

文章编号: 0253-240X(2005)06-0671-06

随机孔模型应用于煤焦与 CO₂ 气化的动力学研究

杨帆, 范晓雷, 周志杰, 刘海峰, 龚欣, 于遵宏

(华东理工大学 洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要:考察 970 °C ~ 1 165 °C, 北宿、神府、忻州、潞安煤焦与 CO₂ 在热天平中的气化反应, 用恒温法进行热重分析, 考察煤种、气化温度、灰分对煤焦气化的影响。用随机孔模型模拟北宿煤反应速率与碳转化率的关系曲线, 与未反应芯缩核模型和混合模型模拟结果比较。在化学控制区内, 实验数据用随机孔模型拟合最佳。1 066 °C 和 1 165 °C 气化数据拟合的相关系数为 0.99, 970 °C 拟合效果较差。随机孔模型作为简单、精度高的模型可应用于煤炭气化反应中。应用此模型计算四种煤焦反应活化能、指前因子、孔结构参数、A₀ 等动力学参数值。同一煤种气化反应温度越高初始反应速率越大, 结构参数体现了孔结构变化对反应的影响, 随着温度的升高值减小。

关键词:煤焦; 二氧化碳; 气化; 随机孔模型

中图分类号: TQ54 **文献标识码:** A

研究煤焦气化反应动力学特征的不同模型在文献中有很多报道^[1~5], 向银花等^[6]用修正的混合模型研究煤焦与水蒸气和 CO₂ 的反应性, Kwon 等^[7]用未反应芯缩核模型研究四种煤化程度的煤在 700 °C ~ 900 °C 与 CO₂ 的气化反应, 并进行模拟。张泽凯等^[2]用修正的缩核模型对煤的催化气化进行模拟。未反应芯缩核模型和混合模型应用得较广, 但无法描述煤焦气化反应速率与碳转化率的关系曲线有峰值的现象。当考虑结构影响因素时, 未反应芯缩核模型不能准确描述煤焦气化反应速率和碳转化率变化关系。本文通过不同模型对气化反应情况的模拟, 得出了随机孔模型应用较准确, 充分考虑了煤焦结构对反应的影响。并应用随机孔模型研究了北宿煤焦、神府煤焦、忻州煤焦、潞安煤焦不同挥发分的煤焦在恒定温度下与 CO₂ 的气化反应特性, 得到相关气化数据, 并对其反应数据进行模型化处理。

1 动力学方程及参数

随机孔模型(the random pore model)由 Bhatia 和 Perlmutter^[8]提出, 假设煤焦颗粒具有许多直径不均匀的圆柱形孔, 以孔的内表面作为反应表面, 会发生孔交联, 反应没有固体产物生成。根据反应表面积的变化与转化率和转化时间的关系得:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1-x}{(1-\tau/\sigma)^3} \sqrt{1-\psi \ln \left[\frac{1-x}{(1-\tau/\sigma)^3} \right]} \quad (1)$$

$$x = 1 - (1-\tau/\sigma)^3 \exp(-\tau(1 + \psi\tau/4)) \quad (2)$$

式中 τ 是无因次时间, ρ 表示气化开始时的情况, ψ 、 σ 分别是表示结构和颗粒尺寸的参数, 表达式为:

$$\tau = K_s C_n S_0 t / (1-\varepsilon_0) = A_0 t \quad (3)$$

$$\psi = 4\pi L_0 (1-\varepsilon_0) / S_0^2 \quad (4)$$

$$\sigma = R_0 S_0 / (1-\varepsilon_0) \quad (5)$$

初始结构是用反应比表面积 S_0 , 单位体积孔长 L_0 , 颗粒半径 R_0 和孔隙率 ε_0 表示。表面反应是用反应气浓度 C 的反应速率常数 K_s 和反应速率级数 n 表示。式(3)中的参数 A_0 为初始反应速率。对(2)式微分, 整理后得到气化反应速率与碳转化率的关系式:

$$dx/dt = A_0(1-x) \sqrt{1-\psi \ln(1-x)} \quad (6)$$

2 实验部分

2.1 煤质分析 煤焦样由四种不同煤化程度的煤制得, 四种煤分别是: 潞安煤、忻州煤、神府煤、北宿煤, 煤质分析见表 1。

2.2 实验过程 实验选取 WRT-3P 型高温微量热天平, 具有微机数据处理系统的热重分析仪。仪器采用两路进气(顶部与侧路), 顶路(100 mL/min)气体起到保护天平的作用, 是提供惰性气氛与反应气氛的气路, 侧路(75 mL/min)则始终通惰性气体, 用来带走生成气体, 并提供惰性气氛。

制焦: 试验前先接通电源预热仪器, 并通入 30 min 惰性气体(Ar)置换天平室与加热炉中的空气, 取 2 mg 左右, 粒度在 80 目 ~ 120 目煤样放入铂金坩锅中, 称重后从室温以 30 °C/min 升温速率升

收稿日期: 2005-04-16; 修回日期: 2005-08-21。

基金项目: 国家自然科学基金(20576038); 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2004CB217704)。

联系作者: 周志杰, Tel: 021-64252522。

作者简介: 杨帆(1978-)女, 吉林松原人, 硕士研究生。E-mail: fanyang03@163.com。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal

Sample	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
	M	A	V	FC	C	H	N	St	O
Luan coal	1.01	15.16	14.07	69.67	75.63	3.54	1.31	0.35	2.91
Xinzhou coal	3.18	25.54	25.56	47.72	58.51	3.82	1.08	1.14	6.73
Shenfu coal	6.29	6.84	32.17	54.70	69.69	4.13	0.90	0.40	11.75
Beisu coal	2.45	5.88	41.15	50.52	74.78	5.08	0.15	2.80	8.86

至 600 °C ,恒温 20 min 制焦。

气化 :制焦结束后以同样的升温速率升至气化温度 ,把顶部气路切换成 CO₂ 气体 ,恒温下气化至反应完成。气化温度为 970 °C、1 066 °C、1 165 °C。实验完成后(样品质量变化不大时)继续通入惰性气体直到温度降至 200 °C 以下。

热解与升温过程都在 Ar 气氛下进行 ,气化时把顶路的惰性气体切换成反应气体。整个过程计算

机自动采样并绘出失重曲线。

3 结果与讨论

3.1 气化温度与煤样对碳转化率的影响 根据仪器绘出失重曲线及相关的原始数据 ,由 $x = (w_0 - w)/(w_0 - A) \times 100\%$ 计算出四种煤焦与 CO₂ 在不同温度气化时的碳转化率 ,并绘出碳转化率与时间曲线 ,见图 1。

由图 1 可看出 ,四种煤焦与 CO₂ 的反应性都随着

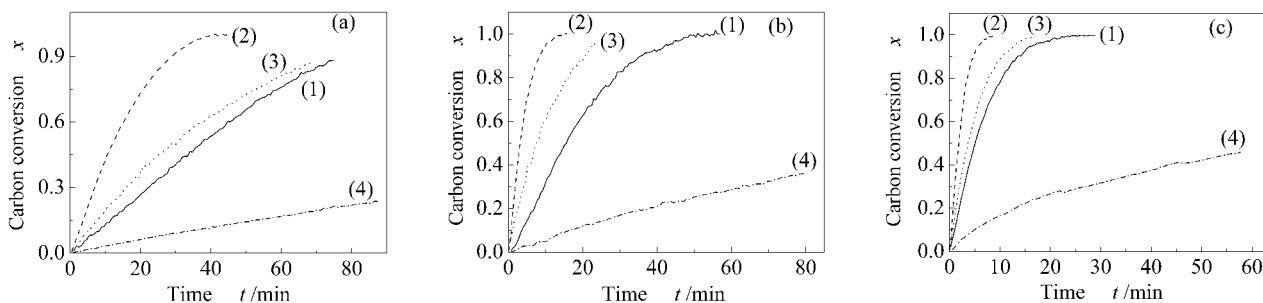


图 1 四种煤焦在不同温度下的碳转化率与时间的关系曲线

Figure 1 Relationship between four char conversions and time at (a) 970 °C (b) 1 066 °C (c) 1 165 °C

(1) Beisu char ;(2) Shenfu char ;(3) Xinzhou char ;(4) Luan char

温度的升高呈现增加的趋势。比较四种煤焦 ,反应速率由快到慢依次是 :神府煤焦、忻州煤焦、北宿煤焦、潞安煤焦。挥发分对焦的结构有一定影响 ,在制焦时 ,挥发分从煤中脱除 ,使煤的孔结构发生变化(孔隙增大 ,孔的比表面积增加) ,提供了更多的反应接触面 ,有利于气化剂与反应表面接触 ,利于气化反应。

3.2 原煤中的金属元素对煤焦气化活性的影响

由表 1 和图 1 可看出 ,北宿煤焦挥发分的质量分数最高 ,但是反应速率比神府煤焦和忻州煤焦低。Koepsel 等^[9,10]指出含灰褐煤与 CO₂ 的转化速率比脱灰褐煤高 30 倍 ~ 50 倍 ,主要是因为其中含有催化活性的元素(碱金属及其化合物) ,Na、Ca、K、Fe 等元素都有加快煤焦气化速率的作用 ,Na 元素的质量分数 1% 时 ,可使煤与 CO₂ 的气化速率提高 12 倍 ~ 17 倍 ,Ca 元素的质量分数 2% 时 ,可使其提高 3.3 倍 ~ 9 倍 ,K 元素的质量分数 0.11% 时 ,也可

使其提高 2 倍。多种元素对于气化反应的共同作用比单一元素要高。

用 ICP-AES 热电 TJAIRIS1000 型原子分光光度计对四种煤进行金属元素分析 ,结果见表 2。

表 2 不同金属元素在原煤中的质量分数

Table 2 Metal element analysis of four coals

	Beisu coal	Shenfu coal	Xinzhou coal	Luan coal
$w_{Na}/\%$	0.00117	0.0186	0.00810	0.00615
$w_{Ca}/\%$	0.662	0.960	0.907	0.722
$w_{Fe}/\%$	0.370	0.133	0.0962	0.154
$w_K/\%$	0.00160	0.00349	0.00220	0.00399
$w_{Ni}/\%$	1.25E-4	1.50E-4	5.00E-5	2.99E-4
$w_{Cr}/\%$	2.00E-4	1.25E-4	1.25E-4	1.49E-4

从表 2 可知 ,神府煤中 Na 元素质量分数最高 ,是北宿煤的 15 倍 ,忻州煤的 Na 质量分数是北宿煤的 7 倍 ,神府煤与忻州煤的 Ca 质量分数比北宿煤高。其他有效的催化元素 Fe、K、Ni 相差不多 ,起阻

碍作用的元素 Cr 也相差不多。上述原因决定北宿煤焦在挥发分高的情况下气化速率反而比神府与忻州煤焦低。

3.3 不同气化模型对北宿煤焦与 CO₂ 气化的模拟结果 许多学者针对煤气化时所定煤种、反应条件、目的的不同, 选用不同的模型来模拟煤焦与 CO₂ 反应时气化反应速率与碳转化率关系。但无法模拟反应在 $x = 0.3$ 附近时反应速率出现峰值的情况, 随机孔模型可满足这种情况。此处选用随机孔模型与比较常用的未反应芯缩合模型和混合模型进行比较。

3.3.1 北宿煤焦气化的实验气化速率曲线与不同模型的拟合曲线 未反应芯缩合模型是假设反应从

粒子表面开始, 形成灰层, 未反应芯不断缩小, 但是气化剂始终在未反应芯的外表面反应, 不渗透到芯核内部。模型反应控制时反应速率表达式:

$$dx/dt = K_1(1-x)^{2/3}$$

混合模型是研究者综合了均相模型 $dx/dt = K(1-x)$ 和未反应芯缩合模型两种情况, 既考虑了经验因素又考虑部分物理参数的意义, 反应表达式为:

$$dx/dt = K_2(1-x)^n$$

图 2 中 (a)、(b)、(c) 即为随机孔模型、未反应芯缩核模型和混合模型对粒径在 80 目 ~ 120 目的北宿煤焦与 CO₂ 在 970 °C、1 066 °C、1 165 °C 气化时的模拟情况。

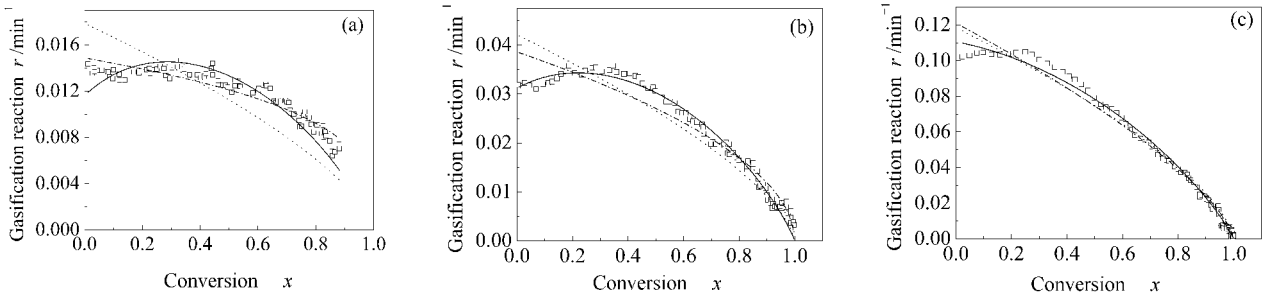


图 2 三种模型拟合北宿煤与 CO₂ 气化反应速率与碳转化率关系曲线

Figure 2 Beisu char experimental and three fitted reaction rates as a function of conversion

at (a) 970 °C (b) 1 066 °C (c) 1 165 °C

□ experimental data ; — the random pore model fit curve ; ... the shrinking unreacted-core model reaction fit curve ;
--the integrated model fit curve

从图2可以看出, 随机孔模型描述北宿煤焦气化反应速率与碳转化率的关系比其他两个模型好。

3.3.2 不同模型拟合北宿煤焦气化的参数比较 由随机孔模型、未反应芯缩核和均相模型模拟北宿煤焦气化反应的参数见表 3。

未反应芯缩合模型是混合模型中 $n = 1/3, 2/3$ 时的情况, 混合模型认为反应级数只与煤种有关, 但是由混合模型所拟合的参数(见表 3)可以看出, n 值在不同温度下的变化很大。按照混合模型的假设, 北宿煤焦在不同温度下气化时所计算出的 n 值

应该近似, 但事实却相反。缩核模型与混合模型的反应速率常数随着温度的升高而增大符合模型的假设。

随机孔模型的参数 A_0 与温度有关, 从表 3 中看出, A_0 随着温度的升高而增大。 ψ 值随着温度的升高而降低, 可能由于热天平是缓慢升温的 (30 °C/min), 样品一直在炉体中由热解温度升到气化温度, 三个气化温度每个相差 100 °C, 即样品在气化前, 经历了不同的升温过程, 随着温度升高煤焦样不断有挥发分逸出, 使煤焦的孔结构增大, 产生裂

表 3 不同温度下三种模型对北宿煤焦气化曲线拟合的参数

Table 3 Parameters about Beisu char fitted by three kinetics models at different temperatures

Temp. $t/^\circ\text{C}$	Random pore model			Unreacted core shrinking reaction regime		Integrated model		
	A_0	ψ	R^2	K_1	R^2	K_2	n	R^2
970	0.0116	6.16	0.820	0.0179	-0.0961	0.0149	0.297	0.870
1066	0.0312	3.99	0.980	0.0421	0.900	0.0386	0.512	0.940
1165	0.110	1.46	>0.990	0.118	0.990	0.121	0.701	0.990

纹,改变煤焦的结构。即气化温度越高煤焦孔结构变化的越大,孔隙越大。

从表 3 还可以看出,随机孔模型和混合模型要比未反应芯缩核模型模拟效果好,未反应芯缩核反应化学控制在 970 °C 下无法拟合,随机孔模型在 970 °C 时拟合差些,高温下比混合模型拟合效果好。

平均标准差表达式如下:

$$e = \left\{ \sum_{i=1}^N \left| (r_{\text{exp}} - r_{\text{pred}}) / r_{\text{exp}} \right| \right\} / N \quad (7)$$

表 4 平均标准差分析

Table 4 Average normalized errors of three model prediction

Temp. <i>t</i> / °C	Random pore model	Unreacted core shrinking reaction regime	Integrated model
970	0.0755	0.245	0.0612
1066	0.126	0.846	0.148
1165	0.334	0.707	0.644

表 4 是用平均标准差的方法对三种模型拟合北宿煤焦的误差分析数据。由表 4 可以看出,随机孔模型的整体效果最好,其次是混合模型,未反应芯缩核模型。缩核模型与混合模型无法解释气化反应速率随碳转化率的变化中先出现最高峰然后再逐渐下降的走势,而随机孔模型把它解释为孔的发展与交联。通过相关系数与平均标准差比较三种模型拟合北宿煤焦气化的效果,随机孔模型拟合效果较好。

3.3.3 不同模型拟合北宿煤焦气化的活化能和指前因子 随机孔模型的指前因子与活化能:由式(3)可看出,随机孔模型参数与 K_s 、 C_n 、 S_0 、 ε_0 有关,在实验过程中,气化剂 CO_2 的流量保持不变, S_0 、 ε_0 与初始煤的性质有关,为定值。根据 Arrhenius 经验方程,令 $K_s = k_s \times e^{-E/RT}$, $k_s \times \frac{C_n S_0}{1 - \varepsilon_0} = k_A$ 代入(3)式得:

$$A_0 = \frac{K_s C_n S_0}{1 - \varepsilon_0} = k_s e^{-\frac{E}{RT}} \times \frac{C_n S_0}{1 - \varepsilon_0} = k_A \times e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8)$$

表 6 不同温度下随机孔模型对四种煤焦气化曲线的拟合参数

Table 6 Parameters about four char fitted by the random pore models at different temperatures

Sample Parameters <i>t</i> / °C	Beisu char		Shenfu char		Xinzhou char		Luan char	
	A_0	ψ	A_0	ψ	A_0	ψ	A_0	ψ
970	0.0116	6.16	0.0434	2.65	0.0195	2.00	0.00768	1.20
1066	0.0312	3.99	0.180	1.29	0.0798	0.867	0.0282	0.000480
1165	0.110	1.46	0.310	1.74	0.174	0.617	0.0899	-0.496

式中 k_A 为随机孔模型的指前因子, E 为活化能。

利用式(8)对随机孔模型、未反应芯缩核模型与混合模型拟合北宿煤焦得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图,求出指前因子与活化能,计算结果见表 5。

表 5 不同模型求取的北宿煤焦活化能与指前因子

Table 5 Beisu char activation energy and frequency factor by different model

	Random pore model	Unreaction core shrinking reaction regime	Integrated model
$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_A = 168$	$E_1 = 141$	$E_2 = 156$
k / min^{-1}	$k_A = 1.29 \times 10^5$	$k_1 = 1.49 \times 10^4$	$k_2 = 5.45 \times 10^4$

3.4 随机孔模型对四种煤焦气化的模拟 用随机孔模型模拟北宿煤焦、神府煤焦、忻州煤焦、潞安煤焦在三个气化温度下与 CO_2 的气化曲线。图 3 为用此模型模拟的曲线。

由式(7)求取四种煤焦在不同的温度下气化时由随机孔模型拟合的参数,结果见表 6。

A_0 与反应速率常数、气化剂浓度、反应级数、初始反应表面积及初始孔隙率有关,见式(3)除了反应速率,其他几项均是定值,因此温度升高时,其气化速率升高, A_0 也随之升高。从图 3 和表 6 中看出,不同煤种同一温度下, A_0 越大,反应速率也越高。

ψ 是结构参数,与煤焦的反应比表面积 S_0 、孔的总长度 L_0 以及孔隙率 ε_0 有关,见式(4)。可以看出,孔隙率越大,式中分子越小,反应比表面积越大,分母越大。且反应比表面积对孔结构参数的影响是 2 次方关系,比孔的总长和孔隙率对结构参数影响大。 ψ 值较大时,显示有最大表面产生, ψ 值较小时则没有。这个最大表面的产生与两个相反的影响因素相关,即与孔相关的反应表面的增加及孔逐渐交联而产生崩塌时所致的这些表面的消失。当孔结构参数 ψ 很小时,在整个转化过程中表面减小的现象将覆盖表面的增加现象。

由图 3 可看出,反应速率曲线的相对最高点的

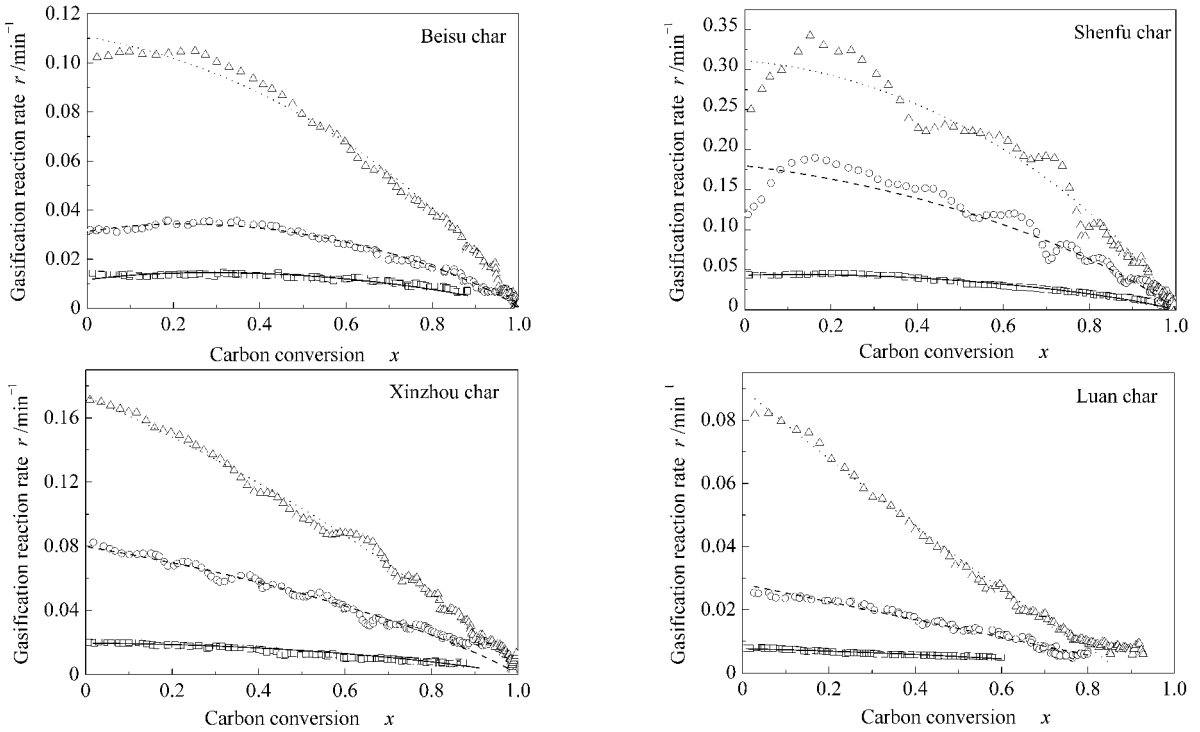


图 3 不同温度时随机孔模型拟合四种煤焦的曲线

Figure 3 Four coal char fit curve by the random pore model at different temperatures

□ 970 °C fitted curve ; ○ 1066 °C fitted curve ; △ 1165 °C fitted curve ;

.... 970 °C experimental data ; - - - 1066 °C experimental data ; ... 1165 °C experimental data

弧度是随温度依次降低的。即北宿煤焦在气化时随着气化温度的升高,它的孔增长的速度相对于孔消亡的速度是降低的。在较低温度下,气化剂进入煤焦颗粒内部进行反应,同时只有气体产物没有固体产物生成,所以煤焦的孔壁就越来越薄,孔就越来越大,孔数不变,反应比表面积就越来越大。继续反应,有些孔壁就先一步崩塌,随之崩塌现象也越来越多,这就是反应速率与碳转化率曲线上有峰的原因。而在较高温度下,气化剂进入煤焦颗粒内部迅速进行反应,在很短的时间里就使表面积达到最大,开始崩塌,同时又产生新的孔隙。这就是高温比低温峰的曲线弧度小,且峰提前的原因。

利用式(8)对随机孔模型拟合四种煤焦得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图,求出指前因子与活化能,计算结果见表 7。

表 7 四种煤焦的 E_A 和 k_0

Table 7 Four coal char apparent activation energy and frequency factor

Sample parameters	Beisu char	Shenfu char	Xinzhou char	Luan char
$E_A / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	168	149	164	184
k_0 / min^{-1}	1.29×10^5	8.92×10^4	1.78×10^5	4.36×10^5

由图 1、表 7 看出,活化能越大,煤焦反应活性越差,温度对反应速率的影响越大,如潞安煤,随温度升高,反应速率增加的快。

符号说明:

 A —焦中灰分的质量分数($w\%$,干基); A_0 — $\frac{K_s C_n S_0}{1 - \varepsilon_0}$ (min^{-1}); C —气化剂浓度 (mol/m^3); E 、 E_1 、 E_2 、 E_A —反应活化能 (kJ/mol); e —平均标准差; k_s 、 k_A 、 k_0 —指前因子 (min^{-1}); K_1 、 K_2 、 K_s —反应速率常数 (min^{-1}); L —每单位体积随机孔系统的孔长 (m/m^3); N —数据点个数; n —反应级数; r —气化反应速率 (min^{-1}); r_{exp} —试验所测反应速率 (min^{-1}); r_{pred} —模型拟合预测反应速率 (min^{-1}); R_0 —颗粒的直径 (m); S —每单位体积的活性表面积 (m^2/m^3); t —反应时间 (min); x —碳转化率;

ψ —结构参数；
 σ —颗粒尺寸参数；
 τ —无因次时间；

ε_0 —初始孔隙率；
 0 —气化开始

参考文献：

- [1] 徐振刚, 刘国海, 于涌年. 煤催化气化反应的收缩模型[J]. 化工学报, 1988, **39**(4):488-494.
 (XU ZHEN-gang, LIU Guo-hai, YU Yong-nian. Shrinking unreacted-core model for catalytic steam gasification of Jiao Zuo anthracite[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1988, **39**(4):488-494.)
- [2] 张泽凯, 王黎, 刘业奎, 冯霄. 煤催化气化的修正缩核反应模型研究[J]. 西安交通大学学报, 2003, **37**(11):1190-1193.
 (ZHANG Ze-kai, WANG Li, LIU Ye-kui, FENG Xiao. Study of modified unreacted-core shrinking model of catalytic carbon gasification[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2003, **37**(11):1190-1193.)
- [3] 吴学成, 王勤辉, 骆仲决, 方梦祥, 岑可法. 不同常压流化床煤气化方案的模型预测: I 模型建立及验证[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(3):287-291.
 (WU Xue-cheng, WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang, FANG Meng-xiang, CEN Ke-fa. Kinetic model prediction for various coal gasification schemes in a fluidized bed: I Model establishment and validation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(3):287-291.)
- [4] STRUIS R P W J, von SCALA C, STUCKI S, PRINS R. Gasification reactivity of charcoal with CO₂: Part I conversion and structural phenomena[J]. Chem Eng Sci, 2002, **57**(17):3581-3592.
- [5] SINAG A, SINEK K, TEKES A T, MISIRLIOGLU Z, CANEL M, WANG L. Study on CO₂ gasification reactivity of chars obtained from Soma-Isiklar lignite(Turkey) at various coking temperatures[J]. Chem Eng Process, 2003, **42**(12):1027-1031.
- [6] 向银花, 李海滨, 黄戒介, 张建民, 王洋. 气氛对神木煤部分气化煤焦再气化动力学参数的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(2):151-154.
 (XIANG Yin-hua, LI Hai-bin, HUANG Jie-jie, ZHANG Jian-min, WANG Yang. Effect of atmosphere on the regasification kinetic parameters of char partially gasified from Shenmu coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(2):151-154.)
- [7] KWON T-W, KIM S D, FUNG P C. Reaction kinetics of char-CO₂ gasification[J]. Fuel, 1988, **67**(4):530-535.
- [8] BHATIA S K, PERLMUTTER D D. A random pore model for fluid-solid reactions: I isothermal, kinetic control[J]. AIChE Journal, 1980, **26**(3):379-385.
- [9] KOEPEL R, ZABAWSKI H. Catalytic effects of ash components in low rank coal gasification: 1 Gasification with carbon dioxide[J]. Fuel, 1990, **69**(3):275-281.
- [10] KOEPEL R, ZABAWSKI H. Catalytic effects of ash components in low rank coal gasification: 2 Gasification with steam[J]. Fuel, 1990, **69**(3):282-288.

Kinetics of coal char gasification with CO₂ Random pore model

YANG Fan, FAN Xiao-lei, ZHOU Zhi-jie, LIU Hai-feng, GONG Xin, YU Zun-hong

(Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The gasification of Beisu, Shenfu, Xinzhou and Luan coal chars with CO₂ at 970 °C ~ 1 165 °C was studied by the isothermal thermogravimetric analysis(TGA) under the condition of chemical reaction control. The effects of coal types, temperature and ash content in coal on the char gasification with CO₂ were examined. The random pore model, the unreacted shrinking core reaction model and the integrated model were tested by the experimental data respectively. The results show that the random pore model is the best to fit the experiment data among three kinetic models, which has a correlation coefficients of 0.99 both at 1 066 °C and 1 165 °C. The kinetic parameters(E , k_0 , A_0 , ψ) are obtained. A_0 is bigger when the gasification temperature is higher. ψ as the initial pore structure parameter is affected by the change of pore structure at different pyrolysis temperatures. It becomes smaller when the gasification temperature increases.

Key words: coal char; carbon dioxide; gasification kinetics; the random pore model

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(20576038); Major State Basic Research Development Program of China(973 Program, 2004CB217704).

Corresponding author: ZHOU Zhi-jie, Tel: 021-64252522.

Author introduction: YANG Fan(1978-), female, Graduate student. E-mail: fanyang03@163.com