doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.12.030

白云石催化松木燃料棒水蒸气气化试验

牛永红[1,2]　韩枫涛[2]　张雪峰[2,3]　王　丽[2]　许　嘉[2]　陈义胜[2]

(1. 内蒙古科技大学矿业研究院, 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010;
3. 白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010)

摘要: 以松木燃料棒为试验对象,水蒸气为气化剂,在反应器底部装载定量的白云石作为催化床,通过考察气相组分变化,以及焦油的傅里叶变换红外光谱变化,综合分析白云石催化随温度变化的规律。试验表明:煅烧后的白云石促进提高气化气中氢气含量,相比无催化剂添加,H_2体积分数在 800℃时涨幅较大,由 32.32% 升高至 40.11%;当温度大于 850℃,由于白云石催化裂解焦油速率随温度加快,以及碳酸盐自身分解加剧,造成 CO_2体积分数增大;白云石能够促使碳氢化合物向小分子 H_2、CO_2和 CO 转化,且随温度升高而加剧。白云石促进脂肪烃的碳链断裂、芳香烃开环反应、脱羟反应、脱羧反应、三键断裂反应,以及羟基和醚链的氧化等,但羧基脱除速率随温度升高逐步大于羟基及醚氧化为羧基的速率,使羧基含量先增加后下降。

关键词: 白云石; 松木燃料棒; 水蒸气; 气化; 催化

中图分类号: TK6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2016)12-0246-07

Experiment on Steam Gasification of Pine Fuel Rods with Dolomite Catalyst

Niu Yonghong[1,2]　Han Fengtao[2]　Zhang Xuefeng[2,3]　Wang Li[2]　Xu Jia[2]　Chen Yisheng[2]

(1. *Mining Research Institute*, *Inner Mongolia University of Science and Technology*, *Baotou* 014010, *China*
2. *School of Energy and Environment*, *Inner Mongolia University of Science and Technology*, *Baotou* 014010, *China*
3. *Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-metal Resources*, *Baotou* 014010, *China*)

Abstract: Using homemade pine fuel rods as the experimental object, the influence of temperature on dolomite catalytic steam gasification was studied. The results showed that the calcined dolomite can cause long carbon chain cracked, which was conducive to the production of radical hydrogen ion, and helpful to generate hydrogen. Compared with no added catalyst, the volume fraction of H_2 was increased from 31.91% to 38.82% at 750℃, increased from 32.32% to 40.11% at 800℃ and increased from 46.01% to 48.16% at 850℃. When temperature was less than 850℃, the volume fraction of CO was reduced due to that the oxidation reaction of carbon monoxide was more dominant than other gasification reaction, and calcined dolomite was easy to absorb CO_2. When the gasification temperature was more than 850℃, because the rate of dolomite catalytic cracking of tar was increased, and the decomposition of carbonates was strengthened with increase of temperature, the rate of increase of CO_2 volume fraction was higher than the increase of H_2 and CO volume fractions, which caused the reduction of H_2 and CO volume fractions (compared with no catalyst added), but the volume fraction of CO was increased. Dolomite catalyst can promote the gradual fracture of the carbon chain of hydrocarbons and make them to be small molecule, such as H_2, CO_2, CO, etc., and this process was severer with temperature increasing. Dolomite was beneficial to the carbon chain scission reaction, ring opening reaction,

收稿日期: 2016-09-01　修回日期: 2016-10-04

基金项目: 内蒙古科技创新引导奖励资金项目(01850401)、内蒙古自然科学基金项目(2015MS0106)和内蒙古科技大学大学生科技创新项目(2015138)

作者简介: 牛永红(1977—),男,副教授,博士生,主要从事生物质资源高效清洁利用研究,E-mail: yonghong_niu@126.com

decarboxylation reaction, decarboxylation and triple bond cleavage reactions of aromatic hydrocarbons and aliphatic. When temperature was over 850℃, hydrocarbon chain scission and ring opening reaction with the dolomite catalyzed were increased, making its end chain hydroxylation and gradually formed with terminal methyl dehydration condensation ether, and that rate was higher than the rate of oxidation and removal of hydroxyl and ether chains with temperature increasing. Because under the condition of steam atmosphere, the removal rate of carboxyl group was increased with the increase of temperature, and it was faster than the rate of oxidation of hydroxyl and ether chains to produce carboxyl groups, which caused the integral area of the characteristic peak of carboxyl group increased first and then decreased.

Key words: dolomite; pine fuel rods; steam; gasification; catalysis

引言

生物质水蒸气气化技术能够显著提高气化气中氢气含量及燃料的转化率,具有工艺简单,投资少及控制便捷等优点[1-3]。它的应用及推广可以有效缓解资源耗竭、能源紧张及目前环境污染等问题。

焦油(约占气化气能量 5% ~10%[4])难以从气化气中分离,这不但限制了气化气的应用,还增加了该技术的投资成本,使系统的运行负担加重,而它的浪费不仅造成了环境污染,还严重威胁工作人员的健康[5]。催化裂解法能够有效促进焦油裂解并转化为可燃气体,从而提高生物质能的利用效率。

镍基催化剂在较低温度下具有较高重整活性,能够去除 99.9% 以上的焦油,并提高气化气中 H_2 和 CO 含量,但镍基催化剂价格昂贵,容易中毒失活[6]。白云石的催化活性仅次于镍基催化剂,其活性随钙镁比例的增加而增加,且类质同象铁也促进其催化活性[7]。我国是白云石的主要产区,且白云石的价格比镍基等人工合成催化剂便宜,不必过分考虑回收,因此白云石催化生物质水蒸气气化的方案具有较高应用价值。但以往的报道中,该研究局限于气化气的组分及催化剂本身的试验分析,造成白云石催化机理分析的不完整。

本文采用自制松木燃料棒进行生物质水蒸气催化气化试验,在反应器底部装载定量的白云石作为催化床,通过分析气相组分变化,及焦油的傅里叶变换红外光谱的变化,综合探讨白云石催化裂解活性随温度变化的规律。

1　试验

1.1　试验原料

试验采用废弃回收的松木屑为原料(产自包头市某木材加工厂),如图 1a 所示。松木屑需在气化试验前采用 KL120 型颗粒机造粒成型(图 1b,河南巩义机械厂制造),该方法有效提高试验材料密度,减少飞灰损失,方便试验过程中的加料及卸料。挑选直径约 4 mm、长约 20 mm 的成型松木燃料棒作为试验对象,其颗粒密度约为 1 200 kg/m^3,如图 1c 所示,其物性参数(以空气干燥基计)工业分析为:灰分 0.55%、固定碳 17.16%、挥发分 82.29%;元素分析为:C 50.54%、H 7.08%、O 41.11%、N 0.15%、S 0.57%;低位热值为 16.89 MJ/kg。

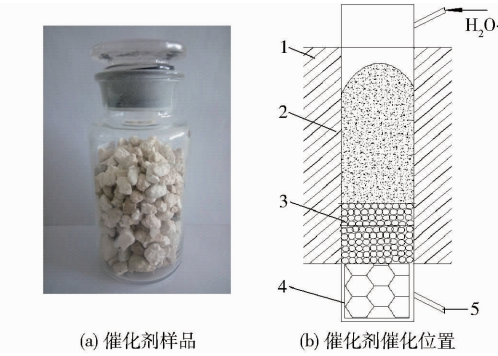


(a) 松木屑　(b) 颗粒机　(c) 松木燃料棒

图 1　生物质气化原料

Fig. 1　Experimental materials

白云石来自唐县鑫磊矿物粉体加工厂,试验选取粒径(8 ± 2) mm 的白云石颗粒,在电阻炉内以 800℃ 煅烧 3 h,并在干燥瓶中密闭冷却至室温(20℃)以待备用,图 2a 为煅烧后白云石催化剂实物,其煅烧前的成分分析为:Na_2O 0.21%、MgO 22.02%、Fe_2O_3 0.18%、SiO_2 1.2%、Al_2O_3 0.5%、CaO 30.5%、K_2O 0.21%。图 2b 为白云石催化剂在反应器中的位置,反应前需加入一定量以形成催化床,催化剂上方为成型松木燃料棒。



(a) 催化剂样品　(b) 催化剂催化位置

图 2　白云石催化剂及催化位置

Fig. 2　Dolomite catalyst and its position

1. 加热器　2. 松木燃烧棒　3. 白云石催化剂　4. 支架　5. 燃气出口

1.2　试验装置及试验方案

试验系统(图 3)包括:高温水蒸气发生装置(电

热蒸气发生器、水蒸气加热装置)、气化反应主体装置(立式管式电加热炉)、温控及电控装置、气化气净化装置及其采集装置。其中,生物质气化反应装置中的加热管长为 75 mm,内径为 22 mm。

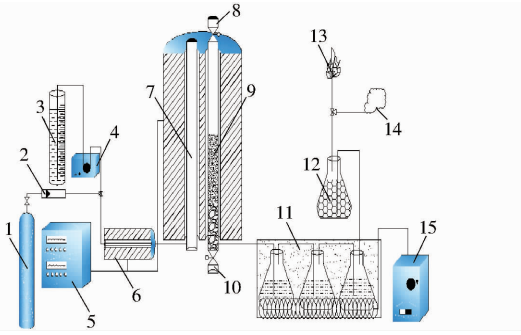


图 3 试验系统示意图

Fig. 3 Schematic of experimental system

1. 氮气瓶 2. 转子流量计 3. 储水罐 4. kamoer 可调速蠕动水泵 5. 温度控制柜 6. 蒸气发生装置 7. 蒸气加热装置 8. 进料口 9. 生物质气化反应装置 10. 卸料口 11. 焦油吸收装置 12. 干燥装置 13. 火焰 14. 集气袋 15. 制冷装置

试验前先通入氮气排空系统内空气,并进行气密性检查。打开电炉并设置气化反应温度(750、800、850、900℃),开启水泵,保证系统正压,待温度达到设定值,称取 50 g 成型松木燃料棒和 21 g 白云石催化剂加入反应器中,试验计时开始,待产气稳定后收集气体样品,反应计时开始 30 min 后停炉并关闭水泵,收集焦油样品,待管式炉体温度冷却至室温后卸料并收集反应残留物。试验过程中,S/B(水蒸气加入量与生物质加入量的比值)约为 1[8],多余的气化气冷却净化后燃烧处理(图 4b 为催化气化温度为 800℃时,产出的气化气燃烧火焰效果),为尽可能收集大部分焦油,制冷装置可将焦油收集装置中的溶液最低冷却至 -15℃左右,并在其中设有多级收集单元。



(a) 铝箔采样袋 (b) 燃烧火焰 (c) 焦油样品

图 4 试验产物样品

Fig. 4 Experimental samples

为保证本试验研究的准确及可靠,每组试验设有多个平行试验组,对试验结果取平均值。

1.3 气化试验产物样品的测定

气化气样品组分通过美国安捷伦公司生产的 Agilent 7890B 型气相色谱仪进行图谱分析。以氩气作载气,利用氢火焰离子化检测器(FID)分析 C_2H_6、C_2H_4、C_2H_2、C_3H_8、C_3H_6 等有机气体,利用热导检测器(TCD)分析 H_2、CO、CO_2 等无机气体和 CH_4。

试验收集的焦油由德国 Bruker 生产的 TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析,其分辨率为 0.5 cm^{-1}。由于生物质水蒸气气化焦油富含水分,成分复杂,且在静置后分 3 层:不溶于水且比水密度大的焦油,溶于水的焦油和不溶于水且比水密度小的焦油(如图 4c 所示,不溶于水且比水密度大的焦油含量极少)。由于焦油成分复杂,试验测试选取最上层不溶于水且比水密度小的焦油作为研究对象,相较蒸馏(组分有损失)和萃取(萃取剂干扰,且不能完全萃取),该方法采用气化产出焦油原样,通过考察特征官能团分析组分变化,能够反映焦油催化裂解特性,具有代表性,不受萃取剂的影响,减少水份参混,避免焦油组分亲水基团与水分子氢键链接缔合,方便焦油样品的提取及试验数据可靠的分析。

2 试验结果与分析

由于生物质水蒸气气化的主要反应为吸热反应,温度升高促进生物质水蒸气气化剧烈进行,并且水蒸气在气化重整反应中发挥重要作用。松木燃料棒在水蒸气气氛下的反应主要分为 2 部分:反应初期生物质燃料棒转化焦炭(表示符号为 C)、焦油和热解气,以及小蒸气气化重整反应。

生物质燃料棒所含纤维素、半纤维素及木质素在反应初期转变为活化体,随着反应进行,活化体逐步析出生物质焦油及小分子气体并转变为焦炭。其中,气化焦油在 500℃左右初步裂解,即产生初级焦油,一级焦油主要成分为聚糖类有机物,此后初级焦油随温度升高进一步裂解[9],而该部分热解气主要来自有机物聚合反应及其羧基的交联反应[10]。

水蒸气气化重整部分反应式为

$$\text{焦油} + H_2O \longrightarrow H_2 + H_2O + C_nH_m \quad (1)$$

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + [n + (m/2)]H_2 \quad (2)$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 - 118.9\ \text{kJ/mol} \quad (3)$$

$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2 - 90.2\ \text{kJ/mol} \quad (4)$$

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO - 173.8\ \text{kJ/mol} \quad (5)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2 + 40.9\ \text{kJ/mol} \quad (6)$$

该部分反应集中在水蒸气与焦油和焦炭的重整反应。该气氛条件下,有机大分子更易发生开环反应及断链反应,使开环或断链后的结构更易转化为小分子气体[11-12]。

2.1 白云石催化剂对气相产物的影响

图 5 反映了气化气组分随温度升高的变化规律(添加催化剂)。H_2 体积分数从 750℃时的 38.82% 升高到 900℃时的 55.49%。随温度升高,CO 体积分数由 25.86% 降至 13.44%;CO_2 体积分数缓慢升

高，当温度大于 850℃，其值涨幅加快；CH_4 体积分数由 12.45% 降至 5.64%；C_nH_m（$n \geqslant 2$）体积分数由 3.77% 降至 2.48%。

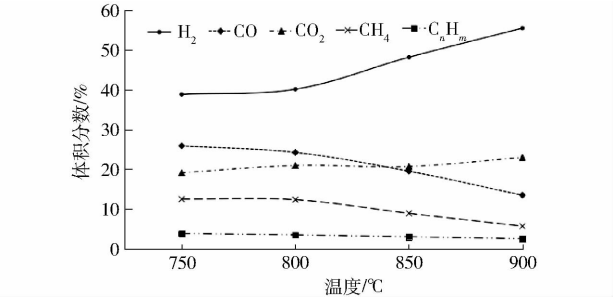


图 5　气化气组分随温度的变化关系

Fig. 5　Relationship of gasification gas volume fractions and temperature

高温使得生物质气化更加充分，并促使水蒸气气化重整反应（除反应式（6）），进而促进气化气组分中 H_2 体积分数的增加，CH_4 和 C_nH_m（$n \geqslant 2$）体积分数的减小。由于在 850℃之前，反应式（6）相较其它气化反应更占优势[13-15]，使 CO 体积分数减少，又由于煅烧后的白云石富含 MgO 和 CaO，易与 CO_2 结合生成 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$，CO_2 体积分数变化不明显。随温度继续升高（大于 850℃），相较反应式（6），其它气化反应逐渐剧烈，并占有优势，使得气化气中 CO_2 被消耗，并生成 H_2 和 CO，但此时 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 分解速率大于 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 生成速率，最终造成 CO_2 体积分数增加，由于生成 CO_2 和 H_2 的速度大于生成 CO 的速度，使得 CO 的体积分数不断减小。

白云石作为催化床并不参与反应过程的初期转化部分及水蒸气气化重整部分中反应式（1）、（3）～（5）。气化气携带气化焦油进入催化层，催化裂解焦油，影响水蒸气气化重整反应（反应式（2）、（6）），进而改变气化气组分变化。研究表明[16-17]，MgO 和 CaO 引起脂肪烃和环烷烃端链上 π 电子体系重新排布，引起脂肪烃和环烷烃碳碳长链逐步断链，进而产生氢自由基，并形成 H_2，造成气化气中 H_2 体积分数增大。图 6 为气化气组分中 H_2 体积分数随温度的变化。相比无催化剂添加，H_2 体积分数在 750℃时由 31.91% 升高至 38.82%，在 800℃时由 32.32% 升高至 40.11%，在 850℃时由 46.01% 升高至 48.16%，但大于 850℃时，H_2 体积分数降低，这是由于白云石催化裂解焦油速率随温度加快，以及碳酸盐自身分解加剧，使得 CO_2 体积分数增大速率大于 H_2 体积分数增大速率和 CO 体积分数增大速率（图 7 为气化气组分中 CO_2 和 CO 体积分数随温度的变化）。

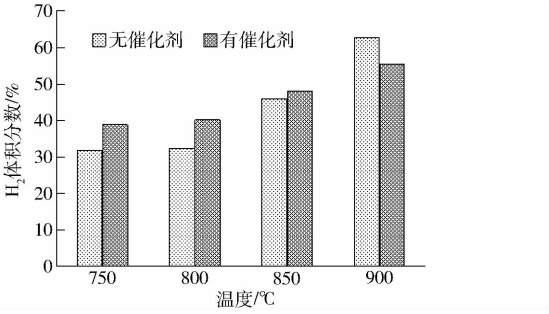


图 6　氢气体积分数随温度的变化关系

Fig. 6　Relationship of gas volume fraction of H_2 and temperature

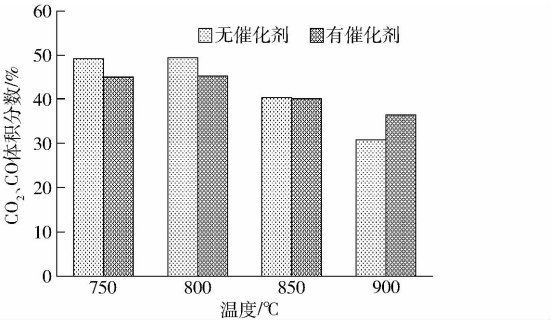


图 7　碳氧化物气体体积分数随温度的变化关系

Fig. 7　Relationship of gas volume fraction of CO_2, CO and temperature

图 8 为气化气组分中 C_nH_m 体积分数随温度的变化。如图 8a 所示，随温度的升高，因添加催化剂，

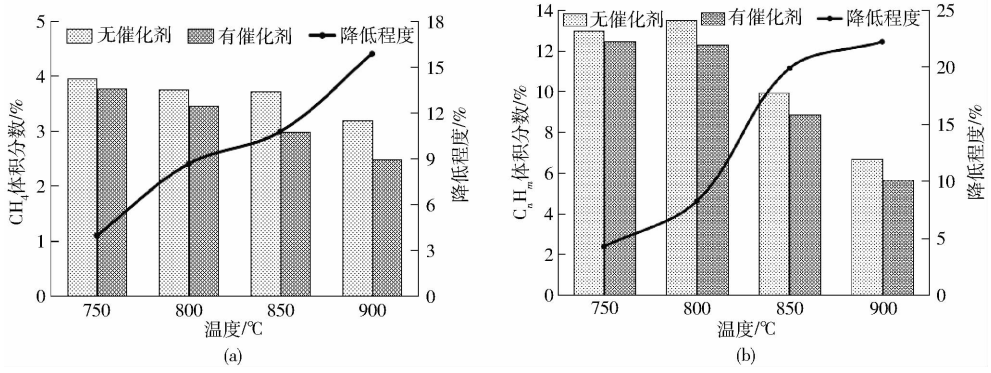


图 8　碳氢气体体积分数随温度的变化关系

Fig. 8　Relationship of gas volume fraction of C_nH_m and temperature

CH_4体积分数由 750℃的 12.45% 下降到 900℃的 5.64%,相比无催化剂添加,该值的降低程度随温度升高而增加,且由 750℃的 3.92% 增大到 900℃的 15.84%;图 8b 中,因添加催化剂,C_nH_m($n\geq2$)体积分数由 750℃的 3.77% 下降到 900℃的 2.48%,该值相比无催化剂添加的降低程度随温度升高而增加,且由 750℃的 4.24% 增加到 900℃的 22.19%。可见,CH_4与 C_nH_m($n\geq2$)体积分数受白云石催化剂的添加影响较大,即白云石催化剂能够促使碳氢化合物碳链的逐步断裂,通过反应式(2),使之向小分子 H_2、CO_2和 CO 转化。

2.2 白云石催化剂对液相产物的影响

图 9 以试验温度为 850℃条件下产出焦油的红外图谱为例(其他温度下图谱的峰值与此出现位置一致)。参考煤化工领域中傅里叶变换红外技术的应用,采用标准图谱与之对照,根据特定基团出现特征峰位置,判断焦油组分(表 1),并在该处附近进行积分,分析气化焦油各组分含量随温度的变化规律。

如表 1 所示,在 3 430 cm^{-1}出现的特征峰为 O—H 对称伸缩振动,此宽缓峰的出现与焦油中所含苯酚有关,该峰受多聚物分子间及分子内氢键连接程度的影响[18-19];在 3 007 cm^{-1}出现的特征峰为芳香烃的 C—H 伸缩振动,由于其取代基为脂肪链,其峰值较小,并在较低波数位置出现,且与脂肪烃 C—H 伸缩振动引起的峰值缔合;在 2 333 ~ 2 360 cm^{-1}出现的特征峰为 C≡N 或 C≡C 的伸缩振动。在图 9 中显示,因气化反应添加催化剂,3 430 cm^{-1}出现的特征峰和 2 333 ~ 2 360 cm^{-1}出现的特征峰的明显降低,由此可知,白云石的添加使得焦油裂解反应中脱羟反应及三键断裂反应加剧。

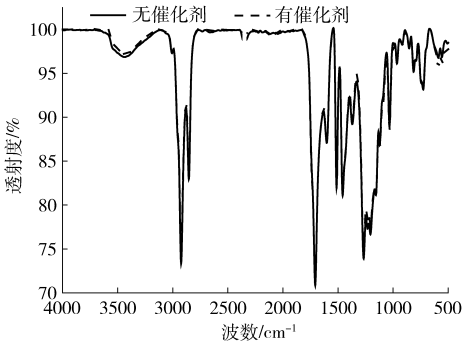


图 9 气化焦油傅里叶红外谱图

Fig. 9 FT-IR spectrum of biomass tar

表 1 红外光谱带主要特征峰所对应得官能团

Tab. 1 Main characteristic peaks of functional groups in FT-IR bands

波数/cm^{-1}	对应的官能团	表示符号	对应的化合物	有效积分区域/cm^{-1}
3 000 ~ 3 100	C—H 伸缩振动	X1	芳香烃	3 000 ~ 3 100
2 800 ~ 3 000	C—H 伸缩振动	X2	脂肪烃	2 800 ~ 3 000
1 707	C═O 伸缩振动	X3	羧酸和酮类	1 687 ~ 1 726
1 513	芳香骨架振动	X4	芳香烃	1 503 ~ 1 523
1 100 ~ 1 300	C—O 伸缩振动和 O—H 伸缩振动	X5	酚类和醇类	1 100 ~ 1 300
1 267	C—O—C 对称伸缩振动	X6	芳香醚	1 252 ~ 1 286
1 034	C—O—C 非对称伸缩振动	X7	芳香醚	1 015 ~ 1 054

图 10 反映了焦油中烃类含量(脂肪烃 C—H 伸缩振动和芳香烃 C—H 伸缩振动峰面积之和)和芳香烃含量(芳香骨架振动峰面积)随温度升高的变化规律。RAHMAN 指出[20],在水蒸气气氛下,有机大分子更易发生开环反应及断链反应。所以,白云石催化裂解芳香烃是基于水蒸气及自身作用造成芳香烃随温度升高含量迅速下降。在 800℃左右,相比无催化剂添加,烃类总面积下降,其原因为芳香烃含量下降,脂肪烃因断链反应逐步降低。温度继续上升,未加催化剂时烃类总面积并没有减少,而是略微增加,而添加催化剂后其值明显增加,原因是由于芳香烃开环及焦炭脱落脂肪烃的速度大于自身断链分解的速度。

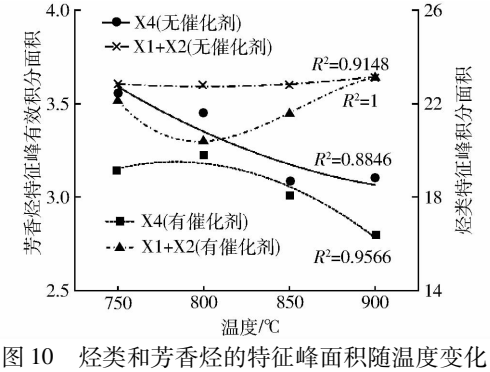


图 10 烃类和芳香烃的特征峰面积随温度变化

Fig. 10 Changes of characteristic peaks of hydrocarbon and aromatic hydrocarbon with temperature

图 11 反映了焦油中含氧有机物含量随温度升高的变化规律。图 11a 中显示,羟基及醚类积分面积变化趋势类似,且在 750 ~ 850℃白云石催化剂的加入使得羟基及醚类含量减少,说明白云石中活性成分有助于羟基及醚链的氧化或脱除。但温度大于 800℃时,该差距变小,并在 850℃左右羟基及醚类含量大于无催化剂添加时的含量,推测原因为随温度升高,白云石催化烃类断链及开环反应加剧,并使

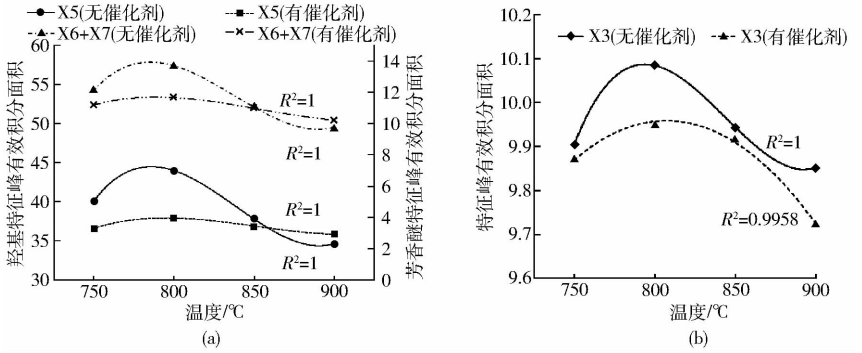


图 11　含氧基团的特征峰面积随温度变化

Fig. 11　Changes of characteristic peaks of oxygenous groups with temperature

其端链羟化，并逐步与端甲基脱水缩合形成醚，而在此温度段内，该速率随温度升高逐渐大于羟基及醚链的氧化或脱除的速率。

图 11b 中，比较添加催化剂与未添加催化剂条件下，羧基积分面积随温度变化趋势相似，表现出先升高再下降的趋势，这是由于在水蒸气气氛下，羧基脱除速率随温度升高而加快，当温度大于 800℃（未添加催化剂），该速率大于羟基及醚链的氧化生成羧基的速率。因白云石的加入，羧基更易脱除使得该积分面积较未添加催化剂条件下的积分面积小。由于白云石催化剂中活性成分使得羟基及醚链的氧化加快，使图 11b 中的峰值向高温方向偏移。

3　结论

（1）由于煅烧后的白云石富含 MgO 和 CaO，能够引起脂肪烃和芳香烃端链上 π 电子体系重新排布，造成脂肪烃和芳香烃上的碳碳长链逐步断链，产生氢自由基，并形成 H_2，所以相比无催化剂添加，H_2 体积分数在 750℃时由 31.91% 升高至 38.82%，在 800℃时由 32.32% 升高至 40.11%，在 850℃时由 46.01% 升高至 48.16%。

（2）在 850℃之前，CO 氧化反应较其它气化反应占优势，使 CO 体积分数减小，又由于煅烧后的白云石易吸收 CO_2，CO_2 体积分数变化不明显。但温度大于 850℃，白云石催化裂解焦油速率随温度加快，以及碳酸盐自身分解加剧，使得 CO_2 体积分数增大的速率大于 H_2 体积分数增大速率和 CO 体积分数增大速率，造成 H_2 体积分数降低（相比无催化条件），CO_2 体积分数增大，CO 体积分数减小。

（3）白云石催化剂能够促使碳氢化合物的碳链逐步断裂，使之向小分子 H_2、CO_2 和 CO 转化，且随温度的升高而加剧。CH_4 体积分数的降低程度由 750℃的 3.92% 增加到 900℃的 15.84%；C_nH_m（$n \geq 2$）体积分数的降低程度由 750℃的 4.24% 增加到 900℃的 22.19%。

（4）白云石促进芳香烃和脂肪烃的碳链断裂、开环反应、脱羟反应、脱羧反应及三键断裂反应。随温度升高，焦油中芳香烃含量下降。当气化温度大于 800℃，由于芳香烃开环及焦炭脱落脂肪烃的速度大于自身断链分解的速度，造成脂肪烃及烃类总含量先降低再升高。

（5）当温度大于 800℃时，白云石催化烃类断链及开环反应加剧，并使其端链羟化，并逐步与端甲基脱水缩合形成醚，该速率随温度升高逐渐大于羟基及醚链的氧化和脱除的速率。羧基脱除速率随温度升高而加快，并逐步大于羟基及醚链的氧化生成羧基的速率，造成羧基含量先升高再下降。又由于白云石的催化作用使得羟基及醚链的氧化加快，该峰值向高温方向偏移。

参　考　文　献

1　余春江，翟相和，解桂林，等. 含床料的回转式生物质气化反应器实验[J]. 农业机械学报，2016，47(6)：207－214，221.
YU Chunjiang，ZHAI Xianghe，XIE Guilin，et al. Experiment on biomass rotary gasifier with bed material[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2016，47(6)：207－214，221.（in Chinese）

2　NIMIT Nipattummakula，ISLAM I Ahmeda，ASHWANI K Gupta. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oilpalm tree using steam gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2011，36(6)：3835－3843.

3　AITZIBER Erkiaga，GARTZEN Lopez，MAIDER Amutio，et al. Syngas from steam gasification of polyethlene in a conical spouted bed reactor[J]. Fuel，2013，109(7)：461－469.

4　典平鸽，张乐观，江程程. 裂解温度对生物质热解焦油成分的影响[J]. 可再生能源，2012，30(5)：54－58.
DIAN Pingge，ZHANG Leguan，JIANG Chengcheng. The influence of pyrolysis temperature on the component of biomass pyrolytic tar[J]. Renewable Energy Resources，2012，30(5)：54－58.（in Chinese）

5 边轶, 刘石彩, 简相坤. 生物质热解焦油的性质与化学利用研究现状[J]. 生物质化学工程, 2011,45(2): 51 – 55.
BIAN Yi, LIU Shicai, JIAN Xiangkun. The state art of view of research progress on characteristics and chemical utilization of tar from biomass pyrolysis[J]. Biomass Chemical Engineering, 2011,45(2): 51 – 55. (in Chinese)
6 栾艳春. 铁基催化剂对生物质高温蒸气气化影响的实验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.
LUAN Yanchun. Experimental study on the influence of iron-based catalyst for high temperature steam gasification of biomass[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2015. (in Chinese)
7 MARCO Baratieri, ELISA Pieratti, THOMAS Nordgreen, et al. Biomass gasification with dolomite as catalyst in a small fluidized bed[J]. Experimental and Modelling Analysis,2010, 1(3): 283 – 291.
8 牛永红, 韩枫涛, 陈义胜. 高温蒸气松木颗粒富氢气化试验研究[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3): 247 – 252.
NIU Yonghong, HAN Fengtao, CHEN Yisheng. Experimental study of high-temperature steam gasification of pine particles for hydrogen-rich gas[J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(3): 247 – 252. (in Chinese)
9 BALDWIN R M, MAGRINI-BAIR K A, NIMLOS M R, et al. Current research on thermochemical conversion of biomass at the National Renewable Energy Laboratory[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115 – 116: 320 – 329.
10 SONCINI R M, MEANS N C, WEILAND N T. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: product distributions[J]. Fuel, 2013, 112(3): 74 – 82.
11 IRFAN M F, USMAN M R, KUSAKABE K. Coal gasificationin CO_2 atmosphere and its kinetics since 1948: a brief review[J]. Energy, 2011, 36(1): 12 – 40.
12 GUIZANI N, AL-SAIDI G S, RAHMAN M S, et al. State diagram of dates: galass transition, freezing curve and maximal-freeze-concentration condition[J]. Journal of Food Engineering,2010, 99(1): 92 – 97.
13 李琳娜. 生物质高温水蒸气气化制备富氢燃气的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2011.
LI Linna. Preparation of hydrogenrich gas high temperature steam gasification biomass research [D]. Beijing: China Academy of Forestry, 2011. (in Chinese)
14 涂军令. 木屑/木屑炭高温水蒸气气化制备合成气研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
TU Junling. Sawdust/sawdust charcoal high temperature steam gasification and the preparation of syngas[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012. (in Chinese)
15 牛永红, 马黎军, 陈义胜, 等. 下吸式气化炉木屑高温蒸气气化制取富 H_2 试验[J]. 农业机械学报, 2015, 46(4): 189 – 193.
NIU Yonghong, MA Lijun, CHEN Yisheng, et al. Performance of downdraft gasifier for hydrogen rich gas by high temperature steam gasification of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(4): 189 – 193. (in Chinese)
16 李斌, 韩旭, 陈义龙, 等. 钙基催化吸收剂对玉米秸秆热解气化制氢特性的影响[J]. 农业机械学报, 2016, 47(8): 216 – 220.
LI Bin, HAN Xu, CHEN Yilong, et al. Effects of calcium-based catalyst/absorbent on hydrogen production of corn stalk pyrolysis-gasification[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(8): 216 – 220. (in Chinese)
17 贾立. 生物质热解气白云石催化重整的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
JIA Li. An experimental research on reforming pyrolyzation gas with dolomite[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
18 张寰. 秸秆类生物质教育热解动力学及碳纤维制备实验研究[D]. 郑州:河南农业大学,2014.
ZHANG Huan. Study of thermal properties of biomass tar using straw and manufacture technology of carbon fiber[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2014. (in Chinese)
19 秦岭. 生物质热解动力学及反应机理的研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
QIN Ling. Study on biomass pyrolysis kinetics and mechanisms[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011. (in Chinese)
20 RAHMAN M S. State diagram of foods: its potential use in food processing and product stability[J]. Trends in Food Science and Technology, 2006, 17(3): 129 – 141.

(上接第 177 页)

18 刘奉银,张昭,周冬,等. 密度和干湿循环对黄土土-水特征曲线的影响[J]. 岩土力学,2011,32(增刊2): 132 – 136.
LIU Fengyin, ZHANG Zhao, ZHOU Dong, et al. Effects of initial density and drying-wetting cycle on soil water characteristic curve of unsaturated loess[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(Supp.2): 132 – 136. (in Chinese)
19 孙役,王恩志,陈兴华. 降雨条件下的单裂隙非饱和渗流实验研究[J]. 清华大学学报:自然科学版,1999, 39(11): 14 – 17.
SUN Yi, WANG Enzhi, CHEN Xinghua. Experiment studies for unsaturated flow in a single fracture under rainfall[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 1999, 39(11): 14 – 17. (in Chinese)
20 张展羽,陈于,孔莉莉,等. 土壤干缩裂缝几何特征对入渗的影响[J]. 农业机械学报,2015, 46(10): 192 – 197.
ZHANG Zhanyu, CHEN Yu, KONG Lili, et al. Impacts of desiccation crack geometric characteristics on infiltration in soil[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(10): 192 – 197. (in Chinese)
21 陈玖泓,朱磊,田军仓. 农田裂隙分布及其对土壤水分运动影响试验研究[J]. 灌溉排水学报,2016,35(2): 1 – 6.
CHEN Jiuhong, ZHU Lei, TIAN Juncang. Farmland soil-crack distribution and its impact on soil water movement[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2016, 35(2): 1 – 6. (in Chinese)