

文章编号: 0253-2409(2015)06-0654-09

焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化后孔隙结构和高温抗压强度研究

郭文涛, 王静松, 佘雪峰, 薛庆国, 郭占成

(北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 通过焦炭气化反应装置和高温抗压强度测定装置,研究了焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化后孔隙结构变化规律及溶损率、温度和孔隙结构对焦炭高温抗压强度的影响。结果表明,与 CO₂ 气化相比,水蒸气气化后焦炭平均孔径较小,比表面积和 100 μm 以下气孔数量增加,且整体高温抗压强度更高。焦炭气化后高温抗压强度随溶损率增加而降低,随温度升高而降低。温度为 1 200 °C 时,随溶损率增加压缩过程焦炭承受压缩功(WOC_u)逐渐降低,水蒸气气化后的 WOC_u 高于 CO₂ 条件,随溶损率增加焦炭压缩过程形变量呈降低趋势。在相同溶损率下,水蒸气气化后焦炭的孔隙结构对焦炭强度损害相对较小,抗变形能力更强。

关键词: 焦炭; 溶损率; 孔隙结构; 高温; 抗压强度

中图分类号: TF526⁺.1 **文献标识码:** A

Pore structure and high-temperature compressive strength of gasified coke with CO₂ and steam

GUO Wen-tao, WANG Jing-song, SHE Xue-feng, XUE Qing-guo, GUO Zhan-cheng

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

Abstract: By using a coke gasification reaction device and an online measurement apparatus of high-temperature compressive strength, the variation of pore structures of coke after gasification with CO₂ and steam was investigated. In addition, the influences of solution loss rate, temperature and pore structure on the high-temperature compressive strength of coke were also studied. The results show that compared with that in CO₂ gasification, the average pore diameter of coke becomes smaller, and the specific surface and the quantity of pore under 100 μm increase in steam gasification. Meanwhile, the global high-temperature compressive strength becomes higher. After reacting with CO₂ and steam, the high-temperature compressive strength of coke will decrease with the increasing of solution loss or temperature. When the coke is gasified at 1 200 °C, its work (WOC_u) during deforming process will decrease gradually with solution loss. The work (WOC_u) is higher for steam gasified coke than that for CO₂ gasified coke. The deformation shows a trend of decrease with solution loss. At the same solution loss, compared with that after CO₂ gasification, the damage of pore structure variation to the coke strength after gasification with steam is relatively smaller and the deformation resistance is stronger.

Key words: coke; solution loss rate; pore structure; high-temperature; compressive strength

焦炭在高炉中起提供热量、还原剂、铁水渗碳和料柱骨架的作用^[1,2]。在焦煤资源日益减少的背景下,近几十年高炉喷吹技术广泛应用,可代替热量、还原剂和铁水渗碳作用,实现降低焦比目的^[3~5],但焦炭的骨架作用却无法替代。特别是氧气高炉炼铁技术的提出,未来焦比可能降低到 200 kg/t 左右^[4,6~8],骨架作用更为突出。随矿/焦比增加,焦炭机械负荷增加,在高负荷条件下保证焦炭强度至关重要。由于喷吹大量煤粉,高炉煤气中 H₂ 含量增加,间接还原产物中水蒸气的含量相应增加。相关研究表明^[9~13],水蒸气条件下焦炭的反应速率高于 CO₂ 条件,且反应后焦炭微观结构不同,这可能会导

致焦炭强度发生变化。而目前的研究主要集中在焦炭的反应性,反应后强度的研究还比较少主要^[14,15],特别是高温下焦炭强度^[16]。研究通过焦炭气化反应实验装置和水蒸气发生装置,进行焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化反应实验。通过高温抗压强度测定装置,研究溶损率、温度及孔隙结构对焦炭高温抗压强度的影响。

1 实验部分

1.1 实验焦炭

为消除内裂纹和组分不均匀等因素对焦炭强度的影响,在实验室条件下制备焦炭。选用焦煤的工

收稿日期: 2014-12-24; 修回日期: 2015-03-10。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51234001); 国家自然科学基金委员会与宝钢集团有限公司联合资助项目(51134008)。

联系作者: 薛庆国, Tel: 010-62332208, E-mail: xueqingguo@ustb.edu.cn。

业分析、元素分析和性质见表1(粒径 ≤ 3 mm)。

表1 煤的工业分析、元素分析和性质

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and property of coal

Proximate analysis $w_d/\%$				Ultimate analysis $w_d/\%$				Caking properties	
M	A	V	FC	C	H	O	N	CSN	maximum fluidity/ddpm
1.34	9.42	23.42	65.82	77.67	4.36	4.42	1.35	5 ^{1/2}	18

添加3%有机黏结剂混均后,在20 MPa压力下,制成高度16 mm,直径16 mm的圆柱形试样。将成型试样置于充填焦粉的密闭容器内,在炉壁温度1000 °C下结焦6 h^[17]。焦炭形貌和微观结构照片见图1和图2,高度为14.0~15.0 mm,直径为14.0~15.0 mm。焦化后体积收缩,表面没有出现裂纹,气孔分布比较均匀。为考察工业焦炭的高温抗压强度,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,其工业分析、元素分析和转鼓指数见表2。

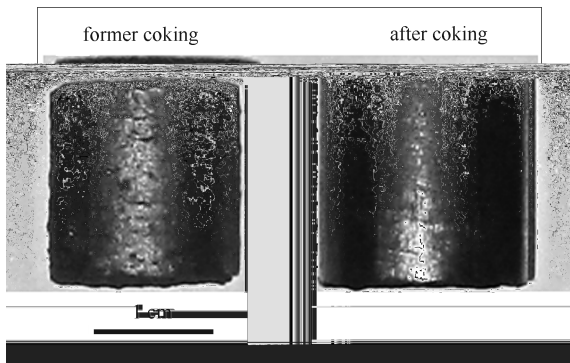


图1 焦化前后焦炭形貌照片

Figure 1 Coke morphology photos before and after coking

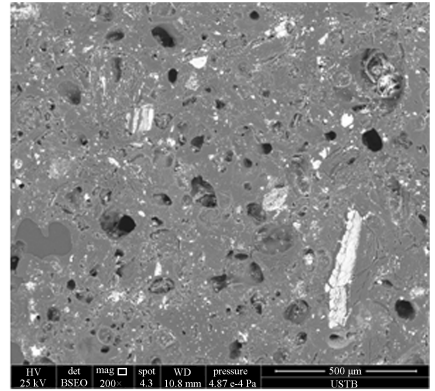


图2 焦炭微观结构照片

Figure 2 Coke microstructure photo

1.2 焦炭气化反应实验

焦炭气化反应实验装置示意图见图3。取200 g焦炭试样装入 $\varphi 80$ mm \times 800 mm的高温合金管中,反应气体为CO₂或水蒸气。当进行水蒸气气化实验时,需增加一个水蒸气发生装置,通过管道加热器将去离子水气化,在输送过程中水蒸气温度控制在(200 \pm 5) °C(为避免对失重产生影响,管道加热器内径大于进气管外径,以保证实验过程管道加热器不与进气管接触)。

表2 焦炭的工业分析、元素分析和转鼓指数

Table 2 Proximate analysis, ultimate analysis and drum indexes of coke

Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				Drum index	
W	A	V	FC	C	H	O	N	M_{10}	M_{40}
1.34	12.16	1.64	85.6	81.78	0.70	1.91	0.81	87.32	6.42

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1000 °C、5 L/min的CO₂或水蒸气条件下进行焦炭气化反应实验,通过失重控制焦炭溶损率,设定溶损率为10%、20%、30%和40%。由于块状区焦炭溶损率在20%左右^[18],工业焦炭只进行溶损率为10%和20%的实验。实验结束后切换成5 L/min的N₂冷却至室温。采用SEM-DES分析焦炭微观结构。AutoPore IV 9500型压汞仪测量反应前后焦炭孔隙结构,测量

0.003~500 μ m,500 μ m以上气孔量是通过全气孔量与500 μ m以下气孔量的差求得^[18]。

1.3 高温抗压强度实验

高温抗压强度测定装置示意图见图4。实验过程利用加热炉实现高温条件,实验温度设定为1000、1100、1200和1300 °C。试样在1 L/min的N₂气氛下保温15 min。实验过程系统自动记录压力 p 与位移 u 的值,当焦炭破碎后压力迅速降低,最大压力为焦炭的抗压强度。每个条件下重复5次实

验,以平均值(p_r)作为焦炭的高温抗压强度。

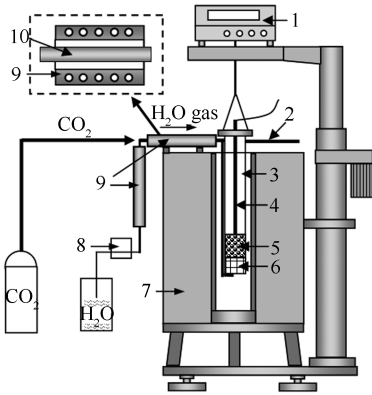


图3 焦炭气化反应实验装置示意图

Figure 3 Experimental device of coke gasification reaction

1: balance; 2: outlet gas; 3: reaction tube;

4: thermocouple; 5: coke; 6: Al_2O_3 ball; 7: heating

furnace; 8: peristaltic pump; 9: pipeline heaters; 10: inlet gas

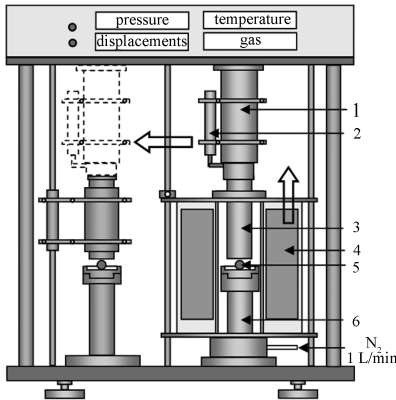


图4 高温抗压强度测定装置示意图

Figure 4 Measurement device of high-temperature compressive strength

1: pressure sensor; 2: displacement meter; 3: Al_2O_3

compression bar; 4: heating furnace; 5: coke; 6: Al_2O_3 base

2 结果与讨论

2.1 焦炭与 CO_2 和水蒸气气化反应后的孔隙结构

焦炭与 CO_2 气化后微观结构见图 5 (a) ~ (d)。随溶损率增加小孔逐渐扩成大孔,当溶损率达到 30% 和 40% 时,出现较大孔洞和串孔现象。水蒸气气化后焦炭微观结构见图 5 (e) ~ (h)。与 CO_2 气化相比,随溶损率增加小孔数量增加,没有明显串孔。焦炭与 CO_2 和水蒸气气化后的孔隙结构见图 6,随溶损率增加平均孔径逐渐增加。随溶损率增加气孔比表面积先增后减,溶损率为 20% 时最大,在相同溶损率下水蒸气气化后焦炭比表面积和平均孔径大于 CO_2 条件。 CO_2 和水蒸气条件下,溶损率 10% 和 20% 焦炭内部的孔径分布见图 7。为

方便分析研究将小于 1、1 ~ 10、10 ~ 100、100 ~ 500 μm 和大于 500 μm 的气孔分别划分为微孔、小孔、中孔、大孔和超大孔^[19]。与未反应焦炭相比, CO_2 气化后微孔、小孔和中孔数量均减少,大孔数量显著增加。而水蒸气气化后微孔和大孔数量增加,小孔和中孔数量减少。与 CO_2 气化相比,反应后 100 μm 以下气孔数量增加,100 μm 以上气孔数量减少,所以平均孔径较小,比表面积较大。由于 500 μm 以下气孔数量增加,使反应后超大孔体积分数相对减少。从反应前后孔径分布规律可知,水蒸气气化后孔径分布变化幅度较小,说明焦炭孔径分布相对均匀。

焦炭与 CO_2 的反应主要集中在孔壁周围,使得小孔扩张成大孔,并容易形成串孔。而水蒸气更容易进入焦炭的微孔内发生反应,使得反应后焦炭孔径分布比较均匀,未出现明显的串孔。由于水蒸气气化后生成大量 100 μm 以下气孔,其比表面积大,孔隙率高。由图 6 中反应前后孔隙率可知,随溶损率增加孔隙率升高,在相同溶损率下水蒸气气化后焦炭孔隙率大于 CO_2 条件。由于水蒸气反应后焦炭内部孔径分布比较均匀,从反应后孔隙结构预测对强度损害较小。

2.2 焦炭高温抗压强度

2.2.1 溶损率对焦炭高温抗压强度的影响

CO_2 和水蒸气气化后,不同溶损率下焦炭高温抗压强度见图 8。由于 CO_2 和水蒸气条件下,随溶损率增加焦炭内部气孔数量增加,尺寸变大,比表面积降低,基体破坏越严重。因此,焦炭的高温抗压强度随溶损率增加而降低。不同温度下焦炭高温抗压强度均表现出相似的演变规律。以 1 200 $^\circ\text{C}$ 下焦炭与 CO_2 和水蒸气气化后的抗压强度演变规律为例进行分析。与未反应焦炭相比,溶损率为 10% 时,由于孔隙结构变化不明显,高温抗压强度由 4 942 N 分别降低到 4 365 和 4 419 N。当溶损率为 20% 和 30% 时,随溶损率增加高温抗压强度逐渐降低。溶损率达到 40% 时高温抗压强度迅速降低,分别是 692 和 717 N。Yamazaki 等^[17] 的研究表明,当 100 μm 以下气孔数量增加焦炭强度升高,100 μm 以上气孔数量增加焦炭强度降低。所以水蒸气条件下焦炭高温抗压强度高于 CO_2 条件。

2.2.2 温度对焦炭抗压强度的影响

在高温下当焦炭受到外力后表现为脆性趋向减少,塑性趋向增加,且碳的结构紧密,真密度增加,使焦炭的基体强度不降低甚至升高^[20]。但受煤质岩

相组分不均一影响,使焦炭中存在熔融不良和惰性物,高温下因膨胀不均匀导致微裂纹的产生和扩展,

使焦炭抗压强度降低^[21]。水蒸气气化后,不同温度下焦炭抗压强度见图 9。

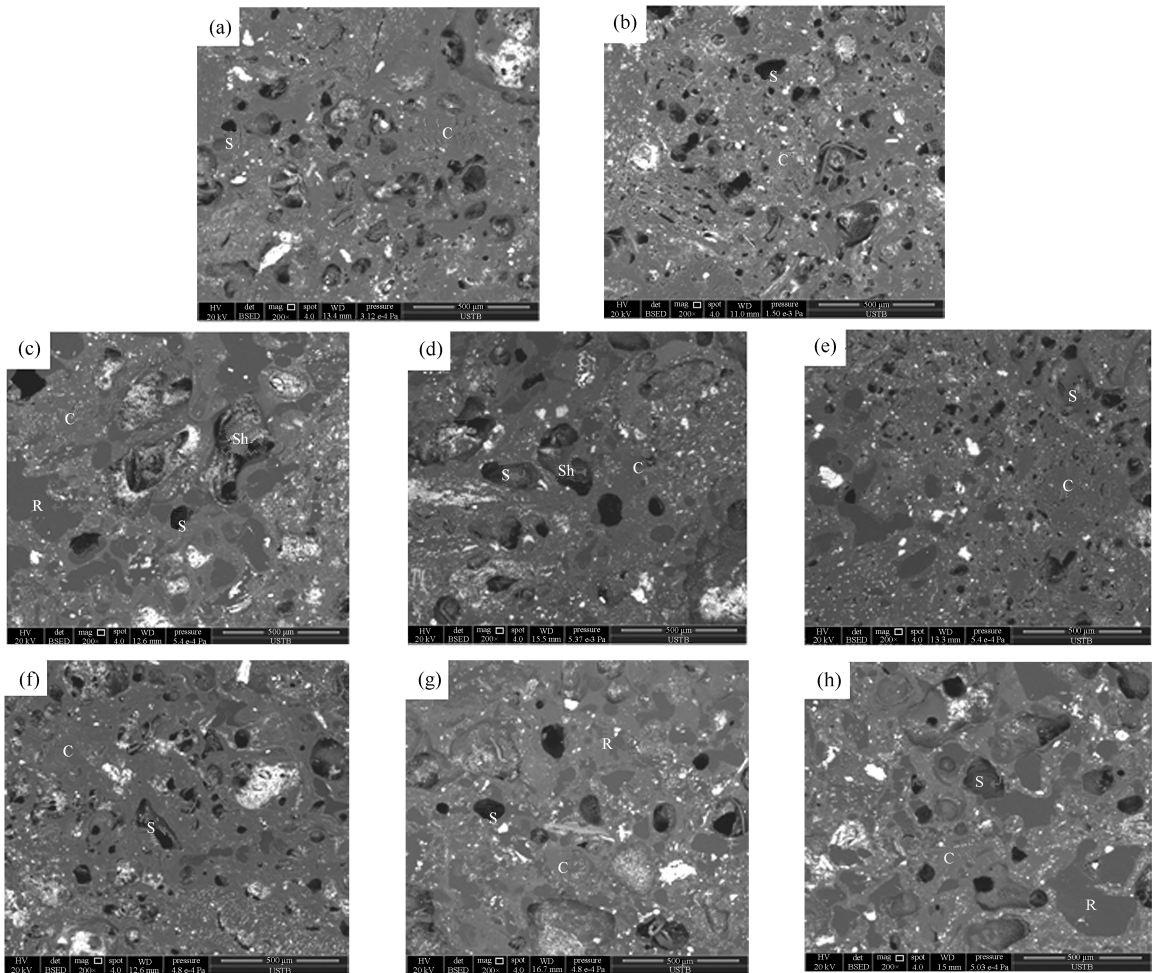


图 5 焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化后微观结构照片

Figure 5 Coke microstructure photos after gasified with CO₂ and steam

(S: stoma, Sh: string hole, C: coke matrix, R: resin)

CO₂: (a): 10%; (b): 20%; (c): 30%; (d): 40%; H₂O: (e): 10%; (f): 20%; (g): 30%; (h): 40%

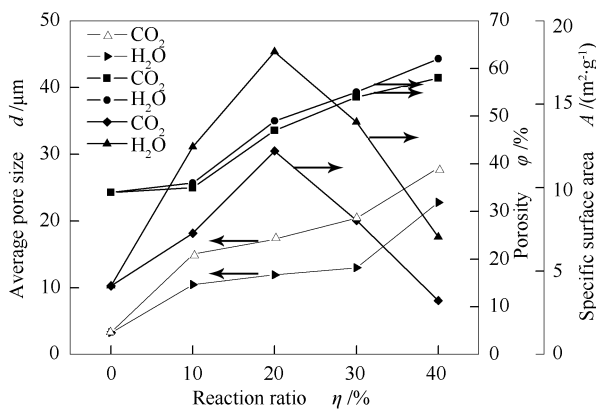


图 6 焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化后的孔隙结构
Figure 6 Pore structure of coke after gasified with CO₂ and steam

(Δ, ▴: average pore size;

◆, ▲: specific surface area; ■, ●: porosity)

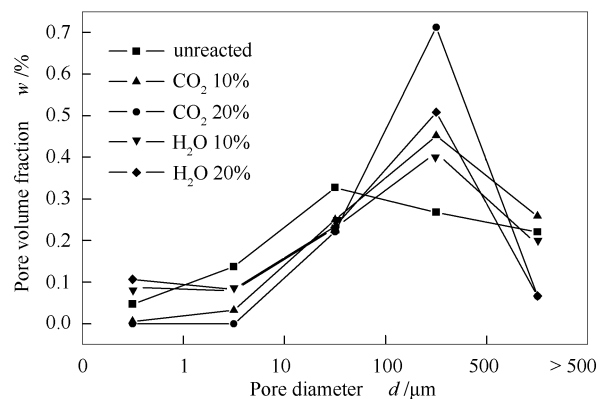


图 7 焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化后的孔径分布
Figure 7 Pore volume distribution of coke after gasified with CO₂ and steam

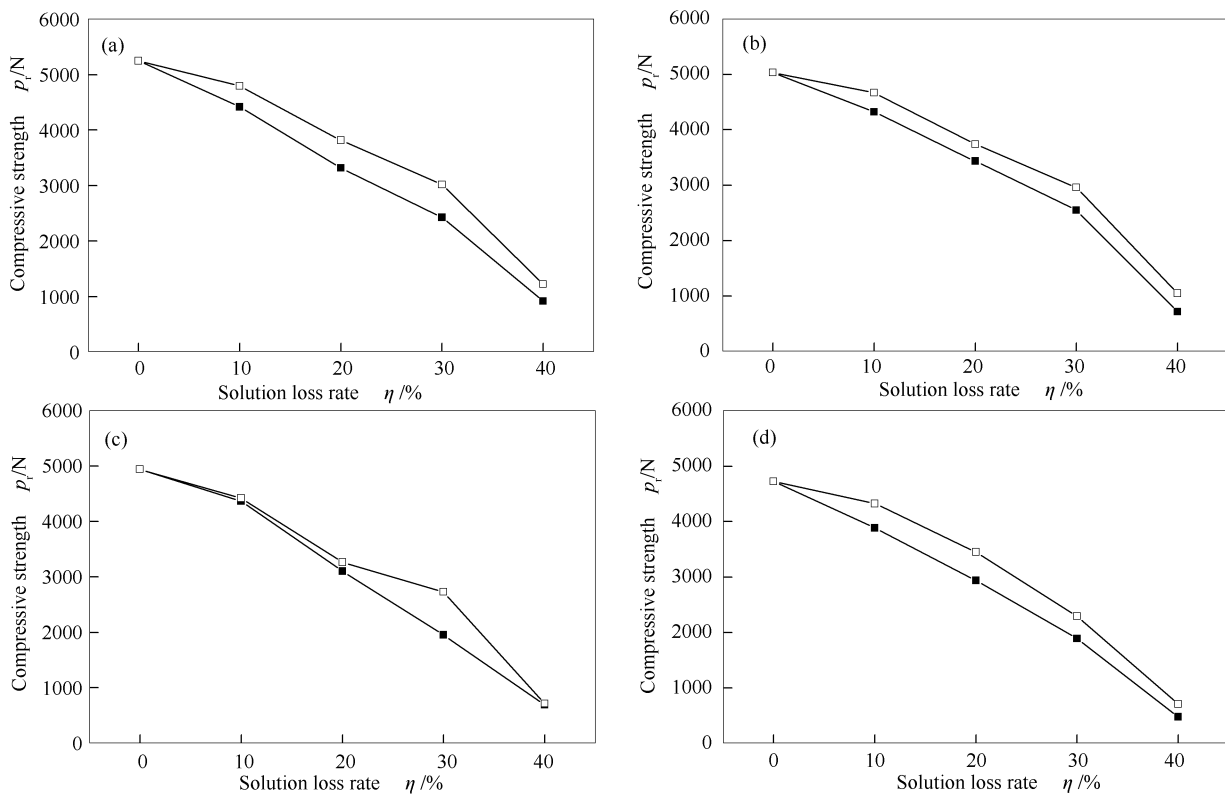


图8 CO₂ 和水蒸气气化后不同溶损率下焦炭高温抗压强度

Figure 8 High-temperature compressive strength of coke at different solution losses after gasified with CO₂ and steam
(a): 1 000 °C; (b): 1 100 °C; (c): 1 200 °C; (d): 1 300 °C; ■: CO₂; □: H₂O

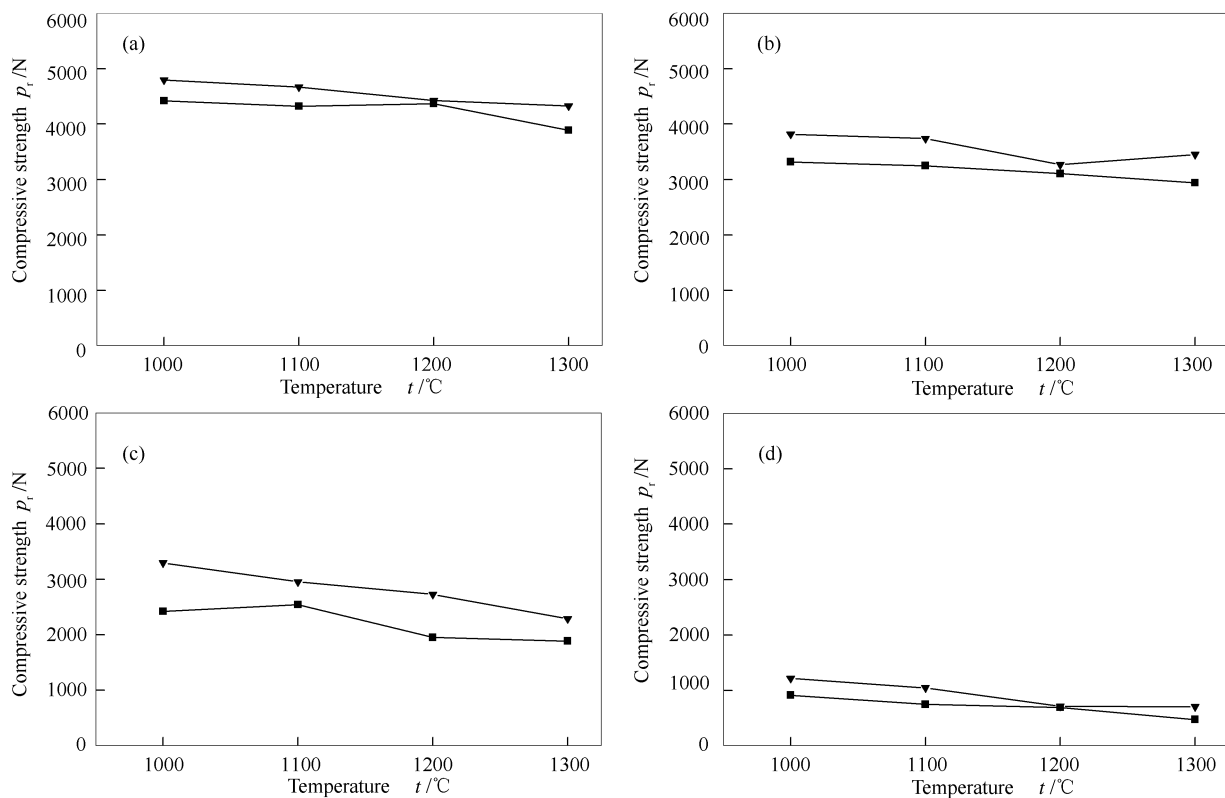


图9 CO₂ 和水蒸气气化后不同温度下焦炭抗压强度

Figure 9 Compressive strength of coke at different temperatures after gasified with CO₂ and steam
(a): 10%; (b): 20%; (c): 30%; (d): 40%; ■: CO₂; ▼: H₂O

由图9可知,焦炭高温抗压强度没有发生大幅变化,随温度升高呈降低趋势。可见不同温度下微裂纹的产生和扩展对焦炭抗压强度起主导作用。CO₂和水蒸气条件下焦炭高温抗压强度变化趋势基本相同。以溶损率为20%,不同温度下抗压强度演变规律为例进行分析,温度为1000℃时抗压强度分别为3316和3817N,1200℃时抗压强度降低,分别为3103和3266N,降低幅度较小。

2.2.3 焦炭高温下承受压缩功和形变量的变化

压力作用会引起焦炭的宏观变形,通过压缩过程的 $p-u$ 曲线反映不同条件下焦炭的变形过程。图10为CO₂和水蒸气气化后,1200℃下焦炭的 $p-u$ 曲线,与CO₂气化相比,水蒸气条件下变形初期压力迅速增加。用 u_r 表示从开始施加压力至破碎过程焦炭的形变量,用 $p-u$ 曲线与X轴围城面积表示压缩过程焦炭承受压缩功(WOC_u)^[14], u_r 和WOC_u分别取5次实验的平均值。

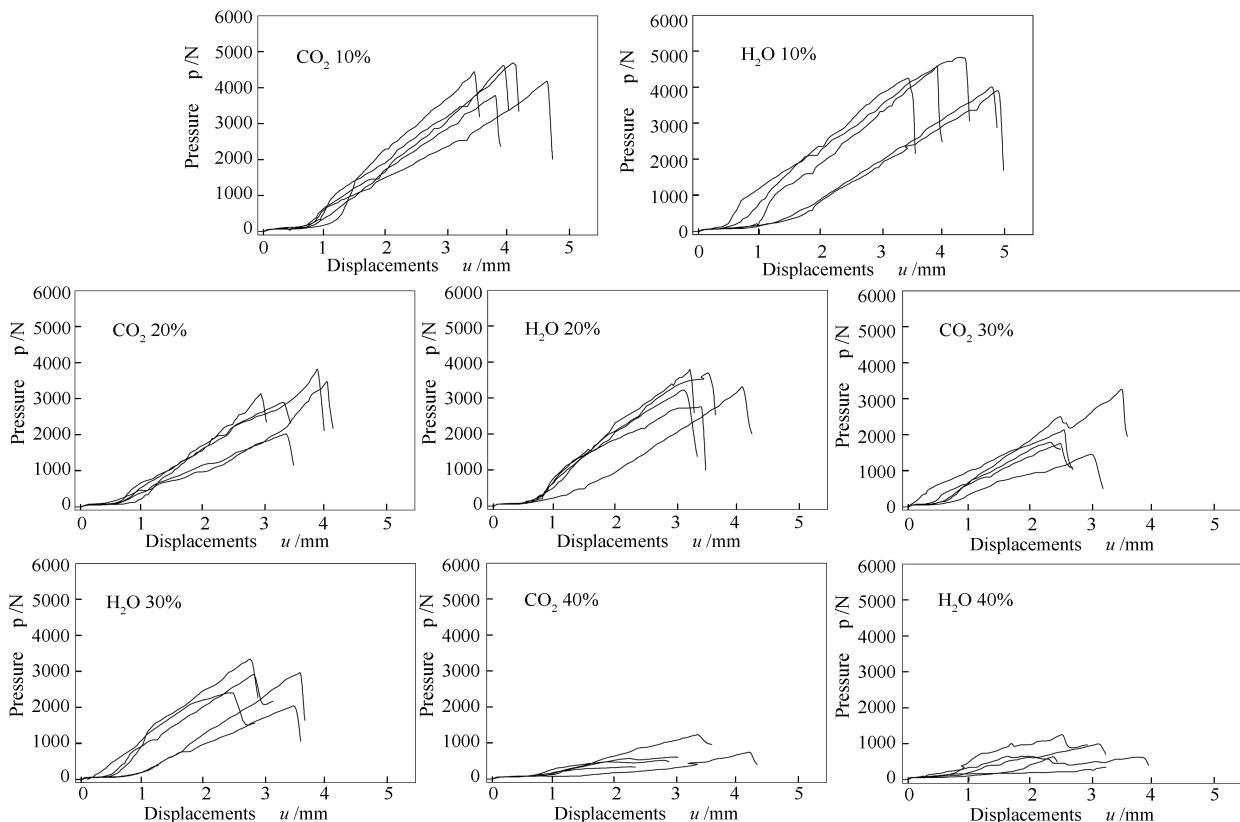


图10 CO₂和水蒸气气化后1200℃下焦炭 $p-u$ 曲线
Figure 10 $p-u$ curve of coke after gasified with CO₂ and steam at 1200℃

图11为CO₂和水蒸气气化后1200℃下焦炭的WOC_u和 u_r 。由图11可知,当溶损率一定时,水蒸气气化后的WOC_u大于CO₂条件。随溶损率增加WOC_u逐渐降低,抗压强度随之降低。当溶损率为40%时大量碳元素气化成CO,焦炭基体结构严重破坏几乎失去强度,形变过程中焦炭基体大量溃散,此时的 u_r 取决于破坏的程度。因此,随反应率增加 u_r 先减后增。溶损率为10%和20%时,水蒸气气化后 u_r 大于CO₂条件。WOC_u和 u_r 变化规律表明水蒸气气化后焦炭抗变形能力增强。

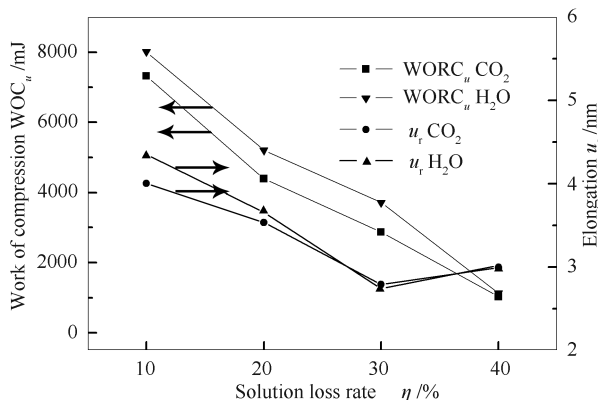


图11 CO₂和水蒸气气化后1200℃下焦炭的WOC_u和 u_r
Figure 11 WOC_u and u_r of coke after gasified with CO₂ and steam at 1200℃

2.3 工业焦炭的高温抗压强度

CO₂ 和水蒸气气化后,不同溶损率下工业焦炭高温抗压强度见图 12。由图 12 可知,随溶损率增加工业焦炭的高温抗压强度逐渐降低,且水蒸气条件下焦炭高温抗压强度高于 CO₂ 条件。但工业焦炭焦化前没有经过压力成型,整体高温抗压强度低于实验室焦炭。当溶损率为 10% 时,水蒸气气化后

焦炭高温抗压强度略微降低,而 CO₂ 气化后则显著降低。当溶损率为 20% 时,气化反应量比较大,不论哪种气体条件下焦炭孔隙结构均被破坏,使水蒸气气化后焦炭高温抗压强度显著降低,但仍然高于 CO₂ 条件。CO₂ 和水蒸气气化后不同温度下工业焦炭抗压强度见图 13。

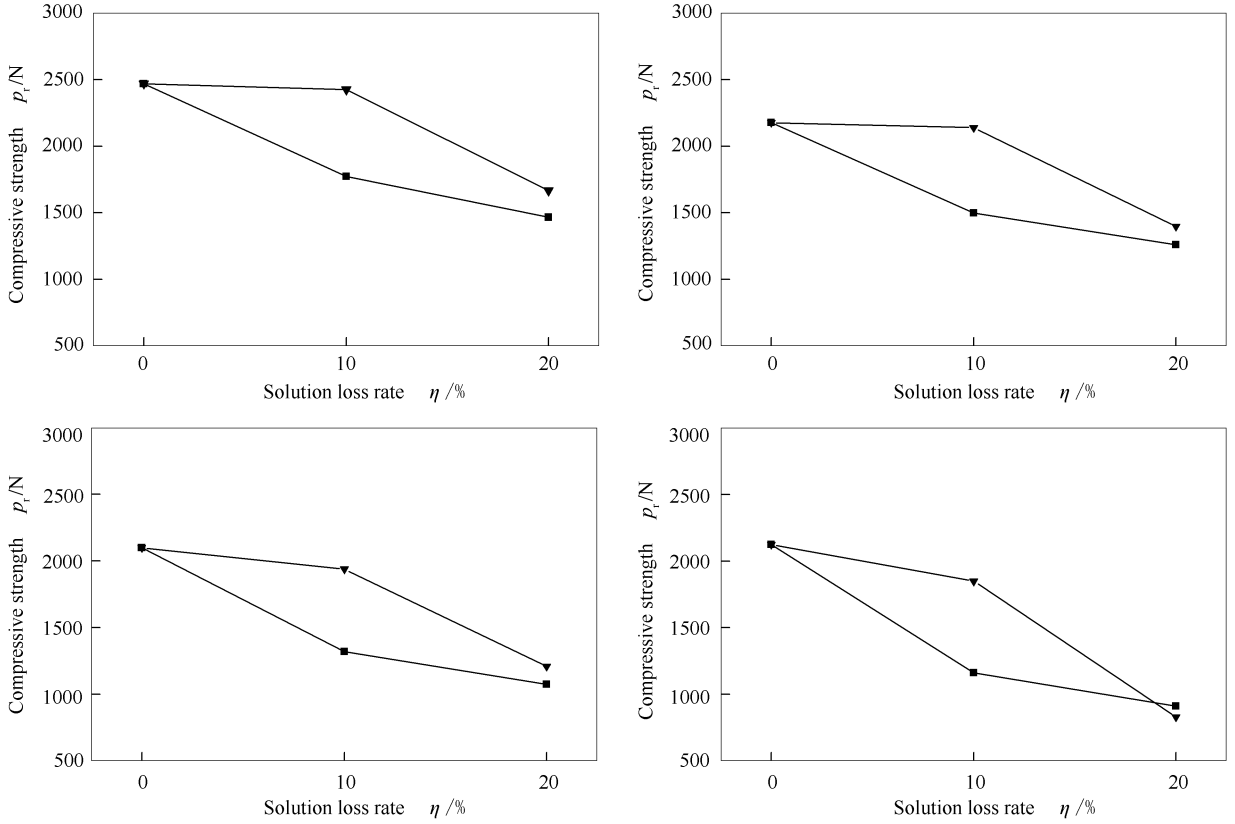


图 12 CO₂ 和水蒸气气化后不同溶损率下工业焦炭高温抗压强度

Figure 12 High-temperature compressive strength of industrial coke at different solution losses after gasified with CO₂ and steam (a): 1 000 °C; (b): 1 100 °C; (c): 1 200 °C; (d): 1 300 °C

■: CO₂; ▼: H₂O

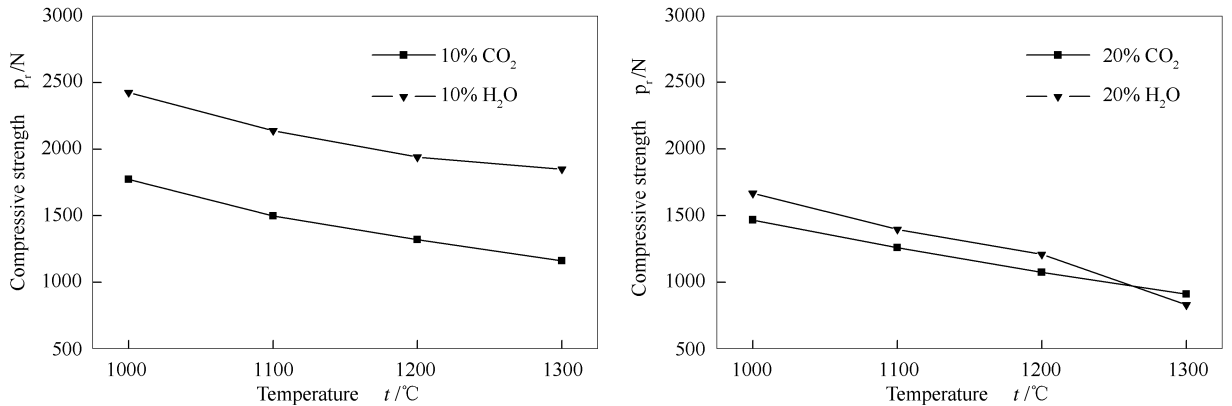


图 13 CO₂ 和水蒸气气化后不同温度下工业焦炭抗压强度

Figure 13 The compressive strength of industrial coke at different temperatures after gasified with CO₂ and steam

由于焦炭中存在大颗粒熔融不良和惰性物,并且还有一定数量的裂纹,使抗压强度随温度升高而降低,且变化幅度明显。CO₂和水蒸气气化后现场焦炭的 $p-u$ 曲线见图 14, CO₂和水蒸气气化后的 p 变化趋势与实验室焦炭相似。水蒸气气化反应后

工业焦炭同样具有较强的抗变形能力。随反应率增加 $p-u$ 曲线斜率减小,高温抗压强度降低。与实验室制备焦炭相比,工业焦炭整体高温抗压强度低,实验结果重现性相对较差,但仍有一定规律性,其高温抗压强度变化规律与实验室焦炭相似。

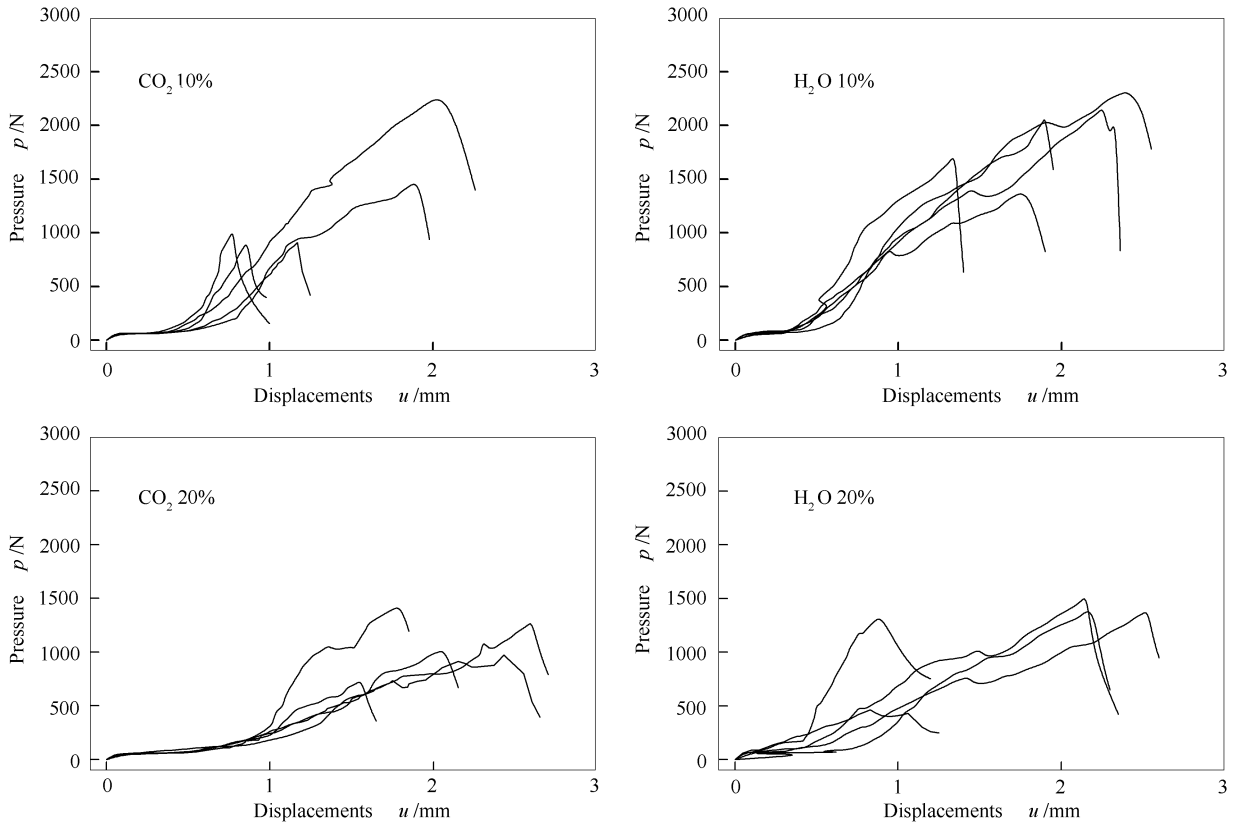


图 14 CO₂和水蒸气气化后 1 200 °C 下现场焦炭 $p-u$ 曲线

Figure 14 $p-u$ curve of industrial coke after gasified with CO₂ and steam at 1 200 °C

3 结论

焦炭与 CO₂ 和水蒸气气化后,随溶损率增加平均孔径和孔隙率增大,溶损率 20% 时比表面积最大。与 CO₂ 气化相比,水蒸气气化后的平均孔径、孔隙率和比表面积均增大,小于 100 μm 的气孔数量相对增加,100 ~ 500 μm 的大孔数量相对减少,孔径分布比较均匀。反应后焦炭高温抗压强度高于 CO₂ 条件。

随溶损率增加焦炭基体结构破坏严重,高温抗压强度逐渐降低。随温度升高抗压强度逐渐降低。

在 1 200 °C 下,随溶损率增加压缩过程焦炭承受压缩功 (WOC_u) 逐渐减小,水蒸气气化后焦炭的 WOC_u 大于 CO₂ 条件,随溶损率增加焦炭的形变量呈降低趋势。相同溶损率条件下水蒸气气化后孔隙结构对焦炭强度损害相对较小。

水蒸气气化后,工业焦炭高温抗压强度整体高于 CO₂ 条件。溶损率为 10% 时 CO₂ 和水蒸气条件下高温抗压强度差别较大,溶损率为 20% 时差别较小。相对实验室制备焦炭,工业焦炭整体高温抗压强度低,变化规律与其相似。

参考文献

- [1] SHEN F L, GUPTA S, LIU Y. Effect of reaction conditions on coke tumbling strength carbon structure and mineralogy[J]. Fuel, 2013, **111** (92): 223-228.
- [2] HERIBERT B. Coal and coke for blast furnaces[J]. ISIJ Int, 1999, **39**(7): 617-624.
- [3] UJISAWA Y, NAKANO K, MATSUKURA Y, SUNAHARA K. Subjects for achievement of blast furnace operation with low reducing agent rate[J]. Tetsu to Hagane, 2006, **92**(12): 1015-1021.
- [4] ARIYAMA T, SATO M. Optimization of ironmaking process for reducing CO₂ emissions in the integrated steel works[J]. ISIJ Int, 2006, **46** (12): 1736-1444.

- [5] KUNDRAT D M, MIWA T, RIST A. Injections in the iron blast furnace a graphics study by means of the rist operating diagram[J]. Metall Mater Trans B, 1991, **22**(3): 363-383.
- [6] DANLOY G, BERTHELEMOT A, GRANT M. ULCOS-Pilot testing of the low-CO₂ blast furnace process at the experimental BF in lulea[J]. Rev Metall, 2009, (1): 1-8.
- [7] FINK F. Suspension smelting reduction: Aew method of hot iron production[J]. Steel Times, 1996, **224**(11): 398-399.
- [8] QIN M S, GAO Z K, WANG G L. Blast furnace operation with full oxygen blast[J]. Iron Steel, 1988, **15**(6): 287-292.
- [9] KASHIWAYA Y, ISHII K. The kinds of reactions in coke gasification by H₂O[J]. Tetsu to Hagane, 1993, **79**(12): 1305-1310.
- [10] 李家新, 汪润江, 王平, 卢开成. 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, 2008, **25**(3): 233-236. (LI Jia-xin, WANG Jian-ping, WANG Ping, LU Kai-cheng. Influence of H₂O-CO₂ gas mixture on coke degradation[J]. J Anhui Univ Technol, 2008, **25**(3): 233-236.)
- [11] TAKATANI K, IWANAGA Y. Rate analysis of gasification of metallurgical coke with CO₂ and H₂O[J]. Tetsu to Hagane, 1989, **75**(4): 594-601.
- [12] 李绍锋, 吴诗勇. 高温下煤焦的碳微晶及孔结构的演变行为[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(5): 513-517. (LI Shao-feng, WU Shi-yong. Evolvement behavior of carbonmicrystal and pore structure of coal chars at high temperatures[J]. J Fuel Chem Technol, 2010, **38**(5): 513-517.)
- [13] 张林仙, 黄戒介, 房倚天, 王洋. 中国无烟煤焦气化活性的研究-水蒸气与二氧化碳气化活性的比较[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(3): 265-269. (ZHANG Lin-xian, HUANG Jie-jie, FANG Yi-tian, WANG Yan. Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification-comparison of reactivity between steam and CO₂ gasificaion[J]. J Fuel Chem Technol, 2006, **34**(3): 265-269.)
- [14] NORIO H, MOTOTSUGU S, SEIJI N. Failure strength of cokes reacted with CO₂[J]. Tetsu to Hagane, 2010, **96**(5): 305-312.
- [15] SAKAI M, NISHIMURA R, NISHIMURA M. Failure strength of metallurgical coke-An approach from materials mechanics[J]. Tetsu to Hagane, 2006, **92**(3): 164-170.
- [16] 方觉, 王兴艳, 郭丽, 邵剑华. 焦炭高温抗压强度研究[J]. 钢铁, 2006, **41**(5): 20-23. (FANG Jue, WANG Xing-yan, GUO Li, SHAO Jian-hua. Research on high temperature compression strength of coke[J]. Iron and Steel, 2006, **41**(5): 20-23.)
- [17] YAMAZAKI Y, HAYASHIZAKI H, UEOKA K. The effect of variation of the coke microstructure with addition of iron ore on the tensile strength of ferrous coke[J]. Tetsu to Hagane, 2010, **96**(9): 536-544.
- [18] YAMAMOTO T, HANAOKA K, SAKAMOTO S. Effect of coke pore structure on coke tensile strength before/after CO₂ reaction and surface-breakage strength[J]. Tetsu to Hagane, 2006, **92**(3): 206-212.
- [19] 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-孔隙率, 比表面积, 孔径分布的变化[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(7): 273-279. (FU Zhi-xin, GUO Zhan-cheng. Variation of pore structure of semi-coke with temperature and spatial location during pyrolysis-Porosity, specific surface area and pore size distribution[J]. J Fuel Chem Technol, 2007, **35**(7): 273-279.)
- [20] BARRANCO R, PATRICK J, SNAPE C, THOMPSON A. Impact of low-cost filler material on coke quality[J]. Fuel, 2007, **86**(14): 2179-2185.
- [21] GUPTA S, DUBIKOVA M, FRENCH D. Effect of CO₂ gasification on the transformations of coke minerals at high temperatures[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(2): 1052-1061.