

文章编号: 1001-8719(2015)04-0897-07

# 草浆黑液半焦与石油焦水蒸气共气化特性

王贵金<sup>1,2</sup>, 袁洪友<sup>1</sup>, 郭大亮<sup>1</sup>, 周肇秋<sup>1</sup>, 阴秀丽<sup>1</sup>, 吴创之<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 可再生能源重点实验室, 广东广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

**摘要:** 采用热重分析仪和管式炉在 850℃ 下进行草浆黑液半焦与石油焦水蒸气共气化实验, 并采用气相色谱、X 射线衍射和扫描电镜等分析手段, 从热失重、气体产物和残余固体特性角度探究了二者在共气化过程中的相互作用规律。结果表明, 二者在共气化过程中存在协同效应; 与二者单独气化的加权平均相比, 其气化反应速率加快, 产气热值和碳转化率增大, 燃气品质和能源效率得到提高。当石油焦质量分数由 25% 增至 75% 时, 协同效应加强,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对石油焦气化的催化效果以及石油焦对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  损失的抑制作用均愈加显著。当石油焦质量分数为 75% 时, 共气化残余固体的熔融现象得以抑制。

**关键词:** 黑液; 石油焦; 共气化

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2015.04.010

## Steam Co-gasification Characteristics of Wheat Straw Black Liquor Char and Petroleum Coke

WANG Guijin<sup>1,2</sup>, YUAN Hongyou<sup>1</sup>, GUO Daliang<sup>1</sup>, ZHOU Zhaoqiu<sup>1</sup>, YIN Xiuli<sup>1</sup>, WU Chuangzhi<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The steam co-gasification experiments of the wheat straw black liquor char and petroleum coke were conducted in a thermo gravimetric analyzer and a laboratory-scale tube furnace at 850℃, respectively. By using the gas chromatography, X-ray diffraction and scanning electron microscope analytical technologies, the interaction characteristics of the wheat straw black liquor char and petroleum coke in co-gasification were analyzed based on the properties of thermal mass loss, gaseous products and solid residues. The results showed that synergistic effects between the black liquor char and petroleum coke occurred during the co-gasification process at 850℃. Compared with the weighted average of the two samples in separate gasification reactions, the gasification reaction rate was improved by co-gasification, moreover, the gas quality and energy efficiency were both improved as a result of increasing gas heating value and carbon conversion. The catalytic effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on petroleum coke gasification and inhibition role of petroleum coke on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  loss became more significant as the petroleum coke mass fraction ranging from 25% to 75%, and the melting phenomenon of gasification residual solid was suppressed, when the mass fraction of petroleum coke was 75% in the mixture of the wheat straw black liquor char and petroleum coke.

**Key words:** black liquor; petroleum coke; co-gasification

收稿日期: 2014-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51176195)、“十二·五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA09B03)和广东省战略新兴产业项目(2012A032300019)资助

第一作者: 王贵金, 男, 博士研究生, 从事制浆黑液热解气化研究; E-mail: wanggj@ms.giec.ac.cn

通讯联系人: 阴秀丽, 女, 研究员, 博士, 从事生物质热化学转化研究; Tel: 020-87057731; E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

黑液是制浆造纸过程中产生的废液,其固形物中约含 60% 有机物和 40% 无机物<sup>[1]</sup>。目前,我国草浆产量约占非木质纤维制浆的 55%<sup>[2]</sup>。其生产企业多为中小型规模,产生的黑液硅含量高、黏度大、热值低,使得传统的燃烧法碱回收技术难以稳定运行,开发替代工艺势在必行。其中,黑液气化工艺引起了广泛关注<sup>[3-9]</sup>。但该工艺目前尚未成功商业化运行,能否用于草浆黑液碱回收也缺乏基础研究,且黑液高温气化后生成的熔融盐存在腐蚀设备等缺点,有待进一步改进。

石油焦是炼油厂延迟焦化的副产物,具有元素组成简单、高热值、低灰分等特点。气化是其能源化利用的重要途径之一,但是其气化反应活性较低。研究表明,石油焦与生物质共气化过程中存在协同效应,生物质中的灰分有助于提高石油焦的气化活性<sup>[10-12]</sup>,黑液是石油焦气化的良好催化剂<sup>[13-15]</sup>。然而,前人的研究大都针对黑液与石油焦的单独气化,

尚未考虑两者的综合利用。另外,二者同时利用时是否存在相互作用也尚不知晓。

鉴于上述,笔者采用热重分析(TGA)仪和管式炉研究草浆黑液半焦与石油焦在 850℃ 下的水蒸气共气化过程,从热失重、气体产物及气化残余固体特性角度考察二者之间的相互作用规律,以期为二者的综合利用提供一定的理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

实验采用的麦草碱法制浆黑液取自新疆天宏纸业,石油焦来源于广州丰乐集团燃料公司,二者均为干粉状态。实验前,首先将黑液、石油焦粉分别在 600℃ N<sub>2</sub> 中进行 30 min 的脱挥发分处理,然后将制得的黑液半焦(BLC)和处理后石油焦(PC)研磨至 200 μm 以下,置于干燥器中备用。BLC 和 PC 的基础分析结果如表 1 所示。

表 1 黑液半焦(BLC)和石油焦(PC)的基础分析结果

Table 1 Fundamental analysis of the black liquor char (BLC) and petroleum coke (PC)

Sample	Proximate analysis (Dry basis), w/%			Ultimate analysis (Dry basis), w/%								Low heating value/ (MJ · kg <sup>-1</sup> )	
	Volatiles matter	Ash	Fixed carbon	C	H	O <sup>1)</sup>	N	S	Na	K	Cl		Si
BLC	10.95	58.90	30.15	31.82	0.62	26.58	0.38	0.90	27.60	3.49	6.69	1.92	7.13
PC	9.03	0.36	90.61	90.71	3.07	3.30	2.22	0.70	—	—	—	—	35.01

1) By difference

本研究中采用的混合物样品为 BLC 与 PC 干粉物理混合物,其质量比分别为 75/25、50/50 和 25/75,分别记为 MIX-31、MIX-11 和 MIX-13。

### 1.2 实验装置与方法

采用德国 NETZSCH 公司 STA449F3 型同步热分析仪获取样品的 TG-DTG 曲线。高纯 N<sub>2</sub> 作为载气,流量 40 mL/min;升温速率 8℃/min;当温度达到 850℃ 时开始通入水蒸气,水流量 5 mL/h;850℃ 恒温 1 h;每次实验样品用量约 30 mg。

管式炉水蒸气气化实验装置与流程如图 1 所示。管式炉水平放置。石英管内径 50 mm,长度 1100 mm;样品舟材质为 310S 不锈钢,其料槽尺寸为 100 mm × 25 mm × 5 mm。样品用量 (3.00 ± 0.01)g, N<sub>2</sub> 作载气,流量 250 mL/min,注射泵供水,流量 2 mL/min,反应温度 850℃,停留时间 12 min。采用排水法收集气化产生的气体,使用美国 Agilent 公司 7890A 型气相色谱仪分析其主要组

分。采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪鉴定气化残余固体的物相,并采用日本 Hitachi 公司 S4800 型扫描电子显微镜观测其微观形貌。

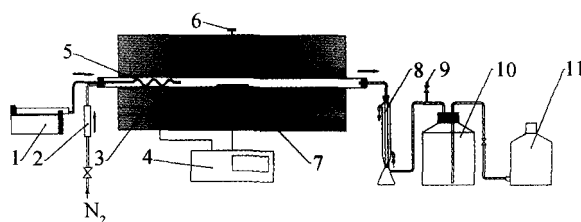


图 1 水蒸气气化实验装置与流程

Fig. 1 Flow diagram of experimental apparatus for steam gasification

- 1—Injection pump; 2—Gas flowmeter; 3—Electric furnace;  
4—Temperature controller; 5—Steam generator tube;  
6—Thermocouple; 7—Sample boat;  
8—Condenser; 9—Gas sampling point;  
10—Gas collecting bottle; 11—Water bottle

## 2 结果与讨论

### 2.1 BLC 和 PC 单独水蒸气气化的 TG-DTG 分析

图2为BLC和PC单独水蒸气气化时的TG-DTG曲线。由图2可知,在升温至850℃过程中,BLC失

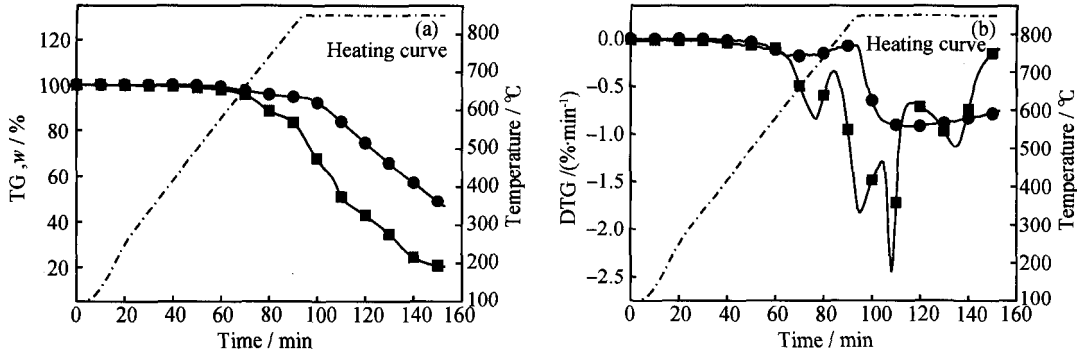


图2 BLC和PC单独水蒸气气化的TG-DTG曲线

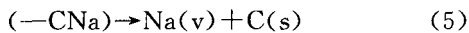
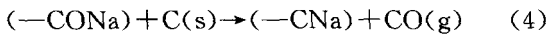
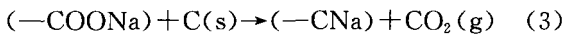
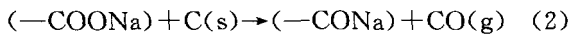
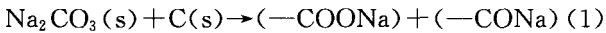
Fig. 2 TG and DTG curves from the separate steam gasification of BLC and PC

Reaction condition:  $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $t=1\text{ h}$

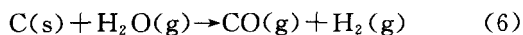
(a) TG; (b) DTG

■ BLC; ● PC

碳热还原反应的化学反应式如式(1)~(5)<sup>[16-18]</sup>所示,该系列反应生成CO、CO<sub>2</sub>和Na蒸气,致使样品失重。



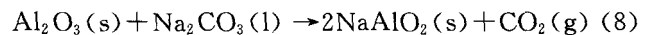
在温度达到850℃(94 min)之后,开始通入水蒸气进行气化反应。在850℃恒温的1 h内,BLC失重率为58.12%,在95 min、108 min和135 min左右分别出现1个DTG峰(-1.83、-2.45和-1.13%/min),气化残余固体质量为样品初始质量的20.32%;PC失重率为48.35%,平均DTG值为-0.81%/min,残余46.08%。在水蒸气气化过程中,发生的主要反应如式(6)~(7)所示。



因此,BLC产生了在95和108 min时刻的DTG峰,PC的失重则一直匀速进行。另外,BLC在135 min时刻出现1个DTG峰,这可能是由于Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等无机熔融盐的质量损失所致。在850℃恒

重率为21.56%,在715℃附近出现1个DTG峰(-0.84%/min);PC失重率为5.57%,失重速率较为缓慢。BLC的失重主要来源于半焦的继续脱挥发分、炭化以及其中Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与有机碳之间的碳热还原反应;PC的失重主要由继续脱挥发分和炭化所致。

温段后期,BLC的气化残余物主要为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等无机熔融盐。这些熔融盐可随着N<sub>2</sub>和水蒸气挥发,同时熔融Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚可发生反应,如式(8)所示<sup>[18]</sup>。



### 2.2 BLC和PC水蒸气共气化的TG-DTG分析

图3为BLC和PC水蒸气共气化的TG-DTG曲线。BLC和PC水蒸气共气化过程中TG-DTG分析实验值与加权平均值列于表2。其中,实验值为热重分析仪测得的结果,加权平均值为在不考虑BLC和PC之间存在相互作用的条件下,根据二者单独气化时的TG-DTG曲线,按照二者混合比例加权平均所得结果。

由图3和表2可知,在升温至850℃的过程中,相对于加权平均值,MIX-31、MIX-11和MIX-13失重率的实验值分别增加了5.02%、9.55%和5.87%,DTG峰的实验值也不同程度地增大,这可能是Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与PC发生了碳热还原反应(见式(1)~(5))所致。在850℃恒温1 h的水蒸气气化过程中,相对于加权平均值,MIX-31、MIX-11和MIX-13失重率的实验值分别变化-4.59%、+8.87%和+25.80%。在气化初期,DTG峰的实验值都有不同程度增加;而到气化后期,DTG峰的

实验值明显减小,甚至消失。随着 PC 混合比例的增加,失重率、DTG 峰的实验值与加权平均值呈现

出的差异均逐渐增大,这主要由 BLC 和 PC 之间存在协同效应所致。

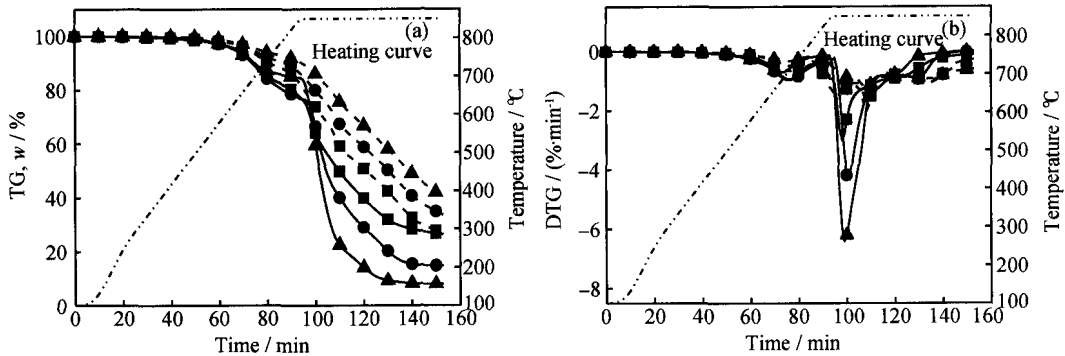


图 3 BLC 和 PC 水蒸气共气化的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves from the steam co-gasification of BLC and PC

Reaction condition:  $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $t=1\text{ h}$

(a) TG; (b) DTG

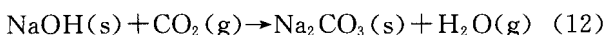
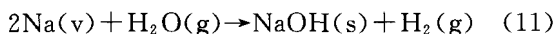
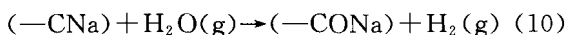
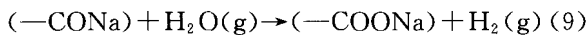
■ MIX-31; ● MIX-11; ▲ MIX-13; — Experimental value; - - - Mass average

表 2 BLC 和 PC 水蒸气共气化过程中 TG-DTG 分析实验值与加权平均值

Table 2 Experimental value and weighted average of TG-DTG analysis from BLC and PC steam co-gasification

Sample	TG-DTG curves in 100–850°C and 0–94 min		TG-DTG curves at 850°C and in 94–154 min		Residual mass fraction/%	
	Mass loss/%	DTG peak/ (% · min <sup>-1</sup> )	Mass loss/%	DTG peak/ (% · min <sup>-1</sup> )		
Experimental value	22.58	-0.94 (710°C)	51.09	-3.02 (98 min)	26.33	
MIX-31	Mass average	17.56	-0.68 (715°C)	55.68	-1.41 (96 min); -2.06 (108 min); -1.06 (135 min)	26.76
Experimental value	23.11	-0.96 (700°C)	62.11	-4.25 (101 min); -0.88 (130 min)	14.78	
MIX-11	Mass average	13.56	-0.51 (715°C)	53.24	-1.67 (108 min); -1.00 (134 min)	33.20
Experimental value	15.44	-0.70 (685°C)	76.59	-6.41 (99 min)	7.97	
MIX-13	Mass average	9.57	-0.34 (715°C)	50.79	-1.28 (108 min); -0.83 (133 min)	39.64

一方面, BLC 中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对 PC 的水蒸气气化有着明显的催化作用,其机理可用反应式(1)~(5)和式(9)~(12)<sup>[16,18]</sup>予以解释。



PC 中的有机碳与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生碳热还原反应(见式(1)~(5)),活性得到提高,生成  $-\text{COONa}$ 、 $-\text{CONa}$  和  $-\text{CNa}$  活性中间体,然后

与水蒸气发生气化反应(见式(9)~(11))。在 BLC 与 PC 水蒸气共气化过程中,由于 PC 本身气化活性较低,所以 PC 的质量分数对混合体系的反应进程起决定性作用。随着 PC 质量分数的增加, BLC 对 PC 气化的催化效果愈加显著。另外, PC 的存在影响了反应体系的传质传热,抑制了共气化反应后期 BLC 中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等无机盐的挥发和反应式(8)的进行。随着混合物中 PC 质量分数的提高, PC 对 BLC 中无机盐损失的抑制作用愈加明显。

### 2.3 BLC 和 PC 水蒸气共气化产气特性

图4为850℃下BLC和PC水蒸气共气化产生的气体的组成。由图4(a)和(b)可知,水蒸气共气化产生的气体主要为H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO和微量的CH<sub>4</sub>。在BLC和PC单独水蒸气气化时,其产生的气体组成存在明显差异。BLC气化产气中H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和CO的体积分数分别为61.09%、23.35%和15.4%,PC气化产气中H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和CO的体积分数分别为

68.90%、18.38%和10.32%。在BLC和PC共气化过程中,相对于加权平均值,MIX-31、MIX-11和MIX-13的产气中,H<sub>2</sub>体积分数的实验值分别下降2.12%、3.71%和4.10%,CO<sub>2</sub>体积分数的实验值分别下降2.59%、3.70%和2.66%,CO体积分数的实验值分别上升5.06%、8.23%和7.64%。这说明在共气化过程中,BLC和PC的气化并不是相互独立,而是相互影响的。

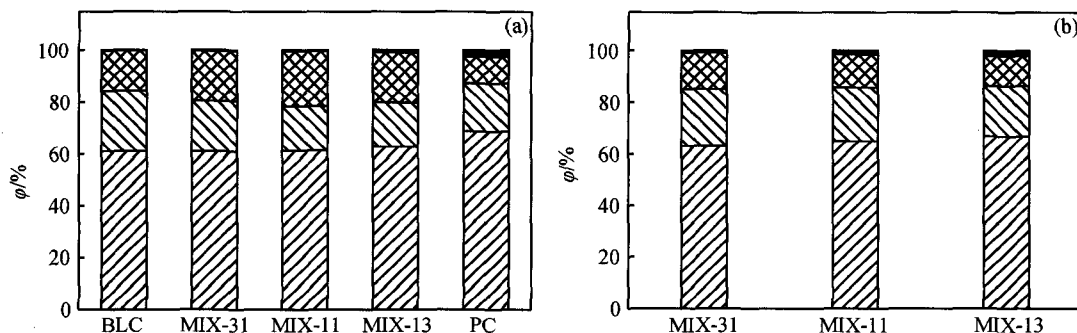


图4 850℃下BLC和PC水蒸气共气化产生的气体组成

Fig. 4 Gas composition produced from steam co-gasification of BLC and PC at 850℃

(a) Experimental value; (b) Mass average

▨ H<sub>2</sub>; ▩ CO<sub>2</sub>; ▧ CO; ■ CH<sub>4</sub>

图5为850℃下BLC和PC水蒸气共气化的产气热值和碳转化率。产气热值是指单位质量样品在气化后产生气体的低位热值,碳转化率基于原料和气化残余固体元素分析的有机碳含量计算得到。由图5可知,PC在单独水蒸气气化时的碳转化率相对较低,这是由于在本实验条件下其反应活性较低所

致。在BLC和PC共气化过程中,相对于加权平均值,其产气热值和碳转化率的实验值均得到了显著提高。MIX-31、MIX-11和MIX-13产气热值的实验值分别为加权平均值的1.60、2.29和3.31倍,碳转化率的实验值比加权平均值分别增加22.91%、28.72%和42.09%。

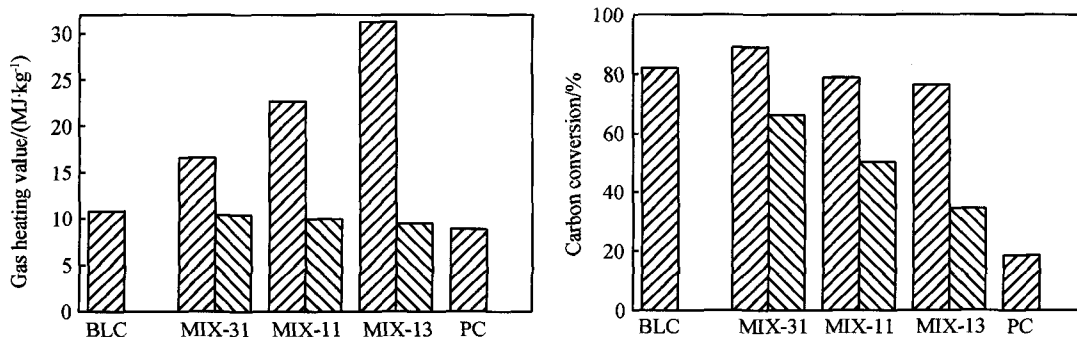


图5 850℃下BLC和PC水蒸气共气化的产气热值和碳转化率

Fig. 5 Gas heating value and carbon conversion from steam co-gasification of BLC and PC at 850℃

▨ Experimental value; ▧ Mass average

在BLC和PC水蒸气共气化过程中,相对于加权平均值,气体组分体积分数的实验值发生了变化,不可燃气体CO<sub>2</sub>体积分数下降,使得共气化产气热

值增加。同时,BLC中的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对PC的气化具有催化作用,使得PC的水蒸气气化反应加强,进而混合体系的碳转化率大幅提高。综合图4和图5

结果可知, BLC 单独水蒸气气化的产气组成相比, 当 PC 质量分数为 75% 时, BLC 和 PC 水蒸气共气化产气中  $H_2$ 、 $CO_2$  和  $CO$  的体积分数分别变化了 +1.56%、-6.39% 和 +3.83%, 产气热值为 BLC 单独气化时的 2.89 倍。说明在 BLC 水蒸气气化时混合 PC, 可有效提高产气中  $H_2$  和  $CO$  的体积分数, 降低不可燃组分  $CO_2$  的体积分数, 从而改善 BLC 气化产生的燃气的品质, 提高了燃气热值。

综上, BLC 和 PC 在水蒸气共气化过程中存在协同效应。BLC 中的  $Na_2CO_3$  可有效催化 PC 的水蒸气气化, 提高了混合体系的碳转化率; 而 PC 的存在也改善了 BLC 水蒸气气化的品质, 提高了产气的热值。BLC 和 PC 的水蒸气共气化对于综合提高二者的能源利用率有积极作用。

## 2.4 BLC 和 PC 水蒸气气化残余固体特性分析

图 6 为 850℃ 下 BLC 和 PC 水蒸气气化残余固体的 XRD 谱。由图 6(a) 可知, BLC 气化残余固体中无机盐组分主要有  $Na_2CO_3$ 、 $Na_2SiO_3$ 、KCl 和 NaCl; PC 气化残余固体的 XRD 谱中存在 C(002) 和 C(100) 2 个衍射峰, 说明其碳结构有序化程度较高, 反应活性较低。由图 6(b) 可知, MIX-31 和 MIX-11 气化残余固体的 XRD 谱与 BLC 的基本一致, 而 MIX-13 气化残余固体在  $2\theta=25^\circ$  附近出现 1 个衍射峰, 与 C(002) 衍射峰的位置接近。说明 BLC 和 PC 水蒸气共气化过程中, 当 PC 质量分数为 25% 和 50% 时, 在本实验条件下, 混合物中 PC 的气化反应趋于完成; 而当 PC 质量分数为 75% 时, 混合物中还有明显的 PC 残余。

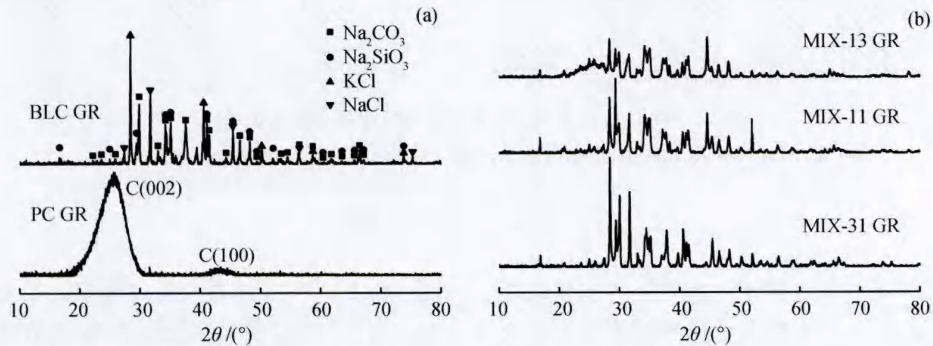


图 6 850℃ 下 BLC 和 PC 水蒸气气化残余固体的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of steam gasification residuals for BLC and PC at 850℃

GR—Gasification residuals

(a) BLC, PC; (b) MIX

图 7 为 850℃ 下 BLC 和 PC 水蒸气共气化残余固体的 SEM 照片。由图 7 可见, MIX-31 气化残余固体已经熔融为一体, 无明显孔隙结构存在, 表面较为平整; MIX-11 气化残余固体也已经熔融为一体, 但有少量孔隙结构存在, 表面较为粗糙; MIX-13 气化残余固体尚未熔融为一体, 但是出现

了烧结现象, 有大量孔隙结构存在。

在 PC 质量分数为 25% 和 50% 时, 混合物中 PC 的气化反应较为充分, 气化残余固体主要为  $Na_2CO_3$  等无机盐, 因此发生了严重的熔融现象; 而当 PC 质量分数为 75% 时, 残余固体中仍有许多未反应 PC 存在, 仅发生了烧结现象, 未呈现熔融态。

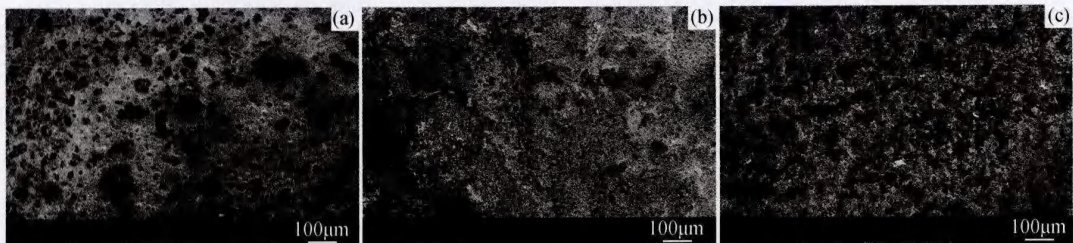


图 7 850℃ 下 BLC 和 PC 水蒸气共气化残余固体的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of steam co-gasification residues for BLC and PC at 850℃

(a) MIX-31 GR; (b) MIX-11 GR; (c) MIX-13 GR



这说明在 BLC 和 PC 水蒸气共气化过程中, PC 质量分数为 75% 时有助于避免熔融现象的发生, 从而提高了残余固体的物料流动性和工艺的安全性。同时, 在进行后续碱回收时, 可将残余的 PC 分离, 循环用于共气化过程, 使得工艺的经济性提高。

### 3 结 论

草浆黑液半焦与石油焦在 850℃ 下的水蒸气共气化过程中存在协同效应。与二者单独气化的加权平均相比, 气化反应速率加快, 产气热值和碳转化率增大。当混合体系中石油焦质量分数由 25% 增至 75% 时, 协同效应得到加强, 黑液中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对石油焦气化的催化效果以及石油焦对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  损失的抑制作用都愈加显著。当石油焦质量分数为 75% 时, 共气化残余固体的熔融现象得到抑制, 物料流动性得到改善。因此, 草浆黑液半焦与石油焦水蒸气共气化工艺能有效提高混合体系的燃气品质和能源效率, 同时有助于提高黑液的碱回收率, 可为二者的综合利用开辟一条新路径。

### 参 考 文 献

- [1] SRICHAROENCHAIKUL V, FREDERICK W J, AGRAWAL P. Carbon distribution in char residue from gasification of kraft black liquor [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25(2): 209-220.
- [2] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2012 年度报告 [J]. *中华纸业*, 2013, 34(11): 10-20. (China Paper Association. The annual report of China's paper industry in 2012 [J]. *China Pulp and Paper Industry*, 2013, 34(11): 10-20.)
- [3] SAVIHARJU K. Black liquor gasification results from laboratory research and rig tests [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 46(1-2): 145-151.
- [4] NAQVI M, YAN J, DAHLQUIST E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8001-8015.
- [5] NAQVI M, YAN J, FRÖLING M. Bio-refinery system of DME or  $\text{CH}_4$  production from black liquor gasification in pulp mills [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 937-944.
- [6] ERIKSSON H, HARVEY S. Black liquor gasification-consequences for both industry and society [J]. *Energy*, 2004, 29(4): 581-612.
- [7] DEMIRBAS A. Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor [J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(6): 877-884.
- [8] 袁洪友, 阴秀丽, 李志文, 等. 硫酸盐黑液直接苛化与水蒸气气化研究 [J]. *农业机械学报*, 2011, 42(8): 117-121. (YUAN Hongyou, YIN Xiuli, LI Zhiwen, et al. Kraft black liquor steam gasification with direct causticization [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(8): 117-121.)
- [9] 王贵金, 袁洪友, 郭大亮, 等. 草浆黑液半焦直接苛化水蒸气气化特性研究 [J]. *农业机械学报*, 2014, 45(1): 150-154. (WANG Guijin, YUAN Hongyou, GUO Daliang, et al. Experimental study of wheat straw black liquor char steam gasification with direct causticization [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(1): 150-154.)
- [10] EDREIS E, LUO G, LI A, et al.  $\text{CO}_2$  co-gasification of lower sulphur petroleum coke and sugar cane bagasse via TG-FTIR analysis technique [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 595-603.
- [11] NEMANOVA V, ABEDINI A, LILIEDAHL T, et al. Co-gasification of petroleum coke and biomass [J]. *Fuel*, 2014, 117: 870-875.
- [12] 刘鑫, 张保申, 陈雪莉, 等. 石油焦与稻草焦共气化研究 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(2): 164-169. (LIU Xin, ZHANG Baoshen, CHEN Xueli, et al. Co-gasification of petroleum coke and straw char [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(2): 164-169.)
- [13] ZHAN X L, ZHOU Z J, WANG F C. Catalytic effect of black liquor on the gasification reactivity of petroleum coke [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(5): 1710-1715.
- [14] 邹建辉, 周志杰, 代正华, 等. 三种工业废料对石油焦  $\text{CO}_2$  气化动力学的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(3): 379-385. (ZOU Jianhui, ZHOU Zhijie, DAI Zhenghua, et al. Effects of three industrial wastes on kinetic characteristics of petroleum coke  $\text{CO}_2$  gasification [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 36(3): 379-385.)
- [15] 于德平, 张玉明, 杨运泉, 等. 流化床中造纸黑液催化石油焦气化特性 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2013, 29(3): 438-446. (YU Deping, ZHANG Yuming, YANG Yunquan, et al. Gasification characteristics of petroleum coke catalyzed by black liquor in a fluidized bed [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2013, 29(3): 438-446.)
- [16] MCKEE D. Mechanisms of the alkali-metal catalyzed gasification of carbon [J]. *Fuel*, 1983, 62(2): 170-175.
- [17] WOOD B J, SANCIER K M. The mechanism of catalytic gasification of coal char: A critical review [J]. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 1984, 26(2): 233-279.
- [18] CONNOLLY T S.  $\text{CO}_2$  pyrolysis and gasification of Kraft black liquor char [D]. Canada: The University of Maine, 2006.