doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.11.040

生物质热解挥发物原位贫氧调质试验研究

任永志　蒋恩臣　王明峰　许细薇　孙　焱　陈志文
(华南农业大学材料与能源学院,广州 510642)

摘要:针对热解挥发物直接燃烧作为分布式热解制炭热源工艺,以消除生物质热解挥发物中炭颗粒、提高其品质,改善其燃烧性能为目的,利用自制生物质螺旋连续热解反应器和热解挥发物贫氧调质反应器,采用贫氧燃烧方式进行了热解挥发物原位调质试验研究,分析了调质温度、空气量对挥发物组分的影响。结果表明:生物质热解挥发物中携带炭颗粒粒径为 1 ~ 2 μm,在调质温度 350℃和空气量 20 mL/min 条件下,已很难收集到炭颗粒,原位贫氧调质可以消除热解挥发物中炭颗粒;贫氧调质对气相产物组分含量影响不明显,主要组分 H_2、CO_2的变化均在 ±5% 范围内,CO、CH_4变化在 ±2% 范围内;随着贫氧调质温度升高和空气量加大,重质组分中的烷类物质含量显著降低,酚类物质显著增加,呋喃、醇、茚、醛等次要组分含量略有增加,低碳原子数物质含量增加,高碳原子数物质含量降低;轻质产物中烷类、酸类、酮类和酚类物质相对含量发生显著变化,酚类物质性质较稳定,实际含量变化不明显,调质后低碳原子数物质含量增加。原位贫氧调质可以消除热解挥发物中炭颗粒,降低热解挥发物中重质组分含量,从而改善热解挥发物的燃烧性能,为热解挥发物直接燃烧作为分布式热解制炭的热源提供科学依据。

关键词:生物质;热解;挥发物;原位;贫氧调质
中图分类号:TK6　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2017)11-0330-08

Experiment on In-situ Oxygen-lean Conditioning on Biomass Pyrolysis Volatiles

REN Yongzhi　JIANG Enchen　WANG Mingfeng　XU Xiwei　SUN Yan　CHEN Zhiwen
(*College of Materials and Energy*, *South China Agricultural University*, *Guangzhou* 510642, *China*)

Abstract: With regard to the distributed bio-char production technology that combusting pyrolysis volatiles for its heat resource, and aimed at eliminating charcoal particles, decreasing heavy components and increasing light components in pyrolysis volatiles, thereby improving the combustion characteristics of pyrolysis volatiles, by using an auger reactor for continuous pyrolysis of biomass and an oxygen-lean conditioning reactor for pyrolysis volatiles, with the stoichiometric air rate of combusting charcoal particles in pyrolysis volatiles as the basis, the experimental study on in-situ oxygen-lean conditioning on biomass pyrolysis volatiles was carried out. The influences of conditioning temperatures and air rates on the components of pyrolysis volatiles were analyzed. The experimental conditions were as follows: pyrolysis temperature of 550℃, biomass feeding rate of 527 g/h, pyrolysis residential time of 10 min, and the control temperature for charcoal tank was 250℃; the conditioning temperatures were 350℃, 400℃, 450℃ and 500℃, respectively, and the air rates were 20 mL/min, 40 mL/min, 60 mL/min and 80 mL/min, respectively. The results showed that the particle size of charcoal in the pyrolysis volatiles was 1 ~ 2 μm, and it was difficult to collect the particles at the conditioning temperature of 350℃ with air rate of 20 mL/min, in-situ oxygen-lean conditioning may eliminate the charcoal particles in pyrolysis volatiles; in-situ oxygen-lean conditioning had less influences on the gas components of pyrolysis volatiles, the changing rates of H_2 and CO_2 were all within ±5%, the influences were even weak for CO and CH_4 whose changing rates were within ±2%; along with the elevating of conditioning temperature and the increase of the air rate, the contents of alkyl group chemicals in the heavy components of pyrolysis volatiles showed obvious decrease while the phenols showed evident increase, a little bit of

收稿日期:2017-03-01　修回日期:2017-04-18
基金项目:广东省科技计划重大项目(2015B020237010)
作者简介:任永志(1968—),博士生,研究员,主要从事生物质热解及气化技术研究,E-mail:renyongzhi@scau.edu.cn
通信作者:蒋恩臣(1960—),教授,博士生导师,主要从事生物质能综合利用技术研究,E-mail:ecjiang@scau.edu.cn

increase in contents was found for the lower-content chemicals such as furans, alcohols, indenes and aldehydes. The contents of lower carbon compounds were increased while the higher carbon compounds were decreased; the relative contents of alkyl group, acids, ketones and phenols in light components of pyrolysis volatiles showed obvious changes, and the changes of phenols' absolute contents were not obvious due to their chemical stabilities, similar to that in the heavy components of pyrolysis volatiles, the lower carbon compounds in light components of pyrolysis volatiles had also shown increases. Due to the feasibility of eliminating the charcoal particles, decreasing heavy components and increasing light components in pyrolysis volatiles, in-situ oxygen-lean conditioning may improve the combustion characteristics of pyrolysis volatiles, the research results could be used as reference for distributed bio-char production which pyrolysis volatiles were combusted for pyrolysis.

Key words: biomass; pyrolysis; volatiles; in-situ; oxygen-lean conditioning

引言

生物质热解是在缺氧或绝氧环境中，将生物质加热到 500 ~ 800℃发生热裂解反应，得到固、液、气三相产物。三相产物的产率受热解方式和反应参数影响较大，快速热解、闪速热解侧重于气相或液相产物的产率，而慢速热解着重于固相产物——生物炭产率[1-3]。虽然还有气化、水热、微波等方法制备生物炭，热解法仍然是最常用的生物炭制备方法[4-5]。生物质热解挥发物包括气相和液相 2 种产物，分离得到的液相产物具有腐蚀性、储存过程中易于变质且催化调质成本高，因此将热解挥发物直接燃烧作为热解热源是分布式热解制炭简单易行的技术工艺[6-7]。

然而，热解挥发物成分复杂，燃烧特性差异大，液相产物中的焦油富含苯酚、呋喃、萘等环状碳氢化合物，并夹杂着微量炭颗粒，不利于热解挥发物清洁燃烧。目前，通常采用催化裂解、热裂解和部分氧化法处理焦油，改善其品质和燃烧特性[8]。催化裂解可以有效去除焦油，但存在催化剂成本高、易于失活、烧结或阻塞等问题；热裂解法去除焦油需要较高的反应温度和足够的驻留时间；部分氧化法通过燃烧部分燃料提升温度实现焦油裂解，HOUBEN 等[9]以萘为焦油模拟物，在空气/燃料比为 0.2 的条件下，萘减少了 90% 以上；AHRENFELDT 等[10]在 900℃、过量空气系数为 0.5 条件下，同等温度下焦油减少 98%，AL-RAHBI 等[11]以轮胎热解炭为催化剂进行了木质颗粒热解挥发物的裂解研究，热解挥发物中焦油减少 70%，部分氧化法的缺点是降低了整体能量转化效率。

本文利用自制生物质螺旋连续热解反应器和热解挥发物贫氧调质反应器，以热解挥发物中微量炭颗粒完全燃烧核定基准空气当量，采用贫氧燃烧方式进行热解挥发物原位调质试验，分析贫氧调质温度、空气量对挥发物组分的影响，以期消除其中的炭颗粒、减少焦油组分含量、提高轻质组分含量，改善燃烧性能，为热解挥发物直接燃烧作为分布式热解制炭热源提供参考。

1　试验

1.1　试验材料

以产自湖北省自然风干的油茶壳为研究对象，粉碎后，取 20 目以下宽筛分粉料用于热解，取过 80 目物料用于物性分析。利用友欣 YX - GYFX7701 型全自动工业分析仪依据 GB/T 30732—2014 对油茶壳进行工业分析；低位热值采用友欣 YX - 2R 型全自动量热仪测试；采用 Elementar VarioEL cube 型元素分析仪测定其元素含量，结果如表 1 所示。

表 1　油茶壳的工业分析和元素分析

Tab. 1　Proximate and ultimate analyses of camellia shell

工业分析(质量分数,空气干燥基)/%				元素分析(质量分数,收到基)/%					低位热值(收到基)
固定碳	挥发分	水分	灰分	C	H	O	N	S	Q/(MJ·kg^{-1})
16.75	64.70	15.66	2.90	38.50	4.16	38.03	0.42	0.33	15.95

1.2　试验装置

试验装置如图 1 所示。为确保热解挥发物组分的一致性，试验针对稳定性较好的生物质螺旋连续热解反应器挥发物进行调质，反应器处理量依靠电磁调速电动机控制[12-13]，电磁调速电动机功率为 180 W，热解加热炉功率为 2 kW，处理能力为 400 ~ 700 g/h；螺旋热解反应器后部炭箱缠绕功率为 1 kW 的伴热带，控制温度为 250℃，防止热解挥发物在炭箱冷凝；贫氧调质反应器采用 Φ38 × 3 mm 304 型不锈钢管，长度为 800 mm，贫氧调质加热炉功率为

2 kW,空气入口管规格为 $\Phi 6 \times 0.5$ mm,其在调质反应器中的长度为 300 mm,目的是给调质空气预热。空气采用 12 V 微型直流隔膜泵泵入,功率为 9 W,流量为 8 L/min;调质后的热解挥发物经玻璃冷凝管冰水冷凝后流入积液瓶,热解气除取样外,其它时间引出室外点燃。

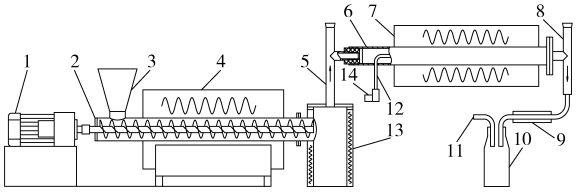


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1. 电磁调速电动机 2. 螺旋热解反应器 3. 进料斗 4. 热解加热炉 5. 贫氧调质反应器入口管 6. 贫氧调质反应器 7. 贫氧调质加热炉 8. 贫氧调质反应器出口管 9. 玻璃冷凝管 10. 积液瓶 11. 热解气出口 12. 空气入口 13. 伴热炭箱 14. 微型直流隔膜泵

1.3 试验方法

如图 2 所示,本试验首先进行生物质热解试验,将热解挥发物冷凝分离气、液两相产物,液相产物利用分液漏斗分离出重质产物和轻质产物,分别采用 GC 和 GC - MS 分析气、液产物组分;利用无水甲醇溶解重质产物,分离出其中的炭颗粒,进行元素分析、扫描电镜分析和燃烧特性分析,得到其元素组成、表观形貌以及燃烧特征温度;进行热解挥发物中重质组分的热解特性分析;以炭颗粒燃烧理论空气量为基准,结合热分析得到的炭颗粒燃烧、重质组分热解特征温度,利用生物质螺旋连续热解反应器和热解挥发物贫氧调质反应器进行不同空气量、不同温度下生物质热解挥发物原位贫氧调质试验,分析热解挥发物中固、液、气三相产物的得率、组分变化特性。

1.4 分析测试方法

气体成分分析采用 Agilent7890A 型气相色谱仪,其测试条件为:以氮气为载气,进样采用 100 μL 微量进样器,色谱柱型号为 HP - PLOT - Q,长度为 30 m,柱温 30℃,TCD 检测器温度为 250℃;炭颗粒和热解挥发物中重质组分的燃烧特性分析采用 NETZSCH STA449C 型 TG - DSC 综合热分析仪,其试验条件均为:空气量 100 mL/min,升温速率 10℃/min,反应终温 800℃,保护气流量 30 mL/min;液相组分分析采用 Thermo Fisher Scientific 单四极杆 GC - MS 系统,其测试条件为:色谱柱 HP - INNOWAX(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),仪器运行工况为:程序升温从 35℃开始,以 10℃/min 的速率升至 150℃,保温 5 min,然后以 5℃/min 的升温速率升至 200℃,保温 5 min,再以 10℃/min 的速率升至 230℃并保温 10 min。进样温度 240℃,每个样品自动进样量为 1 μL,分流比为 10∶1,采样质荷比范围为 35 ~ 450,以 1 mL/min 的高纯氦气作为载气;热解挥发物中颗粒物表观形貌采用 Hitachi SU - 70 型场发射扫描电子显微镜分析,其测试条件为:加速电压 2 kV,放大倍数 40 000,工作距离 10.7 mm。

2 试验结果及讨论

2.1 生物质热解制炭产物

生物质热解制炭试验条件为:热解温度 550℃,进料速率 527 g/h,驻留时间 10 min,得到的三相产物产率如表 2 所示,表中气相产物——热解气产率采用差减法得出,由于大量水蒸气存在,实际热解气

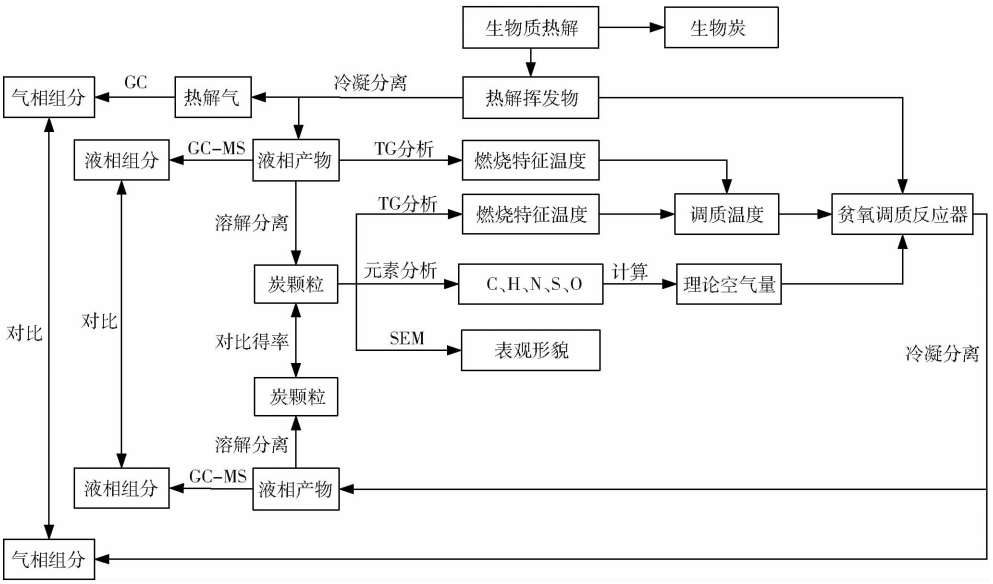


图 2 试验方案图

Fig. 2 Schematic diagram of experiment

产率低于表中数值。

表 2　生物质热解制炭产率

Tab. 2　Yields of products of biomass pyrolysis for biochar

热解产物	生物炭	轻质液相	重质液相	热解气
产率/(g·h^{-1})	153.83	143.40	16.18	213.59
质量分数/%	29.19	27.21	3.07	40.53

2.2　贫氧调质基准空气量确定

炭颗粒扫描电镜如图 3 所示，热挥发物中炭颗粒为粒径 1 ~ 2 μm 的微小颗粒且尺寸均匀，因冷凝与焦油粘附，出现团聚现象，热态时，因挥发物中重质和轻质液相产物均以气相存在，故炭颗粒分布均匀，便于燃烧。

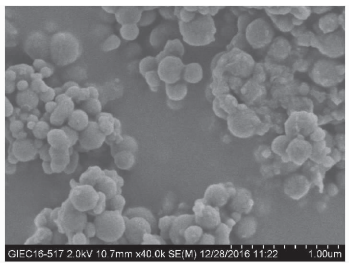


图 3　炭颗粒扫描电镜图

Fig. 3　Scanning electron microscope image of biochar particles

采用甲醇溶解分离重质液相产物得到炭颗粒，产率为 0.16 g/h，占重质液相产物质量 1.02%，占热解挥发物总量 0.04%，其干燥基元素分析结果为：碳质量分数 78.04%；氢质量分数 3.66%；氧质量分数 11.74%；氮质量分数 0.77%；硫质量分数 0.03%。

由于炭颗粒在热解挥发物(250℃)中不含水分，依据炭颗粒干燥基元素分析结果，单位燃烧理论空气量计算公式[14]为

$$V_0 = 0.0889(C_d + 0.375S_d) + 0.265H_d - 0.00333O_d$$

式中　C_d——干燥基元素分析碳质量分数，%

S_d——干燥基元素分析硫质量分数，%

H_d——干燥基元素分析氢质量分数，%

O_d——干燥基元素分析氧质量分数，%

计算得到 V_0 为 7.522 L/g，作为单位贫氧调质基准空气量，按炭颗粒产率计算贫氧调质基准空气量为 1.259 L/h(流量计控制值 20 mL/min)。

2.3　炭颗粒和液相重质组分热分析

针对热解挥发物中重质液相产物和分离出的炭颗粒分别进行燃烧热分析，如图 4 所示。炭颗粒在 200℃即开始缓慢燃烧，DSC(示差扫描热量)曲线上升即有放热产生，在 371℃左右有最大燃烧速率，为 17.17%/min，500℃后 TG(质量分数)、DTG(失重速率)和 DSC 曲线进入平台期，说明炭颗粒燃烧完毕。FAN 等[15]研究显示：500℃条件下热解秸秆炭在 220℃时开始缓慢燃烧，400℃左右有最大燃烧速率，特征温度向高温推迟，其原因是本文炭颗粒的粒径为 1 ~ 2 μm，远小于其秸秆炭粒径(小于 500 μm)；重质焦油的热分析曲线表明，在 250℃以前，其中的较轻质组分产生挥发，在 250 ~ 490℃之间，重质焦油缓慢失重，在挥发/裂解的同时伴随着燃烧，在 490℃后，为剧烈燃烧阶段，DSC 放热主峰出现，燃烧速率最大为 2.91%/min，对应温度为 562℃。重质焦油和炭颗粒的燃烧特性为贫氧调质参数的选择提供了理论依据。

生物质热解气的主要成分为 H_2、CO、CH_4、CO_2，刘庆滨等[16]研究了上述 4 种气体混合气的着火温度，其中 H_2、CO、CH_4 着火温度分别为 563、667、790℃，且 H_2 的增加将降低混合气的着火温度。研究发现温度高于 500℃时，煤的热解挥发物在裂解为一些重质化合物的同时会迅速产生结焦现象[17]，为达到贫氧调质效果且防止 H_2 燃烧减少热解挥发物的能量密度，确定贫氧调质起始温度为 350℃，终止温度为 500℃。

2.4　贫氧调质组分变化

调质后挥发物中炭颗粒已难以收集，VAN KREVELEN[18]研究发现：当粒径低于 0.1 mm 时，煤氧反应速率不受粒径的影响，本研究中炭颗粒粒径为 1 ~ 2 μm，炭-氧反应速率快，即使在最低调质温度 350℃和最低空气量 20 mL/min 条件下，挥发物

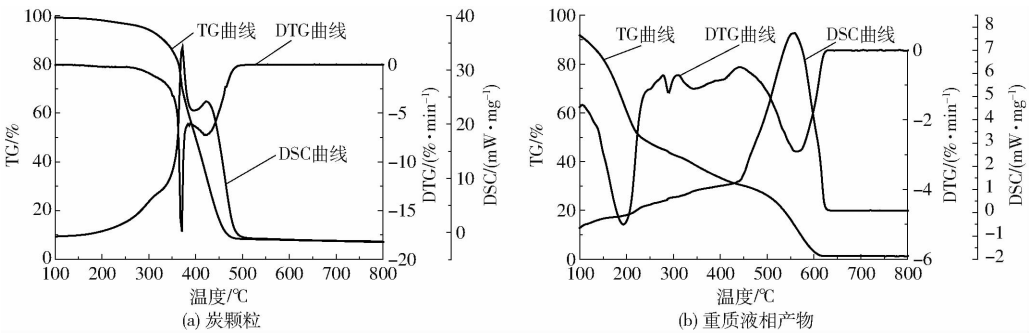


图 4　炭颗粒和重质液相产物燃烧热分析曲线

Fig. 4　Thermo analysis curves of biochar and heavy liquid components

已很难分离出炭颗粒,因此本文重点对调质后气相和液相组分的变化进行分析。

2.4.1 贫氧调质前后气相组分变化

图 5 显示了 350、400、450、500℃ 4 个温度以及 20、40、60、80 mL/min 4 个空气量条件下,贫氧调质对于热解气相主要组分 H_2、CO、CH_4、CO_2的影响。在不同温度下,H_2显示了由升到降的一个微弱趋势,其原因是低温条件下,液相产物的反应以热裂解为主,随空气量增加,又进一步提升了温度,裂解过程中产生的 H_2略微增多,而高温条件下,液相产物的反应以燃烧为主,产生 H_2很少;在 450℃和 500℃两个高温条件下,H_2随空气量增大也表现了下降的趋势,这是由于空气量增大促进了炭颗粒和焦油燃烧,因反应量很小不致于造成整体温度升高,但炭颗粒和焦油燃烧的化学反应热在调质反应器内部能够形成局部热点,达到了 H_2的着火温度,少量 H_2的燃烧导致高温条件下其组分的下降。

调质温度和空气量对 CO、CH_4的影响较为微弱,随空气量的增加,CO 略微减少,在相同空气量下,温度变化对 CO 含量影响不大;在 350℃和 400℃较低温度下,CH_4含量随空气量增加略有增加,在 450℃和 500℃较高温度下,CH_4含量变化无明显规律。CO_2含量随空气量的增加呈现升高的趋势,调质温度升高,CO_2含量出现波动。总体来看,贫氧条件下针对液相产物的调质对气相组分含量的影响并不明显,主要组分的变化均在 ±5% 范围内,CO、CH_4变化在 ±2% 范围内,由此可见,热解挥发物贫氧调质主要作用对象为液相产物。

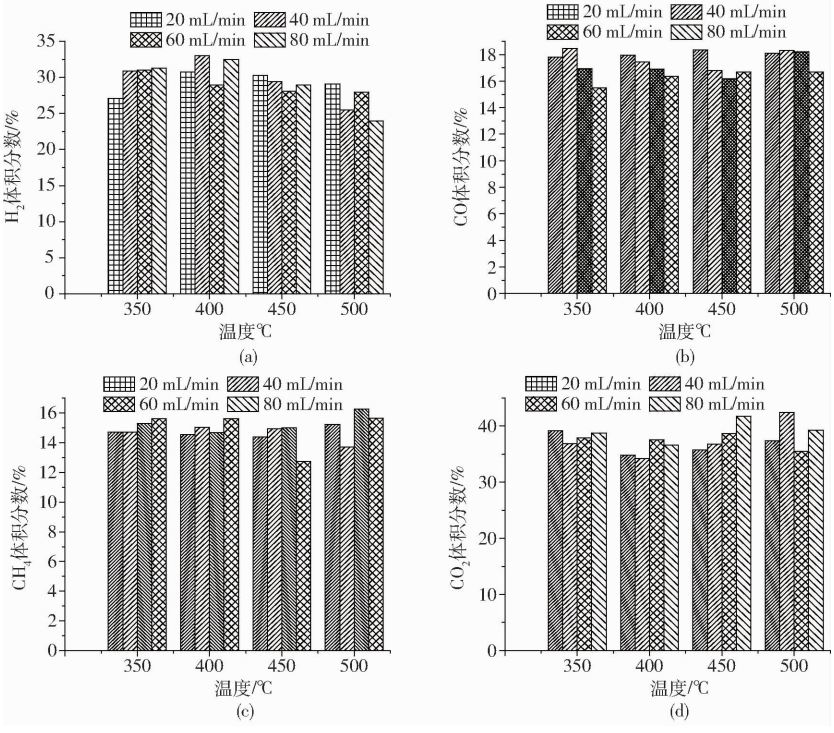


图 5 贫氧调质前后气相组分变化

Fig. 5 Changes of gaseous components before and after oxygen-lean conditioning

2.4.2 贫氧调质液相组分变化

本研究采用贫氧调质,重质组分的 TG-DSC 分析显示,在本文所采用的研究工况下,热解挥发物中液相组分在贫氧调质反应器中将经历挥发过程、热解过程和燃烧过程。贫氧调质温度和空气量对重质液相组分和轻质液相组分影响如图 6 和图 7 所示。非调质条件下,热解挥发物中重质组分有 85 种化合物,其中以烷类(44.24%)、酚类(17.4%)、杂元素类(本文将含有 C、H、O 元素之外其它元素的化合物统称为杂元素类化合物,占 9.14%)、苯类(7.52%)、烯烃(2.76%)、酮类(2.71%)、酯类(2.33%)、呋喃类(1.97%)、醚类(1.67)和醇类(1.33%)为主,占总量的 91.07%,还有少量的萘、茚和有机酸;热解挥发物中轻质组分有 99 种化合物,其中以烷类(25.37%)、酸类(23.76%)、酮类(15.3%)、酚类(7.71%)、苯类(3.62%)、杂元素(3.56%)、呋喃类(2.88%)、醇类(2.73%)、烯烃(2.13%)、醛类(1.89%)为主,占总量的 90.13%。热解挥发物轻质和重质组分的种类与其他学者的研究结果类似[19-20]。

随着温度的升高和空气量的加大,贫氧调质重质产物的烷类物质含量显著降低,酚类物质显著增加,含量不大的呋喃、醇、茚、醛等物质含量略有增加,碳原子数分布情况表明,低碳原子数物质含量增

加，高碳原子数物质含量降低。对于所有重质油样品，长链烷烃和酚类物质为主要成分。炭箱保温250℃时，热解气体组分和有机组分均较难发生重整或者二次裂解反应，重质油中主要成分来自于生物质热解，其中 $C_{15}H_{32}$ 和 $C_{16}H_{34}$ 相对含量最高，分别达到 5.73% 和 11.87%。随着贫氧燃烧温度上升到350℃，长链烷烃类物质的含量显著下降，这是由于高温有利于部分长碳链烷烃分子如 $C_{15}H_{32}$ 和 $C_{16}H_{34}$ 的二次裂解，生成短链或中长链烷烃类物质，其中也有部分长链烷烃在氧氛围下发生燃烧反应，生成 CO_2、水等物质。这也与图 6c 中不同碳原子物质含量的变化保持一致（短链或中长链烷烃类物质 C2 – C8 的含量随着调质温度的增加而增加，而长碳链 C9 – C42 物质含量下降）。当继续增加贫氧燃烧温度到500℃时，烷烃类物质变化不明显，这是由于大部分长碳链物质在350℃下已经达到裂解或者燃烧反应的温度，再提高温度对其含量影响不明显。由于酚类物质在500℃下（苯酚引燃温度为715℃），较难发生二次裂解，也不易发生燃烧反应，其含量的变化主要由于烷烃类物质含量显著下降，导致酚类物质在重质组分中的相对含量明显增加。当通入空气量从 0 到 20 mL/min 时，烷烃类物质显著下降，当继续增加空气通入量增加到 80 mL/min 时，烷烃类物质变化不明显。这说明在该温度下，通入空气量 20 mL/min 时，已经足够促使长碳链烷烃类物质完全裂解和燃烧，再通入过多的空气，没有明显的作用。

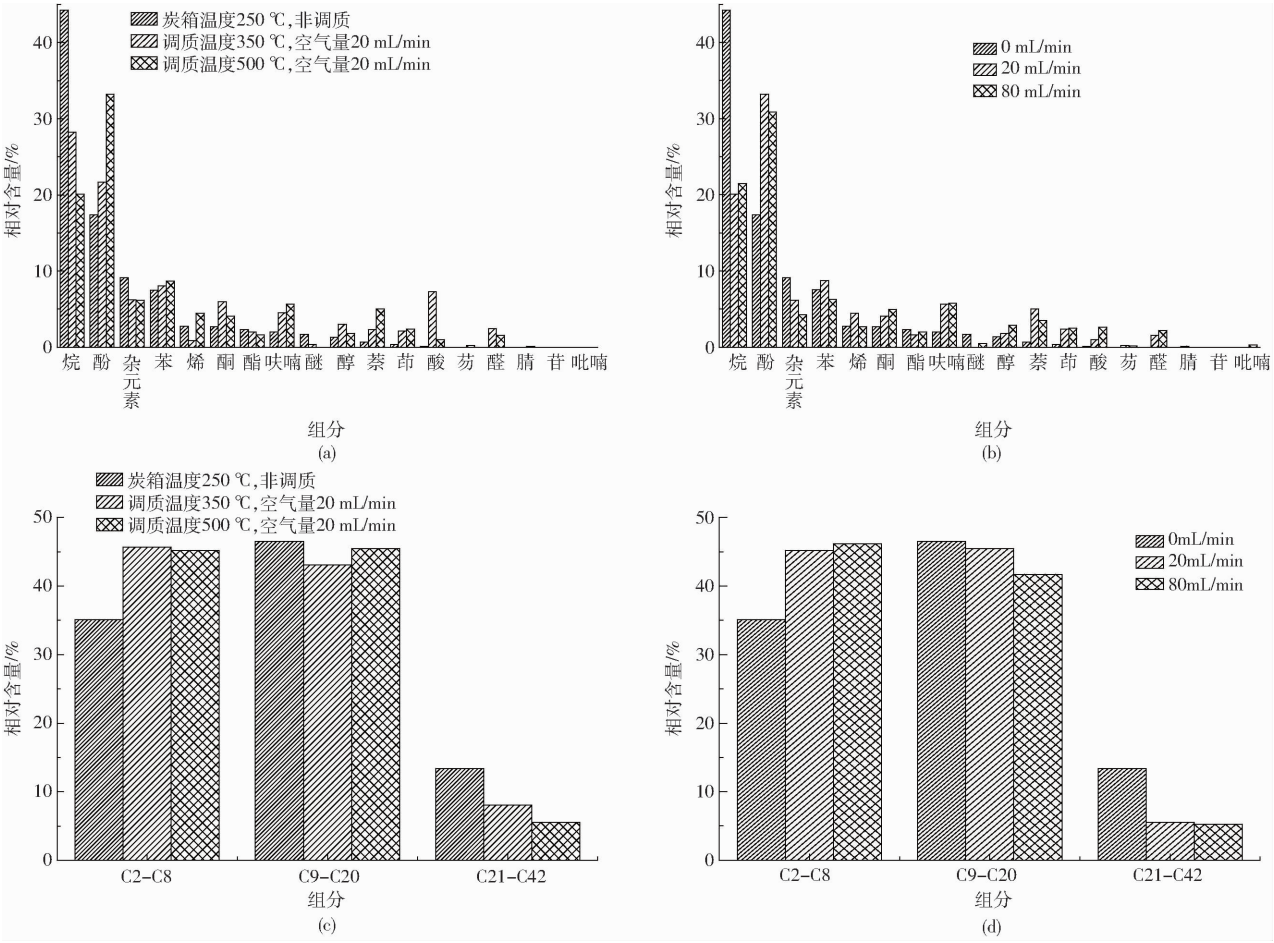
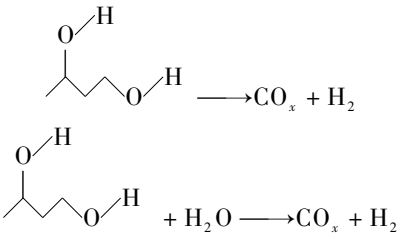


图 6　不同贫氧调质温度和空气量时的重质液相组分变化

Fig. 6　Influences of temperature and air rate on heavy components of liquid products

由图 7a、7b 可知，所有轻质样品中，酸类相对含量较高。炭箱保温 250℃时，酸类物质主要来自于生物质热解阶段，酸类相对含量较低，为 23.76%。当调质温度为 350℃时，酸类相对含量高达 29.79%。此时主要是热解挥发物中大分子含氧有机物发生二次裂解，导致酸类含量上升。当调质温度为 500℃时，酸类相对含量下降到 9.74%。这是因为一些醋酸发生酮基化反应：$2CH_3COOH = (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2$[21]。除此之外，在水蒸气存在下，醋酸还将发生水蒸气重整反应生成 CO_2、H_2[22]。由于醋酸的降解速率远超过含氧大分子有机物裂解产生醋酸的速度，导致醋酸含量明显降低。类似地，当调质温度为 500℃时，醇、酮类物质含量明显下降，均因为在高温下，醇类和醛类更容易发生裂解或者水蒸气重整反应生成 CO_x 和 H_2 生成不凝性气体[23-24]。其反应路径为



从图 7b 可以看出,在贫氧调质温度为 500℃时,在空气通入量从 0 增加到 80 mL/min 过程中,烷类的变化不明显,酸类和酮类物质的含量均为先增加后降低,而酚类物质变化趋势正好相反。据此可推测:酸类和酮类物质在低氧含量下发生燃烧反应,生成 CO_2 和 H_2O 等物质,如醋酸燃烧 $CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2$(气) $+ 2H_2O$,丙酮燃烧 $4CHCOCH + 5O_2 = 6CO_2$(气) $+ 2H_2O$(丙酮引燃温度:465℃[25])。酚类物质含量变化原因与重质量组分中含量变化类似,其含量的变化是由于酸类和酮类含量显著下降,导致酚类物质在轻质组分中的相对含量明显增加。热解挥发物贫氧调质使得轻质组分中烷类、酸类、酮类和酚类物质相对含量发生显著变化,酚类物质性质较稳定,其含量变化是由其它组分的变化引起的,调质后低碳原子数物质含量增加。

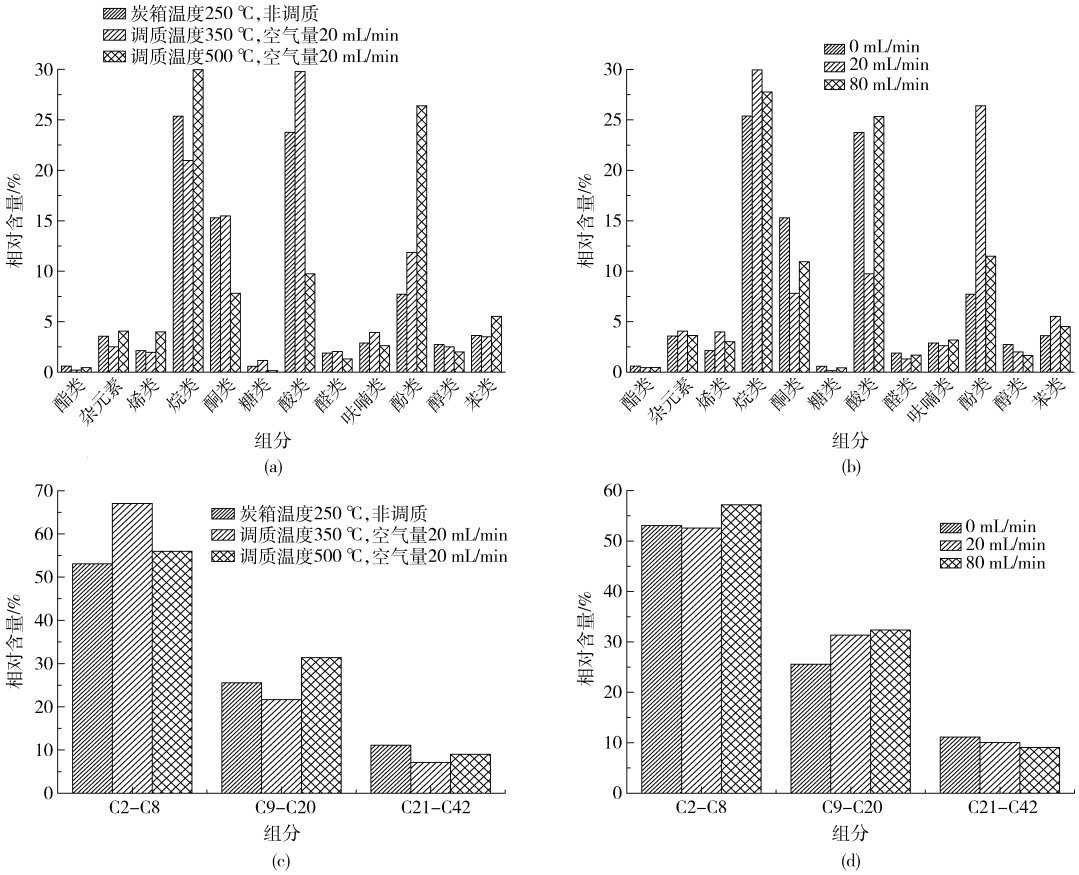


图 7 不同贫氧调质温度和空气量时的轻质液相组分变化

Fig. 7 Influences of temperature and air rate on light components of liquid products

3 结论

(1)生物质热解挥发物中携带炭颗粒粒径为 1~2 μm,易于燃尽,在最低调质温度 350℃和最低空气量 20 mL/min 条件下,已很难收集到炭颗粒,原位贫氧调质可以消除热解挥发物中炭颗粒。

(2)原位贫氧调质过程之中,H_2 相对含量先升再降;调质温度和空气量对 CO、CH_4 的影响较为微弱,在相同空气量下,温度变化对 CO 含量影响不大,CH_4 含量变化无明显规律;CO_2 含量随空气量增加有升高的趋势,调质温度升高,CO_2 含量出现波动。总体来看,贫氧条件下针对液相产物的调质对气相组分含量的影响并不大,主要组分的变化均在 ±5% 范围内,CO、CH_4 变化在 ±2% 范围内。

(3)不同贫氧调质温度和空气量条件下,重质组分中的烷烃类物质含量显著降低,酚类物质显著增加,含量不大的呋喃、醇、茚、醛等物质含量略有增加,低碳原子数物质含量增加,高碳原子数物质含量降低;轻质产物中烷烃、酸类、酮类和酚类物质相对含量变化显著,酚类物质性质较稳定,实际含量变化不明显,调质后低碳原子数物质含量增加。

(4)原位贫氧调质可以消除热解挥发物中炭颗粒,降低热解挥发物中重质组分含量,从而改善热解挥发物的燃烧性能,有利于热解挥发物直接燃烧作为分布式热解制炭热源的应用。

参 考 文 献

1 BRIDGWATER A V, GRASSI G. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation[M]. LONDON, NEW YORK: Elsevier Applied Science, 1991.

2 TRIPATHI M, SAHU J N, GANESAN P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 55:467 – 481.

3 TAO K, STREZOV V, EVANS T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57:1126 – 1140.

4 JIN Sun Cha, SUNG Hoon Park, JUNG Sang-Chul, et al. Production and utilization of biochar: a review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 40:1 – 15 .

5 LI Jing, DAI Jianjun, LIU Guangqing, et al. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: a review [J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 94:228 – 244.

6 DUNNIGAN Lewis, ASHMAN Peter J, ZHANG Xiangping, et al. Production of biochar from rice husk: particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles [J]. Journal of Cleaner Production, In Press. http://dx. doi. org/10. 1016/j. jclepro. 2016. 11. 107.

7 PEREIRAA Emanuele Graciosa, MARTINS Márcio Arêdes, PECENKAB Ralf, et al. Pyrolysis gases burners: sustainability for integrated production of charcoal, heat and electricity[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 75:592 – 600.

8 ANIS S, ZAINAL Z A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15:2355 – 2377.

9 HOUBEN M P, LANGE H C D, STEENHOVEN A A V. Tar reduction through partial combustion of fuel gas[J]. Fuel, 2005, 84:817 – 824.

10 AHRENFELDT J, EGSGAARD H, STELTE W, et al. The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in two stage biomass gasification[J]. Fuel, 2013, 112:662 – 680.

11 AL-RAHBI A S, ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Thermal decomposition and gasification of biomass pyrolysis gases using a hot bed of waste derived pyrolysis char[J]. Bioresource Technology, 2016, 204:71 – 79.

12 王明峰,吴宇健,蒋恩臣,等. 无轴螺旋连续热解装置上的生物质热解特性[J]. 农业工程学报,2015,31(15):216 – 222.
WANG Mingfeng, WU Yujian, JIANG Enchen, et al. Biomass continuous pyrolysis characteristics on shaftless screw conveying reactor[J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(15):216 – 222. (in Chinese)

13 蒋恩臣,苏旭林,王明峰,等. 生物质连续热解反应装置的变螺距螺旋输送器设计[J/OL]. 农业机械学报,2013,44(2):121 – 124. http://www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view_abstract. aspx? flag = 1&file_no = 20130223&journal_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000 – 1298. 2013. 02. 023.
JIANG Enchen, SU Xulin, WANG Mingfeng, et al. Design of variable pitch spiral conveyor for biomass continual pyrolysis reactor[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2):121 – 124. (in Chinese)

14 秦裕琨. 燃油燃气锅炉实用技术[M]. 北京:中国电力出版社,2000.

15 FAN Penghui, FAN Shuang, SHENG Changdong. Low temperature oxidation and its kinetics of cornstalk chars[J]. Fuel, 2016, 184:915 – 921.

16 刘庆滨,张宗珩,乔晓磊,等. $H_2/CO/CH_4/CO_2$ 混合燃气着火温度的实验研究[J]. 煤炭转化,2011,34(4):46 – 49.
LIU Qingbin, ZHANG Zongheng, QIAO Xiaolei, et al. Experimental study on the ignition temperature of hydrogen-carbon monoxide-methane-carbon dioxide mixtures[J]. Coal Conversion, 2011, 34(4):46 – 49. (in Chinese)

17 LIU Zhenyu, GUO Xiaojin, SHI Lei, et al. Reaction of volatiles—a crucial step in pyrolysis of coals[J]. Fuel, 2015, 154:361 – 369.

18 VAN KREVELEN D W. Coal: typology-chemistry-physics-constitution[M]. London: Elsevier, 1993.

19 张全国. 生物质焦油燃烧动力学及其燃料特性实验研究[D]. 大连:大连理工大学,2006.
ZHANG Quanguo. Experimental study of combusition kinetics and fuel characteristics of biomass tar [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006. (in Chinese)

20 ACIKGOZ C, KOCKAR O M. Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.) [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1 – 2):151 – 154.

21 PHAM T N, SHI Dachuan, RESASCO Daniel E. Reaction kinetics and mechanism of ketonization of aliphatic carboxylic acids with different carbon chain lengths over Ru/TiO_2 catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2014, 314:149 – 158.

22 TIAN X, WANG S, ZHOU J, et al. Simulation and exergetic evaluation of hydrogen production from sorption enhanced and conventional steam reforming of acetic acid[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41:21099 – 21108.

23 ESTEBAN-DÍEZ G, GIL M V, PEVIDA C, et al. Effect of operating conditions on the sorption enhanced steam reforming of blends of acetic acid and acetone as bio-oil model compounds[J]. Applied Energy, 2016, 177:579 – 590.

24 BRAGA A H, SODRÉ E R, SANTOS J B O, et al. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 195:16 – 28.

25 LEPLAT N, VANDOOREN J. Numerical and experimental study of the combustion of acetic acid in laminar premixed flames[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(2):493 – 499.