

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.03.042

结合态与无机态钠对木质素半焦气化特性的影响

郭大亮¹ 王林芳¹ 郭惠萍² 陈梦薇¹ 薛国新¹ 武书彬³

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018;

2. 中国海诚工程科技股份有限公司, 上海 200031; 3. 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 采用高温水平管式炉热解制取含有有机结合态钠和无机态钠的木质素半焦, 利用扫描电镜/能谱分析仪 (SEM/EDS) 和热重分析仪 (TG) 对半焦的形貌、元素分布及气化特性进行研究, 借助热重红外联用技术 (TG-FTIR) 考察 2 种状态钠对木质素半焦气化反应性影响机理。结果表明, 随着制焦温度由 400℃ 增加到 800℃, 结合态钠木质素半焦表面出现大量鼓泡, 半焦表面钠元素相对含量由 5.36% 增加到 15.72%, 半焦的 CO₂ 和水蒸气气化碳转化率分别增加 30% 和 20%; 无机态钠催化木质素实验结果与结合态钠木质素相反。反应温度低于 600℃ 时, 结合态钠与木质素半焦反应主要为 -CO₂Na 与半焦反应; 反应温度 600~800℃ 范围内, 主要为 -CO₂Na 和 -CONa 与半焦反应; 当温度高于 800℃ 时, 主要为 -CONa 与半焦反应。

关键词: 碱木质素; 半焦; 气化; 结合态钠; 无机态钠

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)03-0332-06

Influence of Inorganic and Organic Bound Na on Char Gasification Characteristics of Lignin

GUO Daliang¹ WANG Linfang¹ GUO Huiping² CHEN Mengwei¹ XUE Guoxin¹ WU Shubin³

(1. National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials & Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China 2. China Haisum Engineering Co., Ltd., Shanghai 200031, China

3. State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The sodium salts in black liquor exists in two main forms: as phenolic sodium (-CONa) and carboxylate sodium (-COONa) groups (PCSG) forming a part of alkali lignin or as dissolved salt (NaOH and Na₂CO₃). The purpose of this study is to investigate the effect of inorganic and organic bound sodium on the char characteristics of alkali lignin, char samples were prepared by a high-temperature furnace as pyrolysis temperature at 400℃, 600℃ and 800℃, respectively. The char morphology, elemental distribution, gasification reactivity and catalytic mechanism were studied by scanning electron microscopy/energy spectrum analyzer (SEM/EDS), thermal gravimetric analysis (TG) and thermogravimetric analyzer coupled with Fourier transform infrared spectrometry (TGA-FTIR). The results suggested that for organic bound sodium lignin, a large number of bubbling occurred at the char surface and the sodium content of char surface was increased from 5.36% to 15.72% as the pyrolysis temperature was increased from 400℃ to 800℃. Meanwhile, the carbon conversions of CO₂ and steam gasification were increased by 30% and 20%, respectively. The effect of organic bound sodium on the reaction characteristic was varied with temperature. When the reaction temperature was lower than 600℃, the reaction mainly occurred between -CO₂Na and char. As the temperature was in the range of 600~800℃, both -CO₂Na and -CONa can react with char. As the temperature was higher than 800℃, the reaction mainly occurred between -CONa and char.

Key words: alkali lignin; char; gasification; organic bound Na; inorganic Na

收稿日期: 2016-03-12 修回日期: 2016-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(31500492)、浙江省自然科学基金项目(LY16C160005)、浙江理工大学科研启动基金项目(14012079-Y)、化学工程与技术浙江省高校重中之重学科优秀青年人才培养基金项目(ZYG2015012)、纺织科学与工程浙江省高校重中之重学科优秀青年人才培养基金项目(2013YBZX06、ZYG2015012)

作者简介: 郭大亮(1981—),男,讲师,博士,主要从事木质生物质热化学转化研究,E-mail: guodl@zstu.edu.cn

引言

随着人类对石化产品过度使用带来环境问题的日益重视,利用可再生生物质资源生产生物基产品的需求在逐年增加^[1-3]。木质素作为唯一可以从自然界中获得的具有芳香基的高分子聚合物,被认为是最有潜力替代石化基产品的可再生资源^[4-6]。目前,商品化的木质素主要产自于制浆造纸工业,该工业每年从植物中分离约1.4亿t纤维素,产生约5000万t的木质素副产物^[7]。因此,木质素资源的高值化利用对于制浆造纸工业和生物质能源工业均具有重要意义。

研究显示^[8],木质素是由愈创木基型、紫丁香基型和对羟基苯基型3种苯丙烷结构单体形成的无定形高分子聚合物,大分子结构中含有大量的酚羟基和醇羟基基团。制浆蒸煮过程中各种物理、化学作用使木质素和无机碱金属钠盐蒸煮试剂紧密交联,木质素的羟基位置引入钠元素,形成了有机结合态钠基团(结合态钠)。根据文献^[9-11],碱木质素大分子结构热解聚过程中结合态钠促使其所在单体形成酚型阴离子,然后该酚型阴离子通过电子迁移诱导单体结构脂肪族侧链脱除,促使产物中苯酚和愈创木酚等不含脂肪族侧链的单酚产物产率提升,从而实现对碱木质素热解液相产物组成的调控作用。木质素热解除了生成挥发性产物外,还会生成半焦产物。结合态钠对木质素热解半焦产物特性的影响机理至今仍不清晰。

因此,本文以国产麦草蒸煮黑液碱木质素为研究对象,通过研究添加了结合态和无机态钠的木质素热解半焦的形貌、元素分布、CO₂和水蒸气气化及挥发性产物的释放规律,分析2种形态钠与半焦中碳的反应形式,推断反应机理,以期为更好地资源化利用碱木质素提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所采用的麦草烧碱法制浆黑液取自山东省某造纸厂。黑液碱木质素的分离制备及2种形式钠的添加方法参照文献^[12]。

1.2 制焦实验及样品分析方法

实验制备的添加了结合态钠和无机态钠的木质素样品标记为AL-CONa和AL-NaOH。AL-CONa和AL-NaOH样品在400、600、800℃热解温度下进行的热解制焦实验采用小型高温水平管式热解炉进行。实验中每次称量5g样品放置于瓷舟,升到设定温度后,使用高纯N₂吹扫30min,然后将

瓷舟推入石英管中,在高纯N₂氛围中恒温30min, N₂流量为50 mL/min,反应结束后,切断电源在N₂气氛下冷却至室温,取出半焦密封保存。

半焦的表面形貌和元素分布分析在日本Hitachi公司的S-4800型扫描电子显微镜/X射线能谱仪(SEM/EDS)上进行。采用二次电子成像,工作距离为19.8mm,加速电压为10kV。

1.3 气化实验方法

AL-CONa和AL-NaOH半焦的CO₂和水蒸气气化实验在德国Netzsch公司的STA409型综合热分析仪上进行。半焦气化实验条件为:取过200目的半焦颗粒约20mg;在高纯N₂气氛下,控制N₂流量为30 mL/min,以20 K/min的升温速率升至气化温度,然后将高纯N₂切换为CO₂或水蒸气,控制CO₂和水蒸气流量分别为30 mL/min和10 mL/min进行气化反应,在恒定温度下反应25min,气化反应结束后,收集数据计算碳转化率。

1.4 半焦的TG-FTIR分析

为了明确2种钠与木质素半焦的反应形式,采用TG-FTIR在程序升温模式下进行钠与半焦的反应,追踪反应产物。TG-FTIR分析采用德国NETZSCH公司的STA499C型同步热分析仪与德国Bruker公司的TENSOR27型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪进行。实验中采用高纯N₂保护,气体流速为120 mL/min;升温速率为20℃/min;温度范围为35~1000℃;每次实验样品用量约10mg。热解过程挥发性产物的追踪由FTIR进行实时检测,FTIR采样参数:波数400~4000 cm⁻¹,分辨率0.1 cm⁻¹,波数精度0.01 cm⁻¹,快速扫描速度50次/s,全光谱谱库检索。

2 结果与讨论

2.1 钠存在形式对碱木质素半焦形貌与元素分布的影响

3种碱木质素样品在400℃和800℃条件下热解形成半焦的SEM图如图1所示。同时,AL-CONa和AL-NaOH热解半焦表面EDS元素分布的分析结果见图2和表1。

由图1可知,在400℃热解温度下制备的碱木质素半焦,表面光滑,并且存在大孔结构,这一形貌特征与文献^[13]结果一致。AL-CONa和AL-NaOH热解形成半焦表面没有出现平滑表面特征,且AL-CONa半焦表面出现许多鼓泡,而AL-NaOH半焦表面存在大量白色颗粒析出。根据文献^[14-16]可知,半焦孔结构主要是由于挥发分的快速析出,导致半焦颗粒内部压力增加,并且超过颗

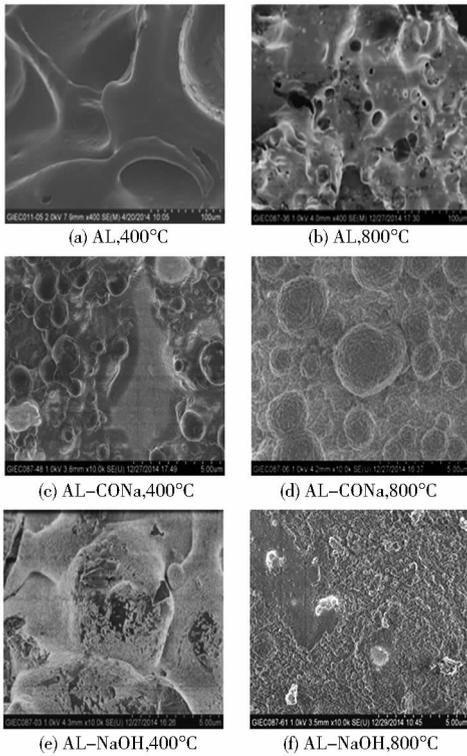


图1 碱木质素样品热解半焦的SEM图

Fig.1 SEM images of alkali lignin chars

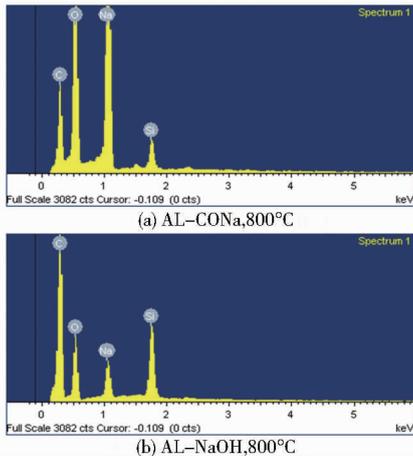


图2 AL-CONa和AL-NaOH热解半焦的EDS图

Fig.2 EDS images of AL-CONa and AL-NaOH char

表1 碱木质素样品热解半焦表面元素分布

Tab.1 Element distribution of alkali lignin char surface

木质素 样品	制焦温度/ ℃	原子数相对含量/%			
		C	O	Si	Na
AL	400	74.82	24.82	0.36	
	600	76.28	20.67	3.05	
	800	91.69	7.67	0.64	
AL-CONa	400	71.67	20.85	2.13	5.36
	600	65.37	32.22	2.05	7.23
	800	38.17	45.13	0.98	15.72
AL-NaOH	400	68.50	27.05	2.17	2.28
	600	72.24	23.15	1.89	2.29
	800	74.02	21.22	0.74	4.01

粒的承受压力,进而破裂造成的。由此推断,添加2种形态钠对碱木质素热解过程挥发分的析出过程产生了影响作用。

另外,从图1可知,800℃热解温度下,碱木质素半焦表面仍光滑,但是表面大孔结构明显减少,造成这一现象的主要原因应该是高温导致半焦孔结构发生崩塌和合并^[17]。AL-CONa在800℃时热解形成半焦表面仍然存在大量鼓泡,且鼓泡直径明显增加。采用EDS对鼓泡进行元素分布分析发现(图2a),鼓泡上Na和O元素含量明显高于C元素,说明此时半焦中存在元素富集现象。鼓泡上大量Na和O元素的同时富集应该是木质素结构中结合态钠以O-Na化学键连接造成的。

样品AL-NaOH在800℃时热解形成半焦表面白色颗粒消失。对AL-NaOH半焦表面白色颗粒进行EDS能谱分析发现(图2b),白色颗粒主要由C、O、Na和Si元素组成,可见,白色颗粒可能主要是钠盐。高温下白色颗粒消失,应该是由于钠盐高温分解,钠以蒸汽形式挥发到气相中造成的。

由表1可知,结合态钠和无机态钠添加对碱木质素热解半焦表面的元素分布产生显著的影响作用。当热解温度为800℃时,AL-CONa半焦表面的O和Na原子数相对含量明显大于AL-NaOH。其中,AL-CONa半焦Na原子数相对含量达到15.72%,而AL-NaOH半焦Na原子数相对含量仅有4.01%,说明结合态钠在800℃热解温度下Na元素仍然主要保留在固相中,而无机钠则有较多的Na元素挥发到气相,造成固相中的Na元素含量低。造成这一差异的主要原因应该是结合态钠中Na原子是通过化学键与木质素结构连接,而无机钠仅是通过分子间的作用力连接。由此可推测,高温热解时,结合态钠不易析出,而无机钠容易析出,造成Na元素的损失,进而对半焦气化特性产生不同的催化影响效果。

2.2 钠存在形式对碱木质素半焦CO₂和水蒸气气化反应性的影响

为了考察木质素半焦气化反应性,引入碳转化率参数,碳转化率的计算公式为^[18]

$$x_t = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_{ash}} \quad (1)$$

式中 x_t —— t 时刻的碳转化率

w_0 ——气化开始时刻的样品质量

w_{ash} ——气化开始时刻样品中灰分的质量

w_t —— t 时刻样品的质量

TG曲线显示的数据在进行计算前进行归一化

处理。同时,为了对比不同反应气氛下木质素半焦碳转化率的情况,将 CO_2 和水蒸气气化反应时间均控制在25 min,此时,2种气氛下进行的气化反应已基本完成。

800℃气化温度下,AL、AL-CONa和AL-NaOH在400、600、800℃条件下热解半焦的 CO_2 气化反应碳转化率曲线如图3所示。AL、AL-CONa和AL-NaOH在400、600、800℃条件下热解半焦的水蒸气气化碳转化率曲线如图4所示。

由图3和图4可知,25 min的气化时间里,随着制焦温度由400℃升高到800℃,AL-CONa半焦的 CO_2 气化碳转化率由40%增加到70%,水蒸气气化

碳转化率由37%增加到57%,说明不管在 CO_2 气氛下还是在水蒸气气氛下,结合态钠均能够导致碱木质素半焦的气化反应随着制焦温度的升高而逐渐增加。造成这一现象的可能原因是:AL-CONa半焦表面结合态钠元素的含量随着热解温度的升高不断增加(表1),半焦表面钠元素含量的增加会导致半焦中的碳热还原反应增加,从而使半焦中的碳元素转化到气相中,实现对半焦气化过程的催化作用;另外,AL-CONa半焦表面的鼓泡随着热解温度的升高不断增大,并且鼓泡表面出现明显的颗粒状凸起(图1c、1d),导致半焦的表面积增加,进而提升半焦的气化反应。

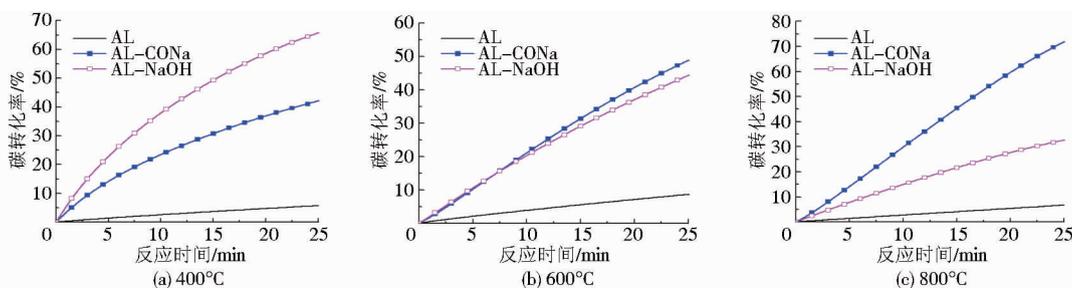


图3 碱木质素样品热解半焦 CO_2 气化碳转化率曲线

Fig. 3 CO_2 gasification carbon conversion curves of alkali lignin chars

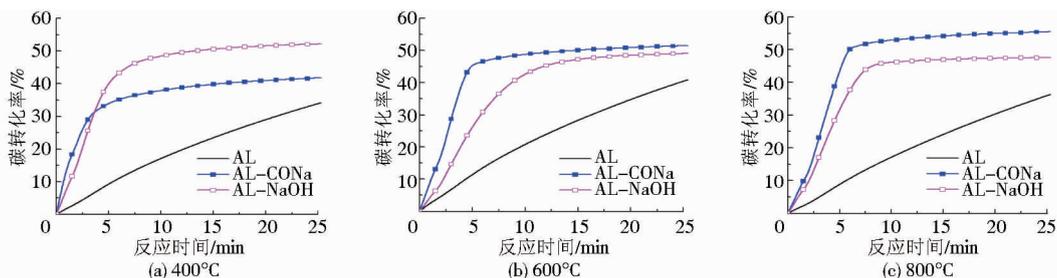


图4 碱木质素样品热解半焦水蒸气气化碳转化率曲线

Fig. 4 Steam gasification carbon conversion curves

同时,由图3和图4可知,制焦温度由400℃升高到800℃,AL-NaOH半焦的 CO_2 气化碳转化率由65%减小到30%,水蒸气气化碳转化率由53%减小到44%,可见,无机钠会导致碱木质素半焦的气化反应随着制焦温度的升高而逐渐降低,这一规律刚好与AL-CONa样品的实验结果相反。造成这一差异的原因应该是AL-NaOH在400℃热解形成半焦表面就出现大量无机钠盐颗粒,而当热解温度升高时,无机钠盐颗粒逐渐消失(图1),半焦表面钠含量不断减小,导致AL-NaOH高温热解形成半焦的气化反应低于低温形成半焦的气化反应。

在25 min的气化时间内,虽然结合态钠和无机钠催化碱木质素半焦 CO_2 气化最终碳转化率高于水蒸气气化,但是结合态钠催化碱木质素半焦水蒸气气化在5 min反应时间时已达到最大碳转化率,而此时 CO_2 仅达到最大碳转化率的1/5。可见,钠

催化碱木质素水蒸气气化的气化速率明显高于 CO_2 气化。由此推测,钠元素对于半焦气化反应的影响作用不仅与制焦温度有关,而且与气化剂有关,具体反应机理有待深入研究。

2.3 半焦与2种形式钠反应的TG-FTIR分析

AL-CONa和AL-NaOH半焦的程序升温热解形成的3D FTIR谱图见图5。另外,由于AL热解半焦的空白实验,产物释放量非常少,无法通过FTIR进行监测获得数据,故无法获得3D FTIR谱图。对3D FTIR中反应产物的释放峰及释放峰红外吸收强度进行解谱,并结合反应过程的热解失重曲线,绘制AL-CONa和AL-NaOH半焦热解CO和 CO_2 的释放曲线,如图6和图7所示。

从图5可知,AL-CONa和AL-NaOH半焦与钠热解反应释放峰主要是CO和 CO_2 的特征峰^[19];其中,AL-CONa的3D FTIR谱图同时具有CO和

CO₂的释放峰,而AL-NaOH的3D FTIR谱图仅有CO的释放峰。可见,AL-CONa半焦与钠热解反应的产物为CO和CO₂;而AL-NaOH半焦与钠热解反应的产物为CO。

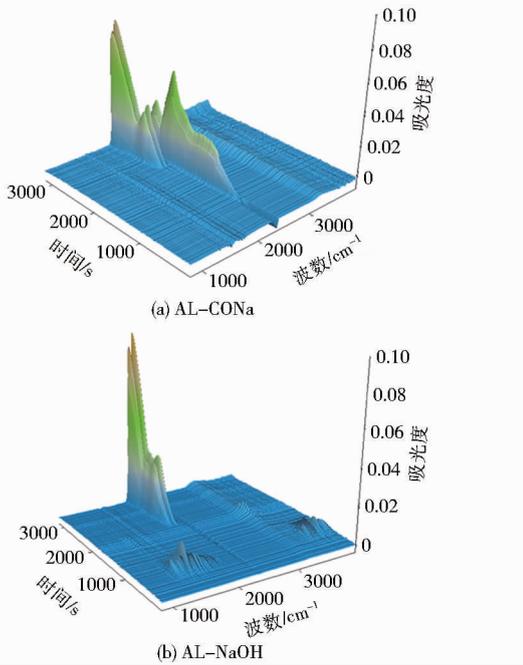


图5 半焦与2种形式钠反应的3D FTIR谱图
Fig. 5 Typical 3D infrared spectra obtained from the reaction between char and the two form sodium

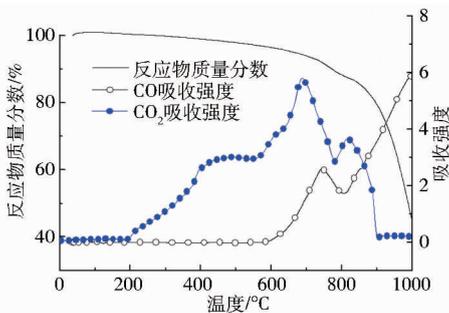


图6 结合态钠与半焦反应的CO₂和CO释放规律
Fig. 6 Release ways of CO₂ and CO during organic bound Na react with char

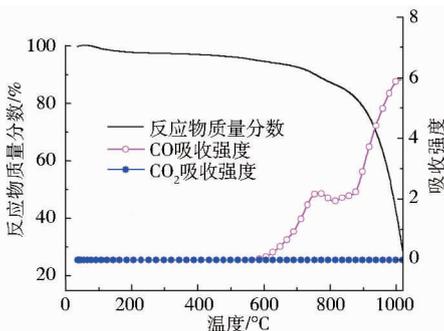
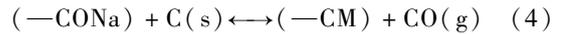
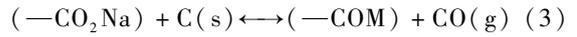
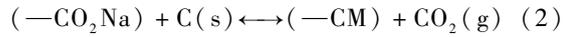


图7 无机态钠与半焦反应的CO₂和CO释放规律
Fig. 7 Release ways of CO₂ and CO during inorganic Na react with char

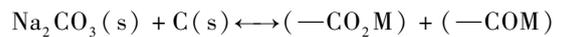
半焦在200℃开始有CO₂生成,600℃开始有CO生成,当温度升高到900℃,仅有大量CO生成。可见,在低于600℃的温度下,结合态钠与半焦反应主要生成CO₂;高于800℃时,结合态钠与半焦反应主要生成CO。由此推测,结合态钠与半焦可能反应为



式中,s、g分别表示固相、液相。

具体反应过程是:结合态钠添加的碱木质素低温热解过程形成大量的 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 复合体, $-\text{CO}_2\text{Na}$ 在200℃开始与半焦按照反应式(2)进行反应,生成CO₂。当温度升高到600℃,FTIR追踪发现CO;此时, $-\text{CO}_2\text{Na}$ 复合体与半焦C开始按照反应式(3)反应。同时,由图6可知,在600~800℃的温度范围内,CO₂的生成量要明显大于CO,可见,反应式(2)在此温度范围内仍然占主导地位。当反应温度超过800℃时,CO的生成量快速增加,而CO₂的生成量则快速减少。这一变化趋势应该有两方面原因:①高温增加了 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 复合体与半焦按反应式(3)进行反应的机率大于按反应式(2)反应的机率,导致反应过程CO₂的形成量降低。② $-\text{CONa}$ 复合体开始与半焦按照反应式(4)进行反应生成CO。

从图7可知,低于600℃温度时,AL-NaOH半焦与无机钠反应过程中没有检测到产物,说明无机钠与半焦在低于600℃时基本没有发生反应。当温度超过600℃时,检测到CO的生成,但没有检测到CO₂,笔者推测,高温下无机钠与半焦按照反应式(5)发生反应形成 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 和 $-\text{CONa}$ 复合体。



其具体反应过程,笔者认为AL-NaOH半焦形成的复合体 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 和 $-\text{CONa}$ 与半焦反应(反应式(2)~(4))速率明显快于无机钠与半焦的反应速率(反应式(5));并且复合体 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 与半焦按反应式(2)、(3)反应时存在选择性,当半焦中存在大量复合体 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 时,反应式(2)、(3)均匀发生,且高温下反应式(3)总体发生量高于反应式(2),这一推断与结合态钠半焦反应过程一致;当半焦中复合体 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 逐渐形成时,复合体 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 与半焦反应主要按照反应式(3)进行。由此导致AL-CONa半焦反应中可以检测到CO₂产物,而AL-NaOH半焦反应中无法检测到CO₂产物。

3 结论

(1)结合态钠导致碱木质素半焦表面出现大量

从图6可知,程序升温热解过程中,AL-CONa

鼓泡,半焦表面钠元素含量随着制焦温度的升高而增加。无机钠导致碱木质素半焦表面析出大量白色颗粒,半焦表面钠元素含量随着制焦温度的升高而降低。

(2)随着热解制焦温度的升高,结合态钠添加的碱木质素半焦气化碳转化率增加,无机态钠添加的碱木质素半焦气化碳转化率减小。

(3)当反应温度低于600℃时,结合态钠与半焦的反应形式主要为 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 复合体与半焦反应;600~800℃温度范围内,反应形式为 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 和 $-\text{CONa}$ 复合体与半焦反应,并且此温度下, $-\text{CO}_2\text{Na}$ 与半焦反应为主要反应形式;当温度高于800℃时,反应形式主要为 $-\text{CONa}$ 复合体与半焦反应。

参 考 文 献

- 1 YAMAGUCHI A, SATO O, MIMURA N, et al. Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass[J]. *Catalysis Today*, 2016, 265: 199–202.
- 2 KRIGSTIN S, WETZEL S. A review of mechanisms responsible for changes to stored woody biomass fuels[J]. *Fuel*, 2016, 175: 75–86.
- 3 SINGH R, PRAKASH A, DHIMAN S K, et al. Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 165: 319–322.
- 4 LASKAR D, TUCKER M, CHEN X, et al. Noble-metal catalyzed hydrodeoxygenation of biomass-derived lignin to aromatic hydrocarbons[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 897–910.
- 5 FARAG S, CHAOUKI J. Economics evaluation for on-site pyrolysis of kraft lignin to value-added chemicals[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 254–261.
- 6 JUNG K, WOO S, LIM S, et al. Pyrolytic production of phenolic compounds from the lignin residues of bioethanol processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 107–116.
- 7 VISHTAL A, KRASLAWSKI A. Challenges in industrial applications of technical lignins[J]. *BioResources*, 2011, 6(3): 3547–3568.
- 8 KANG S, LI X, FAN J, et al. Hydrothermal conversion of lignin: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 546–558.
- 9 GUO D, YUAN H, YIN X, et al. Effects of chemical form of sodium on the product characteristics of alkali lignin pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 147–153.
- 10 GUO D, WU S, LOU R, et al. Effect of organic bound Na groups on pyrolysis and CO_2 -gasification of alkali lignin [J]. *Bioresources*, 2011, 6(4): 4145–4157.
- 11 杨卿, 阴秀丽, 吴创之, 等. 钠离子对芦苇硫酸盐黑液木素 CO_2 气化特性的影响 [J/OL]. *农业机械学报*, 2013, 44(3): 137–141. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20130325&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.025.
- 12 YANG Qing, YIN Xiuli, WU Chuangzhi, et al. Influence of sodium cation on characteristics of CO_2 gasification of lignin from reed kraft black liquor[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(3): 137–141. (in Chinese)
- 13 郭大亮. 麦草碱法制浆黑液热解气化特性与产物形成规律研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- 14 GUO Daliang. Research on the pyrolysis and gasification characteristics of wheat straw soda pulping black liquor and formation rules of products [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)
- 15 WANG W L, REN X Y, CHANG J M, et al. Characterization of bio-oils and bio-chars obtained from the catalytic pyrolysis of alkali lignin with metal chlorides[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 605–611.
- 16 CETIN E, MOGHTADERI B, GUPTA R, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars[J]. *Fuel*, 2004, 83(16): 2139–2150.
- 17 TRUBETSKAYA A, JENSEN P A, JENSNEA D, et al. Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 140: 205–214.
- 18 HU Q, YANG H, YAO D, et al. The densification of bio-char: Effect of pyrolysis temperature on the qualities of pellets[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 521–527.
- 19 ASADULLAH M, ZHANG S, MIN Z, et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 7935–7943.
- 20 王贵金, 郭大亮, 袁洪友, 等. 黑液与石油焦共热解及其产物特性研究 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(5): 545–551.
- 21 WANG Guijin, GUO Daliang, YUAN Hongyou, et al. Co-pyrolysis behaviors and products characteristics of black liquor and petroleum coke[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(5): 545–551. (in Chinese)
- 22 LIU Q, WANG S R, ZHENG Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170–177.