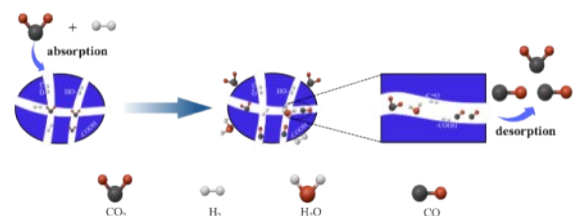


图5 富氢气氛下焦炭的溶损过程^[45]

Fig.5 Mechanism of coke dissolution loss in a hydrogen-rich atmosphere^[45]

需要指出的是,经典的气固反应模型(如未反应核收缩模型)在处理扩散时通常是在假设气体摩尔数保持不变的基础上采用Fick定律进行描述。然而,这一假设对于焦炭与H₂O的气化反应并不完全适用,虽然该反应为等摩尔反应($C + H_2O = CO + H_2$),但反应体系中气体是由单一的H₂O气氛转变为H₂O-CO-H₂多元混合气氛,气体组成及物性发生了显著变化。尤其是H₂分子的扩散能力极强,扩散系数远高于CO、H₂O,使得多组分间的相互扩散效应不可忽视。为此,采用基于Maxwell-Stefan方程的非等摩尔扩散模型来描述多组分气体的相互耦合扩散行为,如水蒸汽气化反应,则可以更准确地反映H₂O在焦炭灰层内的浓度分布及有效扩散系数的变化,从而为富氢气氛下因H₂O的产生而引起的焦炭溶损行为的研究提供理论依据^[69]。Huang等将该模型应用于焦炭在CO₂气氛下的溶损反应时发现,考虑非等摩尔扩散效应后,反应区域更趋近于焦炭外表面;尤其是在1150 °C左右,焦炭内部CO₂浓度

与孔隙率呈现明显的梯度分布,此时焦炭结构劣化也更严重^[70,71]。因此,通过对模型的合理修正和应用,可对富氢高炉复杂气氛下焦炭溶损机理进行更深入的认识和理解。

3 富氢气氛下焦炭的溶损反应行为与结构演变规律

在富氢高炉中,焦炭溶损机理发生变化,其反应行为与结构演变也呈现出与常规高炉截然不同的规律。

3.1 溶损反应行为

水恒福等利用热重分析仪和固定床反应器研究了焦炭在富氢及 H_2O 气氛下的溶损行为。通过对两种反应活性不同的焦炭CC1(高活性焦)和CC2(低活性焦)在纯 CO_2 和 $CO_2+10\%H_2$ 气氛下热重分析表明,在相同的溶损率(50%和90%)条件下,相对 CO_2 气氛,加入10% H_2 后两种焦炭的溶损时间明显增加,表明了溶损速率的降低。但在高温段(1150 $^{\circ}C$),加入 H_2 对高活性焦炭溶损的抑制作用明显减弱,而对低活性焦炭的溶损抑制作用明显增强,溶损反应机理发生变化^[46]。即不同活性的焦炭其在富氢气氛下溶损反应行为不同。

如前所述,随着气氛中 H_2 浓度的增加,生成的 H_2O 对焦炭的溶损行为产生了显著影响。与 CO_2 相比, H_2O 气化的起始反应温度更低,在相同温度下的反应速率更快。例如,在1100 $^{\circ}C$ 反应2小时后,焦炭在 H_2O 中的溶损率(约79%)远高于在 CO_2 中的溶损率(约59%)^[47]。在等温气化的初始阶段(前30分钟), H_2O 气化速率可达 CO_2 气化的数倍,且这种差

距随温度升高先扩大后缩小^[28]。通过分析转化率与时间的关系曲线,发现焦炭的溶损过程可分为三个阶段:初始缓慢反应阶段、快速反应阶段和反应衰减阶段。在 H_2O 气氛下,快速反应阶段出现得更早,持续时间更长,峰值反应速率更高^[72,73]。此外,反应行为还受焦炭粒度、反应气体浓度等因素影响。粒度越小,气固接触面积越大,溶损率越高; H_2O 浓度越高,反应速率越快^[74]。

在更接近实际的复杂气氛下,焦炭的气化行为呈现出新的特征。在 $N_2-CO-CO_2-H_2-H_2O$ 混合气氛中,随着 H_2O 体积分数的增加,焦炭在不同温度下的溶损率均显著提高^[56]。更重要的是,焦炭在炉内的溶损并非独立发生,而是与铁矿石的还原过程紧密耦合。在模拟高炉气氛($CO-N_2-H_2$)的耦合反应实验中发现,将烧结矿与焦炭混合后,焦炭的气化反应与烧结矿的还原反应存在显著的协同效应。焦炭的溶损率随温度升高而增加,特别是在1000 $^{\circ}C$ 以上时尤为明显^[62]。在模拟传统高炉气氛($N_2-H_2-CO-CO_2$)和富氢全氧高炉气氛($H_2-CO-CO_2$)下,对焦炭溶损和烧结矿还原的交互作用研究表明,反应温度对焦炭的溶损反应有至关重要的影响。研究发现,气氛中的水蒸汽和氢气对焦炭溶损具有复杂影响:水蒸汽在低温促进而在高温抑制溶损,而氢气则呈现低浓度(如5%)抑制、高浓度(如15%)促进的双重作用(图6)^[40]。在富氢全氧高炉气氛下,1000 $^{\circ}C$ 时烧结矿的还原度即可达到91%以上,而此时焦炭的溶损率尚不足4%^[36]。这一发现表明,通过气氛调控有望实现“低温快速还原、焦炭慢速溶损”的理想过程。

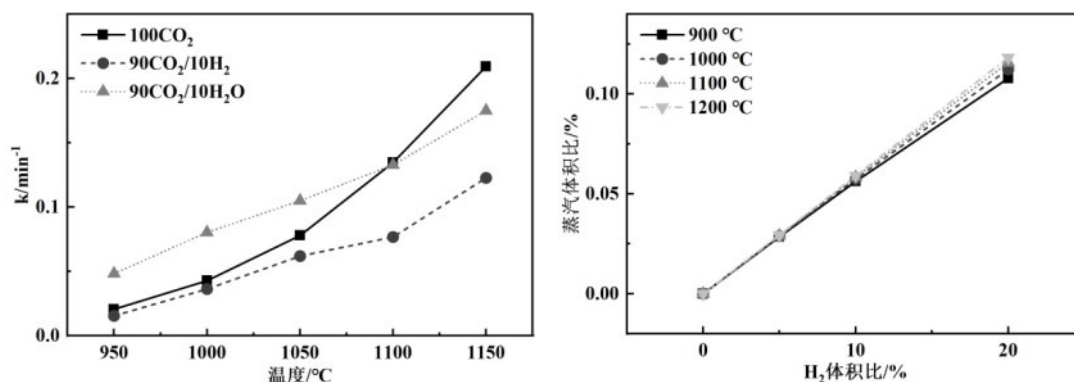


图6 不同温度下焦炭气化反应速率常数与反应气氛的关系(左图)以及高温下 H_2 -水蒸汽的浓度关系(右图)^[40]

Fig.6 Xc-t relations (Left) and relation of introduced hydrogen and produced water vapor(Right)^[40]

3.2 孔隙结构演变

高炉内富氢气氛的引入对焦炭孔隙结构亦会产生显著影响。水恒福等研究发现,引入的 H_2 会通过逆水煤气反应生成的 H_2O 而加剧焦炭溶损。焦炭在 CO_2 气氛下的溶损反应主要导致其微孔增加;而当加入10% H_2 后,生成的 H_2O 凭借更强的扩散能力优先渗透至焦炭内部,促使孔体积显著上升;而当 H_2 浓度进一步提高至20%时,高浓度 H_2O 引发焦炭深层侵蚀加剧,使得微孔连通合并成为中孔,导致焦炭的比表面积、孔体积及平均孔径同步显著增加。这种变化表明,随着高炉内富氢程度提高,焦炭溶损反应由表面剥蚀转向体相深部侵蚀,孔隙结构从“微孔化”向“中孔贯通化”演化(图7)^[46]。

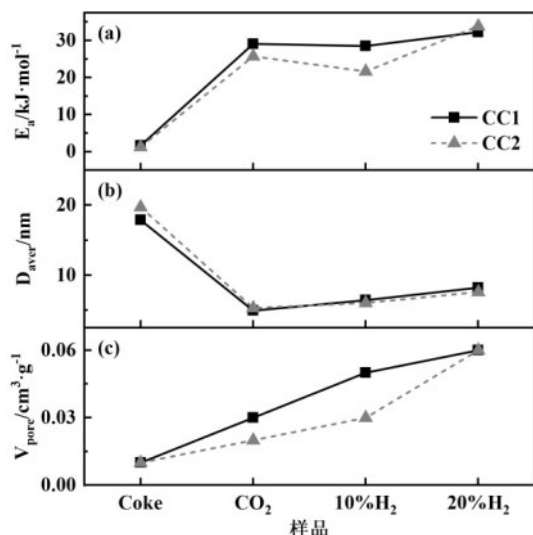


图7 不同气氛下焦炭溶损前后比表面积(a),平均孔径(b)和孔体积(c)^[46]

Fig. 7 Specific surface area (a), average pore diameter (b) and pore volume (c) of coke before and after dissolution loss reaction^[46]

由于 H_2O 与 CO_2 对焦炭孔隙结构的影响机制存在显著差异。利用扫描电镜(SEM)和X射线显微计算机断层扫描(X-ray μ -CT)可以清晰地观察到这种差异。在 CO_2 气氛下,溶损反应相对均匀地发生在焦炭表面和内部,焦炭中孔隙由内向外扩张,中心的孔隙率更高,孔径分布变宽^[41, 47],表明 CO_2 分子更易于扩散至颗粒内部进行反应^[58, 75]。相比之下, H_2O 对焦炭孔隙结构的侵蚀具有显著的方向性且更为剧烈。此时,气化反应更易发生在焦炭表层,对孔壁的侵蚀更为剧烈。溶损的发生首先在原始孔周围形成浅凹坑,随后沿深度方向侵蚀并与内部孔隙相连接,最终导致孔隙的扩大和连通^[32]。这一过程

伴随着孔壁的迅速减薄甚至穿孔,形成大量连通的孔洞和裂纹^[41]。从空间分布来看,在 H_2O 气氛下,焦炭边缘的孔隙率远高于中心,这与 CO_2 气氛下的情况恰好相反,揭示了两种气化介质溶损机制的根本差异^[41, 58](图8)。

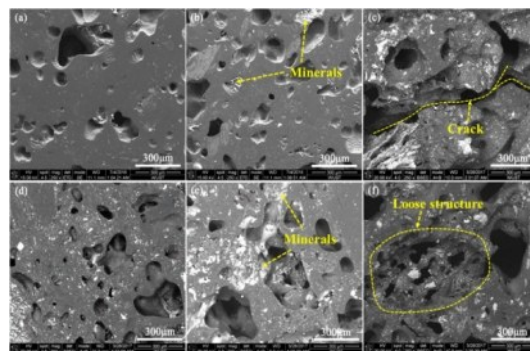


图8 不同条件溶损前后焦炭SEM图^[41]: (a)未反应焦炭A; (b) CO_2 中溶损后焦炭A; (c) H_2O 中溶损后焦炭A; (d)未反应焦炭C; (e) CO_2 中溶损后焦炭C; (f) H_2O 中溶损后焦炭C

Fig. 8 SEM images of cokes after different reaction conditions^[41]: (a) unreacted coke A; (b) coke A that reacted with pure CO_2 ; (c) coke A that reacted with pure H_2O ; (d) unreacted coke C; (e) coke C that reacted with pure CO_2 ; (f) coke C that reacted with pure H_2O

这种溶损机制的差异主要是由两种气体分子尺寸和反应特性之间的明显差异引起的。 H_2O 分子直径更小,更易扩散进入焦炭内部的微孔,并对孔壁表现出定向侵蚀的特性,使其结构破坏更为严重;而 CO_2 则相对集中在颗粒表面进行反应^[30],而一旦其进入焦炭内部,则倾向于均匀反应。在 CO_2 - H_2O 混合气氛中, H_2O 的存在改变了孔隙结构的演化过程。研究表明,低浓度 H_2O 会促进焦炭微孔和中孔结构的形成,随着 H_2O 含量的增加,焦炭的平均孔径也随之增大^[66, 67, 76]。当 H_2O 比例超过50%时,孔隙结构开始向大孔方向发展,比表面积随之下降^[8]。压汞分析也表明,在溶损反应40分钟后, H_2O 气氛下焦炭的孔隙率比 CO_2 气氛下约高7.8%,同时大孔($>100 \mu m$)的比例显著增加^[47]。在模拟富氢高炉气氛下($H_2=25\%$),高反应性焦炭在1000℃和1100℃反应后,表面孔隙数量显著增加,同时孔壁厚度显著减小,甚至产生大量穿孔^[62]。

通过对焦炭的表面分析进一步揭示了 H_2O 对孔隙结构演化的动态过程。BET分析表明,在 H_2O 气氛下,焦炭的比表面积和孔容在反应初期因微孔生成而增加,随后因微孔合并成介孔和大孔而开始下降^[34]。这种多孔疏松结构的形成,为后续气化反应

提供了更多通道,加剧了气化溶损程度,严重削弱了焦炭的机械力学性能。因此, H_2O 溶损对焦炭孔隙结构的改变是导致焦炭在富氢气氛下强烈劣化的根本原因之一,也是构建焦炭结构演变模型、调控焦炭性能必须考虑的关键因素之一。

3.3 微晶结构演变

X射线衍射(XRD)是研究焦炭微晶结构的主要手段。通过分析微晶碳层间距(d_{002})、碳层堆叠高度(L_c)、碳层直径(L_a)、碳层堆叠层数(n)等参数,可以定量表征焦炭的石墨化程度和碳结构有序度。我们研究发现,高炉富氢气氛下,焦炭微晶结构的演变与引入 H_2 的浓度有关。在纯 CO_2 及加入10% H_2 的条件下,溶损反应优先消耗焦炭中无定形碳及结构缺陷位点,使 d_{002} 、 L_c 、 L_a 及 n 增加,整体石墨化程度呈升高趋势。当 H_2 浓度进一步提升至20%时,由逆水煤气反应生成的高浓度 H_2O 会改变溶损反应机制,使反应逐渐向更高有序度的碳结构扩展,表现为 d_{002} 显著增大,石墨化程度出现逆转性下降。这表明高氢气氛下焦炭的溶损反应由优先侵蚀无序结构向有序微晶结构转变,进而影响焦炭反应性及反应后强度(图9)^[46]。

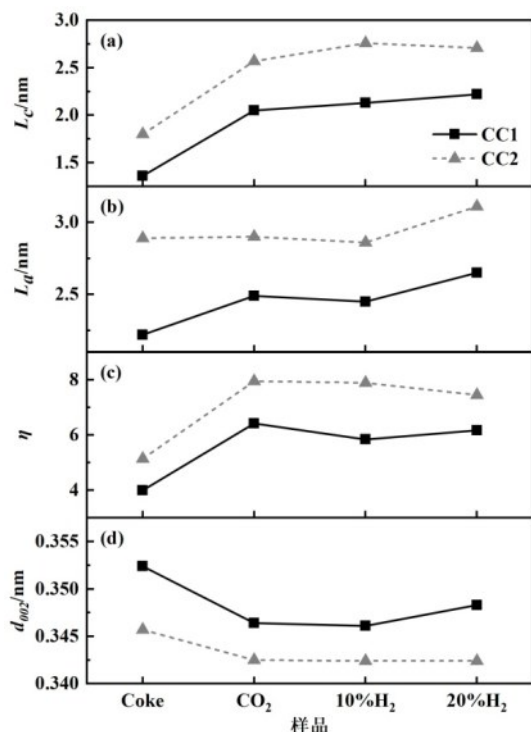


图9 两种焦炭溶损反应前后结构参数 L_c (a)、 L_a (b)、 n (c)和 d_{002} (d)的变化^[46]

Fig. 9 Changes in L_c (a), L_a (b), n (c) and d_{002} (d) of two cokes before and after dissolution loss reaction^[46]

随着 H_2O 气化反应的进行,焦炭 d_{002} 略有减小,表明微晶在垂直方向发生收缩,石墨化程度增加; L_a 和 L_c 均呈现增大趋势,表明微晶在垂直和水平方向均有所生长,碳层有序度提高。例如,在1100℃气化40分钟后,焦炭的 L_c 由1.6 nm提高到2.3 nm, L_a 由4.0 nm增加到4.3 nm^[32]。在模拟富氢高炉气氛下,焦炭的石墨化程度随温度升高而增加^[34]。值得一提的是,虽然 H_2O 气化导致CRI升高,但其微晶结构却在向更有序的方向发展。这是由于焦炭中无序、多缺陷的无定形碳被优先溶损消耗,从而保留下相对有序的微晶碳结构。这种选择性溶损使得残碳的整体有序度提高,但同时微晶界面和缺陷处成为新的活性中心,继续参与后续反应^[44]。换言之,宏观反应性的升高并非源于碳本征结构的无序化,而是源于反应界面的持续更新和孔隙通道的不断拓展。拉曼光谱分析证实了这种选择性溶损机理。随着 H_2O 含量增加, I_{D1}/I_G 和 $I_{D1}+I_{D2}/I_G$ 的比值逐渐增加,表明焦炭微晶的有序结构和石墨化程度降低,无定形碳含量增加,微晶缺陷和无序度增加^[77]。

进一步的研究表明,焦炭的微晶参数与宏观反应性之间存在可量化的关联。有研究建立了如 $\text{CRI} = 28.57L_c + 55.49L_a - 59.02d_{002} - 282.31$ 的定量关系,为通过微观结构预测宏观性能提供了参考^[32]。对比不同反应性焦炭的XRD图谱发现,低反应性焦炭的石墨化程度和碳结构有序度均高于高反应性焦炭^[62]。在纯 CO_2 气氛下,随着固定碳含量的增加,焦炭反CRI降低,CSR提高^[40]。值得注意的是, H_2O 与 CO_2 对焦炭微晶结构的影响机制存在差异。Yan等通过XRD分析发现,在 CO_2 气氛下,焦炭的CRI与微晶尺寸 L_c 和 L_a 呈负相关,即微晶尺寸越大,反应性越低^[40]。而在 H_2O 气氛下,由于 H_2O 优先与焦炭中无序的、活性高的碳结构反应,这一选择性消耗过程反而可能促使残留的碳结构向更有序的方向发展,焦炭在反应后表现出表观石墨化程度的提高^[78]。表4对比了前人研究中关于焦炭溶损前后微晶结构的演变结果及其与反应性的关联,这些成果对于深入理解富氢气氛下焦炭微晶结构的演化规律,以及建立面向富氢高炉的焦炭结构-性能关系模型,具有重要的指导意义。

3.4 光学组织演变

焦炭的光学组织是反映其碳质组分排列有序度的重要指标。在偏振光显微镜下,焦炭的光学组织可分为各向同性、细粒镶嵌、中粒镶嵌、粗粒镶

表4 富氢气氛下焦炭溶损过程中微晶结构演变

Table 4 Evolution of microcrystalline structure of coke under hydrogen-rich atmosphere

对比项	主要发现	关键条件
溶损反应对微晶有序度的总体影响	溶损反应优先消耗无序碳,残留碳的石墨化程度提高: d_{002} 减小, L_c 、 L_a 、堆叠层数(n)增加	纯 H_2O 或纯 CO_2 , 1000 – 1200 °C ^[32, 34, 46]
H_2 浓度的影响	低浓度 H_2 (10%): d_{002} 和 L_a 几乎不变, L_c 略有增加; 高浓度 H_2 (20%): 高反应性焦炭的 d_{002} 显著增大, 石墨化程度下降(有序碳也被消耗)	两种焦炭(高/低反应性), CO_2 +10%/20% H_2 , 1100 °C ^[46]
温度对微晶参数的影响	L_c (堆叠高度): 随温度升高而显著增加, 是焦炭经历最高温度的“指纹”参数, 不受反应气浓度和时间影响; d_{002} (层间距): 随温度先增后减, 可能与灰分中软熔物质的影响有关; DI/G (拉曼缺陷比): 随温度先降后增(1100 – 1300 °C 熄火效应降低缺陷; >1300 °C 石墨化碳反应增加缺陷)	工业焦炭, 1100 – 1500 °C, CO_2 浓度 5 – 15% ^[77]
反应性与石墨化程度的相关性	低温区(800 – 1000 °C): 石墨化程度与反应活性正相关 高温区(>1000 °C): 负相关	高/低反应性焦炭, $CO - N_2 - H_2$ 混合气氛($\varphi(H_2)=25\%$), 800 – 1100 °C ^[62]
实际富氢 高炉	L_a 增加 17%, L_c 增加 46%, d_{002} 减小 1.7%。富氢条件下 L_c 增加幅度显著大于传统高炉	40 m ³ 富氢实验高炉运行使用的焦炭 ^[34]

嵌、纤维状、片状等类型。光学组织指数(OTI)被用来量化焦炭的各向异性程度^[27]。在传统高炉中,气化反应优先消耗反应性高的各向同性组织和细粒镶嵌组织^[79]。这种选择性消耗构成了评价焦炭光学组织反应行为的基础认知。我们前期研究发现,结晶度较高、非晶态成分较低以及光学组织值(OTI)较低的焦炭,在高炉中表现出更强的抗降解能力,保持了结构完整性。焦炭CRI随其中细粒镶嵌结构和OTI值的增加而升高。细粒镶嵌结构主要是由各向异性的小结构单元组成,具有更多碳缘边界和潜在的吸附反应位点,因此反应活性更高。高炉富氢气氛下,焦炭光学组织结构的演变主要体现在反应选择性的转变。在纯 CO_2 气氛中,各向同性较高的无序组分优先反应,反应性与OTI值的相关性较弱;当引入10% H_2 后,由逆水煤气反应生成的 H_2O 改变了反应路径,使溶损反应逐渐向各向异性程度更高、结构更有序的纤维状组织扩展,表现为反应性与OTI值、焦炭有序结构比例的相关性显著提高。这表明 H_2 的引入不仅强化了焦炭内部不同光学组分的反应差异,也使原本耐侵蚀的有序结构发生溶损,进而对焦炭在高炉中的结构稳定性和抗侵蚀性能产生重要影响^[40]。

然而,在富氢高炉的 H_2O 气氛下,焦炭光学组织的反应行为与 CO_2 气氛下具有显著差异。首先, H_2O 对焦炭光学组织的破坏模式与 CO_2 不同,前者对焦炭光学组织的破坏较分散,而 CO_2 的破坏则更集中^[80]。更重要的是, H_2O 与焦炭的反应选择性更强,

它不仅消耗各向同性组织,对中粒镶嵌等中等有序组织的消耗也显著加剧^[34]。原位观测研究进一步证实了这种差异, H_2O 对细粒镶嵌结构的破坏程度强于 CO_2 。在 H_2O 气氛下,碳基质迅速消耗,形成大量直径小于2 μm 的孔洞;而在 CO_2 气氛下细粒镶嵌结构反应活性较低,部分未反应的 CO_2 进入新生孔洞内发生扩孔,形成直径超过10 μm 的孔洞^[74]。 H_2O 甚至对几乎不与 CO_2 反应的某些光学组织也同样有侵蚀作用^[41, 81]。

高炉剖析研究为上述演变规律提供了直接证据。Ye等^[34]通过对40 m³富氢实验高炉剖析发现,在炉身下部,焦炭中的中粒镶嵌结构消耗最为显著,这与 H_2O 对镶嵌结构的优先作用有关。焦炭的中粒镶嵌组织比例从34.8%下降到20.6%,OTI从87.0下降到75.2^[34]。这种对中粒镶嵌结构的选择性消耗虽然导致焦炭基质中各向异性程度相对升高,但焦炭的整体结构的均匀性和稳定性却随之下降。同时,铁元素的渗入和还原反应,在焦炭-铁界面形成新的应力集中区,从而促进了裂纹的产生和扩展^[55]。表5总结了前人研究中关于光学组织演变的主要研究发现、适用条件及机理解释,这些成果对深入认识这种演变以及理解富氢高炉内焦炭的劣化行为具有重要的指导意义。

4 面向富氢高炉的高性能焦炭制备技术与发展方向

为应对富氢高炉对焦炭质量的严苛要求,开发

表5 富氢气氛下焦炭溶损过程中光学组织结构演变

Table 5 Evolution of coke optical microstructure under a hydrogen-rich atmosphere

对比项	主要发现	研究手段
光学组织反应性排序(由高到低)	各向同性 $\approx$ 破片结构 $>$ 细粒镶嵌 $>$ 中粒镶嵌 $>$ 粗粒镶嵌 $\approx$ 流动型 $\approx$ 残炭	定向制备不同光学组织的焦炭, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛, 热重+原位观察 ^[80]
H_2O vs CO_2 的侵蚀行为差异	CO_2 : 攻击集中在局部缺陷和大孔边缘, 形成大孔 H_2O : 分散均匀侵蚀, 促进小孔生成, 能显著侵蚀低反应性组织(粗粒镶嵌、流动型)	高温热台显微镜原位观察, 压汞法 ^[80]
富氢高炉中焦炭光学组织的演变	中等粒镶嵌结构比例: 34.8% 降低至 20.6% (下降); 等向(I)和碎片状(FF)结构比例增加; OTI 值: 87.0 降低至 75.2 (下降)	剖析 40 m ³ 富氢实验高炉, 块状带不同高度取焦, 光学组织定量 ^[34]
各向同性结构的选择性消耗	H_2O 比 CO_2 更能优先消耗各向同性结构(无序碳), 反应后剩余碳有序度(L_c)更高	纯 CO_2 vs 纯 H_2O , 1100 °C, 2h, 光学显微镜 XRD ^[41]
OTI 与反应性的关系	OTI 与 CSR 正相关(各向异性程度高的焦炭反应后强度高) OTI 与 CRI 负相关(各向异性程度高的焦炭反应活性低)	五种不同煤阶单种煤及配合煤, 试验焦炉碳化, 光学组织定量 ^[27]
细粒镶嵌与纤维状结构的相反作用	细粒镶嵌比例增加导致 CRI 增大(反应性增加)	纤维状结构比例增加导致 CRI 减小(反应性降低)
煤岩组分反射率的温度依赖性	热解温度 750 - 1000 °C 时, 镜质组和惰质组反射率急剧增加。惰质组反射率主要由最终温度决定, 受原煤煤阶影响较小	六种不同煤阶波兰煤, 程序升温热解(5 °C/min, 400 - 1000 °C), 反射率测量 ^[79]

新的适应富氢高炉的高性能焦炭的制备技术成为关键。当前相关方面的研究主要集中于优化配煤、引入添加剂(包括粘结剂和催化剂/抑制剂), 以及铁焦技术等方面。

4.1 优化配煤与添加剂技术

富氢高炉对焦炭的抗 H_2O 侵蚀能力提出了更高要求, 理想的焦炭应兼具较高的初始强度和适中的反应性, 以避免因反应过快而导致强度的快速劣化。通过优化不同变质程度煤种的配比, 可以调控焦炭的微观结构与宏观性能。具体地, 增加高变质程度、强粘结性煤的比例, 有助于提高焦炭的初始强度和结构致密性。然而, 高变质煤通常反应性较低, 这虽有利于保持强度, 但与高炉所需适当气化反应性的存在矛盾。研究发现, 通过调整肥煤、焦煤、瘦煤的比例, 可以控制焦炭的 OTI, 进而影响其反应性^[27]。

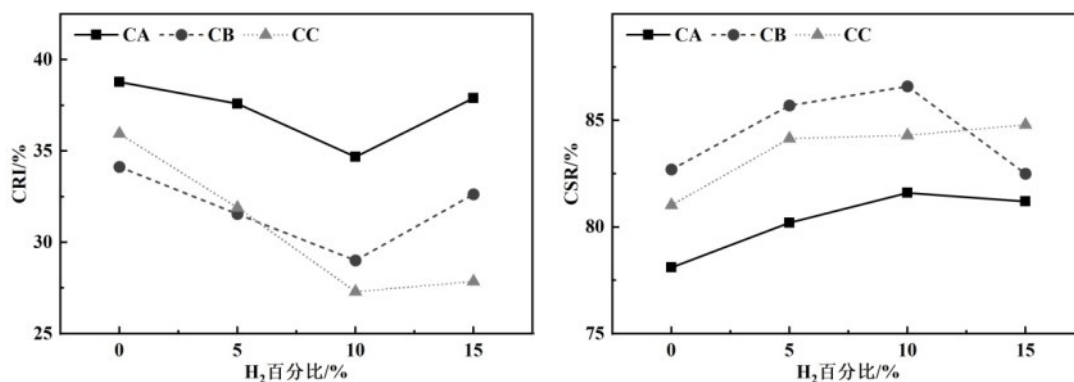
除了基础配煤, 添加功能性组分也是改善焦炭质量的有效手段, 主要可分为粘结增强和反应性调控两个方向。在粘结增强方面, 添加粘结剂可以强化煤粒间的结合, 是提升焦炭冷、热态强度的直接方法。煤中可溶组分(如 HyperCoal)或溶剂抽提物(如煤焦油、沥青)作为高效粘结剂用于配煤, 能够显著改善弱粘结性煤的流动性、拓宽塑性温度区间^[82, 83]。例如, 为提高焦炭强度, 日本 COURSE50 项目开发了煤热溶萃取技术以制备 Hypercoal^[84, 85], 这

种萃取物在低于 300 °C 时便开始软化和熔融, 从而在炼焦过程中有效填充煤粒间的空隙, 结合提高装炉密度、减小煤颗粒间距等措施, 有效提升了所制备焦炭的强度^[86-87]。

此外, 利用低阶煤制备高效粘结剂, 不仅可以拓展炼焦煤源, 还能实现焦炭质量的定向调控。水恒福等研究发现, 无论是褐煤还是次烟煤等变质程度较低的非炼焦煤, 其在适当条件下得到的热溶物均具有良好的黏结性和结焦性能, 其黏结指数 GRI 甚至超过一般的肥煤, 添加 5% 褐煤和焦煤热溶物替代等量的肥煤后, 与基础配煤焦炭相比, 焦炭反应性明显降低, 反应后强度明显增加, 焦炭质量得到显著改善^[50, 87]。研究发现, 相对于基础配煤所得焦炭(CA), 分别配入 5% 的肥煤(CB)、褐煤热溶物(CC)得到的两种焦炭在含有 5-15% 的 H_2 时均能有效降低焦炭的反应性, 提高反应后强度(如图 10)。这种质量改善可能与热溶物中富含的含氧官能团有关, 使得所制焦炭在富氢气氛下表现出更稳定的反应性和反应后强度^[45]。

4.2 铁焦技术

铁焦(Ferro-coke)是一种将铁矿石与煤混合压块后共炭化制备的新型复合炉料, 其核心在于利用金属铁的催化作用来调控焦炭的气化反应性^[11, 27, 88, 89]。研究表明, 铁焦中铁矿石被焦炭部分还原生成的金属铁对焦炭的溶损反应具有显著的催

图10 三种焦炭在不同气氛下溶损反应性及反应后强度^[87]Fig. 10 CRI and CSR of the three cokes at different atmospheres^[87]

化效果,使其与CO₂的反应起始温度比普通焦炭低约150℃。高炉使用铁焦后,可使其热储备区温度降低186℃,炉身效率提升6.8%^[89]。此外,若引入碱或碱土金属如Fe、K等,铁焦的起始反应温度可进一步降低^[88]。这表明,通过调控铁矿石或催化组分的配入,可以定向调控铁焦的反应性。在富氢高炉的复杂气氛中,由于铁焦在微观尺度上的“纳米级紧密接触”,使其气化行为呈现出新的特征。Miura和Yan等采用在针铁矿衍生的纳米孔隙中填充焦炭制备了一种复合铁焦,发现,由于焦炭被限域在氧化铁层间,其在CO₂气氛下气化的实际反应焓变仅为理论值的一半左右,表明该焦炭的反应路径已不同于常规的块状焦炭。此外,该复合铁焦的气化表现分段发生,低温段反应活化能约为215 kJ/mol,高温段活化能升至310 kJ/mol,这主要是由于铁氧化物参与并催化的氧化还原循环机制所致。此外,也有研究发现,随着反应气氛中水蒸汽比例的增加,铁焦的反应性呈指数升高,对应的反应后强度随之降低。这也暗示在富氢条件下,铁焦的气化反应将更为剧烈,从而对其反应后强度提出了更高要求^[49]。

值得注意的是,当铁焦与普通焦炭混合使用时,铁焦会优先与CO₂和H₂O发生反应,从而在一定程度上“保护”普通焦炭,减缓后者的溶损反应。这种牺牲保护效应最终表现为混合炉料整体反应后强度的提升。在模拟富氢高炉气氛(40%H₂O+60%CO₂)条件下,随着铁焦配入量的增加,普通焦炭的CSR从67.3%提高到74.5%^[49]。然而,铁焦的添加量也需控制。研究表明,虽然提高铁矿石配比可以进一步提升铁焦的反应性,但这往往以牺牲其自身强度为代价。因此,在实际应用中存在一个最适合

的铁焦添加比例(约20%),此时既能充分发挥其对焦炭的保护作用,又能保证混合炉料的整体性能达到最优状态^[49]。

4.3 焦炭质量评价体系的革新与展望

表6对比分析了当前面向富氢高炉的高性能焦炭制备工艺的技术特点和应用的成熟度。必须指出,当前通用焦炭质量的评价指标(如CRI、CSR)是在模拟传统高炉气氛(CO-CO₂-N₂)下建立的,难以准确表征焦炭在实际高炉中的降解行为,尤其是富氢高炉中存在H₂O,焦炭的降解行为与传统高炉气氛相比发生了明显变化,这使得原有的这些指标的适用性备受质疑。研究表明,在模拟高炉气氛条件下引入H₂O后,传统的CRI/CSR指标难以准确评价焦炭的反应性和反应后强度特征^[61]。在COURSE50研究中发现,在模拟富氢高炉气氛下,高反应性的焦炭其反应后强度与传统方法测试结果存在显著差异^[46,62]。因此,构建面向富氢气氛的焦炭质量新的评价体系,已成为该领域亟待解决的科学问题。建立这一新评价体系的关键在于首先需要探明焦炭在富氢高炉内的降解特征,并据此开发出更加适配的焦炭热态性能评价方法。例如,可以开发模拟富氢气氛下焦炭反应性的测试装置,引入H₂O进入反应气氛,测定焦炭在H₂O/CO₂混合气氛下的失重率和强度损失,从而更真实地模拟其在富氢高炉内的溶损劣化行为^[47]。进一步,将溶损前后焦炭的宏观性能与微观结构(如孔隙率、微晶参数、光学组织)特征相结合,建立多尺度的关联模型,实现对焦炭在实际复杂气氛下溶损行为更准确和全面地预测。

表6 富氢气氛下高强焦炭制备的技术路径

Table 6 Technical routes for preparing high-strength coke in a hydrogen-rich atmosphere

技术路径	核心原理与富氢适配优势	技术成熟度
优化配煤 ^[27]	调节煤种比例控制焦炭光学组织(OTI),影响CRI/CSR;针对富氢气氛需重新优化配煤方案,提高各向异性组织比例	工业化最成熟
添加热溶物 ^[83]	低阶煤/肥煤热溶获得高黏结性物质,提高焦炭强度;所含含氧官能团有助于吸附H ₂ ,抑制富氢气氛下的过度溶损	实验室阶段,工业化暂不成熟
铁焦技术 ^[88]	煤+铁矿共炭化,利用Fe的催化作用降低气化反应温度,使铁焦优先气化“牺牲”保护普通焦炭,降低热储备区温度	具备工业推广基础,但铁焦自身强度及成本仍需优化
添加Hypercoal ^[17]	溶剂萃取获得低熔点、高流动性煤基组分,改善焦炭强度和各向异性程度,提高抗富氢气化能力	实验室开发及中试验证阶段
添加生物质 ^[11]	替代部分煤或作为喷吹原料,降低碳排放;但会降低焦炭强度,需预处理(热解、成型等)后再用于炼焦	初步试验阶段,尚不成熟

5 当前研究的不足与未来展望

5.1 复杂气氛下的耦合作用与多尺度关联

尽管围绕富氢高炉用焦炭已开展大量研究,但当前工作仍存在若干关键局限,制约着对焦炭在高炉内实际降解行为的深刻理解。首先,研究多集中于焦炭与单一气体(H₂O或CO₂)的反应,但实际高炉内是多元复杂气氛(H₂O-CO₂-CO-H₂-N₂等),气体间的竞争吸附、协同或抑制作用尚不明确^[90-92]。其次,高炉煤气中携带的少量碱金属蒸气等杂质,其对焦炭气化的催化作用及其与H₂/H₂O的协同效应研究较少^[20]。更为重要的是,焦炭在炉内的溶损反应并非独立发生,而是与铁矿石的还原过程紧密耦合,这种矿焦耦合效应对焦炭降解机制的影响,亟待更深入地系统研究^[36, 62, 93, 94]。

面对上述复杂性,未来的研究亟须突破单一尺度、单一因素的局限,向多尺度融合与数字化表征的方向发展。关键挑战在于,如何将原子尺度的微晶结构,到微米尺度的孔隙结构,直至宏观的强度与反应性等不同尺度的信息有效关联,建立能够准确预测焦炭在高炉内真实行为的数字化模型。Xu等^[95]利用分布式反应活化能模型(DAEM)准确地描述了焦炭溶损反应动力学,并进行了焦炭三维结构和溶损动力学特征的关联分析,为实现不同尺度焦炭结构信息的关联和焦炭质量预测提供了有益参考。未来需要发展更多跨尺度的建模方法,将原子/分子尺度的反应机理、孔隙尺度的传输现象和宏观尺度的力学响应进行深度整合,最终构建起能够全面反映焦炭复杂行为的“数字焦炭”模型,为面向特定炉况的焦炭质量定向设计提供理论基础。

5.2 原位动态表征技术与焦炭设计的结合

深入揭示焦炭在富氢高炉复杂工况(高温、高压、多元气氛)下的降解机制,关键在于捕捉其反应过程中的原位动态演变信息。当前绝大多数研究依赖于“反应后”的离位分析,这种静态表征手段难以还原焦炭在真实反应条件下的瞬态结构演化历程,从而限制了对其实化机理的深刻理解。先进原位表征技术的发展为突破这一瓶颈提供了有力工具。同步辐射X射线CT、高温激光共聚焦显微镜、原位拉曼光谱等技术的应用,使得实时追踪焦炭在反应过程中的孔隙结构演变、表面微区化学变化及碳微晶重构等动态行为成为可能^[72, 81]。将这些原位表征获得的结构演变规律,与煤的组成结构及焦炭热态性能之间的构效关系相结合,有望构建从原料源头到焦炭行为的完整认识,从而为深化对焦炭降解机理的理解,设计面向特定高炉工况的焦炭结构并调控其性能提供理论基础。

6 结论与展望

6.1 结论

富氢高炉技术作为钢铁行业实现低碳冶炼的重要路径,正在深刻改变高炉内部的物理化学环境,给焦炭的服役行为带来了全新挑战。本文系统梳理了富氢气氛下焦炭溶损反应的热力学与动力学基础、溶损行为与结构演变规律、降解机制及动力学模型,并探讨了面向富氢高炉的高性能焦炭制备技术,主要结论如下:

(1)在富氢高炉气氛下,H₂对焦炭溶损行为的影响呈现显著的双重作用:低浓度H₂(<10%)通过与CO₂在焦炭表面活性位点上发生竞争性吸附,抑制焦炭的气化反应,表现为指前因子降低1~3个数

量级,从而延缓焦炭溶损、维持其高温强度;而当 H_2 浓度进一步提高(>20%)时,逆水煤气反应被显著促进,生成的高反应活性 H_2O 成为主导侵蚀介质,其起始反应温度更低、反应速率更快并优先消耗无定形碳、诱发“表层多孔、内部致密”的结构劣化,最终加速焦炭强度下降。这种双重作用表明,富氢高炉中焦炭的性能适配需根据喷氢浓度进行差异化设计,以实现焦炭与炉况的协同优化。

(2)在富氢气氛下,强化焦炭劣化行为的主要原因是 H_2O 的生成。从热力学与动力学层面, H_2O 与焦炭的气化反应较 CO_2 具有显著优势。 H_2O 气化反应的起始温度更低、 ΔG° 更负,在900–1100 °C范围内的反应速率约为 CO_2 气化的2–4倍。其本质在于 H_2O 分子动力学直径更小(0.26 nm vs. 0.33 nm),在焦炭微孔内扩散阻力更小;同时 H_2O 在活性位点上的吸附能(约-40 kJ/mol)低于 CO_2 (约-20 kJ/mol),形成稳定中间体所需热量低约40 kJ/mol,反应能垒低约30 kJ/mol。

(3)富氢气氛下焦炭的质量劣化呈现全新特征。孔隙结构方面, H_2O 气化导致焦炭表层优先溶蚀,形成“表层多孔、内部相对致密”的结构,孔径扩张快、孔壁变薄、孔隙连通;微晶结构方面, H_2O 优先消耗无序的无定形碳,导致残留碳的微晶有序度相对升高(L_c 、 L_a 增大, d_{002} 减小),呈现“反应诱导石墨化”现象,但同时也引入新的结构缺陷;宏观力学性能方面,焦炭的冷态强度和热态强度均随 H_2O 气化程度加深而显著下降。值得注意的是,关于 H_2O 气化对焦炭强度的最终影响,学界尚存分歧,焦炭的初始性质(微观结构、灰分化学)对其最终强度具有重要的影响。

(4)在应对策略方面,面向富氢高炉的高性能焦炭制备技术取得积极进展。优化配煤比例、添加功能性组分(粘结剂如煤热溶物),以及使用铁焦技术等,均展现出改善焦炭抗 H_2O 侵蚀能力的潜力。其中,煤热溶物作为高效粘结剂可显著提升焦炭强度,铁焦的“牺牲保护效应”可减缓普通焦炭的溶损。然而,传统焦炭质量评价指标(CRI/CSR)在富氢气氛下的适用性受到质疑,亟需构建面向 H_2O/CO_2 混合气氛的新评价体系。

6.2 展望

当前研究仍存在若干关键局限:复杂气氛下多组分气体(H_2O - CO_2 - CO - H_2)的竞争吸附与协同反应机理尚不明确;焦炭溶损与铁矿石还原的耦合效

应研究不足;从原子尺度到宏观尺度的多尺度关联模型尚未建立;焦炭微晶结构、光学组织与其抗 H_2O 侵蚀能力的定量关系有待深化。

开发适应富氢环境的专用焦炭,是实现低碳炼铁目标的核心任务之一。这一任务的本质,是在深刻理解焦炭组成、结构与性能之间内在关联(即“构效关系”)的基础上,实现从“经验调配”向“逆向设计”的根本转变。然而,目前对焦炭微晶结构、光学组织与其抗 H_2O 侵蚀能力之间的定量关系尚不清晰,难以提出精确的设计目标。更重要的是,焦炭质量并非孤立指标,必须将其与高炉操作参数进行耦合优化。焦炭在炉内的行为与喷氢量、炉顶压力、布料制度等操作变量紧密相关。因此,未来需要建立高炉-焦炭耦合的数学模型,将基于微观结构的焦炭降解行为作为子模型嵌入高炉整体模型之中,进行多目标优化,寻求在满足低碳排放要求的前提下,焦炭质量与操作参数的最佳匹配。

未来研究应重点关注以下方向:一是开展模拟真实高炉气氛的复杂气体实验,结合分子模拟揭示多组分气体在焦炭表面的反应机理;二是加强原位动态表征技术(同步辐射X射线CT、高温激光共聚焦显微镜等)的应用,捕捉焦炭反应过程中的真实结构演变;三是发展跨尺度建模方法,将原子/分子尺度的反应机理、孔隙尺度的传输现象和宏观尺度的力学响应进行深度整合,构建“数字焦炭”模型;四是建立高炉-焦炭耦合的数学模型,实现焦炭质量与高炉操作参数的协同优化;五是开发适配富氢条件的焦炭质量评价新方法和配煤炼焦新技术,为高性能焦炭的定向设计与精准调控提供理论依据。

参考文献

- [1] Lei T Y, Wang D P, Yu X, et al. Global iron and steel plant CO_2 emissions and carbon-neutrality pathways[J]. *Nature*, 2023, **622** (7983): 514–520.
- [2] Olmez G M, Dilek F B, Karanfil T, et al. The environmental impacts of iron and steel industry: a life cycle assessment study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **130**: 195–201.
- [3] Onwuemezie L, Gohari Darabkhani H. Thermophotovoltaics (TPVs), solar and wind assisted hydrogen production and utilisation in iron and steel industry for low carbon productions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, **443**: 140893.
- [4] Chen Y B, Zuo H B. Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, **48**(6): 749–768.
- [5] Holappa L. A general vision for reduction of energy consumption and CO_2 emissions from the steel industry[J]. *Metals*, 2020, **10**(9): 1117.

- [6] Hebeda O, Guimarães B S, Cretton-Souza G, et al. Pathways for deep decarbonization of the Brazilian iron and steel industry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, **401**: 136675.
- [7] Tang J, Chu M S, Li F, et al. Development and progress on hydrogen metallurgy[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, **27**(6): 713–723.
- [8] Wu H L, Yu L H, Chang S C, et al. Microstructure evolution behavior of blast-furnace coke under different gasification reaction conditions[J]. *Coatings*, 2022, **12**(8): 1116.
- [9] Sun M M, Pang K L, Gu Z Y, et al. Analysis of the theory and practice of hydrogen-enriched blast furnace ironmaking[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **127**: 702–716.
- [10] Zhao J, Zuo H B, Wang Y J, et al. Review of green and low-carbon ironmaking technology[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2020, **47**(3): 296–306.
- [11] Rahmatmand B, Tahmasebi A, Lomas H, et al. A technical review on coke rate and quality in low-carbon blast furnace ironmaking[J]. *Fuel*, 2023, **336**: 127077.
- [12] Liu W G, Zuo H B, Wang J S, et al. The production and application of hydrogen in steel industry[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(17): 10548–10569.
- [13] Lan C C, Zhang S H, Liu X J, 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**(28): 14255–14265.
- [14] Zhang C L, Zhang J L, Xu R S, et al. Numerical investigation of hydrogen-rich gas and pulverized coal injection in the raceway of a blast furnace with lower carbon emissions[J]. *Fuel*, 2024, **356**: 129462.
- [15] Li J, Kuang S B, Jiao L L, et al. Numerical modeling and analysis of hydrogen blast furnace ironmaking process[J]. *Fuel*, 2022, **323**: 124368.
- [16] Ma K H, Deng J Y, Wang G, et al. Utilization and impacts of hydrogen in the ironmaking processes: A review from lab-scale basics to industrial practices[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(52): 26646–26664.
- [17] Watakabe S, Miyagawa K, Matsuzaki S, et al. Operation trial of hydrogenous gas injection of COURSE50 project at an experimental blast furnace[J]. *ISIJ International*, 2013, **53**(12): 2065–2071.
- [18] Tsutsui K, Sakai H, Nakano K, et al. Numerical analysis of low-carbon blast furnace operations by coke oven and hydrogen gases injection in COURSE50 experimental blast furnace[J]. *ISIJ International*, 2025, **65**(13): 1998–2009.
- [19] Zhang J L, Hao L Y, Duan S J, et al. Review on the progress of hydrogen-rich gas injection into blast furnace[J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2025, **122**(3): 308.
- [20] Li K J, Khanna R, Zhang J L, et al. The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review[J]. *Fuel*, 2014, **133**: 194–215.
- [21] Xing X. Effects of coal interactions during cokemaking on coke properties under simulated blast furnace conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, **199**: 106274.
- [22] Zhou F, Peng D S, Li K J, et al. Coke behavior with H₂O in a hydrogen-enriched blast furnace: A review[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2024, **31**(5): 959–976.
- [23] Xing X, Rogers H, Zhang G Q, et al. Coke degradation under simulated blast furnace conditions[J]. *ISIJ International*, 2016, **56**(5): 786–793.
- [24] Jin J, Wang Q, Zhang S. Effect of high-sintering-temperature reduction behavior on coke solution loss reaction with different thermal properties[J]. *Metals*, 2023, **13**(1): 117.
- [25] Babich A. Blast furnace injection for minimizing the coke rate and CO₂ emissions[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, **48**(6): 728–741.
- [26] Niu W Q, Li Y, Li Q, et al. Physical and chemical properties of metallurgical coke and its evolution in the blast furnace ironmaking process[J]. *Fuel*, 2024, **366**: 131277.
- [27] Flores B D, Borrego A G, Diez M A, et al. How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal blending and coke quality[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, **164**: 13–23.
- [28] Guo W T, Xue Q G, Liu Y L, et al. Kinetic analysis of gasification reaction of coke with CO₂ or H₂O[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(39): 13306–13313.
- [29] Fan X Y, Li C, Wang M D, et al. Effects of adding different proportions of H₂ to the simulated hydrogen-rich blast furnace[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2022, **45**(12): 2284–2291.
- [30] Wang P, Zhang Y Q, Long H M, et al. Degradation behavior of coke reacting with H₂O and CO₂ at high temperature[J]. *ISIJ International*, 2017, **57**(4): 643–648.
- [31] Zhang H. Gasification of metallurgical coke in CO₂-CO-N₂ with and without H₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **347**: 440–446.
- [32] Deng Y, Yao K, Xu Y, et al. The process and mechanism of coke gasification dissolution loss in hydrogen-rich blast furnace[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **498**: 155860.
- [33] Gao Y J, Deng Y, Liu R, et al. Evolution and process analysis of the hearth activity in hydrogen-rich blast furnace[J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2024, **121**(2): 219.
- [34] Ye S X, Wang F M, Yang P, et al. Dissection of hydrogen-rich blast furnace: Continuous evolution in properties and microstructure of coke in lump zone[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **105**: 565–574.
- [35] 邢奕, 崔永康, 田京雷, 等. 钢铁行业低碳技术应用现状与展望[J]. *工程科学学报*, 2022, **44**(4): 801–811.
- Xing Y, Cui Y K, Tian J L, et al. Application status and prospect of low carbon technology in iron and steel industry[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, **44**(4): 801–811.
- [36] Wang P, Wu Y, Meng Q M, et al. Interaction reaction between the degradation of coke and the reduction of iron ore in oxygen blast furnace under hydrogen-enriched operation[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2020, **47**(3): 290–295.
- [37] 张福明, 程相锋, 银光宇, 等. 国内外低碳绿色炼铁技术的发展[J]. *炼铁*, 2021, **40**(5): 1–8.
- Zhang F M, Cheng X F, Yin G Y, et al. Development of low-carbon green ironmaking technology at home and abroad[J]. *Ironmaking*, 2021, **40**(5): 1–8.
- [38] Lan C C, Zhang S H, Liu X J, et al. Kinetic behaviors of coke gasification with CO₂ and H₂O[J]. *ISIJ International*, 2021, **61**(1): 167–173.
- [39] Chang Z Y, Wang P, Zhang J L, et al. Effect of CO₂ and H₂O on gasification dissolution and deep reaction of coke[J]. *International*

- Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, **25**(12): 1402–1411.
- [40] Yan J C, Ma K X, Ge R, et al. Solution loss behavior of cokes and its kinetics under hydrogen-enriched atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, **53**(7): 1123–1136.
- [41] Xu R S, Dai B W, Wang W, et al. Gasification reactivity and structure evolution of metallurgical coke under H_2O/CO_2 atmosphere[J]. Energy & Fuels, 2018, **32**(2): 1188–1195.
- [42] Iwanaga Y, Takatani K. Degradation behavior of coke at high-temperature zone in blast furnace[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1988, **28**(12): 990–998.
- [43] Lei Z, Yan J C, Xie R L, et al. Catalysis mechanism of solution loss reaction of metallurgical coke in blast furnace: Experimental and modeling study[J]. Fuel, 2021, **290**: 120025.
- [44] Liang L, Sun Z, Zhang H, et al. Theoretical insight into the competitive effect of CO_2 and additive H_2O in coke gasification[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **461**: 142003.
- [45] Shan S M, Ma K X, Wu B G, et al. Synergistic effect of H_2 and coal thermal dissolution solubles on the microstructure and dissolution loss performance of coke[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **527**: 171726.
- [46] Yao J L, Li A, Ge R, et al. The dual role of H_2 in a hydrogen-rich atmosphere: mechanisms of coke dissolution loss inhibition and strength enhancement[J]. Fuel, 2026, **417**: 138576.
- [47] Lan C C, Shao J N, Zhang S H, et al. Evolution of pore structure and slag-coke interface behaviors of coke under CO_2 and H_2O atmospheres[J]. Fuel, 2024, **368**: 131542.
- [48] Shin S M, Jung S M. Gasification effect of metallurgical coke with CO_2 and H_2O on the porosity and macrostrength in the temperature range of 1100 to 1500 °C[J]. Energy & Fuels, 2015, **29** (10): 6849–6857.
- [49] Zhu K, Chen Z M, Ye S X, et al. Gasification of iron coke and cogasification behavior of iron coke and coke under simulated hydrogen-rich blast furnace condition[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, **29**(10): 1839–1850.
- [50] Cao X Z, Yan J C, Wang Z C, et al. Comparative study on coal blending and coke-making property of two kinds of thermal dissolution soluble fractions from lignite and coking coal[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, **166**: 105585.
- [51] Kuang S B, Li Z Y, Yu A B. Review on modeling and simulation of blast furnace[J]. Steel Research International, 2018, **89**: 1700071.
- [52] Agrawal A, Tiwari R K, Kumar S, et al. Technological advancements in evaluating the performance of the pulverized coal injection through tuyeres in blast furnace[J]. Metallurgical Research & Technology, 2020, **117**(6): 611.
- [53] Nakano K, Sakai H, Ujisawa Y, et al. Development of low carbon blast furnace operation technology by using experimental blast furnace[J]. ISIJ International, 2022, **62**(12): 2424–2432.
- [54] Li K J, Zhang J L, Liu Y X, et al. Graphitization of coke and its interaction with slag in the hearth of a blast furnace[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, **47**(2): 811–818.
- [55] Sun M M, Zhang J L, Li K J, et al. The interfacial behavior between coke and liquid iron: A comparative study on the influence of coke pore, carbon structure and ash[J]. JOM, 2020, **72** (6): 2174–2183.
- [56] Lan C C, Lyu Q, Liu X J, et al. Thermodynamic and kinetic behaviors of coke gasification in $N_2-CO-CO_2-H_2-H_2O$ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, **43**(42): 19405–19413.
- [57] 李家新, 卢开成, 汪润江, 等. H_2O-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(自然科学版), 2008, **25**(3): 233–236.
- Li J X, Lu K C, Wang J J, et al. Influence of H_2O-CO_2 gas mixture on coke degradation[J]. Journal of Anhui University of Technology (Natural Science), 2008, **25**(3): 233–236.
- [58] Du H W, Zheng H Y, Jiang Y H, et al. Effects of CO_2 and H_2O on the deterioration of coke strength under hydrogen-rich conditions in blast furnaces[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2026, **12** (2): 1777–1790.
- [59] Lan C C, Hao Y J, Shao J N, et al. Effect of H_2 on blast furnace ironmaking: a review[J]. Metals, 2022, **12**(11): 1864.
- [60] Zhang H. Coke gasification with and without hydrogen and its effects on coke microtexture and Minerals[D]. Wollongong: University of Wollongong, 2017.
- [61] Haapakangas J, Suopajarvi H, Iljana M, et al. Coke reactivity in simulated blast furnace shaft conditions[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, **47**(4): 2357–2370.
- [62] Hu J L, Qin Y L, Li X, et al. Coupled typical coke gasification and sintering ore reduction in $CO-N_2-H_2$ [J]. ACS Omega, 2022, **7**(38): 34420–34427.
- [63] Feng Z Y, Dou M H, Han J W, et al. Effect of Fe_2O_3 on coke solution-loss characteristics under a CO_2+H_2O atmosphere: a kinetics study[J]. ISIJ International, 2026, **66**(2): 202–209.
- [64] Rahmatmand B, Rish S K, Lomas H, et al. Reaction-diffusion kinetics modelling of coke gasification in simulated H_2 reduction blast furnace[J]. ISIJ International, 2025, **65**(6): 756–768.
- [65] Zheng Z J, Ueki Y, Yoshiie R, et al. Degradation behaviors of coke in CO_2 and H_2O gasification reactions at low temperatures[J]. ISIJ International, 2023, **63**(11): 1810–1816.
- [66] Liu H, Hua H J, Qin Y L, et al. Effect of H_2O and temperature on coke gasification in $N_2-H_2-H_2O-CO-CO_2$ system[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2025, **32**(9): 2674–2688.
- [67] Wu B T, Li C, Liu Y, et al. Metallurgical properties of coke and its dissolution loss behavior in hydrogen-rich blast furnaces[J]. Steel Research International, 2026, **97**(5): 2846–2864.
- [68] Zhang L, Ma K X, Yan J C, et al. Synergistic coke enhancement via thermal dissolution soluble fraction and hydrogen: a microstructure strategy for low-carbon blast furnace[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2026, **33**(4): 104.
- [69] Wu M X, He H M, Huang J C, et al. Advancing carbon-neutral iron production: non-equimolar diffusion kinetics of coke with H_2O in hydrogen-rich blast furnaces[J]. IScience, 2024, **27**(11): 111181.
- [70] Huang J C, Guo R, Tao L, et al. Mass transfer coefficient and effective internal diffusion coefficient for coke solution loss reaction with non-equimolar diffusion[J]. Fuel, 2020, **278**: 118225.
- [71] Huang J C, Guo R, Wang Q, et al. Coke solution-loss degradation model with non-equimolar diffusion and changing local pore structure[J]. Fuel, 2020, **263**: 116694.
- [72] Ono Y, Fukuda Y, Sumitani Y, et al. Experimental and numerical study on degradation behavior of coke with CO_2 or H_2O gasification reaction at high temperature[J]. Fuel, 2022, **309**:

- 122061.
- [73] Zheng Z J, Ueki Y, Naruse I. Effect of temperature on reaction and degradation behaviors during CO₂ and H₂O gasification reactions of coke in same conversion ratio[J]. *ISIJ International*, 2025, **65** (6): 749–755.
- [74] Shang F, Ge Z W, Wang Y, et al. Numerical study on the gasification and shape evolution of single rod-shaped biomass char particle in a hot CO₂/O₂/H₂O atmosphere[J]. *Energy*, 2024, **289**: 129942.
- [75] Gui Y F, Li Q, Niu W Q, et al. Research progress on coke reaction behavior, structural evolution, and performance changes under hydrogen-rich low-carbon smelting conditions in blast furnaces [J]. *Steel Research International*, 2025: 202500441.
- [76] Fan X Y, Li C, Wang M D, et al. Dissolution losses of metallurgical cokes in CO₂-H₂O mixtures[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2022, **44**(4): 9172–9183.
- [77] Pang K L, Meng X Y, Zheng Y Z, et al. Effect of gasification reaction on pore structure, microstructure, and macroscopic properties of blast furnace coke[J]. *Fuel*, 2023, **350**: 128694.
- [78] Liu Y, Fan Y Q, Zhong X Y, et al. Dissolution loss mechanism of highly reactive coke in a hydrogen-rich atmosphere[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2026, **48**(1): 2636703.
- [79] Guerrero A, Diez M A, Borrego A G. Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals [J]. *Fuel*, 2013, **114**: 21–30.
- [80] 郭文涛. 焦炭微观结构对其在高炉中反应行为与性能影响研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- Guo W T. The influence of the coke microstructure on the reaction behavior and performance in the blast furnace[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [81] Zhao J, Zuo H B, Ling C, et al. Microstructure evolution of coke under CO₂ and H₂O atmospheres[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2020, **27**(7): 743–754.
- [82] Chang C M, Whang T J, Huang D S, et al. Thermoplasticity and strength improvement of coking coal by addition of coal extracts [J]. *Fuel*, 2014, **117**: 364–371.
- [83] Shui H F, Zhao W J, Shan C J, et al. Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, **118**: 64–68.
- [84] Nishioka K, Ujisawa Y, Tonomura S, et al. Sustainable aspects of CO₂ ultimate reduction in the steelmaking process (COURSE50 project), part 1: hydrogen reduction in the blast furnace[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, **2**(3): 200–208.
- [85] Wang J, Wang W, Bao J F, et al. Performance optimization and efficient application of highly reactive iron coke: research progress and future trend[J]. *Steel Research International*, 2023, **94**(9): 2300092.
- [86] 曹先中, 李占库, 康士刚, 等. 高硫煤硫的脱除及其在配煤炼焦中的应用研究进展[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2025, **42**(2): 118–135.
- Cao X Z, Li Z K, Kang S G, et al. Research progress on desulfurization of high-sulfur coal and its application in coal-blending coking[J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2025, **42**(2): 118–135.
- [87] 夏琴晔, 水恒福. 煤的热溶及其热溶物的应用研究[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2021, **38**(2): 152–160.
- Xia Q Y, Shui H F. A study of thermal dissolution of coal and utilization of its soluble fraction[J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2021, **38**(2): 152–160.
- [88] Nomura S, Higuchi K, Kunitomo K, et al. Reaction behavior of formed iron coke and its effect on decreasing thermal reserve zone temperature in blast furnace[J]. *ISIJ International*, 2010, **50**(10): 1388–1395.
- [89] Higuchi K, Nomura S, Kunitomo K, et al. Enhancement of low-temperature gasification and reduction by using iron-coke in laboratory scale tests[J]. *ISIJ International*, 2011, **51**(8): 1308–1315.
- [90] Bukhovko M P, Yang L, Li L W, et al. Gasification of radical coke with steam and steam – hydrogen mixtures over manganese – chromium oxides[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**(23): 10813–10822.
- [91] Chen C, Zhang S, Xu K, et al. Experimental and modeling study of char gasification with mixtures of CO₂ and H₂O[J]. *Energy & Fuels*, 2016, **30**(3): 1628–1635.
- [92] Zhang R, Wang Q H, Luo Z Y, et al. Competition and inhibition effects during coal char gasification in the mixture of H₂O and CO₂ [J]. *Energy & Fuels*, 2013, **27**(9): 5107–5115.
- [93] Bao J W, Chu M S, Liu Z G, et al. Effect of iron carbon agglomerates on isothermal reduction of pellets with different reducibility[J]. *Steel Research International*, 2022, **93**(4): 2100345.
- [94] Bao J W, Chu M S, Tang J, et al. Isothermal reduction kinetics of the mixture of iron carbon agglomerates and sinter[J]. *ISIJ International*, 2024, **64**(6): 988–999.
- [95] Xu J J, Zuo H B, Wang G W, et al. Gasification mechanism and kinetics analysis of coke using distributed activation energy model (DAEM)[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, **152**: 605–614.