

基于平行反应模型的稻壳生物油燃烧机制研究

李睿, 金保升, 仲兆平, 傅旭峰, 贾相如

(东南大学能源与环境学院, 江苏省 南京市 210096)

Mechanism Research on Rice Husk Bio-oil Combustion Based on Parallel Reaction Model

LI Rui, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, FU Xu-feng, JIA Xiang-ru

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: The combustion of bio-oil from rice husk was carried out on a thermogravimetric (TG) analyzer coupled with a Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Based on parallel reaction model, multi-peaks Gaussian fitting was utilized to analyze the first derivative curves of weight loss at different heating rates and the evolution of gas released from combustion was investigated by FTIR. The results show that the first derivative curves of weight loss could be described as an overlap of six Gauss peaks. The first three peaks are attributed to the volatilization of light compounds, the fourth peak is corresponding to the heavy compounds decomposition, and the last two peaks are characteristic to the burning of secondary char. Higher heating rates affect the share of six peaks, boost the volatilization of bio-oil, decrease secondary char yield, but have no effects on the kinetic parameters of the fitting peaks except the last two. Moreover, a combustion model of rice husk bio-oil from rice husk is proposed by integrating the results from multi-peaks Gaussian fitting and FTIR.

KEY WORDS: rice husk bio-oil; parallel reaction model; multi-peaks Gaussian fitting; thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy; combustion

摘要: 利用热重-红外联用技术(thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy, TG-FTIR)研究稻壳生物油的燃烧过程。基于平行反应模型理论,使用多峰高斯拟合方法分析不同升温速率下稻壳生物油的失重速率曲线,并对燃烧各阶段释放的物质进行红外分析。结果表明,生物油燃烧的失重速率曲线可以描述为6个高斯函数峰的叠加。前3个拟

合峰对应轻质有机物的挥发,第4个拟合峰对应重质有机物的分解和缓慢氧化,最后2个拟合峰对应二次焦炭的燃烧。升温速率的提高影响各拟合峰所占份额,加剧生物油挥发,减少二次焦炭生成,但仅对最后2个拟合峰的动力学参数有明显影响。最后结合多峰高斯拟合结果和红外分析结果提出稻壳生物油燃烧模型。

关键词: 稻壳生物油; 平行反应模型; 多峰高斯拟合; 热重-红外联用技术; 燃烧

0 引言

生物质具有可再生与低污染的特点,其有效利用的热化学转化方式包括:燃烧^[1-2]、气化^[3-4]和热解^[5-6]。近年来生物质快速热解制油技术发展迅速。由快速热解制得的生物油易于运输和储存,可作为燃料和化工产品加以利用^[7]。然而,生物油与石油类燃料在物理特性和化学成分上存在显著差异。生物油中水、固体杂质和酸含量高,受热不稳定,热值仅有矿物油的一半^[8]。因此,在利用生物油燃料之前,需要根据燃烧特性对燃烧设备进行设计或改造^[9]。

热重分析是生物油特性分析中常用的分析方法。以往的研究通常将生物油在空气中的失重过程分为3个阶段,轻质有机物挥发、重质有机物缓慢裂解和二次焦炭燃烧,并用连续分段反应来解释其机制^[10-12]。尽管这些分析有助于对生物油燃烧过程的定性理解,但生物油成分复杂,其燃烧过程中物理和化学过程相互作用^[13],可能同时存在多种机制反应,因此直接对生物油热重曲线进行解析存在困难。为更好地解释生物油燃烧机制,本文利用TG-FTIR联用技术研究稻壳生物油的燃烧过程,以平行反应模型为理论基础,使用多峰高斯拟合法将失重速率曲线分离成多个拟合峰,再结合红外分析

基金项目: 国家自然科学基金项目(50776019); 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2007CB210208); 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-05-0469)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50776019); The National Basic Research Program of China (973 Program) (2007CB210208).

研究各拟合峰对应的反应机制,最后提出稻壳生物油的燃烧模型。

1 实验部分

实验用生物油是以稻壳为原料,在热解温度为450℃和气相停留时间为1s左右的反应条件下,使用流化床快速热解装置制得的,基本特性见表1。

表1 稻壳生物油的物化特性

Tab. 1 Properties of bio-oil from rice husk

w(H ₂ O)/ %	pH	ρ / (kg/m ³)	$Q_{\text{net,ar}}$ / (MJ/kg)	元素分析/%				
				C _{ar}	H _{ar}	N _{ar}	S _{ar}	O _{ar}
21.7	3.2	1166	16.86	43.73	7.54	0.73	0.06	47.94

热重实验采用法国Setaram公司生产的TGA942型常压热重分析仪。试样用量约为10mg,实验以空气为载气,流量为100mL/min,分别以10、20、30℃/min的升温速率由20℃升至700℃。

傅里叶红外分析采用德国Bruker公司的Vector 22型红外光谱仪,气相波数为600~4000cm⁻¹,扫描4次,分辨率为1cm⁻¹。在TG-FTIR联用实验中,热重分析仪与红外光谱仪之间通过保温管道连接,燃烧产生的气体全部进入红外光谱仪,实时测量燃烧气体的组成。

2 结果与讨论

2.1 燃烧过程描述

图1为不同升温速率下稻壳生物油燃烧的TG-DTG(失重-失重速率)曲线,图中Y为样品剩余比率,表示为 $Y = m / (m_0 - m_\infty) \times 100\%$,m为 τ 时刻的剩余样品质量, m_0 和 m_∞ 分别为样品初始质量和最终质量; $\frac{dY}{d\tau}$ 为失重速率。

由图1可知,稻壳生物油的燃烧过程与文献[10-12]中所述相似,可大致分为3个阶段:样品由20℃升至250℃左右的过程是燃烧的第1阶段,该阶段内失重曲线急剧下降,失重速率曲线在120℃附近出现峰值,失重的主要原因是轻质有机物的挥发^[10-12,14];样品由250℃升温至400℃的过程是燃烧的第2阶段,失重曲线下降缓慢,该阶段内样品发生了热分解和氧化反应^[15];之后为燃烧的第3阶段,失重速率曲线再次出现峰值,此阶段内二次焦炭发生燃烧^[10-11,14]。燃烧结束后几乎无残渣。分析图1可知,升温速率对稻壳生物油燃烧过程的影响主要表现在:随着升温速率提高,第1阶段(轻质有机物挥发段)失重程度加剧;第3阶段(二次焦炭燃烧段)失重速率峰值对应的温度和燃烬温度均

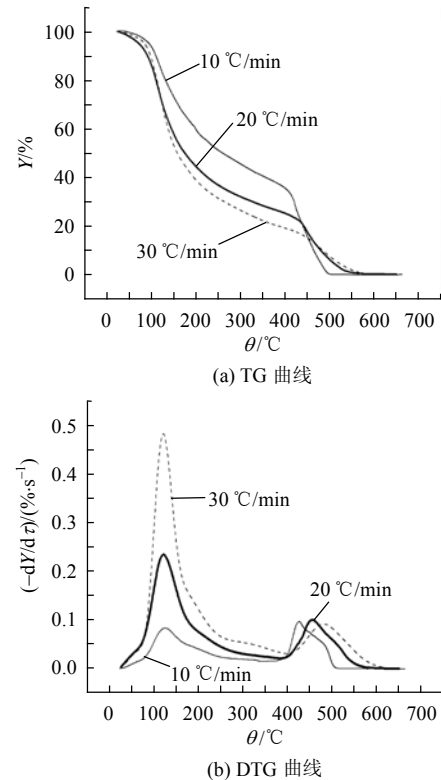


图1 不同升温速率下稻壳生物油燃烧的TG-DTG曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of bio-oil from rice husk in air at different heating rates

逐渐升高。

2.2 多峰高斯拟合

2.2.1 拟合方法

多峰高斯拟合法因其能简单有效地将复杂峰分离成多个高斯函数峰的线性叠加,在光谱解析上应用广泛^[16-18]。用于拟合的高斯函数如式(1)所示,即

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right] \quad (1)$$

式中: y_0 为基线; A 为峰面积; w 为峰的半高宽; x_c 为峰位置。

生物质的液化过程可以用平行反应模型模拟,该模型假设挥发分依照一系列代表不同集总组分的平行反应释放出来,而总失重速率则是各组分失重速率的线性叠加^[19-20]。由图1(b)可知,生物油在空气中的失重速率曲线表现出多个明显的凸起和抬肩,这是生物油中不同集总的组分发生平行反应相互叠加的结果。因此根据失重速率曲线上明显的凸起和抬肩将生物油失重过程分离成几个能对总反应起决定作用的平行反应的叠加是可行的。现假设每一个平行反应的失重速率曲线均对应1个拟合峰,则生物油失重速率曲线可以表示为多个拟合峰的叠加。

取失重速率的一阶导数可得到失重加速率曲线，如图 2 所示。设特征点对应的时间为 τ_0 ，找出满足以下任意一个条件的特征点：

- 1) $d^2Y/d\tau^2(\tau_0)=0, -d^2Y/d\tau^2(\tau_0^-)>0, -d^2Y/d\tau^2(\tau_0^+)<0$ ，如图 2 中点 P_2 和 P_5 。
- 2) $d^2Y/d\tau^2(\tau_0)\approx 0$ ，如图 2 中点 $P_1、P_3、P_4$ 和 P_6 。

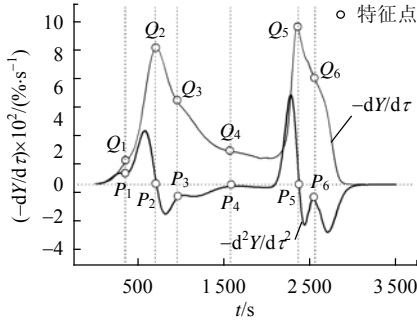


图 2 10 °C/min 下稻壳生物油燃烧失重加速率曲线
Fig. 2 Second derivative of the mass fraction for bio-oil from rice husk in air at 10 °C/min

特征点的个数即拟合峰的个数，特征点的位置即拟合峰峰值所在位置。点 $P_1\sim P_6$ 在失重速率曲线上对应点 $Q_1\sim Q_6$ 。使用 Origin 软件中的 Fit Multi-peaks 功能，输入拟合峰个数，默认半峰宽初始值，点击 $Q_1\sim Q_6$ 以确定峰位置，系统自动完成拟合计算，并输出拟合参数。

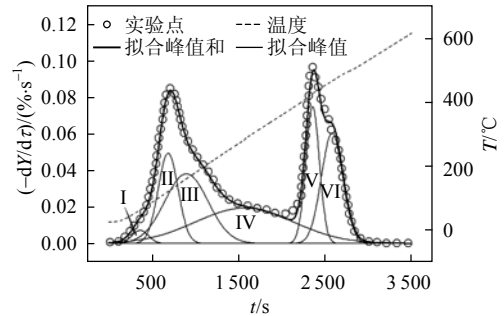
2.2.2 拟合效果

不同升温速率下多峰高斯拟合结果和拟合参数分别见图 3 和表 2。表 2 中 S_{peak} 为拟合峰相对峰面积； T_{peak} 为拟合峰峰值温度； T_R 为半高温范围。10、20、30 °C/min 下的 R^2 (拟合相关系数) 分别为 0.994 06、0.998 36 和 0.998 13，多峰高斯拟合的效果较为理想。

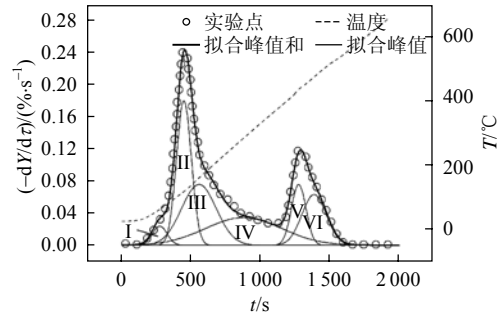
根据 2.2.1 中假设，各平行反应和总反应的动力学方程可以表示为：

$$\frac{dY_i}{d\tau} = -A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) f_i(Y_i) \quad (2)$$

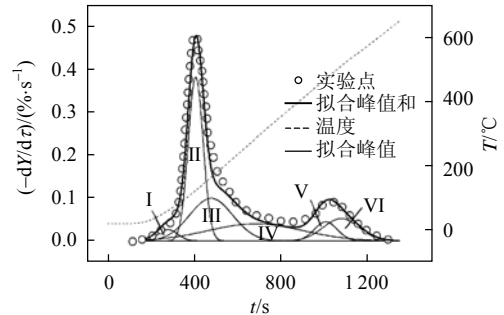
$$Y_i(0) = Y_{i0}, \quad i = 1, 2, \dots, 6 \quad (3)$$



(a) 10 °C/min



(b) 20 °C/min



(c) 30 °C/min

图 3 不同升温速率下失重速率曲线的多峰高斯拟合结果
Fig. 3 Multi-peaks Gauss fitting results of DTG curves at different heating rates

$$Y = \sum_{i=1}^6 Y_i \quad (4)$$

式中： Y_i 为平行反应剩余含量； Y_{i0} 为平行反应初始含量，取拟合峰相对峰面积 S_{peak} ； $f_i(Y_i)$ 为平行反应机制函数； E_i 为反应活化能； A_i 为频率因子； R 为气体常数，8.314 J/(K·mol)； T 为绝对温度，可表示为 $T=T_0+\beta_i\tau$ ，其中 β_i 为升温速率； i 为平行反应序号。

表 2 不同升温速率下失重速率曲线的拟合峰特征参数表

Tab. 2 Fitting peaks parameters of DTG curves at different heating rates

拟合峰	$S_{peak}/\%$			$T_{peak}/^\circ\text{C}$			$T_R/^\circ\text{C}$		
	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min
拟合峰 I	1.72	3.04	3.07	60.9	58.5	62.4	28.3~101.3	29.4~98.7	27.6~97.4
拟合峰 II	14.12	27.47	33.15	119.4	120.1	125.7	72.4~168.6	78.1~171.2	83.7~167.1
拟合峰 III	23.77	25.37	25.07	162.5	158.5	165.4	55.5~270.0	58.5~271.5	60.1~276.0
拟合峰 IV	27.31	23.81	21.77	284.0	283.5	285.1	40.8~517.4	41.2~531.3	49.8~533.5
拟合峰 V	14.70	8.07	6.14	426.6	450.2	470.0	388.3~459.9	406.4~490.5	410.2~530.8
拟合峰 VI	18.36	12.71	10.87	465.1	490.7	510.7	411.0~509.2	416.1~552.4	420.5~600.4

结合拟合结果数据,使用梯形公式对式(2)和(3)构成的一阶常微分方程进行求解,得到各平行反应的失重曲线,再根据式(4)得到稻壳生物油失重拟合曲线,如图4所示,拟合结果表明拟合曲线与实验数据吻合良好。

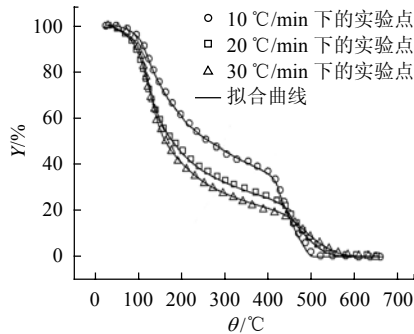


图4 不同升温速率下稻壳生物油燃烧的TG拟合曲线
Fig. 4 TG fitting curves of bio-oil from rice husk in air at different heating rates

由表2可知,随着升温速率的提高,前4个拟合峰的峰值温度和半高温范围基本保持不变;而拟合峰V和VI的峰值温度、半高温范围均向高温区移动。

不同升温速率下拟合峰的相对峰面积变化趋势如图5所示。随着升温速率提高,拟合峰I和III的相对峰面积基本不变;拟合峰II的相对峰面积明显增加;而拟合峰IV、V和VI的相对面积却不断减少。由于拟合峰V和VI对应二次焦炭的燃烧,因此2峰的相对峰面积之和即二次焦炭的相对含量。由表2可知,实验中样品产生的二次焦炭的相对含量高达17.01%~32.06%,故合适的生物油燃烧技术应对生物油均相和非均相燃烧都有效^[21]。拟合峰II对应轻质有机物的挥发,由此可知,提高升温速率可加剧有机物挥发,减少二次焦炭生成。

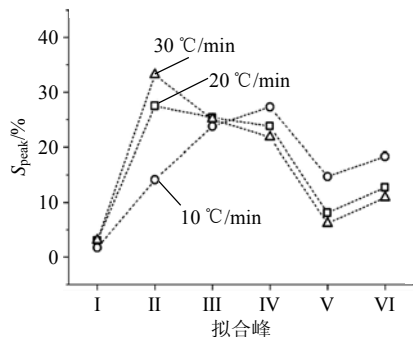


图5 不同升温速率下拟合峰相对面积变化趋势
Fig. 5 Relative area evolvement of fitting peaks at different heating rates

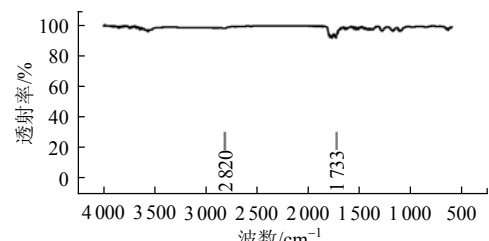
2.3 红外分析

为进一步了解各拟合峰对应的平行反应机制,

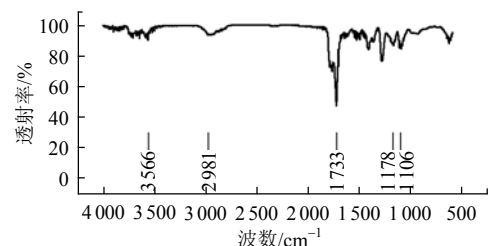
对生物油燃烧过程中释放出的气体进行红外分析。图6所示为10 °C/min下各拟合峰峰值处的红外光谱图。

图6(a)中 2820 cm^{-1} 和 1733 cm^{-1} 处的特征峰表明,在拟合峰I处主要挥发物质是醛类。拟合峰II峰值处的红外光谱图(图6(b))出现多处较强的透射峰,说明此时有多类物质挥发析出: 3566 cm^{-1} 处有表征水或羟基化合物存在的特征峰, 2981 cm^{-1} 处是烷基C—H键伸缩振动峰, 1733 cm^{-1} 处是醛、酮或酸C=O键伸缩振动峰, 1178 cm^{-1} 处是异构烷烃C—C键伸缩振动峰, 1106 cm^{-1} 处的特征峰则是C—O键伸缩振动所致。由此推断,拟合峰II峰值处析出的物质可能包括水、酸、醛、酮和醇等。

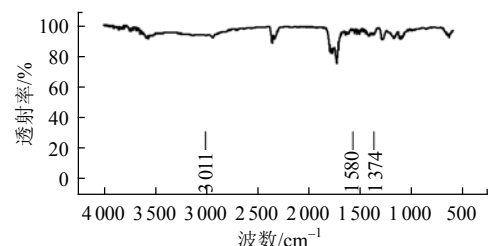
由2.2.2分析可知,拟合峰II的相对峰面积受升温速率影响较大,为更深入理解其反应机制,将不同升温速率下拟合峰II峰值处的红外光谱图对



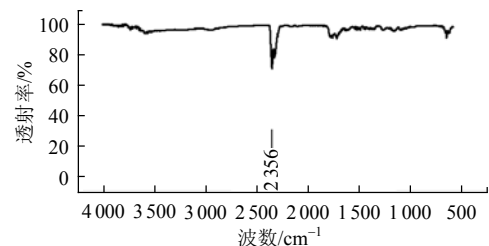
(a) 拟合峰 I



(b) 拟合峰 II



(c) 拟合峰 III



(d) 拟合峰 IV

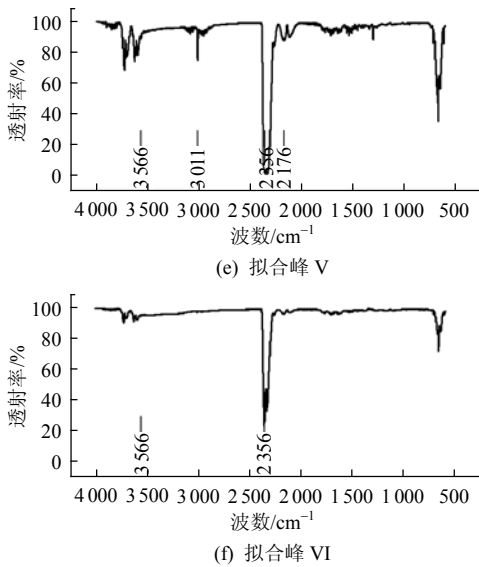


图 6 10 °C/min 下各拟合峰峰值处傅里叶红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectra at the maximum of fitting peak at 10 °C/min

比分析, 如图 7 所示。由图 7 可知, 透射率随升温速率提高而增强的特征峰包括: 3 566 cm^{-1} 处表征水和羟基的特征峰, 2 981 cm^{-1} 处表征烷基的特征峰, 2 356 cm^{-1} 处表征 CO_2 的特征峰, 1 178 cm^{-1} 处表征异构烷烃的特征峰, 1 106 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动峰。由此说明, 提高升温速率能够促进生物油中某些难挥发有机物分解并形于难挥发有机物分解得到的低沸点有机物的挥发。表征 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰由 1 733 cm^{-1} 处移向 1 795 cm^{-1} 处, 说明提高升温速率, 生物油中的醛、酮或酸向酯或酸酐转变。由此可知, 提高升温速率促进了生物油中有机物之间的某些反应, 如酯化反应^[22]。

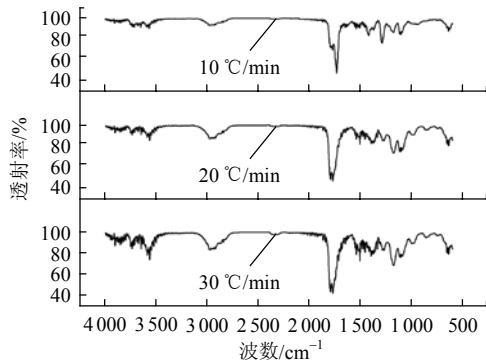


图 7 不同升温速率下拟合峰 II 峰值处红外光谱图
Fig. 7 FTIR spectra at the maximum of Peak II at different heating rates

拟合峰 III 峰值处红外光谱图(图 6(c))与拟合峰 II 的较明显区别在于 3 011 cm^{-1} 处和 1 580 cm^{-1} 处出现表征苯环存在的透射峰, 且在 1 374 cm^{-1} 处存在酚 $\text{O}-\text{H}$ 键面内弯曲振动峰, 说明酚类在此范围发

生挥发。

2 356 cm^{-1} 处表征 CO_2 的特征峰在拟合峰 IV 峰值处的红外光谱图中较为显著(图 6(d))。10 °C/min 下 CO_2 、 CO 透射率随时间的变化曲线如图 8 所示。由图 8 可知, CO_2 透射率随时间的变化趋势在 2 200 s 之前与拟合峰 IV 相似。由此可以推测, 拟合峰 IV 对应的平行反应与 CO_2 的生成密切相关, 其反应机制是有机物的分解和缓慢氧化。

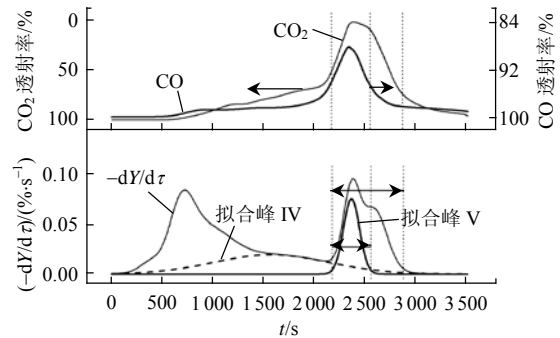


图 8 10 °C/min CO_2 、 CO 透射率随时间的变化趋势
Fig. 8 Transmittance evolution of CO_2 and CO at 10 °C/min

由于拟合峰 V 和 VI 对应二次焦炭的燃烧反应, 因此其红外光谱图中最明显的是 3 566 cm^{-1} 处表征水的特征峰和 2 360 cm^{-1} 处表征 CO_2 的特征峰。拟合峰 V 峰值处红外光谱图(图 6(e))的特征峰还包括: 3 011 cm^{-1} 处表征不饱和烃或芳烃的特征峰和 2 176 cm^{-1} 处表征 CO 的特征峰。稻壳生物油较低的热值决定了燃烧温度偏低, 从而导致生物油燃烧不完全, 颗粒物和 CO 排放浓度较高^[11]。如图 8 所示, CO_2 透射率随时间的变化趋势在 2 200 s 之后与失重速率曲线相似; 而 CO 透射率随时间的变化趋势与拟合峰 V 相似。因此拟合峰 V 对应平行反应机制是二次焦炭的不完全燃烧。在空气气氛下, CO 主要来自于有机物的不完全燃烧, 而当温度继续升高, 形成的有焰燃烧造成局部高温, 有助于 CO 的氧化, 从而削弱了 CO 的释放。拟合峰 VI 所在温度区间高于拟合峰 V, 因此其对应平行反应机制是二次焦炭的完全燃烧。

2.4 拟合结果的动力学分析

结合拟合结果数据, 使用梯形公式对式(2)和(3)构成的一阶常微分方程求解, 可得到各平行反应的失重曲线。使用 Coats-Redfern 法^[23] 分别对各平行反应的失重曲线进行动力学分析和计算, 所得动力学参数见表 3。计算结果表明, 动力学拟合直线的线性度 R 均大于 0.987, 拟合效果较好, 各平行反应可以用简单级数反应加以描述。

表3 不同升温速率下各拟合峰对应的平行反应动力学参数表
Tab. 3 Kinetic parameters of parallel reactions according to fitting peaks at different heating rates

拟合峰	n	E/(kJ/mol)			A/s ⁻¹			R		
		10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min
拟合峰 I	2	101.0	85.9	87.5	7.12×10 ¹³	1.40×10 ¹¹	1.74×10 ¹¹	-0.996 17	-0.993 63	-0.987 07
拟合峰 II	2	107.2	110.4	114.1	1.98×10 ¹²	1.98×10 ¹²	7.29×10 ¹²	-0.988 51	-0.999 44	-0.998 68
拟合峰 III	1	34.3	32.4	37.9	1.94×10 ¹	5.06×10 ⁰	2.17×10 ¹	-0.997 16	-0.989 73	-0.987 47
拟合峰 IV	1	20.0	18.6	22.7	4.16×10 ⁻²	1.34×10 ⁻²	3.93×10 ⁻²	-0.999 81	-0.999 56	-0.999 35
拟合峰 V	1	298.1	247.8	173.7	8.36×10 ¹⁹	1.44×10 ¹⁵	1.72×10 ⁹	-0.995 51	-0.992 58	-0.990 54
拟合峰 VI	2	387.2	227.3	185.7	2.73×10 ²⁵	1.03×10 ¹³	5.50×10 ⁹	-0.990 75	-0.997 39	-0.994 02

由表3可知,提高升温速率,前4个拟合峰对应平行反应的动力学参数(n、E和A)保持不变或变化相对较小;而拟合峰V和VI除对应平行反应的反应级数保持不变外,其对应平行反应的活化能和指前因子也随之降低。

2.5 生物油燃烧模型

结合高斯多峰拟合和红外分析的结果,稻壳生物油的燃烧反应模型可以表示为图9所示。除相对峰面积外,各拟合峰的特征参数并不随升温速率变化或呈规律性变化。而各拟合峰的相对峰面积(即对应平行反应的初始含量)仅受升温速率和生物油成分的影响,生物油成分又与原料和生产过程相联系^[24],因此,该模型可推广至不同原料和不同生产条件的生物油。

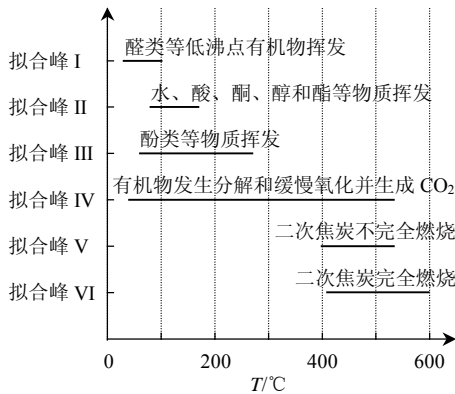


图9 稻壳生物油燃烧反应模型

Fig. 9 Combustion reaction model of bio-oil from rice husk

3 结论

本文使用多峰高斯拟合法,结合红外分析对稻壳生物油燃烧过程进行研究,结果表明:

1) 多峰高斯拟合法可将稻壳生物油燃烧失重速率曲线分解为6个拟合峰。

2) 升温速率使二次焦炭的燃烧向高温区迁移,二次焦炭的生成量减少,对应拟合峰V和VI的活化能和指前因子降低;但对前4个拟合峰的影响仅表现在拟合峰II和IV的相对峰面积变化上。

3) 对各拟合峰内释放的物质进行红外分析,

分析结果表明,6个拟合峰分别对应以下6个过程:醛类等低沸点有机物挥发,水、酸、酮、醇和酯等物质挥发,酚类等物质挥发,有机物发生分解和缓慢氧化并生成CO₂,二次焦炭不完全燃烧,二次焦炭完全燃烧。提出了稻壳生物油燃烧模型,此模型可推广至不同原料和生产条件的生物油。

参考文献

- [1] 金保升,孙志翔,章名耀,等. 棉秆在循环流化床中燃烧特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(8): 99-104.
Jin Baosheng, Sun Zhixiao, Zhang Mingyao, et al. Experimental study on cotton stalk combustion in circulating fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(8): 99-104(in Chinese).
- [2] 宁新宇,李诗媛,吕清刚,等. 秸秆类生物质与石煤在流化床中的混烧与黏结机制[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(9): 105-110.
Ning Xinyu, Li Shiyuan, Lü Qinggang, et al. Study on co-firing and agglomeration mechanism of stalk biomass and stone coal in fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(9): 105-110(in Chinese).
- [3] 董长青,杨勇平,倪景峰,等. 木屑和聚乙烯流化床共气化实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(5): 55-60.
Dong Changqing, Yang Yongping, Ni Jingfeng, et al. Experimental research on the co-gasification of sawdust and polyethylene in a fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(5): 55-60(in Chinese).
- [4] 沈来宏,肖军,高杨,等. 串行流化床生物质催化制氢模拟研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(11): 7-11.
Shen Laihong, Xiao Jun, Gao Yang, et al. Simulation of hydrogen production from biomass catalytic gasification in interconnected fluidized beds[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(11): 7-11(in Chinese).
- [5] 阎维平,陈吟颖. 生物质混合物与煤共热解的协同特性[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 80-86.
Yan Weiping, Chen Yinying. Interaction performance of co-pyrolysis of biomass mixture and coal of different ranks[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 80-86(in Chinese).
- [6] 王爽,王宁,于立军,等. 海藻的热解特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(14): 102-106.
Wang Shuang, Wang Ning, Yu Lijun, et al. Analysis on pyrolysis characteristics of seaweed[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(14): 102-106(in Chinese).
- [7] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4(1): 1-73.
- [8] Oasmaa A, Meier D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids:

1. Round robin test[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 73(2): 323-334.
- [9] Charaminti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11(6): 1056-1086.
- [10] 张素萍, 颜涌捷, 李庭琛, 等. 生物质裂解焦油的燃烧特性及动力学模型[J]. *华东理工大学学报*, 2002, 28(1): 104-106.
Zhang Suping, Yan Yongjie, Li Tingchen, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of bio-oil from flash pyrolysis of biomass[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2002, 28(1): 104-106(in Chinese).
- [11] 王贤华, 陈汉平, 张谋, 等. 生物油燃烧特性及动力学研究[J]. *华中科技大学学报: 自然科学版*, 2008, 36(4): 92-94.
Wang Xianhua, Chen Hanping, Zhang Mou, et al. Combustion characteristics of bio-oil and its kinetic analysis[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology: Nature Science Edition*, 2008, 36(4): 92-94(in Chinese).
- [12] Chen Mingqiang, Wang Jun, Wang Xinyun, et al. Fast pyrolysis of biomass in a spout-fluidized bed reactor-analysis of composition and combustion characteristics of liquid product from biomass[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(2): 192-196.
- [13] Wornat M J, Porter B G, Yang N Y C. Single droplet combustion of biomass pyrolysis oils[J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(5): 1131-1142.
- [14] Lu Qiang, Yang Xulai, Zhu Xifeng, et al. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(2): 191-198.
- [15] Vitolo S, Seggiani M, Frediani P, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites[J]. *Fuel*, 1999, 78(10): 1147-1159.
- [16] 李睿华, 蒋展鹏, 师绍琪, 等. 拉曼光谱研究CaCl₂和MgCl₂对水结构的影响[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(2): 154-157.
Li Ruihua, Jiang Zhanpeng, Shi Shaoqi, et al. Raman spectroscopic study of effect of CaCl₂ and MgCl₂ on structure of water[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2003, 19(2): 154-157(in Chinese).
- [17] 卢璐, 苏荣国, 胡序朋, 等. 高斯分解法研究浮游植物荧光激发光谱[J]. *中国激光*, 2007, 34(8): 115-119.
Lu Lu, Su Rongguo, Hu Xupeng, et al. Research on phytoplankton chlorophyll fluorescence excitation spectra by Gaussian decomposition [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(8): 115-119(in Chinese).
- [18] 任兆玉, 王水才, 辛越勇, 等. 菠菜 PSII 核心复合物激发能传递与温度的关系[J]. *光子学报*, 2002, 31(12): 1462-1466.
Ren Zhaoyu, Wang Shuicai, Xin Yueyong, et al. The variety of excited energy transfer with temperature about core complex of spinach in photosystem II[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(12): 1462-1466 (in Chinese).
- [19] Grønli M G, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(17): 4201-4208.
- [20] Várhegyi G, Grønli M G, Di Blasi C. Effects of sample origin, extraction and hot water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(10): 2356-2367.
- [21] Branca C, Di Blasi C, Elefante R. Devolatilization and heterogeneous combustion of wood fast pyrolysis oils[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005(44): 799-810.
- [22] Diebold J P. A review of chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils[R]. USA, NREL: Thermalchemie Inc, 2000.
- [23] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermo gravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201(1): 68-69.
- [24] Fahmi R, Bridgwater A V, Donnison I, et al. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1230-1240.



李睿

收稿日期: 2009-02-17。

作者简介:

李睿(1983—), 男, 博士研究生, 研究方向为生物质热解制取液体燃料, liruiseu@hotmail.com;
金保升(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事洁净煤发电及固体废弃物资源化科研研究;
仲兆平(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为可再生能源利用及洁净煤燃烧技术。

(编辑 张媛媛)