

# 孔隙结构特征对焦炭高温抗拉强度的影响

郭文涛<sup>1)</sup>, 薛庆国<sup>1)</sup>, 凌超<sup>1)</sup>, 左海滨<sup>1)</sup>, 王静松<sup>1)</sup>✉, 韩毅华<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083 2) 华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063009

✉ 通信作者, E-mail: wangjingsong@ustb.edu.cn

**摘 要** 采用压汞仪测量焦炭与 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 反应后的孔隙结构特征, 研究孔隙率、平均孔径、比表面积及孔径分布对焦炭高温抗拉强度的影响规律。焦炭孔隙率和平均孔径随反应率升高而增加。平均孔径小于 30 μm 时气化反应以造孔为主, 比表面积随反应率升高先增后减, 大于 30 μm 时以扩孔为主, 随反应率升高而减小。与 CO<sub>2</sub> 相比, H<sub>2</sub>O 反应后焦炭平均孔径小, 比表面积大, 抗拉强度高。焦炭抗拉强度随孔隙率和平均孔径增加而降低, 平均孔径小于 30 μm 时抗拉强度随比表面积增加而降低, 大于 30 μm 时随比表面积减小而降低。焦炭中小孔数量越多抗拉强度越高, 大孔数量越多抗拉强度越低。相同反应率下, H<sub>2</sub>O 反应后焦炭中小孔数量增加, 比表面积大, 有利于保护气孔壁结构, 抑制高温抗拉强度的降低。

**关键词** 焦炭; 气化反应; 孔隙结构; 高温; 抗拉强度

**分类号** TF526<sup>+</sup>.1

## Influence of pore structure features on the high temperature tensile strength of coke

GUO Wen-tao<sup>1)</sup>, XUE Qing-guo<sup>1)</sup>, LING Chao<sup>1)</sup>, ZUO Hai-bin<sup>1)</sup>, WANG Jing-song<sup>1)</sup>✉, HAN Yi-hua<sup>2)</sup>

1) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China

✉ Corresponding author, E-mail: wangjingsong@ustb.edu.cn

**ABSTRACT** Through measuring the pore structure features of coke reacted with H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub> using a mercury porosimeter, the influence of average pore size, specific surface area and pore size distribution on the high temperature tensile strength of coke were studied in this paper. It is found that the porosity and average pore diameter of coke increase with the increase of reaction degree. When the average pore size is less than 30 μm, the gasification reaction is mainly pore-creating, and the surface area of coke increases firstly and then decreases with increasing reaction degree; but when the average pore size is more than 30 μm, the gasification reaction is mainly pore-expanding. Compared with CO<sub>2</sub>, coke reacted with H<sub>2</sub>O has a smaller average pore diameter, larger specific surface area and tensile strength. The tensile strength of coke decreases with the increase of porosity and average pore diameter. At an average pore diameter smaller than 30 μm, the tensile strength decreases with the increase of specific surface area; but at an average pore diameter larger than 30 μm, the tensile strength decreases with the decrease of specific surface area. The small pore increases the tensile strength of coke, while the large pore decreases the tensile strength. At the same reaction rate, coke reacted with H<sub>2</sub>O has a large amount of small pores and large specific surface area, which are conducive to protect the structure of the air pore wall and to prevent from the reduction of tensile strength at high temperature.

**KEY WORDS** coke; gasification reactions; pore structure; high temperature; tensile strength

焦炭是高炉炼铁过程不可或缺的原料, 起提供热量、还原剂、铁水渗碳和料柱骨架的作用<sup>[1-3]</sup>。随高炉

收稿日期: 2015-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574023); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB720401); 河北省自然科学基金-钢铁联合研究基金资助项目(E2014209144)

大型化和富氧喷煤技术的广泛应用,焦炭的机械负荷及化学反应负荷增加。因此,需防止焦炭发生大量粉化从而影响高炉透气性,而对焦炭强度提出更高要求。焦炭是多孔脆性材料,其强度取决于气孔壁强度、裂纹和孔隙结构特性<sup>[4-5]</sup>。气孔壁强度和裂纹由焦煤性质、焦化工艺等决定;而孔隙结构不仅取决于焦煤性质和焦化工艺,还与气化反应过程密切相关。关于气孔对焦炭强度影响的研究,一般是将气孔构造指数化,评价孔隙结构与焦炭强度的关系<sup>[6-8]</sup>。通常将焦炭气孔结构参数简化处理,如取孔隙率、孔径和比表面积的平均值,但很难体现焦炭复杂孔隙结构与强度的关系<sup>[9-10]</sup>。Yamamoto等<sup>[11]</sup>通过压汞仪考察焦炭气孔构造与抗拉强度关系,发现相同反应率下100 μm以下气孔数量增加能够抑制焦炭抗拉强度的降低。因此,研究孔径分布与多孔焦炭强度关系有助于揭示高炉过程焦炭粉化机理。此外,由于高炉大量喷吹煤粉产生较多的H<sub>2</sub>,造成高炉煤气中H<sub>2</sub>O含量的增加<sup>[11-14]</sup>。反应气体成

分的变化也将对焦炭孔隙结构及强度产生影响<sup>[15]</sup>。本研究以冶金炼铁过程为背景,针对两种不同孔隙结构焦炭,研究CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O气化反应后多孔焦炭孔隙结构变化及其对抗拉强度的影响规律。

## 1 实验材料与装置

### 1.1 多孔焦炭制备

为得到两种不同孔隙结构焦炭,首先选取高炉生产使用的焦炭(I-焦炭:生产焦炭),其工业分析见表1。采用金刚石开孔器将其加工成高度15 mm、直径15 mm的圆柱形试样。其次,为了进一步降低多孔焦炭孔隙率,选用工业生产的主焦煤,其工业分析和性质见表2(粒径≤3 mm),添加3%有机黏结剂混匀,在20 MPa压力下,制成高度16 mm、直径16 mm的型煤。将型煤置于充填焦粉的密闭容器内,在炉壁温度1273 K下结焦6 h<sup>[16-17]</sup>。制备的多孔焦炭(F-焦炭:成型焦炭),高度为(14.5±0.1) mm,直径为(14.5±0.1) mm。

表1 I-焦炭的工业分析和元素分析

Table 1 Technical analysis and ultimate analysis results of I-coke

工业分析			元素分析(daf)				$S_{t,d}$	转鼓指数	
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	C	H	N	O		$M_{40}$	$M_{10}$
0.12	12.16	1.64	81.81	0.70	1.91	0.81	1.10	87.32	6.42

注:  $M_{ad}$ —水分(空气干燥基),  $A_d$ —灰分(干燥基),  $V_{daf}$ —挥发分(干燥无灰基),  $S_{t,d}$ —全硫(干燥基)。

表2 煤的工业分析、元素分析和性质

Table 2 Industrial analysis, ultimate analysis results and properties of coal

工业分析/%			元素分析(daf)/%				$S_{t,d}$	黏结性	
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	C	H	N	O		$G$	$Y/mm$
1.34	9.55	26.24	78.72	4.42	1.37	4.48	1.46	80	25

注:  $G$ —煤的黏结指数,  $Y$ —胶质层最大厚度。

### 1.2 气化反应实验

取200 g焦炭试样装入φ80 mm×800 mm的反应管中,反应气体为CO<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>O。当进行H<sub>2</sub>O气化实验时,需增加一个H<sub>2</sub>O气体发生装置。通过管道加热器将去离子水气化,在输送过程中H<sub>2</sub>O温度控制在(200±5) K。实验过程由蠕动泵精确控制去离子水流量,实现对气体流量的间接控制。在1373 K、5 L·min<sup>-1</sup>的CO<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>O气氛条件下进行焦炭气化反应实验。设定反应率为10%、20%、30%和40%,通过失重控制焦炭反应率。用AutoPore IV 9500型压汞仪测量反应前后焦炭孔隙结构。

### 1.3 高温抗拉强度试验

高温抗拉强度测定装置示意图见图1。压力传感器的量程为0~6000 N,精度1 N。位移计的量程为25 mm,精度0.01 mm。为模拟多孔焦炭在高炉内的高温环境,通过加热炉实现高温试验条件,温度设定为

1273、1373、1473和1573 K。试样在1 L·min<sup>-1</sup>的N<sub>2</sub>气氛下保温15 min。试验过程控制系统自动记录压力( $P$ )与位移( $u$ )的值,当焦炭破碎后压力迅速减小。

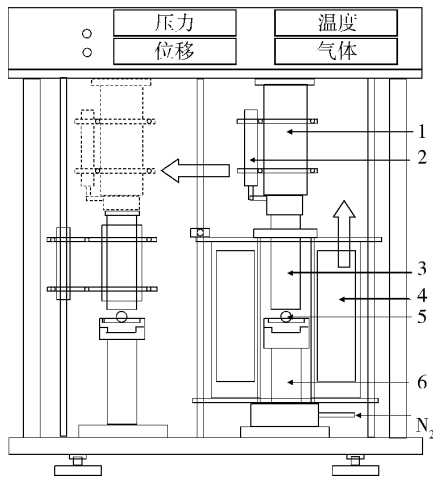
抗拉强度测定原理见图2。高温抗拉强度与压力存在如下关系<sup>[11]</sup>:

$$\sigma = 2P/\pi dl. \quad (1)$$

式中:  $\sigma$  是抗拉强度,MPa;  $P$  是压力,N;  $d$  是焦炭试样直径,mm;  $l$  是焦炭试样长度,mm。

以试样破碎时的 $\sigma$ 值作为焦炭抗拉强度,每个条件下重复五次实验。以平均值 $\sigma_r$ 作为焦炭的高温抗拉强度。

气孔壁强度和孔隙结构是影响焦炭强度的主要因素,气化反应过程随孔隙率增加气孔壁逐渐减薄。因此,气孔壁厚度和孔隙率两者之间的相互转化导致多孔焦炭强度发生变化。而且随反应率增加多孔焦炭气孔率增加,导致平均孔径、比表面积、孔径分布等参数



1—压力传感器; 2—位移传感器; 3—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>压杆; 4—炉体; 5—焦炭试样; 6—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>底座

图1 高温抗拉强度测定装置

Fig. 1 Measurement device of high-temperature compressive strength

发生变化. 所以, 孔隙率是决定焦炭强度的主要因素. Wang 等<sup>[17]</sup>根据多孔焦炭的孔隙率与抗拉强度关系, 定义多孔焦炭气孔壁强度指数:

$$P_{ai} = -\frac{d \lg \sigma_r}{d\varphi} \quad (2)$$

式中:  $P_{ai}$  是气孔壁强度指数,  $\lg \text{Pa}$ ;  $\varphi$  是孔隙率.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 焦炭反应前后的孔隙结构

CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 气化反应后焦炭的孔隙结构见图 3.

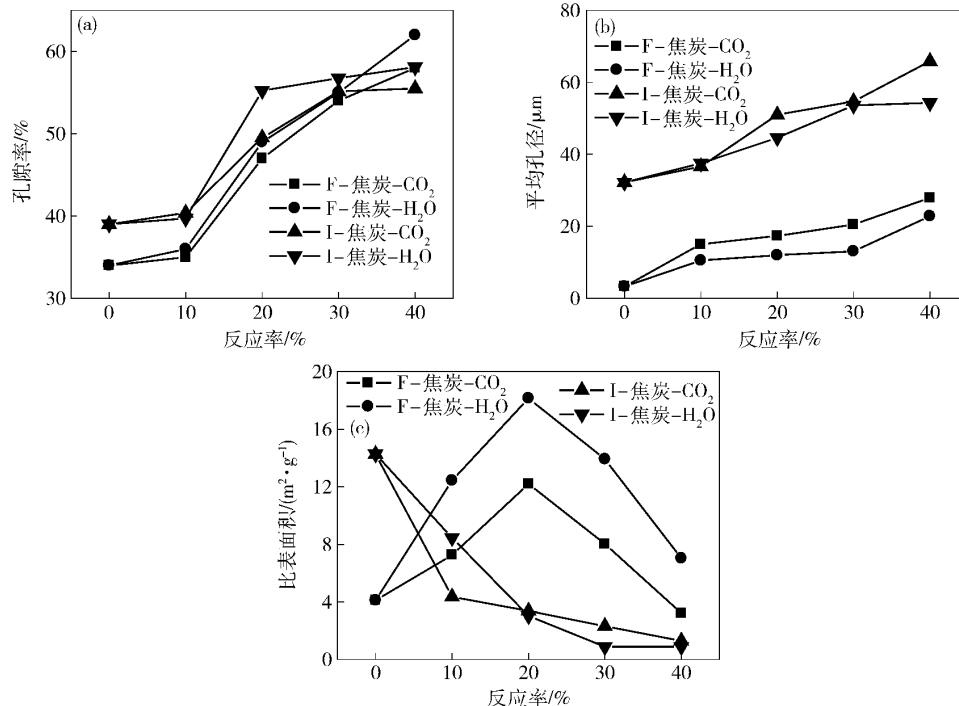


图3 焦炭与 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反应后的孔隙结构特征. (a) 孔隙率; (b) 平均孔径; (c) 比表面积

Fig. 3 Pore structure features of coke after reacting with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: (a) porosity; (b) average pore size; (c) specific surface area

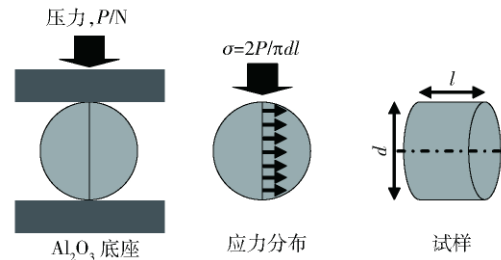


图2 抗拉强度测定原理图

Fig. 2 Schematic diagram of tensile strength measurement

由图 3 (a) 可知: 随反应率增加焦炭的孔隙率增加, 反应率小于 20% 时 I-焦炭的孔隙率高于 F-焦炭, 反应率为 20% ~ 30% 时两种焦炭相差不大; H<sub>2</sub>O 气化反应后焦炭整体孔隙率略高于 CO<sub>2</sub> 条件. 由图 3 (b) 可知: 随反应率增加平均孔径增加. 由于 I-焦炭平均孔径较大, 气化反应过程以扩孔为主; 而 F-焦炭孔隙率低, 孔径小, 气化反应前期以造孔为主, 使反应后平均孔径整体低于 I-焦炭. 与 CO<sub>2</sub> 气化相比, 由于 H<sub>2</sub>O 分子较小, 与焦炭气化反应活化能低, 容易扩散到焦炭内部, 其造孔能力强, 促进小气孔的生成<sup>[13, 15]</sup>, H<sub>2</sub>O 反应后焦炭的平均孔径较小. 由图 3 (c) 可知, 由于 F-焦炭焦化前经过压力成型, 其孔隙率低和平均孔径较小. 以反应率 20% 为中间点, 反应前期是造孔过程<sup>[11-12]</sup>, 生成大量小孔, 使其比表面积随反应率增而增加. 反应后期为扩孔过程<sup>[11-12]</sup>, 随气化反应率增加, 小孔扩展成大孔, 随反应率增加比表面积逐渐降低. 由于 H<sub>2</sub>O

促进小孔生产,其比表面积高于  $\text{CO}_2$  条件. I-焦炭本身平均孔径较大,气化反应过程生成小孔数量较少,随反应进行气孔逐渐扩大,因此其比表面积随反应率增加而降低.

多孔焦炭与  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应后,不同反应率下孔径分布见图 4. 图 4 中纵坐标  $dV/d\lg D$  是由差商  $(V_{i+1} - V_i) / \lg(D_{i+1} + 1/D_i)$  计算得出,  $V$  代表孔隙体积,  $D$  是孔隙入口直径,  $i$  是指压汞过程中某一压力段. 未反应焦炭的孔径分布见图 4(a). F-焦炭和 I-焦炭孔径分布的峰值分布出现在  $8.6 \mu\text{m}$  和  $40 \mu\text{m}$  处,由于 F-焦炭气孔数量少,所以孔径集中分布在  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  范围,而 I-焦炭集中在  $30 \sim 60 \mu\text{m}$  范围. 随反应率增加,孔径分布的峰值逐渐升高,且峰值对应的孔径也逐渐增加. 可见随反应率增加,气孔数量增加,孔径变大.

相比  $\text{CO}_2$  条件,  $\text{H}_2\text{O}$  反应后焦炭的孔径分布峰值向小孔径侧移动,可见  $\text{H}_2\text{O}$  反应后多孔焦炭中生成大量的小孔. 图 4(c) 是反应率 20% 的多孔焦炭孔径分布图. 由于相同反应率下,  $\text{H}_2\text{O}$  反应后焦炭中  $100 \mu\text{m}$  以下的气孔数量高于  $\text{CO}_2$  条件,孔径分布相对均匀. 孔径差异小的多孔材料气孔壁厚均匀,能够保证多孔材料具有相对较高的抗变形能力<sup>[18]</sup>.

## 2.2 焦炭的抗拉强度

不同反应率下焦炭高温抗拉强度见图 5. 由于气化反应的实质是造孔和扩孔的过程,随反应率增加,焦炭内部气孔数量和孔径均增加,比表面积呈降低趋势,多孔焦炭内部损伤逐渐增多,因此多孔焦炭高温抗拉强度逐渐降低<sup>[19]</sup>. 不同温度下均表现出相似的变化规律. 与  $\text{H}_2\text{O}$  反应后多孔焦炭中孔隙分布逐渐趋于均

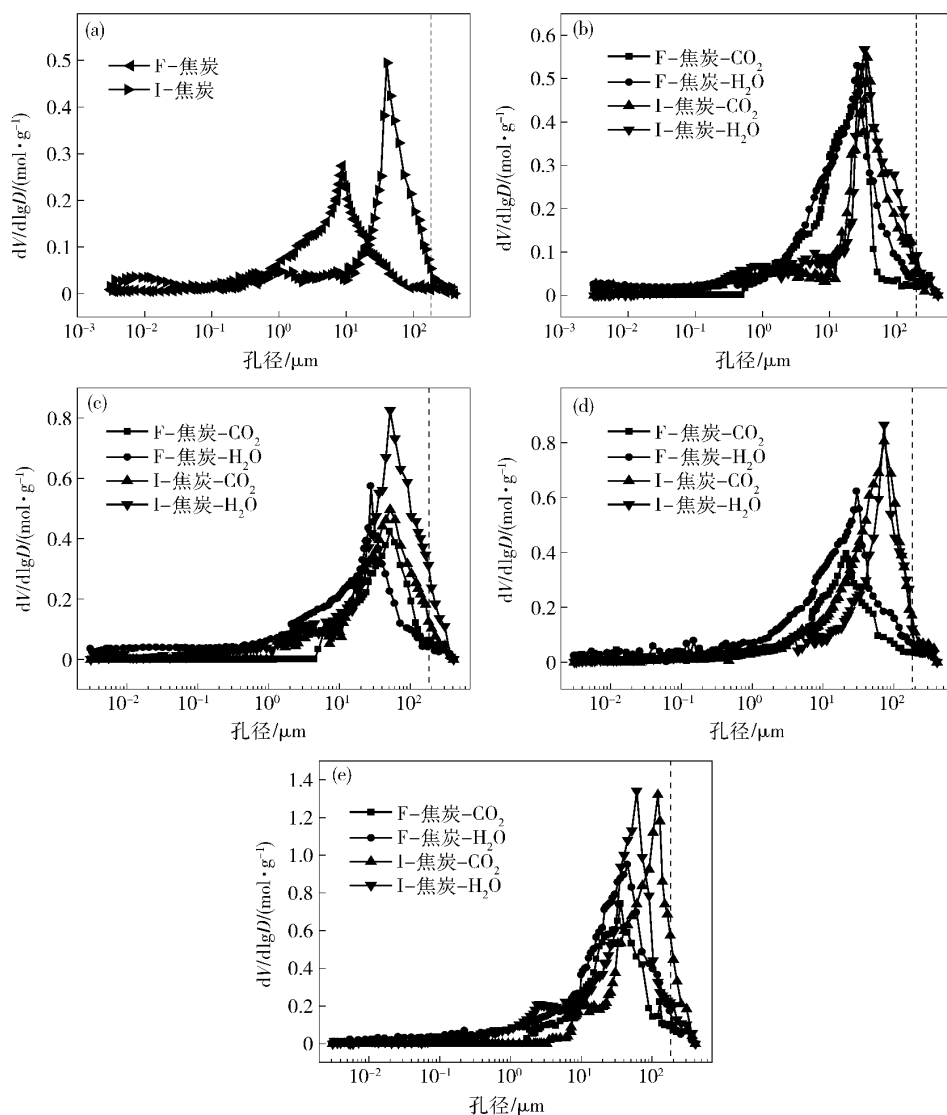


图 4 焦炭与  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应后,不同反应率下孔径分布. (a) 未反应; (b) 反应率 10%; (c) 反应率 20%; (d) 反应率 30%; (e) 反应率 40%

Fig. 4 Pore size distribution of coke after reacting with  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ : (a) unreacted; (b) reaction ratio of 10%; (c) reaction ratio of 20%; (d) reaction ratio of 30%; (e) reaction ratio of 40%

匀,此时试样中由孔隙存在而造成的应力集中的累积效应也因孔隙的均匀分布而相对减弱<sup>[19]</sup>,使高温抗拉强度高于 $\text{CO}_2$ 条件.与I-焦炭相比,F-焦炭孔隙率和平均孔径较小,气孔壁结构相对均匀,使其强度较高<sup>[18]</sup>.因此F-焦炭整体高温抗拉强度高于I-焦炭.

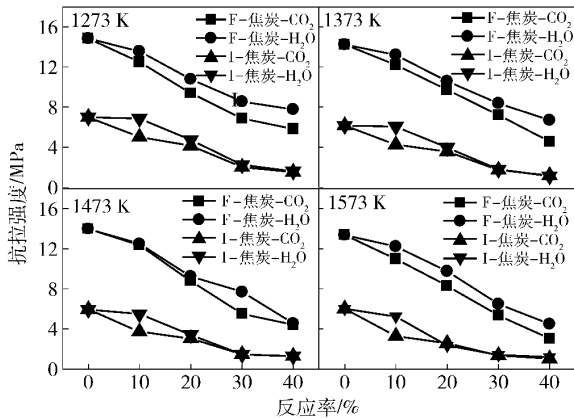


图5 反应率与焦炭抗拉强度关系

Fig. 5 Relationship between the reaction rate and the tensile strength of coke

### 2.3 孔隙结构对焦炭抗拉强度影响

针对1473 K下多孔焦炭抗拉强度,分析孔隙结构对焦炭抗拉强度的影响规律.1473 K下焦炭抗拉强度与孔隙结构关系见图6.孔隙率与抗拉强度关系见图6(a).随孔隙率增加焦炭高温抗拉强度呈递减趋势.

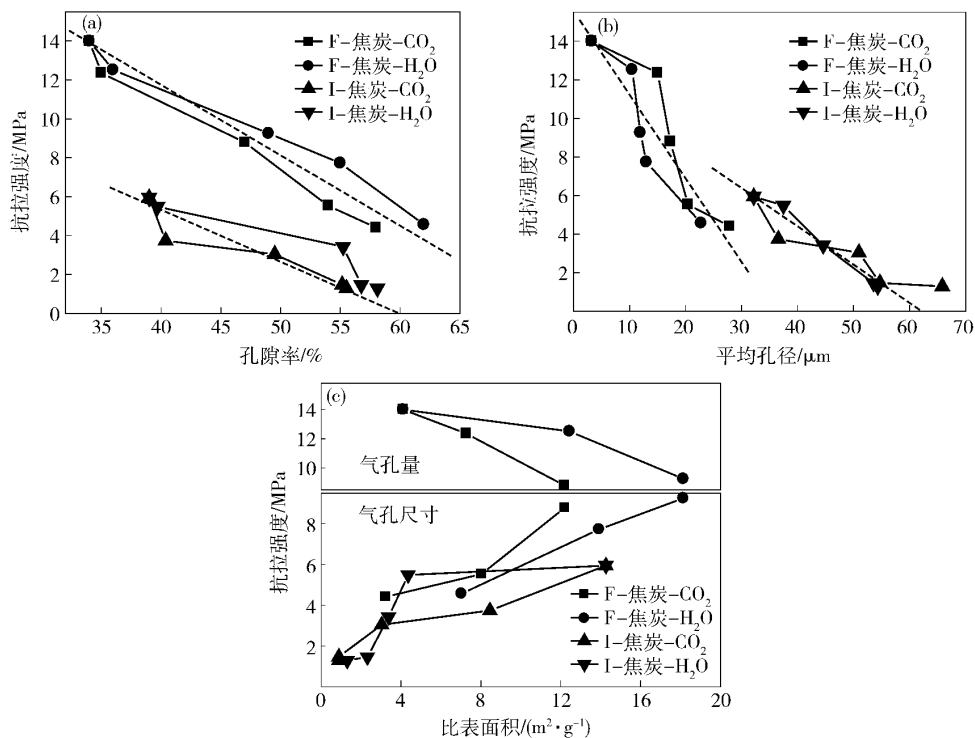


图6 1473 K下焦炭的孔隙结构与抗拉强度关系。(a) 孔隙率; (b) 平均孔径; (c) 比表面积

Fig. 6 Relationship between the pore structure of coke and its tensile strength at 1473 K: (a) porosity; (b) average pore size; (c) specific surface area

平均孔径与高温抗拉强度关系见图6(b).F-焦炭其整体平均孔径小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ ,I-焦炭的平均孔径在 $30\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 之间.相对I-焦炭,F-焦炭的高温抗拉强度随平均孔径增加迅速降低.可见小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 气孔尺寸的变化对焦炭高温抗拉强度影响较大.相比之下大于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 气孔尺寸的变化对焦炭高温抗拉强度影响较弱.F-焦炭本身孔隙率低,反应前期的造孔过程生成了大量小孔,造孔过程气孔壁结构遭到破坏,比表面积增加同时焦炭强度降低.相对 $\text{CO}_2$ 条件, $\text{H}_2\text{O}$ 反应后气孔孔径小,不但保护了气孔壁结构,而且比表面积增加使焦炭破碎过程裂纹更加曲折,所需消耗的能量更大.扩孔过程使F-焦炭和I-焦炭的孔径逐渐增加,气孔壁破坏严重,比表面积降低使焦炭破碎时需要的能量降低,焦炭抗拉强度随比表面积降低而降低.

针对反应率为20%的焦炭,分析不同条件下孔隙结构对多孔焦炭高温抗拉强度影响规律.反应率20%的F-焦炭和I-焦炭的气孔壁强度指数见图7.抗拉强度越高, $P_{ai}$ 值越低,其中 $\text{H}_2\text{O}$ 反应后焦炭中平均孔径小,且孔径分布均匀,使气孔壁厚度均匀,其 $P_{ai}$ 值低于 $\text{CO}_2$ 条件.F-焦炭孔隙率较低,气孔壁强度高于I-焦炭,所以相同气化剂条件下F-焦炭 $P_{ai}$ 值低于I-焦炭.

由图4可知对于相同反应率的多孔焦炭,在不同反应条件下孔径分布存在差异.因此,分析多孔焦炭

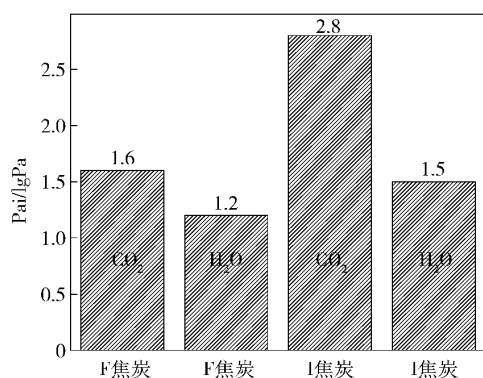


图7 反应率20%焦炭的气孔壁强度指数

Fig.7 Pore wall strength index of coke with a reduction degree of 20%

内小于1、1~10、10~100和100~500  $\mu\text{m}$  范围的气孔量与抗拉强度关系,有助于揭示孔径分布与焦炭抗拉强度间的关系<sup>[10-11]</sup>。反应率20%焦炭的气孔量与抗拉强度关系见图8。对于F-焦炭和I-焦炭随100  $\mu\text{m}$  以下气孔数量增加抗拉强度升高,随100~500  $\mu\text{m}$  气孔数量增加抗拉强度降低,可见100  $\mu\text{m}$  以下气孔数量增加能够抑制焦炭高温抗拉强度的降低。F-焦炭中100~500  $\mu\text{m}$  孔的体积为0.0435  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和0.0406  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 相对I-焦炭气孔量较少,导致F-焦炭的抗拉强度高于I-焦炭。

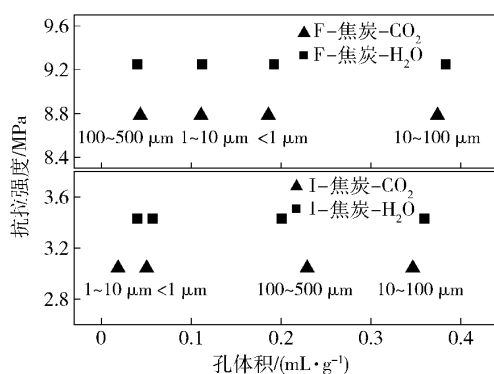


图8 反应率20%焦炭的气孔量与抗拉强度关系

Fig.8 Relationship between the pore quantity and the tensile strength of coke with a reaction rate of 20%

从孔隙结构角度而言,气化反应过程孔隙率增加是多孔焦炭强度降低的主要因素。相同反应率下,小孔数量增加有利于使多孔焦炭中孔径分布和气孔壁厚更均匀,具有较高的能量吸收特性,能够抑制强度降低。因为H<sub>2</sub>O气化反应能够促进小孔的生成,在多孔焦炭的制备和气化反应过程中,控制孔壁的均匀性是保证多孔材料具有较高的能量吸收特性的重要途径之一<sup>[18]</sup>。由于压力成型后焦煤致密度高于实际焦炉内焦煤的堆积密度,在压力成型条件下制备焦炭的孔隙率和孔径均低于生产现场焦炭,导致其抗拉强度较高。

该方法在铁焦等高反应性焦炭制备中被应用,保证了焦炭使用过程中的强度要求。

### 3 结论

(1) 多孔焦炭气化反应后,其孔隙率和平均孔径随反应率升高而增加。F-焦炭平均孔径较低,比表面积随反应率升高先增后减,反应率20%时出现峰值。I-焦炭比表面积随反应率升高而减小。与CO<sub>2</sub>反应相比,H<sub>2</sub>O能够促进小孔生成,反应后焦炭平均孔径减小,比表面积增加,有利于保护气孔壁结构。

(2) 随反应率增加,多孔焦炭孔隙率和平均孔径增加,焦炭高温抗拉强度降低。温度对多孔焦炭抗拉强度影响不大,随温度升高略微降低。相同反应率下,平均孔径越小,孔径分布越均匀,多孔焦炭高温抗拉强度越高。

(3) 相同反应率下,小孔( $\leq 100 \mu\text{m}$ )数量增加导致焦炭抗拉强度高,大孔( $> 100 \mu\text{m}$ )数量增加焦炭抗拉强度低。相比CO<sub>2</sub>反应后,H<sub>2</sub>O能够促进多孔焦炭中小孔的生成,使气孔壁强度指数降低,抗变形能力增强。

### 参 考 文 献

- [1] Shen F L, Gupta S S, Liu Y, et al. Effect of reaction conditions on coke tumbling strength, carbon structure and mineralogy. *Fuel*, 2013, 111: 223
- [2] Bertling H. Coal and coke for blast furnaces. *ISIJ Int*, 1999, 39(7): 617
- [3] Iwanaga Y. Degradation behavior of coke at high temperatures in blast-furnace. *Ironmaking Steelmaking*, 1989, 16(2): 101
- [4] Fu Z X, Guo Z C. Variation of pore structure of semi-coke with different temperature and spatial location during pyrolysis-fractal dimension of pore structure. *J Fuel Chem Technol*, 2007, 35(4): 385
- (付志新,郭占成. 焦化过程半焦孔隙结构时空变化规律的实验研究—孔结构的分形特征及其变化. *燃料化学学报*, 2007, 35(4): 385)
- [5] Shang Y J, Lu T J, Chen C Q. The mechanical behaviors of closed-cell aluminum-alloy foams with spherical pores. *Chin J Sol-id Mech*, 2009, 30(4): 325
- (尚艳军,卢天健,陈常青. 球形闭孔泡沫金属材料力学行为研究. *固体力学学报*, 2009, 30(4): 325)
- [6] Kubota Y, Nomura S, Arima T, et al. Quantitative evaluation of relationship between coke strength and pore structure. *ISIJ Int*, 2011, 51(11): 1800
- [7] Pan Z B, Guo Z C, Rong Z. High temperature compressive strength of ore pellets in different atmospheres. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2011, 33(10): 1209
- (潘钊彬,郭占成,荣哲. 球团矿不同气氛下的高温抗压强度. *北京科技大学学报*, 2011, 33(10): 1209)
- [8] Iwanaga Y. Disintegration of coke by mechanical impact under gasification reaction. *ISIJ Int*, 1991, 31(1): 32

- [9] Barranco R , Patrick J , Snape C , et al. Impact of low-cost filler material on coke quality. *Fuel* , 2007 , 86( 14) : 2179
- [10] Zhu S Z , Xia D G , Liu Q. Effect porosity on strength of porous alumina. *J Univ Sci Technol Beijing* , 1993 , 15( 6) : 634  
( 朱时珍, 夏定国, 刘庆. 多孔氧化铝陶瓷气孔率对强度的影响. 北京科技大学学报, 1993 , 15( 6) : 634)
- [11] Yamamoto T , Hanaoka K , Sakamoto S , et al. Effect of coke pore structure on coke tensile strength before/after CO<sub>2</sub> reaction and surface-breakage strength. *Tetsu-to-Hagane* , 2006 , 92( 3) : 206
- [12] Li J X , Wang J J , Wang P , et al. Influence of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> gas mixture on coke degradation. *J Anhui Univ Technol* , 2008 , 25( 3) : 233  
( 李家新, 汪润江, 王平, 等. H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 混合气体对焦炭劣化反应的影响. 安徽工业大学学报, 2008 , 25( 3) : 233)
- [13] Zhao Q Q , Xue Q G , She X F , et al. Study on solution loss reaction kinetics of coke with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Chin J Process Eng* , 2012 , 12( 5) : 789  
( 赵晴晴, 薛庆国, 余雪峰, 等. H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对焦炭溶损反应动力学研究. 过程工程学报, 2012 , 12( 5) : 789)
- [14] Takatani K , Iwanaga Y. Rate analysis of gasification of metallurgical coke with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Tetsu-to-Hagane* , 1989 , 75( 4) : 594
- [15] Yamazaki Y , Hayashizaki H , Ueoka K , et al. The effect of variation of the coke microstructure with addition of iron ore on the tensile strength of ferrous coke. *Tetsu-to-Hagane* , 2010 , 96( 9) : 536
- [16] Igawa K , Kasaoka S , Ohshima H. Mathematical models for coke and by-product quality control. *Tetsu-to-Hagane* , 1992 , 78( 7) : 1093
- [17] Wang Z , Zhang J L , Zuo H B , et al. Gasification reaction characteristics of stamp charging cokes at high temperature. *J Univ Sci Technol Beijing* , 2014 , 36( 12) : 1602  
( 王喆, 张建良, 左海滨, 等. 捣固焦高温气化反应特性. 北京科技大学学报, 2014 , 36( 12) : 1602)
- [18] Zhao L M , Song Y Z , Li Z Q. Study of the dynamic crushing behavior of cellular materials by using the voronoi random models. *J Mech Strength* , 2009 , 31( 6) : 932  
( 赵隆茂, 宋延泽, 李志强. 基于 Voronoi 随机模型研究多孔材料的动态特性. 机械强度, 2009 , 31( 6) : 932)
- [19] Lu G D , Yan E C , Wang X M , et al. Study of impact of fractal dimension of pore distribution on compressive strength of porous material. *Rock Soil Mech* , 2014 , 35( 8) : 2261  
( 鲁功达, 晏鄂川, 王雪明, 等. 孔隙分布分形维对多孔材料抗压强度的影响研究. 岩土力学, 2014 , 35( 8) : 2261)