第52卷 第1期 西安交通大学学报 Vol.52 No.1
2018年1月 JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY Jan. 2018

DOI：10.7652/xjtuxb201801010

生物质高温热解气、液、固三相产物及碳烟生成特性

李艳，谭厚章，王学斌，白胜杰，阮仁晖，杨富鑫
（西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，710049，西安）

摘要：为了研究生物质高温热解气化特性，特别是在此过程中碳烟的形成机理，在一维沉降炉内对麦秆和杨树木屑于900～1 300 ℃进行高温热解，收集热解产生的气、液、固三相及碳烟产物，对热解产物的产率（产物与生物质干基的质量比）、形貌及组分进行分析，对比了两种生物质热解产物特性并重点分析热解碳烟的形成机理。结果表明，麦秆、木屑热解碳烟的产率随着温度的升高而升高，分别为0.28%～2.40%和0.34%～6.30%，热解焦炭的产率随着温度的升高逐渐降低，分别为2.8%～7.3%和0.29%～2.9%。木屑由于具有较高的木质素和纤维素组分，会产生更多的碳烟；麦秆由于具有高灰分和抽提物含量，会生成更多的焦炭。麦秆的不凝性气体产率为47%～69%，木屑的为59%～77%，热解产气率总体随温度的升高而升高。两种生物质热解的焦油产率均低于1.6%，温度升高至1 200 ℃时焦油完全转化，焦油的组分几乎均为芳烃类物质。生物质的热解过程中，在900～1 100 ℃时，碳烟的形成为小分子烃类气体裂解和大分子焦油缩聚机理共同作用的结果，在温度超过1 100 ℃时，增长的碳烟主要是通过小分子烃类气体裂解的途径生成。

关键词：生物质；热解；三相产物；碳烟；生成特性
中图分类号：TK16 **文献标志码**：A **文章编号**：0253-987X(2018)01-0061-08

Formation Mechanisms of Three-Phase Products and Soot During the Pyrolysis of Biomass at High Temperatures

LI Yan, TAN Houzhang, WANG Xuebin, BAI Shengjie, RUAN Renhui, YANG Fuxin
(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To study the pyrolysis/gasification characteristics of biomass under high temperature conditions, in particular the formation mechanism of soot during the process, rapid pyrolysis of wheat straw and poplars sawdust was conducted in a lab-scale drop-tube furnace (DTF) at 900-1 300 ℃. Three-phase products including gas, liquid and solid were collected and characterized to study the influences of temperature and biomass origin. Special attention was paid to the soot formation during the pyrolysis. The results showed that the yields of soot from wheat straw and poplars sawdust were 0.28%-2.40% and 0.34%-6.30% (dry biomass) respectively, with an increasing trend with the temperature, while the yield of char was 2.8%-7.3% and 0.29%-2.9% respectively, with a decreasing trend. More soot was formed due to the high level of lignin and cellulose components in sawdust, and more char was produced due to the high ash and extracts contents in wheat straw. Raising temperature favored the production of uncondensed gas: for

收稿日期：2017-06-24。 **作者简介**：李艳(1984—)，女，博士生；谭厚章(通信作者)，男，教授。 **基金项目**：国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600605)。
网络出版时间：2017-10-18 **网络出版地址**：http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20171018.1633.012.html

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

wheat straw the production rate of uncondensed gas ranged from 47%-69% and for sawdust the data were between 59%-77%. It was found that temperature has a significant effect on tar destruction. The tar dominated by aromatic compounds is decomposed completely at 1 200 ℃. When the pyrolysis temperature is relatively low (900-1 100 ℃), the soot is formed through the combined mechanism of light hydrocarbon decomposition and heavy tar polycondensation. However when temperature is higher than 1 100 ℃, most of the soot is formed by the decomposition of light hydrocarbon.

Keywords: biomass; pyrolysis; three-phase products; soot; formation mechanism

生物质气化可将低品位的生物质能转化为高品位的气体燃料，是一种高效、经济的生物质能利用途径，并且更适宜于分布式能源系统，受到了世界各国的重视。目前大部分生物质气化技术的运行温度较低（$T\leqslant900$ ℃），在此温度下生物质热解会产生部分焦油。焦油在后期经冷凝形成黏稠状液体，从而堵塞管路、污染气缸、堵塞火花塞或燃气孔，使发电与供气无法正常运行，还会引起二次污染。焦油问题成为发展生物质气化发电技术的关键问题之一。

焦油随着温度的升高发生裂解，形成气体和二次焦油。气流床、分段式气化技术等就是利用该性质将生物质在高温（$T>1\ 100$ ℃）下气化，从而使焦油问题得到彻底解决。但是，在高温缺氧情况下焦油裂解会形成新的碳烟颗粒相，碳烟的形成不仅降低了生物质中碳向可燃气的转化率，同时还是空气中 PM2.5 的重要来源之一[1]。目前上述高温气化技术仍处在实验室研究阶段，因此研究高温（900～1 300 ℃）下生物质热解气化产物特性，尤其是碳烟的形成规律，对降低碳烟生成、提高能源利用效率和运用高温气化技术具有重要意义。

目前，针对生物质高温热解气化特性的研究较少，其气液固三相产物生成的规律大多借鉴中低温研究的结果[2-3]。然而，由于高温下碳烟颗粒相的形成，使得高温下生物质的热解机制有别于中低温条件，特别是有关碳烟的形成机理还很不清楚，甚至还存在争议。Yan 等在对木屑的高温热解气化特性进行的研究中发现碳烟在 $T\geqslant900$ ℃时产生，随着温度的升高产率（产物与生物质干基的质量比）升高，在 1 100 ℃时产率达到峰值[4]。文章将碳烟定义为通过炉底灰斗的细颗粒物和沉积在炉内的膜状物，因此其成分除热解产生的碳烟外还包括焦炭和灰分。文献[5-9]均发现木质类植物热解相比草本农业类植物具有更高的碳烟产量。Qin 等把原因归结为草本类植物中高含量碱金属的催化作用[9]，而 Anna 等则认为相比碱金属的影响，生物质组分对碳烟的影响更显著[6]。因此，高温下生物质碳烟形成的机制需要进一步地研究。

为此，本文选取麦秆作为草本植物代表，杨树木屑作为林业植物代表，在高温（900～1 300 ℃）下一维沉降炉内进行热解，收集热解产生的气液固包括碳烟产物，分析产物特性并重点研究碳烟的形成机制，为生物质的高温热解气化技术的应用提供基础数据。

1 实验与分析方法

1.1 生物质原料特性

生物质原料选用当地的麦秆和杨树木屑，将其破碎筛分出粒径 $D<100$ μm 的生物质，并于 105 ℃烘干水分后备用。原料的工业、元素及组分分析如表 1 所示，其中生物质的工业分析参照 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》，组分分析采用范式洗涤法[10]。生物质组分中的抽提物属于植物中非结构性成分，主要包括蜡、脂肪、树脂、丹宁酸、糖类、淀粉等。

表 1 生物质工业、元素及组分分析

燃料	w/%（工业分析）				w/%（元素分析）					w/%（组分分析）			
	M_{ad}	A_d	V_d	FC_d	C_d	H_d	N_d	O_d	$S_{t,d}$	纤维素	半纤维素	酸溶木质素	抽提物
麦秆	7.66	9.93	74.40	15.67	43.53	5.26	0.78	48.15	0.28	26.75	30.78	6.14	25.75
木屑	0.50	2.89	82.30	14.81	50.82	5.56	0.14	43.39	0.09	43.96	34.33	18.25	2.00

注：M、A、V、FC 分别表示水分、灰分、挥发分、固定碳；下标 ad 表示空气干燥基，下标 d 表示干燥基，下标 t 表示全部。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2　一维沉降炉反应器

热解实验在如图 1 所示的一维沉降炉反应器内进行。系统包括微量给粉机、供气系统、炉本体和产物收集系统组成。反应管采用刚玉材料，长 1.2 m，内径 54 mm。炉体加热采用三区控温电加热系统，热电偶设置在紧挨炉管外壁处，反应管内恒温区长约 500 mm，通过流化床式微量给粉机控制给粉速率在 220 mg/min 左右。生物质粉由氮气携带由炉顶的水冷下料管直接进入恒温区，在炉内生物质粉瞬间得到加热并反应，改变反应温度在 900～1 300 ℃，在此条件下生物质在炉内的停留时间大约为 2～4 s。

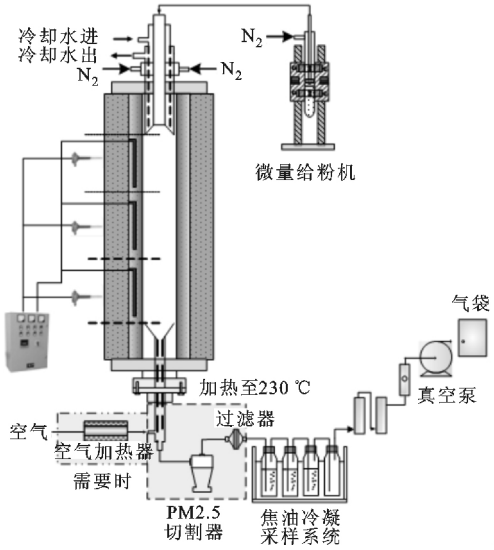


图 1　一维沉降炉实验系统图

1.3　产物取样与分析方法

反应的产物全部通过炉底的收集系统收集。收集的固相产物包括焦炭、碳烟和灰分，其中灰分分为难挥发的矿物灰和由挥发-冷凝机理形成的亚微米灰颗粒。根据碳烟和焦炭的粒径不同[9]，实验采用 PM2.5 旋风切割器实现二者的分离，碳烟集中于细颗粒物中，被后继石英滤膜或金属滤膜过滤器收集，而焦炭集中于粗颗粒物中，沉降于切割器底部。整个固体颗粒管路采用伴热带将温度加热至 230 ℃左右，避免热解焦油沉积。通过称量滤膜的质量差和灰斗内粗颗粒物的质量即可获得初始碳烟和焦炭的产率。由于初始焦炭和碳烟混合了热解灰分，将获得的初始固体颗粒物于 550 ℃马弗炉内进行烧灰处理，燃尽的部分为可燃碳，即为热解碳烟或者焦炭的质量，剩余部分为灰分。热解尾部烟气经一系列冷凝除尘和除水处理后，采用气袋收集，于气相色谱(GC)上测定组分。热解的焦油产物经二氯甲烷吸收后利用气质联用(GC-MS)对组分进行鉴定，其质量测定采用重量法，即采用旋转蒸发将溶剂蒸干后获得焦油质量。

2　实验结果与讨论

2.1　质量平衡分析

两种生物质在实验过程的质量平衡如图 2 所示。由于实验未能对出口的水蒸气产量和炉内系统沉积的物质(主要为碳和灰分)进行测定，因此采用差减法来估算这些物质的产量，即采用氢平衡计算出氢损失，来自水蒸气中 H 和实验误差，该值乘于 9 可估算出两种生物质水蒸气产率大约为 0%～25%，随着温度升高产率降低。在较低温度的数值和文献[11]中的实测值相近，但是高温下估算的水蒸气产率偏低，可能是由实验误差所致。采用碳平衡计算碳损失，来自炉内沉积的碳和实验误差，比如焦油测定过程中挥发掉的轻质组分等。计算出两种生物质的碳损失为 13%～18%。采用灰平衡计算出灰损失，来自炉内沉积的灰分质量分数和实验误差，其值小于 2.5%。将上述几种计算的损失和实验测得的气液固产物的产率加和获得整个实验过程的物料平衡分布图。由图 2 可见，所有物质产率总和在 90%～106%，反映整个实验过程误差在±10%之内。

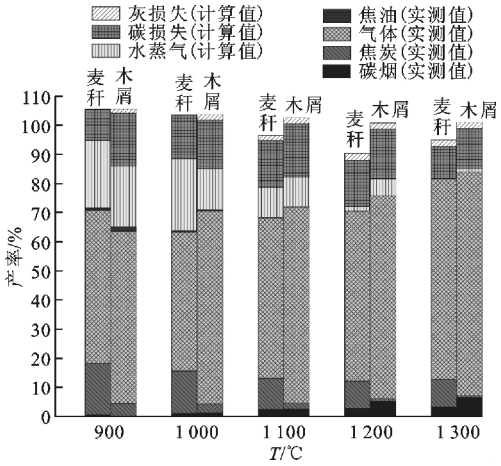


图 2　两种生物质实验过程质量平衡

2.2　固体产物生成及特性

2.2.1　碳烟生成特性　在简单碳氢气体燃料热解过程中，碳烟的形成可归纳为以下连串反应

$$\text{链状烃}\rightarrow\text{单环或少环芳烃}\rightarrow\text{多环芳烃}\rightarrow\text{液体焦油}\rightarrow\text{固体沥青质}\rightarrow\text{碳烟}\quad(1)$$

其中由链状烃形成第一个环状烃为整个反应的速控步[12]。对于复杂的固体燃料，碳烟为热解挥发分中

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

简单烃类气体和复杂焦油二次裂解的产物。图3为两种生物质热解细颗粒物中碳烟产率。可见，麦秆和木屑碳烟的产率分别在0.28%～2.40%和0.34%～6.30%，刚开始(～900 ℃)碳烟的产率很低，仅为0.3%左右。实际上，在该温度下的碳烟更有可能为碳烟的前驱体沥青质。随着温度的升高碳烟的产率以一定的速率快速增长。碳烟的形成需烃类自由基不断脱氢聚合长大，脱氢需要很高的能量，高温有利于碳烟形成。

两种生物质在1 300 ℃形成的碳烟微观形貌如图4所示。两种生物质产生的碳烟在微观形貌上未见明显差别，均是由众多单个球形粒子组成的团聚体。由STEM可观察到两种粒径分布的初始粒子，一种是为数众多的粒径大概在10～50 nm范围的小粒子，该种粒子在简单碳氢气体火焰中普遍存在；另一种是粒径大约在100 nm左右(在有的透镜照片中粒径甚至接近200 nm)的大粒子，后者在简单碳氢气体火焰中极少见，但是在固体燃料层流反应器热解工况中较为普遍[6-8]。Ma等在平面火焰燃烧器中研究煤热解碳烟的形成结果表明，在1 385 ℃以上时，在25～60 ms内，碳烟和挥发分的产量几乎维持不变，但碳烟团聚体的体积明显增加。这表明初始碳烟粒子的形成过程非常迅速，停留时间对初始碳烟粒径的影响不大(因为随着初始碳烟粒径的增大必然导致质量的增加，作为碳烟来源的挥发分产量随之降低)。因此，在本文实验中发现的两种粒径分布的碳烟粒子很可能是由不同的形成机理所致，小碳烟粒子刚开始是由生物质热解过程中的小分子气体生成，而大碳烟粒子刚开始为热解焦油大分子缩聚形成。小分子气体燃料形成碳烟的过程受第一个苯环速控步的影响，所形成的碳烟粒径偏小，而本身富含PAHs和各种侧链的焦油大分子可以通过分子间的直接缩聚迅速成长为大粒径碳烟。

2.2.2 焦炭生成特性 图5为生物质热解粗颗粒中焦炭产率。可见，在高的加热速率(约10^3～10^4 ℃/s)条件下，焦炭的产率偏低，麦秆的焦炭产率在2.8%～7.3%，木屑的焦炭产率在0.29%～2.9%，随着温度升高，焦炭产率逐渐降低并趋于平衡。温度升高有利于生物质原料中可挥发性无机物质的释放和有机质的裂解脱挥发分反应，造成焦炭产率降低。由两种生物质热解焦炭的形貌(图6)可见木屑焦炭更多为近圆形多孔焦胞状，而麦秆焦炭熔融程度更低，有的还维持植物纤维状。这和麦秆中高灰分有关。灰分中的K和Ca元素可催化有机分子之间的重整交联反应，降低生物质热解塑化程度，从而降低焦炭的流动性[13-14]。

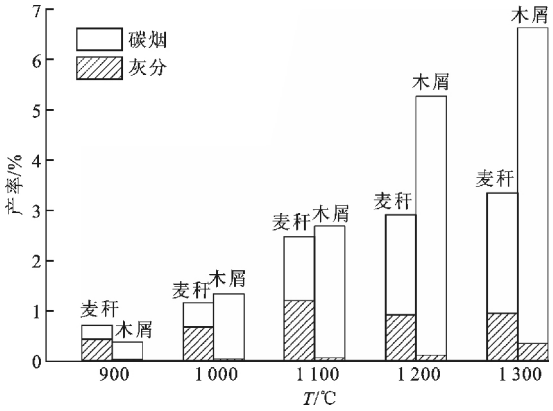
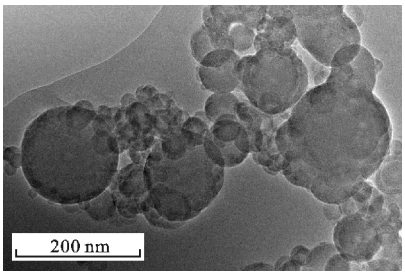
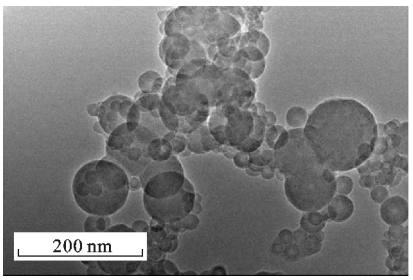


图3 两种生物质热解碳烟及细灰产率



(a)麦秆



(b)木屑

图4 两种生物质热解碳烟的形貌

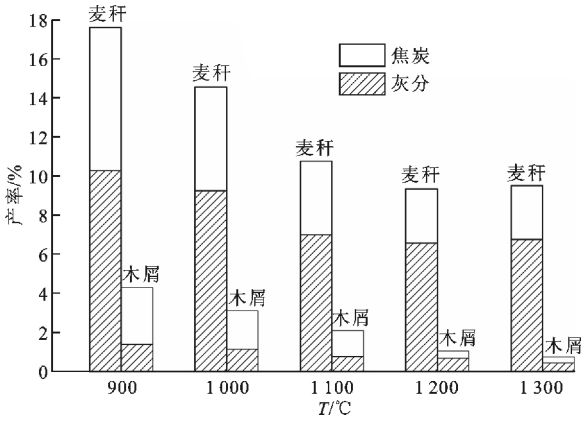
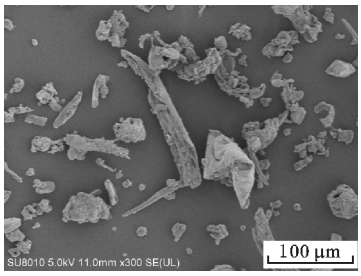


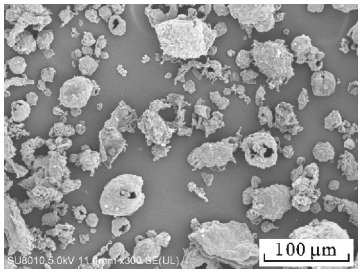
图5 两种生物质热解焦炭及粗灰产率

对比图3和图5两种生物质热解的固体产物，

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)麦秆



(b)木屑

图 6　两种生物质热解焦炭的形貌

发现木屑具有较低的焦炭产量和较高的碳烟产量，原因与两种生物质的燃料特性有关。首先，由生物质组分表 1 可见，木屑具有较高木质素组分（质量分数为 18%），高于麦秆的含量（质量分数为 6%），木质素结构中含有苯环，在受热时芳香环很难开环断裂，容易缩聚形成 PAHs，此外木质素结构单元中的侧链脱水再环化也形成杂环芳香烃，因此木质素是生物质热解过程 PAHs 的主要来源，在较低的温度下趋于形成更多的焦炭[15]，但在高温下会形成更多碳烟。其次，木屑中的纤维素含量较高（质量分数为 44%），约为麦秆的 1.6 倍。纤维素分子结构热稳定性低，裂解主要生成挥发性产物，生成的固体焦炭很少，主要产物为永久性气体，在 900 ℃时气体组分的产率可达到 98%[3]，但这并不意味着纤维素热解不会产生碳烟。随热解温度的增加，一次裂解焦油组成中的醛、酮、酚等组分发生二次热裂解进行脱氧并继续脱氢，向苯、萘等芳香族化合物转化，并最终形成碳烟[16]。另外，由表 1 还可见，麦秆具有较高的灰分（质量分数约为 10%），而木屑灰分质量分数不到 3%。高灰分也代表含有较多的碱金属（KCl），生物灰中碱金属被证明可以催化焦油中的一些大分子量组分发生重聚反应生成焦炭，从而降低焦油的产率[17]，增加焦炭产量。以上因素综合作用最终造成木屑较低的焦炭产量和较高的碳烟产量。值得一提的是，除了上述生物质三大组分和无机灰分的作用外，麦秆中还具有明显高的抽提物含量（质量分数为 26%），木屑中质量分数仅为 2%。抽提物属于植物中非结构性成分，主要包括蜡、脂肪、树脂、丹宁酸、糖类、淀粉等，抽提物在生物质热解过程倾向于生成更多的焦炭[18]。

2.3　不凝性气体产率

图 7 为热解不凝性气体产率及其组分产率曲线，可见麦秆的产气率在 47%～69%，木屑的产气

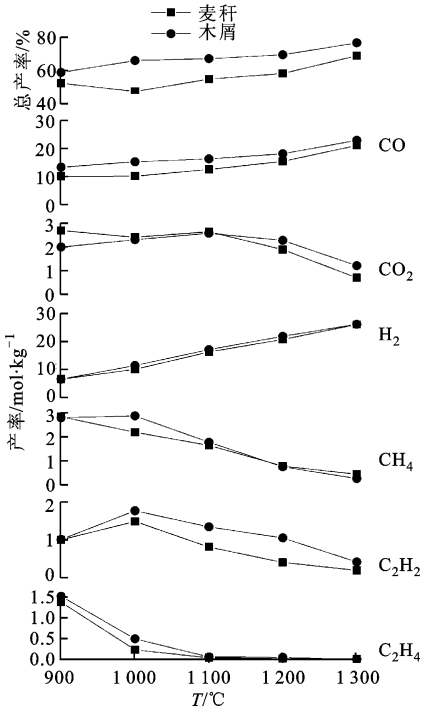


图 7　两种生物质热解气体的产率

率在 59%～77%，木屑由于挥发分较高产生更多的气体，两种生物质的各气体组分产率随温度升高呈现相同的变化趋势。H_2、CO 的产率随着温度升高而升高，CH_4 和 C_2H_4 的产率随着温度升高而降低，C_2H_2 的产率先升高而后降低，CO_2 的产率刚开始变化不大，当温度升高至 1 200 ℃时则开始下降。生物质热解过程可能发生的气体反应如下：

水气化反应

$$C+H_2O \rightarrow H_2+CO \tag{2}$$

蒸汽重整反应

$$C_xH_y+xH_2O \rightarrow (x+y/2)H_2+xCO \tag{3}$$

干式重整反应

$$C_xH_y+xCO_2 \rightarrow 2xCO+(y/2)H_2 \tag{4}$$

碳还原反应

$$C+CO_2 \rightarrow 2CO \tag{5}$$

热裂解反应

$$C_xH_y \rightarrow (y/2)H_2+xC_{soot} \tag{6}$$

水气变换反应

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad (7)$$

生物质含氧量高，热解时其中的含氧官能团（羧基、羰基、羟基等）发生裂解生成 CO_2、CO、H_2O 等小分子气体。通常认为 CO 是生物质二次裂解反应的代表性产物，CO_2 为一次裂解反应的代表性产物，温度升高有利于 CO 的形成，但对 CO_2 的影响不大，并且当温度升至 1 100 ℃以上时，碳与水蒸气的气化反应（2）、水蒸气的湿式重整反应（3）、CO_2 的干式重整反应（4）以及 C 还原反应（5）增强，使得 CO 产率持续提高而 CO_2 产率下降。气体中的小分子烃类 C_xH_y 来自生物质大分子有机物的裂解，CH_4、C_2H_2 为主要的小分子烃类产物。在温度升至 900 ℃以上时，这些轻烃可经过反应（1）的途径最终生成碳烟（总反应式（6））。此外高温下烃类重整反应（3）和（4）加强，与碳化反应（1）形成竞争反应，并最终导致烃类物质浓度降低[19-20]。H_2 也为二次裂解的代表性气体产物，在生物质的热解过程中 H_2 产率始终升高。除上述气体反应外，在热解过程中，CO 和 H_2O 还会发生水气变换反应（7）重新生成 CO_2。

2.4 焦油产率

两种生物质热解过程的焦油产率如图 8 所示。可见在温度超过 900 ℃以后，焦油的产率已经很低，木屑低于 1.6%，麦秆低于 0.8%，并随着温度的升高继续降低，当 $T \geqslant 1\ 200$ ℃时，两种生物质的焦油基本裂解完全。经 GC-MS 检定的焦油组分变化如表 2 所示，可见在 900 ℃以上裂解的焦油组分几乎均为芳烃类物质，包括带脂环烃的芳烃和带侧链的苯环等。其中苯为最主要的产物，其质量分数超过 50%，其次为萘、联苯烯、荧蒽及其同素异构体等。在本文实验中，并未观察到含氧官能团，说明高温使得芳环上的含氧官能团全部脱除，仅得到含有碳氢元素的烃类。由表 2 可见，在温度较低时能观察到一些环数较大（3 个以上）的多环芳烃组分，随着温度升高，这些组分逐渐消失，仅剩余苯、萘、联苯烯等环数较低的芳烃。这表明温度升高芳烃之间的脱氢缩聚能力加强，转为固体碳烟。苯、萘等具有很高的裂解能，并且环数越少结构越稳定，在温度达 1 100 ℃时焦油绝大部分组分为苯（质量分数在 90%以上）。此外，由图 7 可以发现在较低温度时木屑热解焦油产率明显高于麦秆，并且多环芳烃组分也较麦秆丰富，更易生成碳烟，这和图 3 的高碳烟产率相对应。

表 2 两种生物质热解焦油组分质量分数

相对分子质量	分子式	名称	w/%					
			木屑			麦秆		
			900 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃	900 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃
78	C_6H_6	Benzene	55.87	68.40	92.80	68.28	75.78	96.49
92	C_7H_8	Toluene	1.03	0.68	1.23	0.94	0.74	1.46
102	C_8H_6	Phenylacetylene	1.03	0.30		0.98	0.37	
104	C_8H_8	Styrene	0.63	0.25		0.46		
16	C_9H_8	Indene	0.50	0.29		0.25		
128	$C_{10}H_8$	Naphthalene	12.14	7.34	0.84	14.44	6.38	1.52
152	$C_{12}H_8$	Biphenylene	8.01	3.91	4.49	6.21	10.44	
154	$C_{12}H_{10}$	Biphenyl	0.23		0.18			
166	$C_{13}H_{10}$	Fluorene	0.38					
166	$C_{13}H_{10}$	1H-Phenalene	0.17					
178	$C_{14}H_{10}$	Phenanthrene	6.43	2.35		2.14	1.08	
178	$C_{14}H_{10}$	Anthracene	0.97					
190	$C_{15}H_{10}$	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	0.42					
202	$C_{16}H_{10}$	Fluoranthene	4.57	4.85		2.18	1.33	
202	$C_{16}H_{10}$	Pyrene	5.18	8.32	0.46	4.12	3.89	0.53
226	$C_{18}H_{10}$	Benzo[ghi]fluoranthene	0.41	0.58				
226	$C_{18}H_{10}$	Cyclopenta[cd]pyrene	0.79	2.39				
228	$C_{18}H_{12}$	Benzo[c]phenanthrene	0.25					
252	$C_{20}H_{12}$	Perylene	0.59					
252	$C_{20}H_{12}$	Benzo[e]pyrene	0.41	0.34				

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

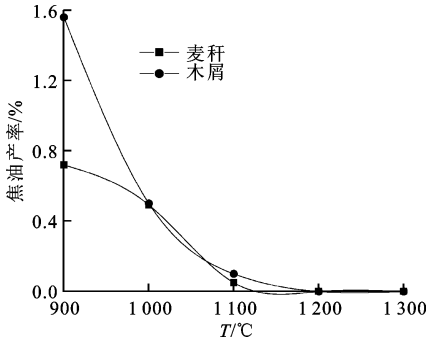


图 8　两种生物质热解焦油的产率

2.5　生物质碳烟形成机理

碳烟形成过程复杂，由几百上千个基础反应构成。碳烟的生成首先是前驱物的生成，对于简单碳氢气体燃料第一个芳香环的生成是碳烟生成过程中的速控步；随后芳香环进一步脱氢，通过 C_2H_2 的不断加入（HACA，即脱氢加乙炔）导致芳香环的持续长大，最终成核为初生碳烟；初生碳烟继续通过 HACA 表面生长机制长大；随后颗粒物之间发生碰撞合并，再通过聚合形成碳烟团聚体。这是简单碳氢气体燃料生成碳烟的几个步骤[21]。对煤或者生物质等固体燃料，热解除产生大量小分子烃类气体外，还包括丰富 PAHs 和侧链的焦油组分，其碳烟的形成除上述 HACA 机制外，芳烃分子可通过直接缩聚形成碳烟前驱体，并且 PAHs 也可直接作为表面生长材料使得初生碳烟颗粒长大。根据初生碳烟粒子形成机制的不同，将生物质热解碳烟的形成分为两种途径，一种为小分子烃类气体裂解形成（R1），另一种为大分子焦油裂解形成（R2）。

将本实验条件下生成碳烟的焦油和 C_xH_y（$CH_4+C_2H_4+C_2H_2$）与碳烟的产量汇总结果见表 3，可见在 900 ℃时焦油的产率很低，以木屑为例，900 ℃木屑焦油的产率为 1.6%（见图 8）。随着温度升高，焦油发生裂解。假设焦油全部转换为碳烟，则至 1 200 ℃时碳烟的产率仅为 1.6%，此时焦油已经全部裂解完全，然而碳烟产率仍在上升。当温度为 1 100 ℃时，碳烟的产率为 2.63%，当温度升至1 300 ℃时，碳烟的产率达 6.30%。对比相同温度下 C_xH_y 的产率，当温度从 900 ℃升至 1 300 ℃时，数值从 11.34%降至 1.56%，降幅接近 10%，尤其当温度升至1 100 ℃以上时，其数值仍继续降低。推测此时碳烟的来源更多来自 R1 途径。以上分析说明在 900～1 100 ℃下，本实验条件生物质碳烟可通过 R1+R2 的途径共同生成，当温度高于1 100 ℃时，增长的碳烟主要通过 R1 的途径生成。从热解碳烟的粒径分布也可看出（见图 4），由 R1 途径生成的小碳烟粒子的数量远多于由 R2 途径生成的大碳烟粒子，间接证明了该推论。

表 3　两种生物质热解焦油、C_xH_y 和碳烟产率

温度/℃	焦油产率/%		C_xH_y 产率/%		碳烟产率/%	
	麦秆	木屑	麦秆	木屑	麦秆	木屑
900	0.72	1.56	10.98	11.34	0.28	0.34
1 000	0.49	0.50	8.04	10.59	0.48	1.30
1 100	0.05	0.10	4.89	6.53	1.28	2.63
1 200	0	0	2.42	4.12	1.99	5.17
1 300	0	0	1.30	1.56	2.40	6.30

3　结　论

在 900～1 300 ℃范围内，在一维沉降炉内对麦秆和木屑两种典型生物质进行了热解，对热解产生的气液固三相及碳烟产物等进行了收集分析，结果如下。

（1）麦秆、木屑热解碳烟的产率分别为 0.28%～2.40%和 0.34%～6.30%，随着温度的升高而升高，热解焦炭的产率分别为 2.8%～7.3%和 0.29%～2.9%，随着温度的升高逐渐降低。木屑由于具有较高的木质素和纤维素组分，会产生更多的碳烟；麦秆由于具有高灰分和抽提物含量，会生成更多的焦炭，其焦炭的熔融程度较木屑低。两种生物质热解碳烟均为众多单个粒径范围在 10～200 nm 的初始碳烟粒子形成的团聚体。存在两种典型粒径的初始碳烟粒子，一种粒径小于 50 nm，一种粒径在 100 nm 左右，前者的数量远超过后者。

（2）麦秆的不凝性气体产率在 47%～69%，木屑在 59%～77%。热解产气率总体随温度的升高而升高，其中 H_2、CO 随着温度升高而持续升高，CO_2 由于后期干式重整反应和碳还原反应增强导致其浓度下降。

（3）两种生物质热解的焦油产率均低于 1.6%，温度升高至 1 200 ℃时焦油完全转化，焦油的组分几乎均为芳烃类物质，其中苯为最主要的产物，其次为萘、联苯烯、荧蒽等，木屑比麦秆具有更丰富的稠环芳烃组分。

（4）在生物质的热解过程中，初生碳烟的形成具有两种途径，一种为原料分子裂解形成的小分子气态烃类自由基先生成苯环后再通过表面生长形成，另一种为焦油分子中的苯环或者 PAHs 之间直接脱氢缩聚形成。在 900～1 100 ℃下，碳烟的形成为两种机理共同作用的结果，在温度超过 1 100 ℃时，增长的碳烟

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

主要通过小分子烃类气体裂解的途径生成。

参考文献：

[1] 刘丽，郭瑞英，沈振兴，等. 西安冬，夏季大气 PM_{10} 化学组成的昼夜污染特征 [J]. 地球环境学报，2012，5(3)：1053-1059.
LIU Li，GUO Ruiying，SHEN Zhenxing，et al. Day-night pollution characteristics of PM_{10} during winter and spring over Xi'an [J]. Journal of Earth Environment，2012，5(3)：1053-1059.

[2] LANZA R，NOGARE D D，CANU P. Gas phase chemistry in cellulose fast pyrolysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2009，48(3)：1391-1399.

[3] SCOTT D S，PISKORZ J，BERGOUGNOU M A，et al. The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood [J]. Ind Eng Chem Res，1988，27(1)：8-15.

[4] ZHANG Y，KAJITANI S，ASHIZAWA M，et al. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace [J]. Fuel，2010，89(2)：302-309.

[5] TRUBETSKAYA A，JENSEN P A，JENSEN A D，et al. Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars [J]. Fuel Processing Technology，2015，140：205-214.

[6] TRUBETSKAYA A，JENSEN P A，JENSEN A D，et al. Effect of fast pyrolysis conditions on biomass solid residues at high temperatures [J]. Fuel Processing Technology，2016，143：118-129.

[7] TRUBETSKAYA A，JENSEN P A，JENSEN A D，et al. Effects of several types of biomass fuels on the yield，nanostructure and reactivity of soot from fast pyrolysis at high temperatures [J]. Applied Energy，2016，171：468-482.

[8] WIINIKKA H，WEILAND F，PETTERSSON E，et al. Characterisation of submicron particles produced during oxygen blown entrained flow gasification of biomass [J]. Combustion and Flame，2014，161(7)：1923-1934.

[9] QIN K，JENSEN P A，LIN W G，et al. Biomass gasification behavior in an entrained flow reactor：gas product distribution and soot formation [J]. Energy & Fuels，2012，26(9)：5992-6002.

[10] 王树荣，骆仲泱. 生物质组分热裂解 [M]. 北京：科学出版社，2013：2-4.

[11] ZHANG Y，KAJITANI S，ASHIZAWA M，et al. Peculiarities of rapid pyrolysis of biomass covering medium-and high-temperature ranges [J]. Energy & Fuels，2006，20(6)：2705-2712.

[12] FRENKLACH M. Reaction mechanism of soot formation in flames [J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2002，4(11)：2028-2037.

[13] 于敦喜，徐明厚，刘小伟，等. 煤焦膨胀特性与残灰颗粒物的形成 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版)，2006，34(2)：101-104.
YU Dunxi，XU Minghou，LIU Xiaowei. et al. Swelling characteristic of char particles and its influence on PM formation during combustion [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)，2006，34(2)：101-104.

[14] TRUBETSKAYA A，JENSEN P A，JENSEN A D，et al. Comparison of high temperature chars of wheat straw and rice husk with respect to chemistry，morphology and reactivity [J]. Biomass and Bioenergy，2016，86：76-87.

[15] 赵坤，肖军，沈来宏，等. 基于三组分的生物质快速热解实验研究 [J]. 太阳能学报，2011，32(5)：710-717.
ZHAO Kun，XIAO Jun，SHEN Laihong，et al. Experimental study of biomass rapid pyrolysis based on three components [J]. Acta Energiae Solaris Sinica，2011，32(5)：710-717.

[16] DIEHL B G，BROWN N R，FRANTZ C W，et al. Effects of pyrolysis temperature on the chemical composition of refined softwood and hardwood lignins [J]. Carbon，2013，60：531-537.

[17] NIK-AZAR M，HAJALIGOL M R，SOHRABI M，et al. Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood [J]. Fuel Processing Technology，1997，51(1)：7-17.

[18] GUO X J，WANG S R，WANG K G，et al. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology，2010，38(1)：42-46.

[19] FRANCO C，PINTO F，GULYURTLU I，et al. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process [J]. Fuel，2003，82(7)：835-842.

[20] SEPTIEN S，VALIN S，DUPONT C，et al. Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1 000～1 400 ℃) [J]. Fuel，2012，97：202-210.

[21] FLETCHER T H，MA J L，RIGBY J R，et al. Soot in coal combustion systems [J]. Progress in Energy and Combustion Science，1997，23(3)：283-301.

（编辑　荆树蓉）

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net