

Ni-Zn/玄武岩催化剂生物质催化气化实验

牛永红¹ 田一鸣^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010; 2. 晋城市规划设计研究院, 晋城 048000)

摘要: 采用一步水热法原位合成工艺制备了 Ni-Zn/玄武岩复合催化剂, 对催化剂微观形貌和表面元素分布进行了表征。以松木颗粒为原料、水蒸气为气化剂, 采用下吸式管式气化炉实验平台, 研究了 Ni-Zn/玄武岩复合材料在不同温度下高温蒸汽的催化气化效果, 通过考察气体组分变化, 探讨 Ni-Zn/玄武岩复合催化剂催化性能随温度变化的规律, 并与无催化剂和以白云石为催化剂的催化性能进行实验对比。实验结果表明: 水热反应温度为 130℃, 反应时间为 12 h 时, Ni、Zn 能很好地负载在玄武岩纤维表面; 与不加催化剂和加入白云石催化剂相比, Ni-Zn/玄武岩复合催化剂气化温度在 950℃ 时催化效率明显提升, 氢气体积分数增加明显, 分别由无催化剂时的 58.6%、加入白云石催化剂时的 50.02% 升高至 63.28%。

关键词: Ni-Zn/玄武岩; 松木屑; 催化; 生物质气化

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)06-0331-07

Experiment on Biomass Catalytic Gasification of Ni-Zn/Basalt Catalyst

NIU Yonghong¹ TIAN Yiming^{1,2}

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China
2. Jincheng Urban Planning and Design Institute, Jincheng 048000, China)

Abstract: The Ni-Zn/basalt composite catalyst was prepared by the method of in-situ hydrothermal. The microstructure and surface element distribution of the catalyst was characterized. Taking the pine particles as raw materials and water vapor as the gasification agent, and the test system platform of the lower suction tubular gasifier was adopted. Ni-Zn/basalt composite material was studied at different temperatures of high temperature steam catalytic gasification effect. Through investigating the changes in gas composition, the variation laws of the catalytic properties of Ni-Zn/basalt composite catalyst with temperature variation were studied. The result was compared with the contrast experiments with no catalyst and dolomite as catalyst performance. The experimental results showed that Ni and Zn could be well supported on the surface of basalt fiber with the reaction temperature of 130℃ and the reaction time of 12 h. Compared with no catalyst and adding dolomite catalyst, Ni-Zn/basalt composite catalyst gasification temperature at 950℃, the catalytic efficiency was improved significantly and the hydrogen volume fraction was significantly increased. The hydrogen volume fraction was increased to 63.28% while without catalyst, the hydrogen volume fraction was only 58.6% and with dolomite catalyst, the hydrogen volume fraction was 50.02%. It can be seen that Ni-Zn/basalt composite catalyst has high efficiency in the catalytic gasification reaction of pine sawdust. It can provide theoretical and experimental basis for further improving biomass gasification technology.

Key words: Ni-Zn/basalt; pine sawdust; catalysis; biomass gasification

0 引言

生物质能作为绿色能源, 具有资源丰富、生态环

境友好、挥发组分高等优点, 是可再生能源的重要组成部分^[1-2]。在人类面临严重的能源危机与环境污染的背景下, 生物质制取富氢气化气是一项具有前

收稿日期: 2018-12-18 修回日期: 2019-02-25

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(51768054、51764046)、内蒙古自治区自然科学基金面上项目(2017MS(LH)0524)、内蒙古自治区教育科学研究“十三五”规划项目(NGJGH2017089)和校企合作项目(2018073)

作者简介: 牛永红(1977—), 男, 教授, 主要从事可再生能源资源高效清洁利用研究, E-mail: yonghong_niu@126.com

景的技术^[3]。为了提高生物质气化过程中气化效率,通常通过添加催化剂提高产气率。常见的催化剂有:过渡金属类催化剂、碱金属类催化剂以及天然矿石类催化剂^[4-8]。其中,常用的以白云石为代表的天然矿石类催化剂,来源广泛,价格低廉,但天然矿石类催化剂的主要成分为钙镁碳酸盐,存在催化活性低、性能不稳定、机械强度差、不耐高温,普遍在800℃因催化剂自身分解而使催化活性变差等缺点^[6]。碱金属类和过渡金属类催化剂属于合成催化剂,其中,碱金属类生物质气化催化剂稳定性高,在低温时活性较高,积碳现象少,但随着反应温度的升高,存在与生成的气体发生一系列副反应的缺点,从而影响反应效率。以Ni为代表的过渡金属类生物质气化催化剂具有耐高温、催化活性高的特点,但制备工艺复杂,大多需要高温烧结,成本高,不适合大规模生产。

由生物质催化气化机理可知,改善催化剂性能一般采取两种途径:一是通过添加催化剂助剂形成复合催化剂,以提高单一催化剂活性^[9-10];二是通过添加催化剂载体,提高机械强度和抗磨损能力^[6]。文献[5]将花生壳作为生物质原料,以羧甲基纤维素钠为添加剂,分别以 $ZnCl_2$ 、 K_2CO_3 、Raney-Ni为催化剂,发现 $ZnCl_2$ 对氢气的选择性最高,选取 $ZnCl_2$ 和Raney-Ni混合使用时,氢气选择性明显提高。文献[6]指出,煅烧后的白云石促进提高气相中氢气的含量。文献[7]使用了 Ni/Al_2O_3 和 $Ni/白云石$ 两类生物质气化催化剂,对稻秸进行热重分析和气化实验。结果表明, $Ni/白云石$ 复合催化剂比 Ni/Al_2O_3 复合催化剂催化性能更好。文献[8]通过对玄武岩在甲烷催化裂解制 C_2 烃反应中活性与稳定性的评价,发现玄武岩对甲烷裂解制 C_2 烃反应有显著的催化效果。

玄武岩是由火山岩浆凝固而形成的岩石,呈灰黑色,主要含有Si、Mg、Ca、Fe、Al的氧化物,还有少量 K_2O 和 Na_2O 。其中的 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 对生物质催化气化都有很好的催化作用^[11-13]。所以,采用玄武岩纤维作气化的催化剂载体,值得选择和尝试。

本文采用一步水热法原位合成制备工艺,将纳米级NiO、ZnO负载于玄武岩纤维上,合成一种新型Ni-Zn/玄武岩复合催化剂,得出该催化剂的最佳制备条件,采用制备的催化剂进一步展开其对松木棒的气化实验,探究不同组分的催化剂对松木棒的气化反应和气体成分的影响及变化规律,考察其生物质催化能力,以期得到一种制备工艺简单、高效廉价的生物质催化剂,为进一步完善生物质气化

技术提供理论与实验依据。

1 实验

1.1 材料与设备

制备Ni-Zn/玄武岩复合催化剂所用到的材料主要有: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (分析纯,天津市福辰化学试剂厂), $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (分析纯,天津市化学试剂六厂),短切玄武岩纤维(四川航天拓鑫玄武岩实业有限公司),NaOH(分析纯,天津市百世化工有限公司),所用水为去离子水(由实验室艾科制水机制得)。

所用到的设备主要有:50 mL规格带聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜、BPG-9070A型精密鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)、KQ-300E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)等。

1.2 制备方法

为使 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 以及 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 完全反应并准确对照,称取两份0.525 g(0.002 mol) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 和两份0.439 g(0.002 mol) $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 固体,将称量好的药品分别放入带聚四氟乙烯内衬的50 mL高压水热反应釜内,并标号。依次在1号反应釜内放入 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$,2号反应釜放 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$,3号反应釜放 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 和 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 。称取3份玄武岩纤维(长1 cm左右),每份0.964 g(0.002 mol)加入到0.02 mol/L的NaOH溶液中超声振荡15 min。将经过NaOH溶液处理过的玄武岩纤维和40 mL去离子水分别加入3个反应釜中。将反应釜放入超声清洗器内超声振荡15 min使反应物充分溶解、混合。再将反应釜装入电热鼓风干燥箱中反应,冷却至室温(20℃)后取出反应釜内混合物进行过滤,所得固体产物再经去离子水和无水乙醇超声冲洗,然后在真空干燥箱内干燥,妥善保存以备实验。文献[14]得出最佳水热反应条件为120℃下反应10 min,本文采取每组反应在不同反应温度(120、130、140℃)和反应时间12 h的条件下进行实验。所得产物取样进行表征,确定制得的最佳复合催化剂的反应条件。

1.3 催化剂的表征

利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察所制备样品的形貌特征。由图1可知,不同温度(120、130、140℃)条件下制备时,NiO和ZnO分别以网状和颗粒状附着在玄武岩纤维表面。当NiO和ZnO同时附着时,在120℃条件下NiO、ZnO在玄武岩纤维表面的附着量较少;130℃条件下,NiO和ZnO在玄武岩纤维表面大量附

着,并且负载层完整。140℃条件下,NiO和ZnO附着出现了断裂和脱落现象,是由反应温度过高造成的。因此,制备Ni-Zn/玄武岩复合催化剂的适宜反应温度为130℃,反应时间为12h(图1f)。

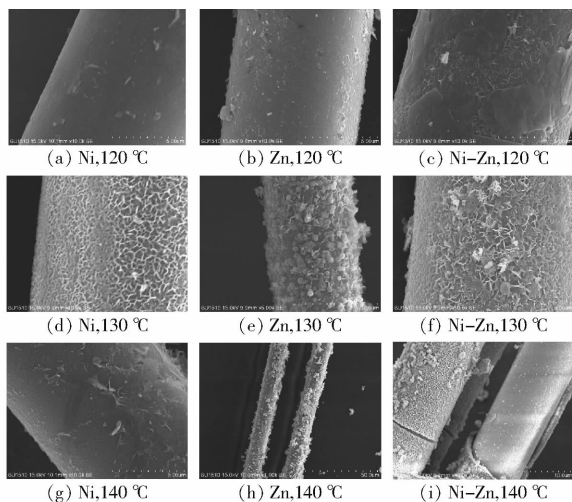


图1 不同条件下制备的催化剂样品SEM图像

Fig. 1 SEM images of catalyst samples prepared under different conditions

图2为Ni-Zn/玄武岩复合催化剂在130℃时的能谱分析结果,从图2可以看出,催化剂样品中含有C、Ca、O、Ti、Ni、Zn、Mg、Al、Si等元素,说明Ni、Zn能负载在玄武岩纤维表面;同时也说明了Ni-Zn/玄武岩复合催化剂在130℃为适宜反应温度。

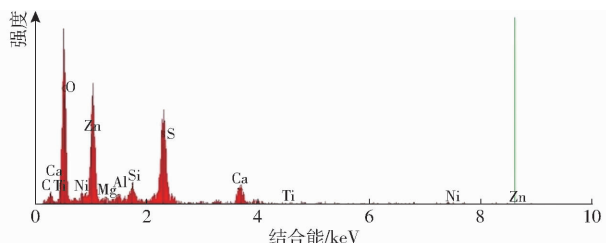


图2 催化剂样品能谱分析结果

Fig. 2 Energy spectrum analysis of catalyst samples

2 生物质催化气化

2.1 实验原料

采用包头市某加工厂的松木屑(图3a)为原料,采用KL120型造粒机造粒成型,既提高了生物质材料密度,也便于实验过程加料和卸料。催化气化时,选取长约20mm的松木棒为实验对象,如图3b所示,其物性参数元素分析为:C质量分数50.54%、H质量分数7.08%、O质量分数41.11%、N质量分数0.15%、S质量分数0.57%;工业分析为:挥发分质量分数82.29%、固定碳质量分数17.16%、灰分质量分数0.55%。白云石来自唐山市鑫磊矿物粉体厂,实验选取粒径 (8 ± 2) mm的白云石颗粒。

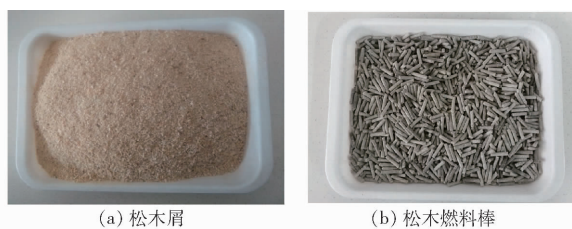


图3 生物质气化原料

Fig. 3 Biomass gasification raw materials

2.2 实验装置及实验方案

实验平台如图4a所示,包括:高温水蒸气发生装置(电蒸汽发生器、蒸汽加热装置)、气化反应主体装置(立式管式电加热炉)、温控及电控装置、气化气净化和采集装置。

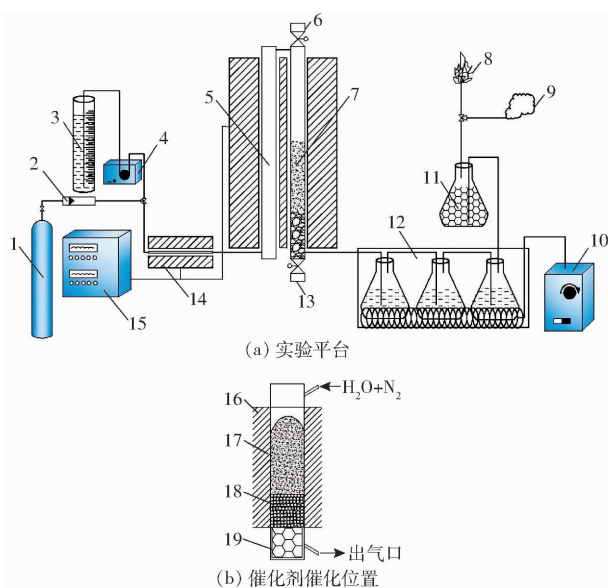


图4 实验平台及催化剂催化位置

Fig. 4 Construction of experimental platform and catalytic position of catalyst

1. 氮气瓶 2. 转子流量计 3. 储水罐 4. kamoer型可调速蠕动水泵 5. 蒸汽加热装置 6. 进料口 7. 生物质气化反应装置 8. 火焰 9. 集气袋 10. 制冷装置 11. 干燥装置 12. 焦油吸收装置 13. 卸料口 14. 蒸汽发生装置 15. 温度控制柜 16. 加热壁 17. 松木燃料棒 18. 催化剂 19. 支架

为了对比实验效果,与文献[6]所采用的白云石催化剂相比较,分别对生物质进行Ni-Zn/玄武岩催化气化、无催化剂添加的生物质气化实验和白云石催化气化实验。通过气化气组分测定,对比分析不同气化温度条件下不同催化剂对生物质气化的催化效果。为了保证对比效果有效性,实验过程中白云石催化气化实验与文献[6]所采用的实验仪器、方法和原料用量相同,称取50g成型松木棒和21g白云石催化剂。

白云石前期进行预处理,方法同文献[6],800℃在电阻炉内热处理3h,放置于干燥器中密闭

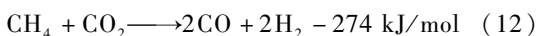
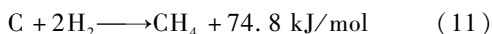
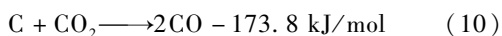
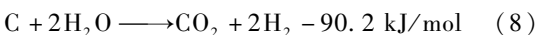
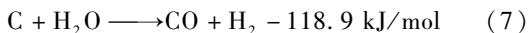
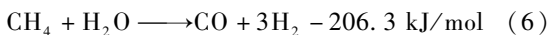
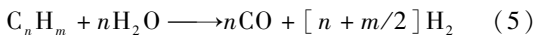
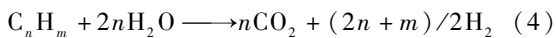
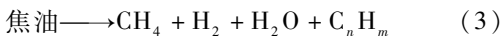
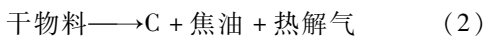
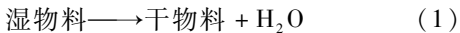
冷却至室温。测其成分含量与文献报道相同, Na_2O 质量分数 0.21%、 MgO 质量分数 22.02%、 Fe_2O_3 质量分数 0.18%、 SiO_2 质量分数 1.2%、 Al_2O_3 质量分数 0.5%、 CaO 质量分数 30.5%、 K_2O 质量分数 0.21%。

实验前先通入氮气排净系统内的空气并检查气密性。打开电炉设置气化反应温度(700、750、800、850、900、950℃)和蒸汽预热器的温度(400℃), 开启水泵, 保持系统正压, 加热升温至定值, 将 50 g 松木燃料棒和 10 g 催化剂加入反应器中, 水蒸气与生物质质量比约为 1, 图 4b 为催化剂在反应器中的位置。每组实验进行 3 次, 取平均值作为测试结果。实验过程中, 观察尾部洗气瓶内有气泡产生时, 打开冷却装置, 收集焦油。待气体产生速率稳定后开始收集气体样品, 多余的气体冷却后燃烧处理, 待气泡生成基本停止, 关闭水泵、加热炉电源, 待管式炉体温度冷却至室温后卸料, 收集残余固体物料。

气化气组分使用安捷伦公司生产的 Agilent7890B 型气相色谱仪分析。该气相色谱仪采用的载气为氩气, 采用氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD), 分别分析部分烃类有机气体和 H_2 、 CO_2 等无机气体。

2.3 生物气化反应过程

生物质与高温蒸汽发生的气化反应主要包括



其中反应(1)是生物质材料的干燥过程; 反应(2)为热解过程; 反应(3)为焦油裂解过程; 反应(4)和反应(5)为碳氢化合物的蒸汽重整反应; 反应(6)为甲烷和蒸汽重整反应; 反应(7)和反应(8)为碳和蒸汽的还原反应; 反应(9)为一氧化碳变换反应; 反应(10)为二氧化碳的还原反应; 反应(11)为甲烷化反应; 反应(12)为甲烷重整反应。生物质气化的主要反应为吸热反应(如反应(1)~(8)、(10)、(12))。

3 气化反应结果与讨论

3.1 无催化剂的生物质气化

图 5 为无催化剂的生物质气化规律, 可以看出, 温度从 700℃ 升至 950℃ 的过程中, H_2 体积分数随温度的升高而增大, 900℃ 时达到最大值, 约为 60%, 主要的产氢化学反应为吸热反应, 温度升高有利于 H_2 的生成^[15-18]。900℃ 后, 随温度升高 H_2 的体积分数略有下降, 是因为反应(9)为放热反应, 随着温度升高, 反应受到抑制, 使得 H_2 体积分数下降^[19], 该结果与文献[20]的研究结果相似。700~850℃, CO_2 随着温度升高也缓慢降低, 也与反应(9)为放热反应有关, 温度升高使反应逆向进行。850℃ 后, 随着温度升高, 部分碳酸盐在此温度下分解释放出 CO_2 , CO_2 的体积分数略有增大; 随着温度升高, 烃类含量缓慢减少, 是由于烃类参与的反应为吸热反应, 温度越高, 碳氢化合物与高温蒸汽的重整反应越激烈^[15-18]。

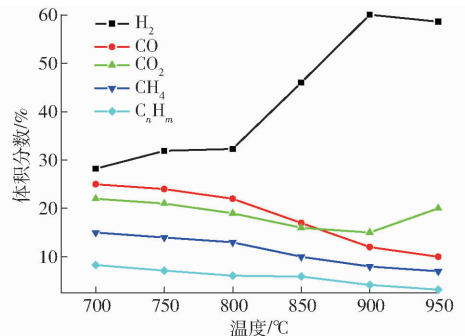


图 5 无催化剂作用下产气组分与温度的关系
Fig. 5 Relationship between components of gas production and temperature without catalyst

3.2 Ni-Zn/玄武岩生物质催化气化

图 6 为 Ni-Zn/玄武岩催化剂作用下产气组分与温度的关系, 从图中可以看出 H_2 体积分数持续升高, 从 700℃ 时的 34.26% 变化到 950℃ 时的 63.28%, 700~850℃ 时 CO 、 CO_2 和烃类随温度升高缓慢减少, 综合反应(4)~(12)可以得出, 在整

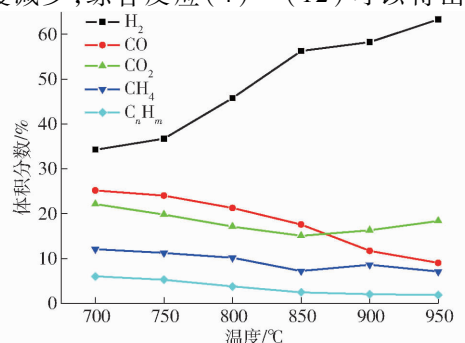


图 6 Ni-Zn/玄武岩催化剂作用下产气组分与温度的关系
Fig. 6 Relationship between components of gas production and temperature under action of Ni-Zn/basalt catalyst

个反应过程中,在任意温度下, H_2 的总体积总是要大于 CO 、 CO_2 的体积。图6说明温度的变化直接影响生物质水蒸气气化进程的程度,反应(4)~(12)(除反应(9)、(11))都为吸热反应,随温度升高,其反应越剧烈,产气效率越大^[15]。同时,Ni-Zn/玄武岩复合催化剂能有效地提高氢气产量并减少焦油的含量^[21];文献[22]发现负载镍对甲烷、二氧化碳的转化有较高的催化活性,与本文所得结论相似。由此可见,Ni-Zn/玄武岩复合催化剂能有效提高氢气产率。

3.3 不同催化剂催化效果对比

图7为使用不同催化剂催化松木棒反应后气化组分中 H_2 体积分数随温度的变化。从图中可以看出,随着温度的升高,Ni-Zn/玄武岩催化剂产氢率逐渐增大,而无催化剂和使用煅烧后的白云石作生物质催化剂,在 $900^\circ C$ 后产氢率减小,且使用煅烧后的白云石催化剂比无催化剂时 H_2 体积分数低,这一结果与文献[6]一致。实验结果表明Ni-Zn/玄武岩催化剂是一种耐高温、机械性能稳定的高效催化剂,玄武岩中的含铁氧化物、氧化钛、氧化铝等成分充当了Ni-Zn催化剂的助催化剂,且纳米级的镍锌氧化物均匀分布于玄武岩表面,增大了催化剂的比表面积,增加了反应活性位点,从而提高了催化剂的效能。而使用煅烧后的白云石催化剂,温度低于 $900^\circ C$ 时,随着温度的升高,白云石中富含的 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 ,产氢率逐渐增大,而温度高于 $900^\circ C$ 后,由于白云石催化裂解焦油速率随温度升高加快和白云石中碳酸盐自身分解加剧,使得碳氧化物气体体积分数增加速率大于产氢率^[6]。图8为气体组分中碳氧化物气体体积分数随温度的变化曲线。从图8也可以明显观察到,随着温度升高,气体组分中碳氧化物气体体积分数逐渐减小,在反应温度高于 $850^\circ C$ 后,无催化剂情况下系

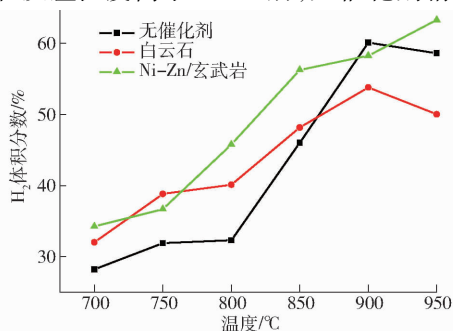


图7 H_2 体积分数随温度的变化曲线

Fig. 7 Relationship of gas volume fraction of H_2 and temperature

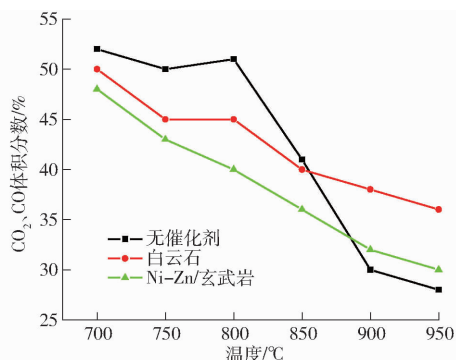


图8 CO_2 、 CO 体积分数随温度的变化曲线

Fig. 8 Relationship of gas volume fraction of CO_2 , CO and temperature

统中碳氧化物气体体积分数低于使用煅烧后的白云石催化剂的气体体积分数,进一步证实了白云石催化剂在 $850^\circ C$ 后催化性能逐渐降低。相反,Ni-Zn/玄武岩催化剂与白云石催化剂相比,在反应温度达到 $950^\circ C$ 后,还具有高的产氢率,由无催化剂时的58.6%和白云石催化剂的50.02%提高至63.28%,由此可见,Ni-Zn/玄武岩催化剂对松木棒催化气化反应具有高效性。

3.4 反应后催化剂形貌观察

利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察反应后催化剂的形貌特征。图9a~9c分别为 800 、 850 、 $950^\circ C$ 条件下Ni-Zn/玄武岩催化剂的SEM图。与图1相比,在气化反应后 800 、 $850^\circ C$ 催化剂表面的附着物清晰可见,基本保持原貌,这说明玄武岩纤维骨架可以起到有效粘结Ni-Zn催化剂的作用,提高了催化剂使用寿命; $950^\circ C$ 条件下Ni-Zn/玄武岩催化剂出现剥落现象,对催化剂使用寿命产生不利影响。

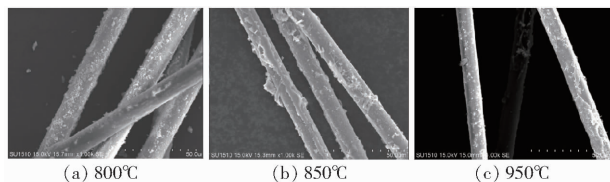


图9 反应后的催化剂SEM图

Fig. 9 SEM images of catalyst after reaction

4 结论

(1)采用原位合成一步水热法,在不同温度(120 、 130 、 $140^\circ C$)和反应时间为12 h的条件下制备Ni-Zn/玄武岩复合催化剂,通过对制得样品扫描电镜图像的对比,发现在 $130^\circ C$ 下反应12 h得到的催化剂样品复合情况最好,样品表面NiO和ZnO负载量丰富。

(2)Ni-Zn/玄武岩催化剂对生物质气化过程氢气的产出具有很好的促进作用,相比不加催化剂

和加入白云石催化剂, Ni-Zn/玄武岩复合催化剂气化温度在 950℃ 时催化效率明显提升, 氢气体积分数增加明显, 分别由无催化剂时的 58.6% 和加入白云石催化剂的 50.02% 升高至 63.28%。高温有利于 C 元素的转化, CO₂ 通过水煤气反应重整生成甲烷, 提高了气化气的产量。

(3) 对反应后的催化剂利用扫描电镜观察形貌特征。发现温度对 Ni-Zn 附着在玄武岩上有着明显的影响, 800、850℃ 条件下附着良好, 基本保持原貌, 提高了催化剂使用寿命; 950℃ 条件下 Ni-Zn/玄武岩催化剂出现剥落现象, 对催化剂使用寿命产生不利影响。

参 考 文 献

- [1] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(2):75-80.
JIANG Jianchun. Prospect on research and development of biomass energy utilization[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2002, 22(2): 75-80. (in Chinese)
- [2] 阴秀丽, 吴创之, 徐冰嫵, 等. 生物质气化对减少 CO₂ 排放的作用[J]. 太阳能学报, 2000, 21(1):40-44.
YIN Xiuli, WU Chuangzhi, XU Bingyan, et al. The effect of biomass gasification on reducing CO₂ emission[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2000, 21(1): 40-44. (in Chinese)
- [3] 周明, 许庆利, 蓝平, 等. 生物质制氢研究进展[J]. 吉林化工学院学报, 2009, 26(4):35-39.
ZHOU Ming, XU Qingli, LAN Ping, et al. Progress in biomass hydrogen production [J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2009, 26(4): 35-39. (in Chinese)
- [4] 俞元元, 肖军, 沈来宏, 等. 不同催化剂对生物质半焦低温气化效果的影响[J]. 农业工程技术(新能源产业), 2013, 29(2):190-197.
YU Yuanyuan, XIAO Jun, SHEN Laihong, et al. Effects of different catalysts on steam gasification of biomass char at low temperature[J]. Agricultural Engineering Technology (New Energy Industry), 2013, 29(2): 190-197. (in Chinese)
- [5] 裴爱霞, 郭烈锦, 金辉. 超临界水中花生壳气化制氢的实验及机理研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(11):1263-1267.
PEI Aixia, GUO Liejin, JIN Hui. Experimental research on catalysts and their catalytic mechanism for hydrogen production by gasification of peanut shell in supercritical water[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(11): 1263-1267. (in Chinese)
- [6] 牛永红, 韩枫涛, 张雪峰, 等. 白云石催化松木燃料棒水蒸气气化试验[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(12):246-252.
NIU Yonghong, HAN Fengtao, ZHANG Xuefeng, et al. Steam gasification of pine fuel rods catalyzed by dolomite [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(12): 246-252. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20161230&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.12.030. (in Chinese)
- [7] 谢大幸, 肖军, 谢玉荣, 等. 基于生物质稻秸气化的催化剂研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(1):8-13.
XIE Daxing, XIAO Jun, XIE Yurong, et al. Study on catalysts for rice straw gasification[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2011, 32(1): 8-13. (in Chinese)
- [8] 王欣, 罗学刚, 张盼盼, 等. 玄武岩催化甲烷裂解制 C₂ 烃[J]. 精细化工, 2016, 33(10):1099-1104.
WANG Xin, LUO Xuegang, ZHANG Panpan, et al. Catalytic pyrolysis of methane to C₂ hydrocarbons over basalt[J]. Fine Chemicals, 2016, 33(10): 1099-1104. (in Chinese)
- [9] 汪大千, 姚丁丁, 杨海平, 等. Ni/C 催化剂对生物质气化制氢的影响[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(19):5682-5687.
WANG Daqian, YAO Dingding, YANG Haiping, et al. Influence of Ni/C catalysts in hydrogen production from biomass gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(19):5682-5687. (in Chinese)
- [10] 边岳, 徐宝山, 王本水, 等. 胜利褐煤负载镍生物质气化催化剂实验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6):13-18.
BIAN Yue, XU Baoshan, WANG Benshui, et al. Preparation of nickel-loaded on Shengli lignite catalysts for catalytic gasification of biomass[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6):13-18. (in Chinese)
- [11] 丁鼎. 金属元素在生物质一体化制氢中的催化作用研究[D]. 上海:华东理工大学, 2017.
DING Ding. Study on the effect of metal elements with integrated process for hydrogen production[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2017. (in Chinese)
- [12] XUE A J, PAN J H, TIAN M C, et al. Experimental study on catalytic pyrolysis of biomass pellet[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 291-294: 320-323.
- [13] ZHAO B F, ZHANG X D, CHEN L, et al. High quality fuel gas from biomass pyrolysis with calcium oxide[J]. Bioresource Technology, 2014, 156:78-83.
- [14] 汪靖凯, 杭美艳, 李可庆, 等. 玄武岩纤维/TiO₂ 复合材料的制备及表征[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(2):79-84.
WANG Jingkai, HANG Meiyang, LI Keqing, et al. Preparation and characterization of basalt fibers/TiO₂ composite materials [J]. Material Science and Technology, 2017, 25(2):79-84. (in Chinese)

- [15] 牛永红, 韩枫涛, 陈义胜. 高温蒸汽松木颗粒富氢气化试验[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)
- [16] 吕鹏梅, 熊祖鸿, 王铁军, 等. 生物质流化床气化制取富氢燃气的研究[J]. 太阳能学报, 2003, 24(6): 758-764.
LÜ Pengmei, XIONG Zuhong, WANG Tiejun, et al. Biomass gasification in a fluidized bed to produce hydrogen rich gas [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2003, 24(6): 758-764. (in Chinese)
- [17] 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. Production of synthesis gas by high temperature steam gasification of sawdust/sawdust-derived char[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012. (in Chinese)
- [18] AYDIN E S, YUCEL O, SADIKOGLU H. Numerical and experimental investigation of hydrogen-rich syngas production via biomass gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(2): 1105-1115.
- [19] NIPATTUMMAKUL N, AHMED I I, KERDSUWAN S, et al. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(21): 11738-11745.
- [20] 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 hydrogen rich gas high temperature steam gasification biomass research [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2011. (in Chinese)
- [21] DEVI L, PTASINSKI K J, JANSSEN F J J G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes[J]. Biomass & Bioenergy, 2003, 24(2): 125-140.
- [22] 徐恒泳, 孙希贤, 范业梅, 等. 甲烷、二氧化碳转化制合成气的研究: I. 催化剂及其催化性能[J]. 石油化工, 1992(3): 147-153.
XU Hengyong, SUN Xixian, FAN Yemei, et al. Studies of reforming methane with carbon dioxide to produce synthesis gas: I. catalyst and its catalytic property[J]. Petrochemical Technology, 1992(3): 147-153. (in Chinese)

(上接第 321 页)

- [13] 郑和祥, 史海滨, 朱敏, 等. 基于 SIRMOD 模型的畦灌入渗参数估算及灌溉模拟[J]. 农业工程学报, 2009, 25(11): 29-34.
ZHENG Hexiang, SHI Haibin, ZHU Min, et al. Estimation of infiltration parameters for border irrigation based on SIRMOD method and modelling of border irrigation[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(11): 29-34. (in Chinese)
- [14] AKBARI M, GHEYSARI M, MOSTAFAZADEH-FARD B, et al. Surface irrigation simulation-optimization model based on meta-heuristic algorithms[J]. Agricultural Water Management, 2018, 201: 46-57.
- [15] MIRZAEI A, ASHRAF S S A, NAZEMI A. Determine values the influence of water in irrigation furrows with using models SIRMOD and Hydrus2-D[J]. Iranian Journal of Irrigation and Drainage, 2013, 6(4): 287-296.
- [16] WU D, XUE J, BO X, et al. Simulation of irrigation uniformity and optimization of irrigation technical parameters based on the SIRMOD model under alternate furrow irrigation[J]. Irrigation and Drainage, 2017, 66(4): 478-491.
- [17] 魏永霞, 汝晨, 吴昱, 等. 黑土区水稻光合物质生产特性对耗水过程的响应[J/OL]. 农业机械学报, 2019, 50(1): 263-274.
WEI Yongxia, RU Chen, WU Yu, et al. Response of photosynthate production characteristics of rice to water consumption process in black soil region[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(1): 263-274. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20190129&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2019.01.029. (in Chinese)
- [18] 白寅祯, 魏占民, 张健, 等. 基于 WinSRFR 软件的河套灌区水平畦田规格的优化[J]. 排灌机械工程学报, 2016, 34(9): 823-828.
BAI Yinzhen, WEI Zhanmin, ZHANG Jian, et al. WinSRFR software-based optimization of horizontal border patch size in Hetao irrigation district[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2016, 34(9): 823-828. (in Chinese)
- [19] 缴锡云, 王维汉, 王志涛, 等. 基于田口方法的畦灌稳健设计[J]. 水利学报, 2013, 44(3): 349-354.
JIAO Xiyun, WANG Weihang, WANG Zhitao, et al. Robust design of border irrigation based on the Taguchi method[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2013, 44(3): 349-354. (in Chinese)
- [20] MIAO Q F, SHI H B, GONCALVES J M, et al. Field assessment of basin irrigation performance and water saving in Hetao, Yellow River basin: issues to support irrigation systems modernisation[J]. Biosystem Engineering, 2015, 136: 102-116.
- [21] MIAO Q, SHI H, GONCALVES J M, et al. Basin irrigation design with multi-criteria analysis focusing on water saving and economic returns: application to wheat in Hetao, Yellow River basin[J]. Water, 2018, 10(1): 67.