

文章编号: 0253-2409(2016)12-1416-06

## 煤焦 CO<sub>2</sub> 气化反应动力学及内扩散对气化过程的影响分析

李位位<sup>1,2</sup>, 黄戒介<sup>1,\*</sup>, 王志青<sup>1</sup>, 段会文<sup>1,2</sup>, 李俊国<sup>1</sup>, 房倚天<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用热重分析仪考察了气化温度(850–1 150 °C)和煤焦粒径(< 60、505、950、1 515、2 000 μm)对常压下神木煤焦气化反应的影响。在此基础上,运用体积模型、缩核模型和随机孔模型研究了煤焦常压二氧化碳气化反应动力学,分析了内扩散对煤焦气化反应的影响。结果表明,随机孔模型能够准确预测反应速率随煤焦转化率的变化。基于本征动力学数据,通过对 Thiele 模数、内扩散效率因子的计算,并将其与实验效率因子相比较,发现计算效率因子能够评估内扩散对初始气化反应的影响,但不能准确评估整个气化过程中内扩散对气化反应的影响。

**关键词:** 气化; 煤焦; 随机孔模型; 内扩散; 效率因子

中图分类号: TQ546

文献标识码: A

## Reaction kinetics of coal char gasification with CO<sub>2</sub> and the effect of internal diffusion on the gasification

LI Wei-wei<sup>1,2</sup>, HUANG Jie-jie<sup>1,\*</sup>, WANG Zhi-qing<sup>1</sup>, DUAN Hui-wen<sup>1,2</sup>, LI Jun-guo<sup>1</sup>, FANG Yi-tian<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effects of temperature (850–1 150 °C) and particle size (< 60, 505, 950, 1 515 and 2 000 μm) on the gasification of Shenmu coal char with CO<sub>2</sub> were investigated by using thermogravimetric apparatus (TGA) under atmospheric pressure. Three kinetic models of volumetric, shrinking core and random pore were applied to validate the experimental results, which illustrates that the random pore model can accurately predict the conversion rate for coal char gasification. Thiele modulus and effectiveness factor were determined on the basis of the intrinsic kinetic rate at 850–1 000 °C; a comparison between calculated and experimental effective factors suggests that the calculated effective factor can give a quantitative estimation of the effect of internal diffusion on the initial stage of gasification, but cannot describe the whole gasification process.

**Key words:** gasification; coal char; random pore model; intra-particle diffusion; effective factor

中国的煤炭利用存在利用率低、环境污染严重等问题,煤炭的高效清洁利用成为中国能源发展的主要方向。煤气化技术是煤炭综合利用和洁净煤技术的主要方法,是发展现代煤化工的重要基础<sup>[1]</sup>。气化反应属于非均相气固反应,反应速率明显小于热解速率,是整个气化过程的速率控制步骤,因此,气化反应及其动力学对反应器的设计和稳定操作十分关键<sup>[2]</sup>。而几种气化反应中,氧气、水蒸气的气化反应速率较二氧化碳的快,因此,研究煤焦与二氧化碳的气化特性具有代表性。

高温下,气化反应速率受内扩散影响。随着粒径的增大,即使温度较低,内扩散也影响气化反应。

这是因为颗粒内气化剂的浓度差较大,内部气化剂的浓度低于颗粒外部气化剂的浓度,因此,大颗粒煤焦的表观反应速率低于本征反应速率。然而,煤气化动力学研究主要集中在本征动力学研究<sup>[3–6]</sup>,对表观反应速率及内扩散的影响研究报道较少。而后者对特定气化技术的开发更为重要。例如,流化床气化过程中,进料粒径为 0–6 mm,设计和模拟计算中就不能简单采用本征动力学数据,需采用表观反应速率,因此,必须研究内扩散对气化反应的影响。扩散对气化反应影响的研究中,林善俊等<sup>[7]</sup>运用热重分析仪,在不同温度(850–1 100 °C)、不同粒径(45–500 μm)的条件下研究了内扩散对煤和石油焦

Received: 2016-07-29; Revised: 2016-10-09.

\* Corresponding author. Tel/Fax: 0351-2021137, E-mail: huangjj@sxicc.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21506242) and Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA07050100).

国家自然科学基金(21506242)和中国科学院战略性先导科技专项(XDA07050100)资助

水蒸气气化反应初始速率的影响。Ollero 等<sup>[8]</sup>通过对不同颗粒生物质焦气化反应的研究,提出了能够预测扩散影响的动力学模型。Mani 等<sup>[9]</sup>、Kim 等<sup>[10]</sup>进行了煤焦或麦秸秆焦 CO<sub>2</sub> 气化研究,考察了内扩散影响。因此,内扩散对气化的影响已获得了研究人员的重视,但现有的内扩散研究中,大多数运用计算效率公式探讨内扩散对气化初始反应速率的影响,并没有运用实验值进行验证,更重要的是没有考虑整个内扩散对气化反应过程的影响。

本研究对不同粒径神木煤焦颗粒 CO<sub>2</sub> 气化反应动力学进行了研究,计算了 Thiele 模数和整个气化过程中的内扩散效率因子,并将其与实验内扩散效率因子进行对比,考察了不同碳转化率下内扩散对气化反应的影响程度。

表 1 煤和煤焦的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of Shenmu (SM) coal and the residual char

Sample	Proximate analysis w <sub>ad</sub> /%				Ultimate analysis w <sub>ad</sub> /%				
	V	M	A	FC	C	H	O*	N	S <sub>t</sub>
SM coal	32.46	1.56	6.73	59.25	75.78	4.65	10.12	1.01	0.15
SM char	1.40	0.57	10.31	87.72	86.77	0.70	0.28	1.24	0.13

\*: determined by difference

## 1.2 气化实验

采用 Setaram 综合热重分析仪研究不同粒径神木煤焦的恒温二氧化碳气化行为,气化温度 850–1 150 °C。实验步骤如下:称取(6±0.5) mg 样品放入铂金坩埚,在 100 mL/min 氮气下,以 30 °C/min 的升温速率升至所需温度,停留 3 min,将氮气切换为 140 mL/min 二氧化碳。恒温气化至质量不再变化。实验过程中的质量变化由计算机自动记录。通过减小粒径可以消除内扩散<sup>[9–12]</sup>,在一定温度范围内获得本征动力学数据。因此,本实验最小粒径选为 < 60 μm,该粒径范围内可以得到消除内扩散的数据。此外,为了准确评估内扩散对气化反应过程的影响,实验中需消除外扩散的影响。在预实验中,二氧化碳流量为 140 mL/min 时能够消除不同粒径煤焦在不同温度下气化反应的外扩散影响。每个实验重复两次以上用于确保实验结果的准确性。

## 1.3 数据处理

热重实验中,煤焦气化的转化率由式(1)计算得到:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{\text{ash}}} \quad (1)$$

式中,  $m_0$ 、 $m_t$ 、 $m_{\text{ash}}$  分别代表样品的初始质量、反应时间为  $t$  时的质量和灰分的质量。

## 1 实验部分

### 1.1 半焦样品的制备与性质

为了更接近实际气化过程,选取神木(SM)烟煤快速热解焦作为气化原料。其制备在快速热解固定床反应器上完成。热解开始前,将 10 g 原煤置于反应器的顶部,通入 200 mL/min 氮气作为保护气,炉温升至 850 °C,维持 30 min,待系统稳定后,将吊篮快速落至反应器中部的恒温区开始热解,充分反应 30 min,迅速将吊篮提回到反应器顶部,在氮气气氛下冷却至室温,取出焦样,研磨、筛分,进而得到所需粒径煤焦颗粒,其平均粒径为 < 60、505、950、1 515、2 000 μm。神木烟煤和煤焦的工业分析和元素分析见表 1。

气化反应速率的定义为式(2):

$$r = \frac{-1}{m_0 - m_{\text{ash}}} \frac{dm}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤焦气化反应动力学模型

世界各国已经对不同煤阶煤及热解煤焦的气化动力学进行了大量的研究,建立了多个描述气化反应速率的模型。其中,体积模型、缩核模型、随机孔模型是最常见的三种动力学模型。

体积模型[VM]假设反应均匀地发生在整个颗粒内,反应进行时固体颗粒的粒径不变,煤焦的密度均匀地变化,气化反应速率和颗粒粒径无关,反应速率的表达式为<sup>[13]</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{VM}}(1-x) \quad (3)$$

未反应收缩核模型[SCM]假设煤焦颗粒为球形,反应从粒子外表面开始,随着反应的进行,反应表面逐渐向内表面,未反应核不断减小,已反应部分形成灰层,但总体尺寸不变。反应速率表达式为<sup>[14]</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{SCM}}(1-x)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

随机孔模型[RPM]假设内部的微孔是随机分

布的,存在不同的大小和方向,反应发生在微孔的表面上进行。速率表达式为<sup>[15]</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = k_{RPM}(1-x) [1 - \psi \ln(1-x)] \quad (5)$$

式(3)、(4)、(5)中, $x$ 是煤焦反应转化率(如式(1)所示), $k_{VM}$ 、 $k_{GM}$ 和 $k_{RPM}$ 分别代表三种动力学模型下的反应速率常数, $\psi$ 代表煤焦的结构参数。

根据 Arrhenius 方程:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

式中, $k$ 、 $E$ 、 $k_0$ 、 $R$ 、 $T$ 分别代表反应速率常数、活化能、指前因子、气体常数、气化温度。

方程(6)两边取对数可得:

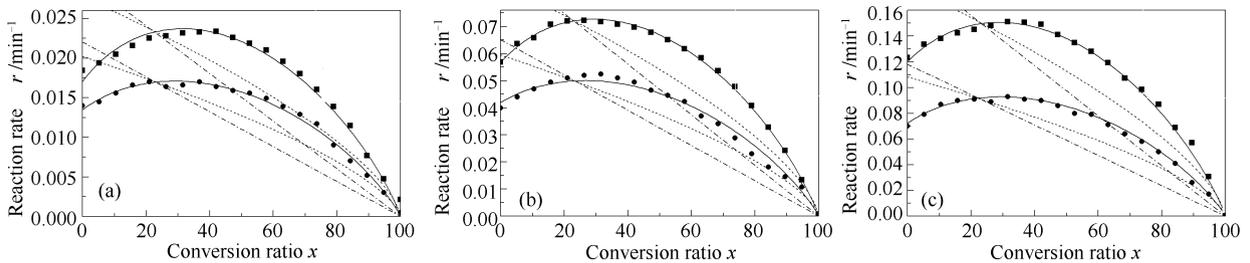


图1 三种模型拟合 SM 煤焦与 CO<sub>2</sub> 气化反应速率与碳转化率的关系

Figure 1 Gasification rate vs. conversion curves fitted by different models at 900 °C (a), 950 °C (b), and 1000 °C (c)  
 --- : volumetric model; ---- : shrinking core model; — : random pore model; ■ : <60 μm; ● : 1515 μm

## 2.2 温度对神木煤焦气化反应的影响

图2为不同温度下<60 μm和950 μm煤焦颗粒气化时的碳转化率随时间的变化。由图2可知,气化温度越高,相同气化时间反应达到的碳转化率

越高。在气化温度900 °C时,气化反应相对缓慢。对于<60 μm的细粉颗粒,45 min内转化率为70%,相同时间内,气化温度升高到1000 °C煤焦已完全反应,该趋势在其他粒径SM煤焦气化时也能观察到。

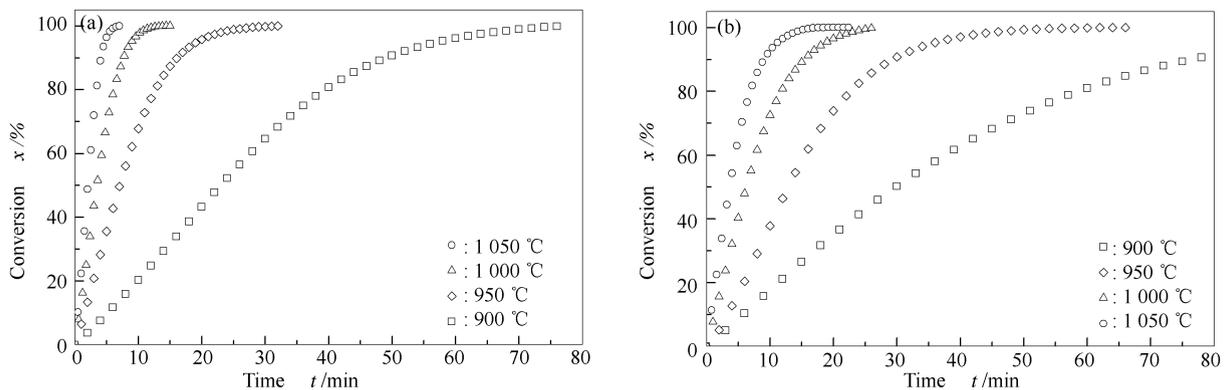


图2 SM 煤焦与 CO<sub>2</sub> 气化反应碳转化率与时间的关系

Figure 2 Char conversion vs. time curves for the gasification of Shenmu coal char with CO<sub>2</sub> at various temperatures  
 (a) : particle size <60 μm ; (b) : particle size = 950 μm

图3为<60 μm细粉颗粒的 Arrhenius 曲线。由图3可知,在1000 °C以下, $\ln k$ 与 $1/T$ 图呈一条直线,此温度区间为煤焦气化化学反应控制区的温度区间。所得气化反应速率是本征气化反应速率。当

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

将 $\ln k$ 与相应温度的 $1/T$ 作图,对数据点( $1/T$ ,  $\ln k$ )线性拟合,由斜率和截距可求出反应的指前因子 $k_0$ 和活化能 $E$ 。

图1为温度900、950、1000 °C下,粒径分别为<60、1515 μm,三种动力学模型拟合的转化率与反应速率的关系。由图1可知,随机孔模型模拟效果最好,能够准确地反应SM煤焦二氧化碳气化反应行为;并且不同粒径神木煤焦的二氧化碳气化反应过程同样可以用随机孔模型描述。因此,本论文的动力学参数均将由随机孔模型得出。

升高到一定温度, $\ln k$ 与 $1/T$ 曲线出现转折,表明在该温度下孔扩散开始影响气化反应。在化学反应控制区间与孔扩散控制区间存在一个过渡控制区,在此区间化学反应与孔扩散共同影响气化反应。气化

温度继续升高, 转变为内扩散控制。

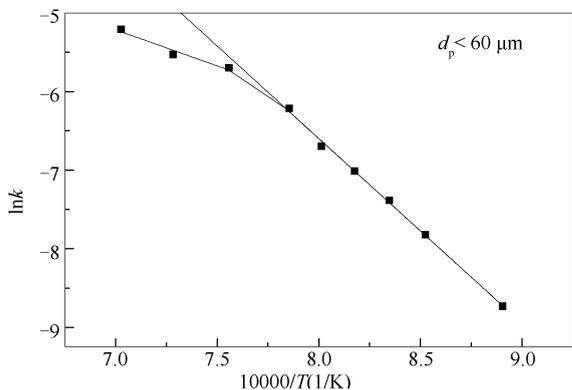


图 3 粒径小于 60 μm SM 煤焦与 CO<sub>2</sub> 气化反应的 Arrhenius 曲线

Figure 3 Arrhenius plot for the gasification of Shenmu coal char (with a particle size of < 60 μm) with CO<sub>2</sub>

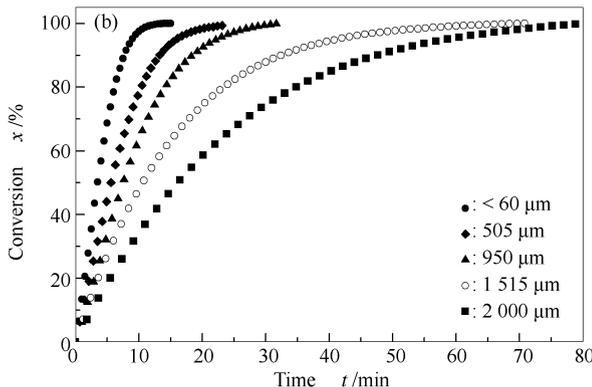
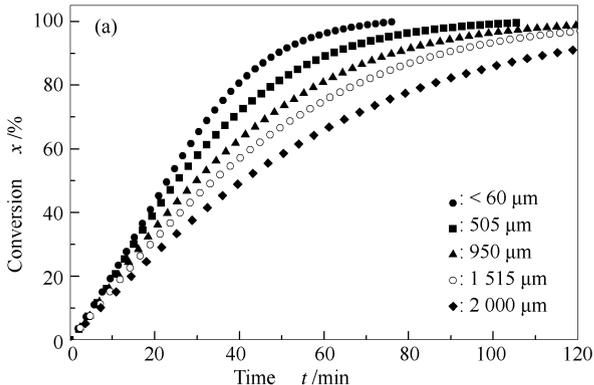


图 4 SM 煤焦与 CO<sub>2</sub> 气化反应碳转化率与时间的关系

Figure 4 Char conversion vs. time curves for the gasification of Shenmu coal char with various particle sizes at 900 °C (a) and 1 000 °C (b)

### 2.4 内扩散效率因子

内扩散效率因子定义为内扩散阻力存在时煤焦气化的反应速率与无内扩散阻力存在时的煤焦气化反应速率的比值, 能够评估内扩散对煤焦气化反应的影响程度。此外, 内扩散效率因子也可以通过计算公式得到。其计算过程如下: 假设 SM 煤焦颗粒为球形, 反应为一级反应, 则内扩散效率因子可用下式表示<sup>[7, 11, 16-18]</sup>;

$$\eta_{cal} = \frac{1}{\varphi} \left( \frac{1}{\tanh 3\varphi} - \frac{1}{3\varphi} \right) \quad (8)$$

式中,  $\varphi$  为 Thiele 模数, 可由式(9)表示:

$$\varphi = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot r_{int} \cdot \beta \cdot \rho_c \cdot (1-x)}{D_{eff, CO_2} \cdot p}} \quad (9)$$

式中,  $d_p$  是颗粒直径,  $\beta$  是化学计量因子 (0.083 3 mol CO<sub>2</sub> 消耗 1 g 碳),  $\rho_c$  是煤焦颗粒表观密度,  $R$  是通用气体常数,  $T$  是开尔文温度,  $r_{int}$  是本

征反应速率,  $p$  是二氧化碳分压,  $D_{eff, CO_2}$  是二氧化碳在煤焦颗粒中的有效扩散因子。  $D_{eff, CO_2}$  由下式计算<sup>[7, 8, 11]</sup>:

$$D_{eff, CO_2} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times 1.4 \times 10^{-5} \times \left( \frac{T}{273.15} \right)^{1.8} \quad (10)$$

式中,  $\varepsilon$  为煤焦颗粒的孔隙率,  $\tau$  是煤焦颗粒孔的曲折因子, 一般工程上取  $\frac{\varepsilon}{\tau}$  的值为 0.1。

实验得到的内扩散效率因子表达式为:

$$\eta_{exp} = \frac{r_{app}}{r_{int}} \quad (11)$$

式中,  $r_{app}$  为大粒径煤焦颗粒的气化速率,  $r_{int}$  是本征反应速率, 即为粒径 < 60 μm 煤焦颗粒的气化速率。

图 5、图 6 分别为根据式(8)、式(9)计算得到不同温度下煤焦初始气化反应的 Thiele 模数、内扩散

### 2.3 神木煤焦粒径对气化反应的影响

图 4 为不同温度下不同粒径煤焦气化时碳转化率与时间的变化。由图 4 可知, 煤焦粒径对气化反应影响很大。在 1 000 °C 温度下, < 60 μm 细粉颗粒反应到 10 min 时, 碳转化率可达 95%, 而在相同的反应时间内, 其他大粒径颗粒最高转化率为 80%, 最低为 35%。出现这种现象可能是由于小颗粒煤焦比表面积较大, 同时也表明, 内扩散影响大颗粒煤焦的气化反应速率。气化反应过程中, 二氧化碳由外向颗粒内扩散, 粒径越大扩散阻力越大, 对气化反应的影响程度越大, 反应速率越缓慢。

效率因子与粒径的关系。由图3可知,当温度大于1 000 °C时已经存在内扩散的影响,不能得出高温下本征动力学数据,因此,也无法研究高温下的内扩散效率因子,这里仅考察1 000 °C及其以下不同粒径煤焦颗粒的内扩散效率因子。Thiele 模数小于0.4时,内效率因子的值大于0.95,认为该条件下的气化反应处于化学反应控制区域。当Thiele 模数大于0.4小于3时,则表示内扩散起明显的作用。

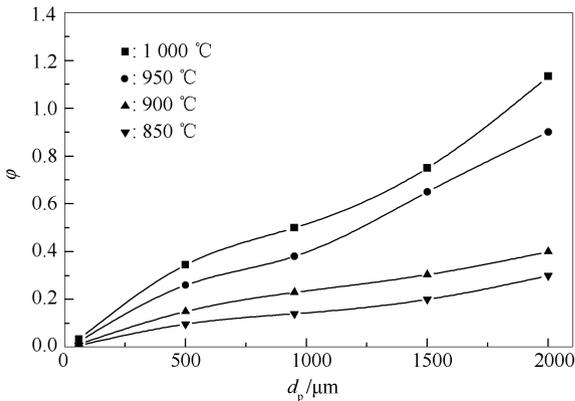
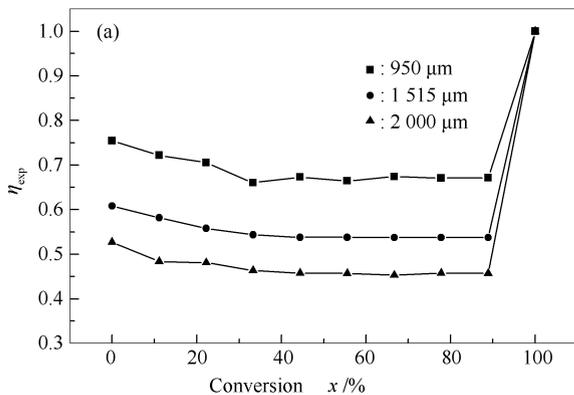


图5 不同温度下 Thiele 模数与粒径的关系

Figure 5 Thiele Modulus ( $\phi$ ) vs. particle size ( $d_p$ ) curves at various temperatures

由图5、图6可知,对于 $< 60 \mu\text{m}$ 的煤焦颗粒,在所研究的温度范围内 Thiele 模数都小于0.4,内扩散效率因子接近于1,这说明二氧化碳与煤焦的反应速率等于二氧化碳的扩散速率,二氧化碳浓度在煤焦孔道中没有明显的下降,孔扩散阻力可以忽略不计。大颗粒煤焦与 $< 60 \mu\text{m}$ 的颗粒有很大



的不同,根据本征动力学数据计算得到:随着煤焦粒径的增加 Thiele 模数逐渐增加,内扩散效率因子逐渐降低,表明二氧化碳在煤焦孔道中的扩散阻力增大,二氧化碳浓度在孔道中出现一定的梯度,孔扩散阻力开始显著地影响气化反应。随着温度的升高, Thiele 模数增加,内扩散效率因子降低,使得内扩散影响程度加大。

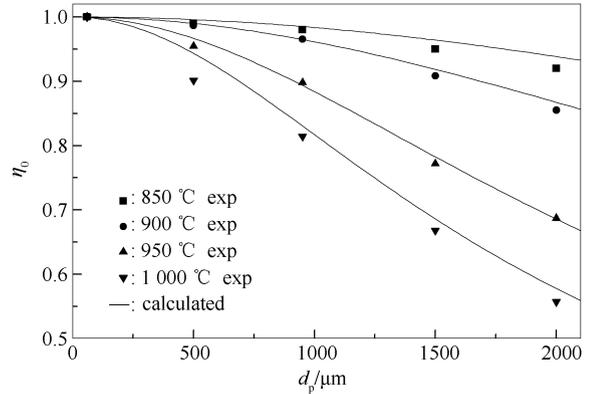


图6 不同温度下初始内扩散效率因子  $\eta_0$  与粒径的关系

Figure 6 Internal effectiveness factor ( $\eta_0$ ) vs. particle size ( $d_p$ ) curves at various temperatures

由图6可知,当碳转化率  $x$  为0时,计算内扩散效率因子公式对实验所得到的内扩散效率因子拟合程度较高。在误差允许的范围内可以通过计算内扩散效率因子公式评估内扩散对煤焦气化反应的初始反应速率的影响。

图7(a)为1 000 °C时不同粒径煤焦气化的实验内扩散效率因子与碳转化率之间的关系。

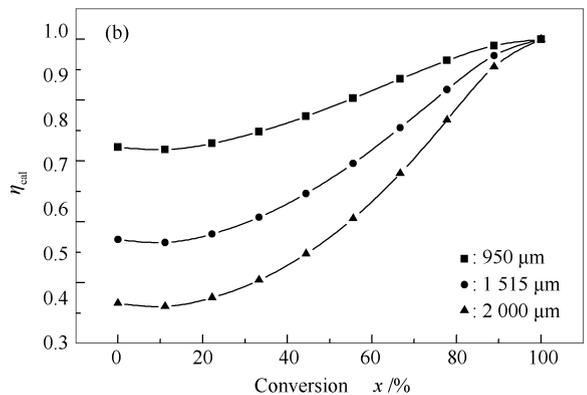


图7 1 000 °C时不同粒径煤焦气化反应实验内扩散效率因子和计算内扩散效率因子与转化率的关系

Figure 7 Variance of internal effectiveness factor with the coal char conversion for the gasification of Shenmu coal char with different particle sizes at 1 000 °C

(a):  $\eta_{\text{exp}}$ ; (b):  $\eta_{\text{cal}}$

图7(b)为计算内扩散效率因子与碳转化率之间的关系曲线。由图7(a)可以看出,碳转化率在

50% <  $x$  < 90% 时,  $\eta_{\text{exp}}$  变化不明显, 当碳转化率在  $x > 90\%$ ,  $\eta_{\text{exp}}$  迅速增为 1。而  $\eta_{\text{cal}}$  在  $x$  为 0–100%, 轻微的降低之后, 逐渐增加至 1。实验值和计算值差别较大。因此, 气化反应过程中, 运用  $\eta_{\text{cal}}$  评估内扩散对气化反应的影响误差很大。造成这种结果有诸多因素, 其中, 计算过程中对煤焦粒径、孔隙率和曲折因子做了近似处理, 并且认为其比值保持不变, 没有考虑在气化过程中二氧化碳的扩散系数的变化。但是在气化过程中煤焦结构是不断演变的, 粒径、孔隙率和曲折因子、比表面积等结构参数随着碳转化率而发生变化。因此, 气化过程中, 运用计算方法获得内扩散效率因子时, 仍然需要进一步综合考虑煤

焦结构变化对内扩散的影响。

### 3 结论

本研究利用体积模型、缩核模型和随机孔模型拟合神木煤焦气化反应的动力学数据, 发现随机孔模型能够准确地预测反应速率随煤焦转化率的变化过程。温度、粒径是影响气化反应的主要物理因素。随着温度的升高, 粒径的增加, 二氧化碳在煤焦孔道中存在一定的浓度梯度, 孔扩散阻力开始显著地影响煤焦气化反应。通过对计算效率因子与实验效率因子进行对比, 发现计算效率因子能够评估内扩散对气化反应初始速率的影响程度, 而在气化过程中, 计算效率因子和实验效率因子相差很大。

### 参考文献

- [1] 向银花, 王洋, 张建民, 黄戒介, 赵建涛. 煤气化动力学模型研究[J]. 燃料化学学报, 2002, **30**(1): 21–26.  
(XIANG Yin-hua, WANG Yang, ZHANG Jian-min, HUANG Jie-jie, ZHAO Jian-tao. A study on kinetic models of char gasification[J]. J Fuel Chem Technol, 2002, **30**(1): 21–26.)
- [2] AHMED I I, GUPTA A K. Particle size, porosity and temperature effects on char conversion[J]. Appl Energy, 2011, **88**(12): 4667–4677.
- [3] MOLINA A, MONDRAGON F. Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>[J]. Fuel, 1998, **77**(15): 1831–1839.
- [4] IRFAN MF, USMAN MR, KUSAKABE K. Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review[J]. Energy, 2011, **36**(1): 12–40.
- [5] 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 Yang. Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification—comparison of reactivity between steam and CO<sub>2</sub> gasification[J]. J Fuel Chem Technol, 2006, **34**(3): 265–269.)
- [6] KABIR K B, TAHMASEBI A, BHATTACHARYA S, YU J L. Intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> gasification of a Victorian coal char[J]. J Therm Anal Calorim, 2016, **123**(2): 1685–1694.
- [7] 林善俊, 周志杰, 霍威, 丁路, 于广锁. 内扩散对煤和石油焦水蒸气气化反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(8): 905–912.  
(LIN Shan-jun, ZHOU Zhi-jie, HUO Wei, DING Lu, YU Guang-suo. Effect of internal diffusion on steam gasification reactivity of coal and petroleum coke[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(8): 905–912.)
- [8] OLLERO P, SERRERA A, ARJONA R, ALCANTARILLA S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination[J]. Fuel, 2002, **81**(15): 1989–2000.
- [9] MANI T, MAHINPEY N, MURUGAN P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO<sub>2</sub>[J]. Chem Eng Sci, 2011, **66**(1): 36–41.
- [10] KIM R G, HWANG C-W, JEON C-H. Kinetics of coal char gasification with CO<sub>2</sub>: Impact of internal/external diffusion at high temperature and elevated pressure[J]. App Energy, 2014, **129**(1): 299–307.
- [11] HUO W, ZHOU Z J, WANG F C, YU G S. Mechanism analysis and experimental verification of pore diffusion on coke and coal char gasification with CO<sub>2</sub>[J]. Chem Eng J, 2014, **244**(15): 227–233.
- [12] VINCENT S S, MAHINPEY N, AQSHA A. Mass transfer studies during CO<sub>2</sub> gasification of torrefied and pyrolyzed chars[J]. Energy, 2014, **67**(1): 319–327.
- [13] ISHIDA M, WEN C Y. Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions -I Isothermal analysis[J]. Chem Eng Sci, 1971, **26**(7): 1031–1041.
- [14] SZEKELY J, EVANS J W. A Structural model for gas-solid reactions with a moving boundary[J]. Chem Eng Sci, 1970, **25**(6): 1091–1107.
- [15] BHATIA S K, PERMUTTER D D. A random pore model for fluid-solid reactions: 1. Isothermal, kinetic control[J]. AIChE J, 1980, **26**(3): 379–386.
- [16] LIU G, WU H, GUPTA R P, LUCAS J A, TATE AG, WALL T F. Mathematical modeling of coal char reactivity with CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures[J]. Fuel, 2000, **79**(10): 627–633.
- [17] KAJITANI S, SUZUKI N, ASHIZAWA M, HARA S. CO<sub>2</sub> gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier[J]. Fuel, 2006, **85**(2): 163–169.
- [18] LAURENDEAU N M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion[J]. Prog Energy Combust Sci, 1978, **4**(4): 221–270.