

文章编号: 0253-2409(2013)04-0436-07

## 稻草与煤固定床共热解特性的研究

王立, 陈雪莉, 赵英杰, 李帅丹, 王辅臣

(华东理工大学煤气化与能源化工教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 选取稻草为生物质原料, 将其与两种不同煤阶的煤(内蒙褐煤和神府烟煤)分别以0:100、20:80、40:60、60:40、80:20、100:0的干基质量比均匀混合。借助固定床反应器, 研究了稻草与两种煤的共热解特性, 探讨了共热解过程中可能存在的协同作用。结果表明, 稻草添加有利于共热解气体产物的生成, 且对神府煤作用更明显; 稻草含量越高, 热解气体产量的实验值与加权平均计算值的偏差也越大, 说明稻草与煤共热解过程发生了协同作用。而共热解所得焦产量的实验值与加权平均计算值基本一致。热解焦傅里叶红外光谱分析结果表明, 稻草添加对热解焦的官能团未造成显著影响。

**关键词:** 稻草; 煤; 固定床; 共热解; 协同作用

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A

### Experimental study on co-pyrolysis characteristic of straw and coal blends in a fixed bed reactor

WANG Li, CHEN Xue-li, ZHAO Ying-jie, LI Shuai-dan, WANG Fu-chen

(Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Straw was mixed with 2 different coals including Neimeng lignite and Shenfu bituminous coal in different proportions of 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, and 100:0. The co-pyrolysis experiments of the blends were conducted in a fixed bed reactor. The co-pyrolysis characteristic of straw and coal blends and synergetic effects during co-pyrolysis were studied. The results show that the yield of co-pyrolysis of straw and coal blend based on volatile matters were higher than those of the sum of straw and coal individually. Meanwhile, considerable deviations from the average weighted value of gas yield were detected, especially for straw and Shenfu bituminous coal blend. The more straw was added into blend, the more gas yield produced during co-pyrolysis. However, straw addition did not play significant role in the char yield and organic functional groups characterization.

**Key words:** coal; straw; fixed bed reactor; rapid co-pyrolysis; synergetic effects

随着化石燃料的日益短缺, 生物质能的开发和利用已经引起世界各国的高度重视。然而, 由于生物质存在季节性、能量密度低、挥发分含量高等特点, 使生物质大规模利用受到了一定的限制。采用与煤共利用的方式, 可以弥补生物质单独利用时存在的缺陷, 又能减轻煤单独利用时存在的环境污染问题。生物质与煤的共热解过程是生物质与煤共利用的一个非常关键的环节, 不仅因其是产生高密度产物的独立过程, 更因其是共气化、共液化或共燃烧等过程必须经历的步骤。因此, 研究生物质与煤共热解特性具有重要的意义。

目前, 世界各国对于生物质与煤共热解有一定的研究, 但是关于共热解过程中是否存在协同作用及其机理尚无统一结论。综合分析, 主要是由于所

采用的反应器、颗粒接触方式、升温速率、反应停留时间及原料特性不同所致。在基于热天平的研究<sup>[1~5]</sup>中, 生物质与煤相对热解温度不同, 慢速升温过程中原料可能各自热解, 样品量少又难以反映添加生物质对共热解的影响; 在基于流化床和气流床的研究中<sup>[6,7]</sup>, 因为反应器升温速率快、反应停留时间短、生物质与煤接触效果不好等因素, 使得协同作用不明显<sup>[1,7]</sup>或不存在<sup>[4,5,8]</sup>。生物质与煤共热解过程存在协同作用多基于固定床反应器的研究<sup>[8~10]</sup>, 但是基于固定床共热解的研究多为慢速共热解过程。

本实验选取稻草与两种不同煤阶的煤为实验原料, 在固定床反应器上进行热解实验, 考察了稻草与两种不同煤阶煤的快速共热解特性, 探讨了共热解

收稿日期: 2012-09-15; 修回日期: 2012-12-06。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2011CB 200906); 国家科技支撑计划(2012BAA09B02); 中央高校基本科研业务费专项资金。

联系作者: 陈雪莉, Tel: 021-64250734, Fax: 021-64251312, E-mail: cxl@ecust.edu.cn。

时可能产生的协同作用。传统的固定床慢速热解实验是将热解原料放入反应器中,原料随反应器一起按照设定温控程序升温热解<sup>[7,11]</sup>,本实验是在原有进行慢速热解实验的固定床基础上改造后的固定床反应器上进行,实验过程先将炉温升至目标温度后再将样品((10 000±10) mg)加入反应器中,不仅实现了稻草与煤颗粒从加料到反应过程的紧密接触,也使得共热解过程产生的挥发分与混合物颗粒有良

好接触,同时实现了原料迅速升温热解。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验选取稻草(DC)、内蒙褐煤(NM)、神府烟煤(SF)为实验原料,将原料磨碎后筛选粒径为0.180~0.250 mm的颗粒备用。采用5E-MACIII红外快速煤质分析仪、Vario MACRO元素分析仪对实验样品进行工业分析和元素分析,分析数据见表1。

表1 样品的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of samples

Sample	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$				
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S
DC	8.83	10.46	74.45	6.26	39.34	5.38	35.03	0.67	0.29
NM	12.93	29.77	25.38	31.92	43.55	3.54	8.87	0.70	0.65
SF	10.82	7.76	30.67	50.75	68.14	4.45	7.51	0.77	0.55

### 1.2 实验装置

实验装置及流程示意图见图1。

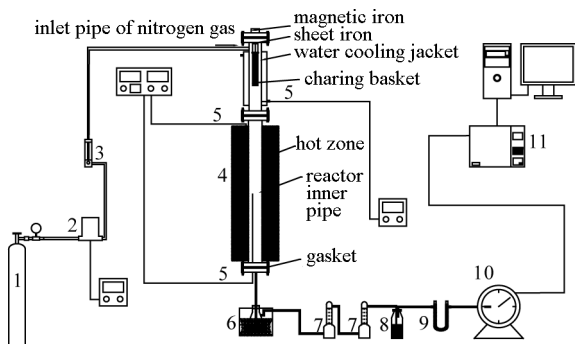


图1 生物质与煤固定床共热解流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of the fixed bed reactor

- 1:  $N_2$ ; 2: mass flow meter; 3: flowrator;  
4: fixedbed reactor; 5: thermocouple; 6: water cooler;  
7: glass wool filter; 8: water filter; 9: dryer;  
10: wet test meter; 11: gas chromatograph

实验前将原料放入烘箱中在105℃条件下干燥2h左右备用。将生物质与煤分别以0:100、20:80、40:60、60:40、80:20、100:0的干基质量比均匀混合作为热解样品。取样品((10 000±10) mg)放入料篮中,将料篮固定在固定床反应器顶端低温段,固定床升温过程中该段温度<120℃,确保炉温升至目标温度前样品不发生热解。 $N_2$ 由固定床反应器上部通入(流量350 mL/min),一方面,确保升温过程中样品始终处于惰性气氛中;另一方面,使原料热解过程中产生的挥发分随载气排出反应器。启动升温程序,炉温升至目标温度900℃后使料篮落入反应器恒温段,样品迅速升温热解。反应产生的挥发分通

过 $N_2$ 从固定床反应器下部带出,经过冷凝、过滤、洗涤、干燥除去焦油,经过湿式流量计计量气体总体积,最后自料篮落下40 min内用气袋收集气体待分析,同时每5 min抽取气体产物进行分析,使用上海锐敏仪器有限公司的气相色谱仪(GC2060)进行气体组分分析。利用物料守恒原理,通过差减法计算得出焦油产量。反应制得的焦在反应结束炉温冷却后从料篮取出,称量焦质量后装入密封袋以备后续分析使用。对原料和焦中高分子有机结构采用美国Nicolet公司5700型傅里叶变换红外光谱仪进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稻草与煤共热解各产物的产率分析

图2为稻草与煤共热解产物产率分布与稻草含量变化的关系。由图2可知,热解温度为900℃时,煤单独热解焦产量明显大于稻草热解焦产量,而煤热解气体产量小于稻草热解气体产量。煤热解焦油产量小于稻草热解焦油产量,神府煤热解焦油产量小于内蒙褐煤。随着稻草含量增大焦产量下降,而气体和焦油产量呈增大趋势。但是对气体和焦油而言,随稻草含量增大,气体产量增加较快而焦油产量增加缓慢。这主要是因为稻草与煤共热解过程中,稻草作为供氢物质,热解过程中释放的大量H和OH自由基有利于煤中芳环的断裂重整,促进热解过程中煤的分解<sup>[4,5,8]</sup>。

### 2.2 稻草与煤共热解过程气体产物分析

图3为原料热解过程中气体产物各成分含量随

时间的变化。由图3可知,稻草、内蒙褐煤、神府煤单独热解及稻草与煤共热解至25 min左右时基本没有气体产物生成,可认为热解过程基本结束。原料热解5~10 min时,各热解气体含量达到最大值,原料在料篮落入反应器瞬间部分原料迅速升温快速热解,但是由于原料质量比较大不可避免地存在一

定的热滞后现象。由图3还可知,稻草比煤更早达到气体含量最大值,并且在20 min左右热解过程基本结束。热解气中 $H_2$ 、 $CH_4$ 比 $CO$ 、 $CO_2$ 更早达到含量最大值;稻草单独热解气体中 $CO$ 含量较高,煤单独热解过程中 $H_2$ 含量较高,这与共热解气体中 $CO$ 、 $H_2$ 含量较高一致。

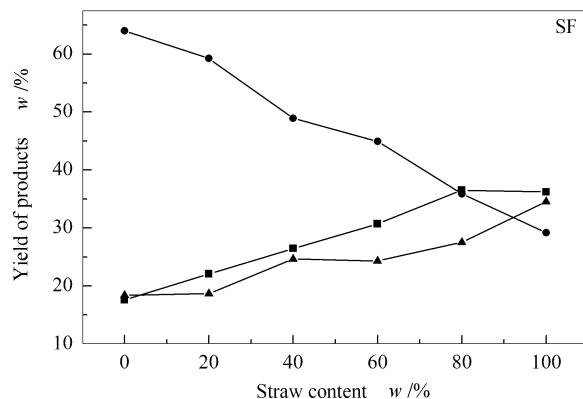
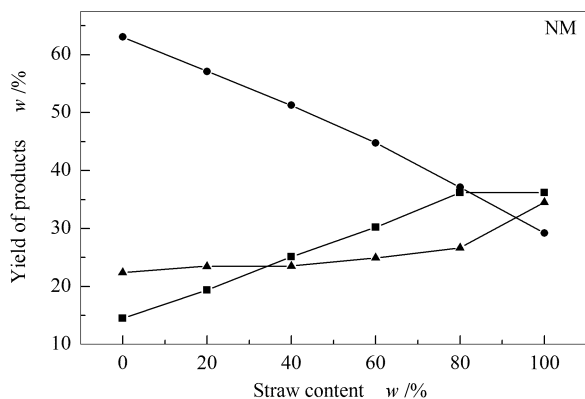


图2 稻草与煤共热解产物产率分布与稻草含量变化的关系

Figure 2 Distribution of co-pyrolysis reaction production straw and coal co-pyrolysis in different proportion

■: gas; ●: char; ▲: tar

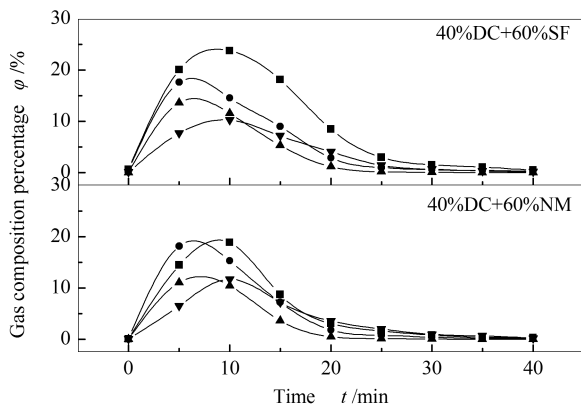
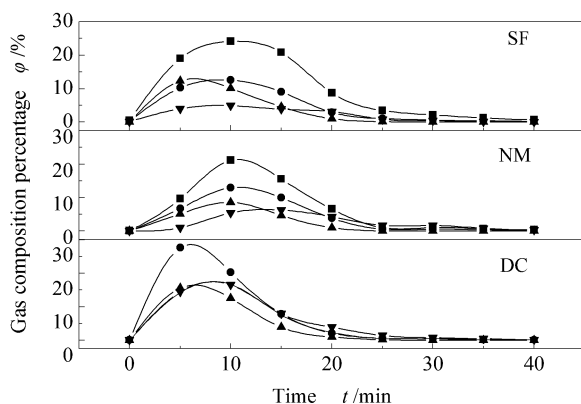


图3 原料热解过程中气体产物各成分含量随时间的变化

Figure 3 Percentage of each component in gas of straw and coal pyrolysis in different time

■:  $H_2$ ; ●:  $CO$ ; ▲:  $CH_4$ ; ▼:  $CO_2$

图4为稻草与煤 $900^\circ C$ 共热解过程气体总产率随稻草添加量的变化,稻草含量为干燥无灰基。图中虚线表示加权平均值,斜率为 $K_1$ ,散点表示某一混合比例下所得实验值,对不同生物质含量的混合物热解所产生的气体产率实验值进行线性拟合,气体产量与生物质含量线性相关性较好 $R^2 > 0.97$ ,所得直线斜率为 $K_2$ 。加权平均值计算方法如下:

$$W = p \times W_{\text{稻草}} + (1-p) \times W_{\text{煤}} \quad (1)$$

式中, $W$ -单位质量样品共热解气体总产率( $L/g$ )或焦产率( $g/g$ ); $p$ -共热解原料中生物质含量; $W_{\text{稻草}}$ -单位质量稻草单独热解气体总产率( $L/g$ )或

焦产率( $g/g$ ), $W_{\text{煤}}$ -单位质量煤单独热解气体总产率( $L/g$ )或焦产率( $g/g$ )。

由图4可知,稻草与内蒙褐煤和神府烟煤共热解过程中,气体产物产量大于加权平均值,并且随着稻草添加量增大,气体产量与加权平均值间的偏差越来越大, $K_2 > K_1$ 。说明共热解并非简单的叠加过程,稻草与煤共热解过程发生了相互作用,稻草的添加促进了气体产物的生成。分析认为,可能是由于以下原因造成的:稻草热解过程中裂解产生的富氢自由基能够与煤充分的接触,煤中含有大量芳环和不饱和脂肪链,富氢自由基为煤提供大量氢有利于

煤热解产生小分子物质,促进了气体产物产生<sup>[4,5,8]</sup>;对煤、稻草原料及热解后的焦低温灰化进行XRD分析,见图5。由图5可知,煤灰中含有较多的SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>及少量的碱土金属,而稻草灰中含有较多的碱金属、K、Na和碱土金属Ca、Mg,经900℃热解稻草煤灰中碱金属、碱土金属含量明显降

低,共热解过程中挥发出来的碱金属和碱土金属对热解会有一定的催化作用,促进了气体产物的生成<sup>[10,12,13]</sup>;此外,稻草热解产生的富氢自由基可能与共热解过程中产生的焦油发生二次反应,部分焦油分解产生气体,使气体产物产量增加<sup>[8]</sup>。

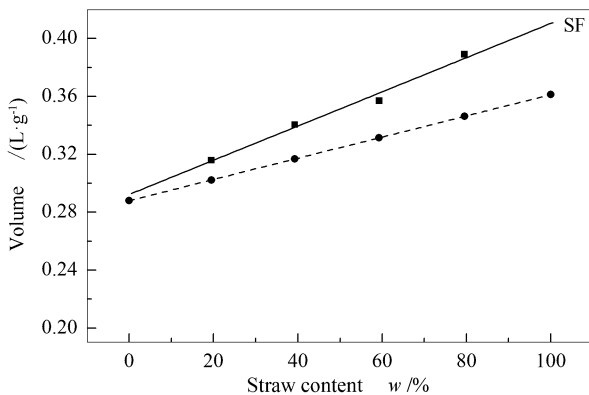
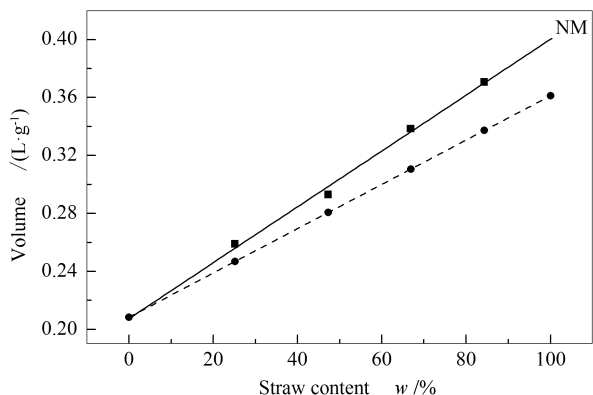


图4 稻草与煤共热解气体产物产率随稻草含量的变化

Figure 4 Gas yield of straw and coal co-pyrolysis in different proportion

■: experimental value; ···●···: average weighted; —: linear fit of volume

由图4可知,  $K_{NM_2}/K_{NM_1} < K_{SF_2}/K_{SF_1}$ ,说明稻草与煤共热解过程中,稻草对神府煤产气量影响大于对内蒙褐煤,可能是由于神府煤煤化程度较内蒙褐煤高,与稻草组成、结构特性差异大造成的,产生这种现象的机理尚不清楚,需要对不同煤化程度的煤进行深入研究。

草添加量的增大,CO、CO<sub>2</sub>产量均呈增大趋势,这两种气体对共热解气体产量的增大起主要作用,其中,CO产量增大速率大于CO<sub>2</sub>。而随着混合物中稻草含量增加,内蒙褐煤CH<sub>4</sub>产量呈增大趋势,神府煤没有明显变化;共热解过程H<sub>2</sub>产量呈减小趋势,对于内蒙褐煤H<sub>2</sub>产量先增大后减小,神府煤随稻草添加量增大H<sub>2</sub>产量缓慢降低。煤热解过程中,CO和CO<sub>2</sub>中的氧来自酚羟基、醚键和杂环含氧基团<sup>[14]</sup>。生物质热解,CO中的氧主要来自羰基和醚键的断裂和羟基脱氧,CO<sub>2</sub>中的氧主要来自羧基和羰基<sup>[15,16]</sup>。共热解过程中,稻草热解产生的OH自由基与芳环中碳和脂肪链中碳结合生成CO。煤热解过程中,CH<sub>4</sub>生成主要是由于直链和支链、芳环的断裂,生物质热解中CH<sub>4</sub>主要通过甲氧基、亚甲基和芳环的断裂而产生<sup>[15,17]</sup>。煤热解过程中,H<sub>2</sub>产生主要来自直链和支链碳氢链、芳环的断裂,生物质热解过程H<sub>2</sub>主要来自脱氧反应<sup>[14,18]</sup>。Jones等<sup>[4]</sup>在间歇式反应器上研究松木屑与煤共热解中发现,煤单独热解焦油主要含有脂肪族化合物、芳烃和极性物质,而生物质热解焦油中以上物质较少,含有较多的含氧化合物。稻草中H/C、O/C大于煤,稻草热解产生的富氢自由基促进脂肪链、多环芳烃等大分子物质的断裂重整,含氧自由基参与反应生成,因而CO、CO<sub>2</sub>产量增大。

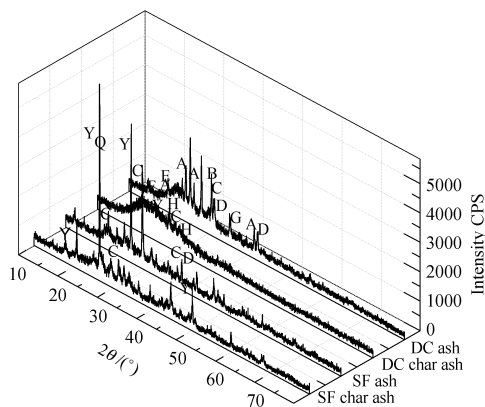


图5 稻草、神府煤及其热解焦低温灰化灰的XRD谱图

Figure 5 X-ray diffraction pattern of straw ash, SF coal ash and chars ash

A: KClO<sub>4</sub>; B: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; C: CaCO<sub>3</sub>; D: CaCl<sub>2</sub>; E: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; F: MgCl; G: Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; H: KCl; Q: SiO<sub>2</sub>; Y: CaSO<sub>4</sub>

图6为自料篮落入反应器收集40 min热解气体产物,使用GC进行分析得到的气体各产物平均含量的关系图。由图6可知,共热解过程中,随着稻



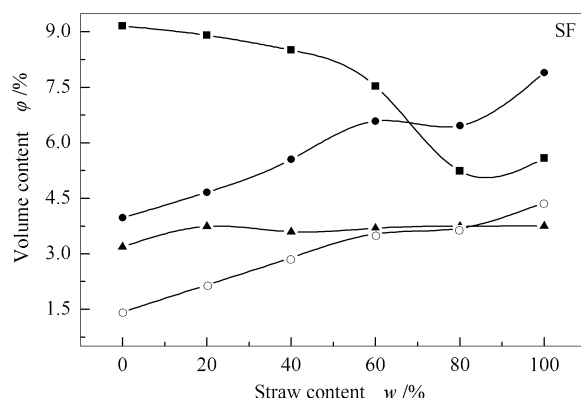
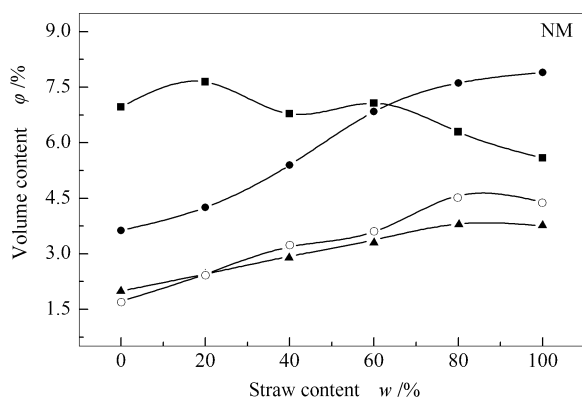


图6 稻草与煤共热解气体产物各成分随稻草含量的变化

Figure 6 Percentage of each component in gas of straw and coal co-pyrolysis in different proportion

■: H<sub>2</sub>; ●: CO; ▲: CH<sub>4</sub>; ○: CO<sub>2</sub>

图7 为不同原料热解气体产物产率对比。

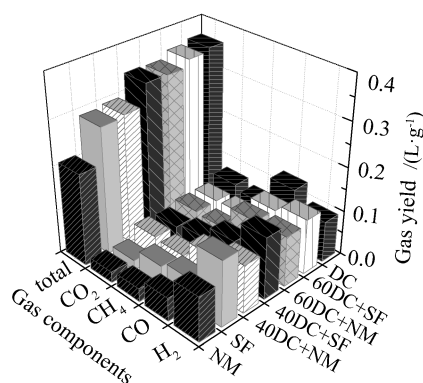


图7 不同原料热解气体产物产率对比

Figure 7 Gas yield of different raw material

由图7可知,相同质量的原料单独热解时,气体产量DC>SF>NM,稻草热解气体产物中CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>产量均大于煤,而煤热解H<sub>2</sub>产量比稻草热解高。虽然稻草中H/C高,但是稻草中H大量以羟基存在,热解过程中不易断裂产生氢气。稻草与煤共热解时,气体总产量SF>NM,稻草/神府煤热解产物中除CO<sub>2</sub>外均大于稻草/内蒙褐煤。其中,CO产量增大较快,这与稻草热解气中CO产量较大相吻合。

### 2.3 稻草与煤共热解过程固相产物焦分析

图8为稻草与煤共热解焦产率随稻草含量变化的变化。

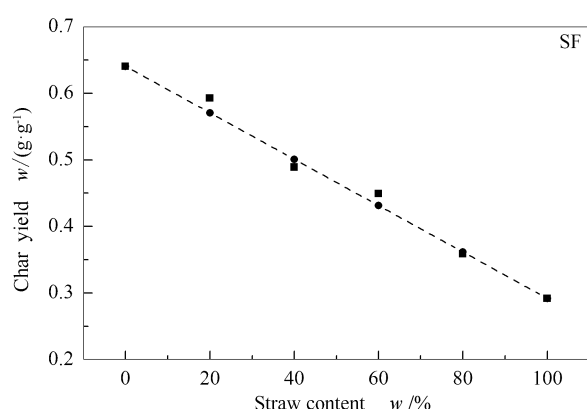
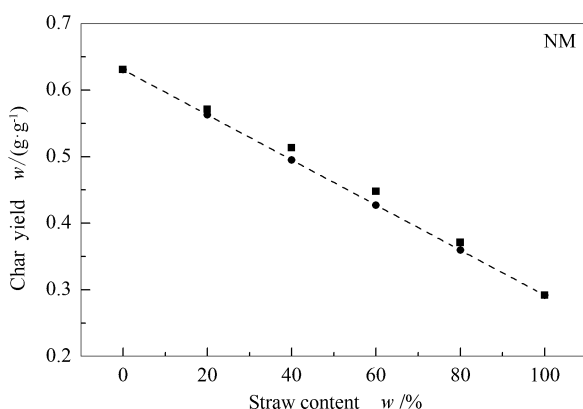


图8 稻草与煤共热解焦产率随稻草含量的改变

Figure 8 Char yield of straw and coal co-pyrolysis in different proportion

■: experimental value; ···●···: average weighted

图8中虚线表示焦产量加权平均值,散点表示某一生物质比例(干基)下共热解所得焦产量实验值。由图8可知,稻草与内蒙褐煤共热解焦、稻草与神府煤共热解焦的产量与加权平均值吻合均较好(偏差<5%),说明稻草与煤共热解对焦产量没有影

响,要考察共热解对焦的影响还需对热解焦的结构、形态特性、气化活性等方面做进一步研究。Vuthaluru<sup>[5]</sup>借助热天平研究生物质与煤共热解时发现,焦产率与加权平均值相当,指出在惰性气氛下,生物质与煤热解过程相互独立,不易发生固固反

应,但是存在气固或气气反应。

### 2.4 傅里叶红外光谱分析

图9为原料及原料单独热解所得焦的FT-IR谱图。由图9可知,样品的红外吸收光谱图大致可以分为四个峰区:3 200 ~ 3 700  $\text{cm}^{-1}$ 为-OH的伸缩振动吸收峰;2 800 ~ 3 300  $\text{cm}^{-1}$ 为C-H伸缩振动峰及1 480 ~ 1 360  $\text{cm}^{-1}$ 为弯曲振动吸收峰;1 650 ~ 1 900  $\text{cm}^{-1}$ 为C=O伸缩振动吸收峰和1 000 ~ 1 350  $\text{cm}^{-1}$ 为C-O伸缩振动吸收峰;1 450 ~ 1 700  $\text{cm}^{-1}$ 为C=C伸缩振动吸收峰和芳香类C=C

骨架等官能团振动的吸收峰。由图9还可知,稻草与煤的红外光谱具有一定的相似性,只是稻草的吸收峰个数稍多,这是因为稻草的H/C、O/C比煤高,挥发分含量多,而挥发分中的小分子物质是稻草和煤中的主要有机物。其中,稻草中1 000 ~ 1 350  $\text{cm}^{-1}$ 的C-O伸缩振动吸收峰强度较煤稍高,热解产物CO主要通过C=O和C-O-C的断裂生成<sup>[11]</sup>。这与稻草热解气中CO产量高于煤的实验结果一致。

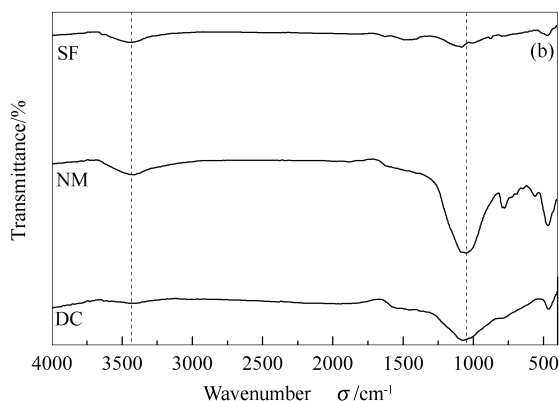
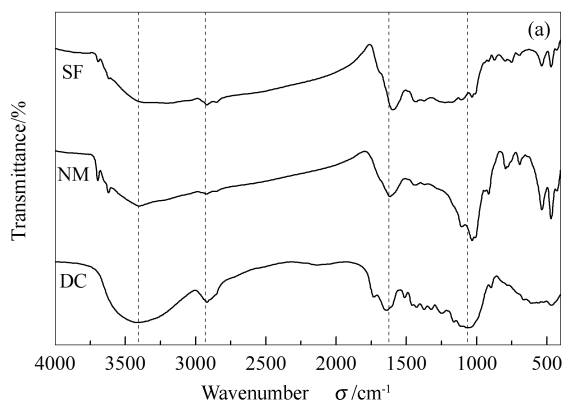


图9 原料及原料单独热解所得焦的FT-IR谱图

Figure 9 FT-IR spectra of raw material and char of raw material pyrolysis individually

(a): raw material; (b): char

共热解后,由图9(b)可知,2 800 ~ 3 100  $\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动峰消失,3 400  $\text{cm}^{-1}$ 附近-OH的伸缩振动峰、1 000 ~ 1 900  $\text{cm}^{-1}$ 的含氧官能团和苯环中C=C骨架等官能团振动的吸收峰减弱,热解过程中官能团断裂、重组生成 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等气体产物和

焦油。图10为稻草与煤共热解所得焦的FT-IR谱图。由图10可知,不同生物质含量的稻草/煤共热解焦红外谱图具有相似性,没有新的吸收峰产生,也未出现吸收峰强度显著增大或减小,说明共热解对焦结构影响不大。

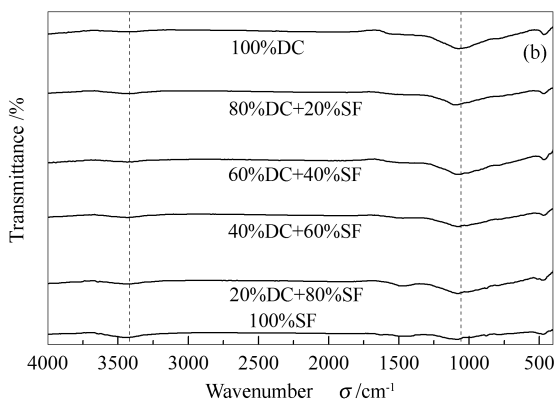
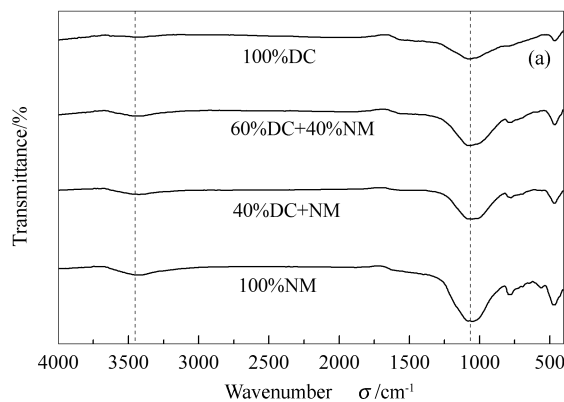


图10 稻草与煤共热解所得焦的FT-IR谱图

Figure 10 FT-IR spectra of char of straw and coal blends co-pyrolysis

(a): NM; (b): SF

### 3 结论

煤单独热解焦产量明显大于稻草热解焦产量,

而煤热解气体和焦油产量均小于稻草。随稻草含量的增大,气体产量增加较快而焦油产量增加缓慢。

稻草与煤共热解气体产物产量的实验值大于加权平均值,并且随生物质含量的增加气体产量偏离加权平均值越来越大,并且对神府煤的影响大于内蒙褐煤。

随着稻草含量增加,气体产物中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  含量

增大, $\text{CH}_4$  含量变化不大, $\text{H}_2$  含量呈减小趋势,但各气体组分实验值均大于加权平均值。

稻草与煤共热解焦产量的实验值与加权平均值基本吻合(误差 $<5\%$ ),共热解过程对焦产量没有显著影响。

## 参考文献

- [1] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S. Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, **86**(3): 373-380.
- [2] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis[J]. *Renew Energy*, 2010, **35**(1): 288-292.
- [3] ULLOA C A, Gordon A L, García X A. Thermogravimetric study of interactions in the pyrolysis of blends of coal with radiata pine sawdust [J]. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**(4): 583-590.
- [4] JONES J M, KUBACKI M, KUBICA K, ROSS A B, WILLIAMS A. Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2005, **74**(1/2): 502-511.
- [5] VUTHALURU H B. Thermal behaviour of biomass/coal blends during co-pyrolysis[J]. *Fuel Process Technol*, 2003, **85**(2/3): 141-155.
- [6] ZHANG L, XU S-P, ZHAO W, LIU S-Q. Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor[J]. *Fuel*, 2007, **86**(3): 353-359.
- [7] COLLOT A G, ZHUO Y, DUG WELL D R, KANDIYOTI R. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixedbed and fluidised bed reactors[J]. *Fuel*, 1999, **78**(6): 667-679.
- [8] YUAN S, DAI Z-H, ZHOU Z-J, CHEN X-L, YU G-S, WANG F-C. Rapid co-pyrolysis of rice straw and a bituminous coal in a high-frequency furnace and gasification of the residual char[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **109**: 188-197.
- [9] PARK D K, KIM S D, LEE S H, LEE J G. Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**(15): 6151-6156.
- [10] NOLA G D, JONG W D, SPLIETHOFF H. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions; Partitioning of the fuel-bound nitrogen[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, (91): 103-115.
- [11] FU P, HU S, SUN L-S, XIANG J, CHEN Q-Q, YANG T, ZHANG J-Y. Release characteristics and formation mechanism of gas products during rice straw and maize stalk pyrolysis[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, **29**(2): 113-118.
- [12] ZHU W-K, SONG W-L, LIN W-G. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass[J]. *Fuel Process Technol*, 2008, (89): 890-896.
- [13] KEOWN D M, HAYASHI J I, Li C Z. Effects of volatile-char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass[J]. *Fuel*, 2008, **87**: 1187-1194.
- [14] GUO C-T. *Coal chemical*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
- [15] LOPEZ M C B, BLANCO C G, MARTÍNEZ-ALONSO A, TASLÓN J M D. Composition of gases released during olive stones pyrolysis [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2002, **65**(2): 313-322.
- [16] WEI L-G, XU S-P, ZHANG L, ZHANG H-G, LIU C-H, ZHU H, LIU S-Q. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor [J]. *Fuel Process Technol*, 2006, **87**(10): 863-871.
- [17] JAKAB E, FAIX O, Till F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, (40-41), 171-186.
- [18] SHARMA R K, WOOTEN J B, BALIGA V L, HAJALIGOL M R. Characterization of chars from biomass-derived materials: Pectin chars [J]. *Fuel*, 2001, **80**(12): 825-836.