

水蒸气气氛对不同原料热解挥发物反应及析炭行为的影响

王旒晨,刘倩,王倩,田茜,闫伦靖,王美君,常丽萍

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室;化学与化工学院,太原 030024)

摘要:热解是含碳原料高附加值利用的一种有效方法.以生物质、污泥和煤为研究对象探究不同原料热解过程中挥发物反应及析炭行为.结果表明,相比氮气,水蒸气作用下3种原料的热解焦油产率均降低,污泥和生物质的芳香度相比于煤低,挥发物中部分化合物的键能较低,更易与水蒸气发生重整反应,导致焦油产率明显降低.污泥和煤的析炭产率分别降低了27.46%和80.30%,而生物质热解析炭增加了331.75%.这主要归因于生物质热解产生较多高反应活性的含氧化合物,这类物质更易在挥发物的裂解和缩聚反应过程中诱导析炭形成.此外,3种原料热解挥发物中的小分子化合物易与水蒸气发生重整反应向气体转化,而大分子化合物不易反应,导致焦油中萘油和酚油等轻质焦油含量减少,重质焦油含量增加.水蒸气作用下原料特性影响焦油的化学组成和析炭的物理化学性质.与生物质和煤相比,污泥热解焦油中的芳香烃含量减少20.80%.污泥中 $C_{ar}-O$ 结构较少,导致水蒸气与挥发物反应过程中 $C_{ar}-O$ 断裂生成的芳香烃减少.水蒸气作用下3种原料热解挥发物发生重整反应,使析炭的无定型碳增加,石墨化程度降低,有效抑制了析炭的形成.

关键词:原料特性;挥发物反应;水蒸气气氛;析炭

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2026)03-0114-09

基于热解工艺的煤分质利用技术具有能源转化效率高、碳排放低、耗能低等优点.此外,作为更高效、经济、环保的转化手段,热解也被认为是具有“燃料”属性的生物质和污泥最受欢迎的处理技术之一^[1].与传统的生物质和污泥处理方式相比,热解能够降低掩埋对土壤及水源造成的污染,减轻焚烧产生污染性气体对环境造成的影响,同时能够将污泥和生物质转化为热解气、焦油和半焦,实现高附加值利用.

气氛影响着生物质、污泥和煤热解过程和挥发物的反应行为,进而影响产物的分布及组成.已有研究显示^[2], O_2/CH_4 混合气氛下,煤热解过程中产生的自由基可直接与 O_2/CH_4 反应生成的 $\cdot CH_3$ 结合,使焦油产率增加,在 O_2/CH_4 体积比为15:85时,焦油收率达到18.15%(质量分数),分别是 CH_4 和 N_2 气氛下的约1.24和1.7倍.焦油馏分以及组成分布发生变化,在650℃下, O_2 抑制轻油、酚油的生成,促进蒽油的生成,蒽油含量为 N_2 气氛下的1.6倍,并且 O_2 的加入促进了脂肪烃、芳香烃以及醇类的生成.在 N_2 、 H_2 、 CO_2 、 CH_4 以及 CH_4 和 CO_2 混合气氛下松木热解生物油的化学性质显示^[3],与 N_2 气氛下相比, H_2 、 CO_2 、 CH_4 及 CO_2 和 CH_4 混合气下,糖类含量分别降低42.74%、47.55%、80.07%与31.03%. CH_4 和 CO_2 与热解产生的水蒸气进行二次重整,导致焦油中含有较多含氧官能团及较高的O/C比,O含量增加了0.88%,C含量减少了0.76%. CO_2 对城市固体废物的热解特性影响较大,使得小于3环的芳香烃化合物裂解,焦油中单环芳香烃

收稿日期: 2025-03-20; **修回日期:** 2025-04-23.

基金项目: 国家自然科学基金(22078224);山西省科技创新人才团队专项资助(202304051001027);山西省科技成果转化引导专项(202304021301042).

作者简介: 王旒晨(1998—),女,山东菏泽人,太原理工大学硕士研究生,研究方向为煤清洁高效转化利用, E-mail: 1555278065@163.com.

通信作者: 王美君, E-mail: wangmeijun@tyut.edu.cn.

引用本文: 王旒晨,刘倩,王倩,等.水蒸气气氛对不同原料热解挥发物反应及析炭行为的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版),2026,54(3):114-122.(Wang Nichen,Liu Qian,Wang Qian,et al.Effects of steam atmosphere on the volatiles reaction and coke behavior during pyrolysis of different raw materials[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2026,54(3):114-122.DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.03.20.0001.)

以及多环芳香烃含量均降低,尤其在 20%CO₂ 气氛下,甲苯的含量降低了 84%,萘的含量降低了 85%,同时促进了长链烷烃(C₈₊)和烯烃含量增加.此外,CO₂ 还能够促进羟基和氢自由基的结合,使焦油中苯酚及其衍生物和醇、酮和酸等含氧化合物的含量明显增加^[4].水蒸气可以稳定原料热解过程中产生的自由基碎片^[5],在废弃物杏仁壳热解过程中加入水蒸气,可使其焦油中脂肪烃和芳香烃含量增加,沥青质含量减少^[6].

同样,原料特性影响热解产物的分布及组成.KESSAS 等^[7]对比了污泥和生物质的热解产物,发现污泥热解焦油中有 13%(质量分数)的含氮芳香烃化合物,基本没有含氧芳香烃化合物的产生.而生物质热解焦油中含氧芳香烃占比较大.在 600 °C 热解温度下,玉米秸秆的挥发分产率可达 70%(质量分数),而相同条件下某烟煤的挥发分产率仅为 15%(质量分数).这是由于玉米秸秆中的醚键(R-O-R)连接的大分子结构热稳定性较低,而烟煤中致密的多环芳香烃通过强 C-C 键连接,导致其热解活性显著低于生物质^[8].CERCIEL-LO 等^[9]对比了烟煤与生物质热解焦油组分,生物质焦油中含氧量大,轻质焦油中酚类和苯并呋喃占比较大.相较之下,污泥由于含有大量蛋白质和脂肪酸及一些糖类和木质素,其热解焦油中含有较多的杂原子化合物和含氧化合物,酚类化合物、芳香烃和脂肪族化合物较少^[10].课题组前期^[11]以生物质、污泥和煤为原料研究了不同原料特性下热解挥发物的反应行为,芳香结构较多的煤热解更易生成半焦,且更容易析炭,芳香结构较少的污泥和生物质热解更有利于生成焦油或小分子气体.

目前,较多学者针对惰性气氛下原料热解及不同气氛对单一原料热解过程的影响进行研究^[2-10],不同气氛条件、不同特征原料的热解行为及其对焦油品质和析炭形成的影响研究尚不系统.因此,本文通过对比煤、生物质和污泥 3 种不同原料在氮气和水蒸气气氛下热解产物分布、组成及析炭形成的差异,揭示氮气和水蒸气气氛下不同类型原料的热解反应行为差异,以明确气氛对不同原料热解过程及挥发物反应行为的影响,为定向调控挥发物的反应及抑制析炭的形成提供理论指导.

1 实验与方法

1.1 实验材料

本研究选用玉米秸秆生物质(记为 Bio),城市污泥(记为 Slu),新疆淖毛湖长焰煤(记为 Coal)为研究对象.原料经过破碎、筛分,制备出粒径范围为 0.25~0.40 mm 的实验用样品,保存于干燥器中备用.3 种原料的工业分析和元素分析结果在前期研究中已描述^[11],见附录表 S1.实验前原料置于 105 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,以消除不同原料样品中外在水分差异对测试结果的影响.

1.2 实验装置及流程

本研究采用实验室自行搭建的热解装置进行不同原料水蒸气气氛下的热解实验,并与前期氮气气氛下热解实验^[11]对比分析.热解过程中反应器热解段装填原料 100 g,升温速率 10 °C/min,当温度到达 200 °C 通入 600 mL/min 的水蒸气,到达目标温度 950 °C 后继续恒温 2 h.液相产物用冷阱收集,气相产物用气袋收集.

实验结束后,反应器下端收集半焦热解产物,记为 Char.实验产生的析炭记为 Coke,其中焦油经滤膜过滤,残留的黑色固体物质即为焦油中的析炭,记为 Coke-S;挥发物反应段的填料介质反应前后质量差,即为填料介质上的析炭量,记为 Coke-A;反应器管壁上的析炭记为 Coke-D,通过 O₂ 燃烧前后称重测量.

1.3 原料热分解特性分析

3 种原料的热分解特性在同步热分析仪(TG,NETZSCH STA 449 F3)中进行.热解条件为:将 10 mg 不同实验样品平铺于坩埚上,分别在水蒸气气氛下以 10 °C/min 的升温速率由室温加热至 950 °C.

1.4 热解产物分析

焦油中的馏分分布通过模拟蒸馏气相色谱仪分析,分析结果中各馏分的沸点范围为:轻油,<170 °C;酚油,170~<210 °C;萘油,210~<230 °C;洗油,230~<300 °C;葱油,300~360 °C;沥青,>360 °C.结果为焦油各馏分质量分数(w_i),各焦油馏分产率计算公式见式(1).焦油组成由全二维气相色谱-质谱联用仪测定,该仪器包含 Agilent 7890B 气相色谱仪和 Agilent 5977B 质谱仪.热解产生的 H₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 气体经过在线红外气体分析仪进行检测,结果为各气体体积分数(φ_j),各气体产量计算公式见式(2).利用以氩离子为激发光源的拉曼光谱(Raman)对 Coke-S 的化学结构进行分析.并利用扫描电子显微镜(SEM)对 Coke-S 的

表面形貌结构进行表征.

$$Y_i^{\text{tar}} = \frac{\omega_i m_{\text{tar, total}}}{m_{\text{coal, total}}}, \quad (1)$$

$$Y_j^{\text{gas}} = \frac{1\,000V\varphi_j}{m_{\text{coal, total}}}, \quad (2)$$

其中, Y_i^{tar} 表示各焦油馏分产率, %; ω_i 表示各焦油馏分质量分数, %; $m_{\text{tar, total}}$ 表示焦油总质量, g; $m_{\text{coal, total}}$ 表示干基煤的总质量, g; i 表示轻油、酚油、萘油、洗油、葱油及沥青. Y_j^{gas} 表示各气体产量, L/(kg 干基煤); V 表示气体的总体积, L; φ_j 表示各气体体积分数, %; j 表示 H_2 、 CO 、 CO_2 及 CH_4 .

2 结果与讨论

2.1 原料的热重分析

水蒸气气氛下 3 种原料热失重 (DTG) 曲线见图 1, 可以看出 3 种原料的第一个失重峰出现在温度较低的热解阶段 ($< 550\text{ }^\circ\text{C}$), 与氩气气氛下相比变化不大, 失重率仅有轻微增加. 一方面, 水蒸气能够进入到原料的微孔中, 促进挥发物的释放及挥发物与水蒸气之间的重整反应^[12-13]; 另一方面, 水蒸气可与挥发物反应过程中沉积在原料表面的析炭反应, 从而疏通孔道, 促进挥发物的释放^[14-15]. 此外, 污泥与生物质最大失重峰对应的温度向低温区移动, 表明水蒸气促进了原料化学键的断裂. 由于生物质主要是含有 C_{al} (脂肪碳)-O 和 $\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{al}}$ 键的半纤维素、纤维素, 污泥中主要是含有 C_{ar} (芳香碳)- C_{al} 、 $\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$ 、 $\text{C}_{\text{al}}-\text{O}$ 和 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$ 键的蛋白质、脂肪、纤维素等, 其键能较弱^[16], 在水蒸气气氛下更易裂解, 因此其最大失重峰对应的温度相对更低.

在水蒸气气氛下, 3 种原料在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 之后出现第二个失重峰, 形成原因一方面是蒸汽和原料热解半焦中固定碳发生反应 (见反应式 (3) 和 (4)). 另一方面, 水蒸气与热解过程中缩聚在半焦表面的析炭反应 (见反应式 (5) 和 (6)), 促使大分子碳氢化合物发生二次分解反应^[17]. 相比于生物质和污泥, 煤本身碳含量及固定碳含量较高, 其与水蒸气反应剧烈, 因此在此阶段煤的失重峰最明显. 温度升至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 生物质、污泥和煤的失重率分别为 89.40%、97.00% 和 97.20%. 从生物质、污泥以及煤在水蒸气气氛下的 DTG 曲线可以看出, 挥发物析出与后续半焦的水蒸气气化过程均是相对独立的. 表明从 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 通入水蒸气后直至升温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 此温度区间内包括两个过程: 一个是水蒸气参与下的热解阶段; 另一个为后续热解半焦的水蒸气气化阶段.

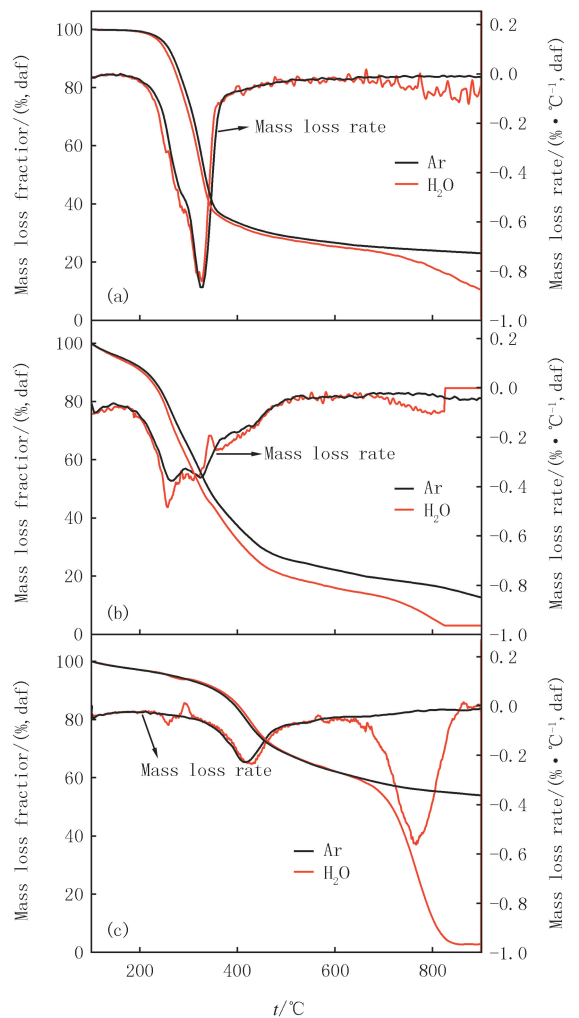


图1 生物质(a)、污泥(b)和煤(c)在氩气和水蒸气气氛下热失重曲线和失重速率曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves and gravimetric rate curves of biomass(a), sludge(b) and coal(c) under argon and steam atmospheres



2.2 热解产物及析炭分布

图 2(a)为氮气和水蒸气气氛下生物质、污泥和煤的热解产物分布.相比氮气气氛,焦油气在水蒸气气氛下发生重整反应,使焦油转化为小分子气体,导致焦油产率降低,其中生物质和污泥热解焦油产率降低明显,分别降低了 60.76%和 48.90%,煤热解焦油降低了 23.31%.这是由于污泥和生物质脂肪碳含量较高,芳香度相比煤低,热解挥发物中部分化合物的键能较低,更容易与水蒸气发生重整反应,使焦油更易裂解,焦油产率降低明显.水蒸气气氛下,污泥和煤热解产物中析炭产率降低,分别降低了 27.46%和 80.30%.水蒸气与挥发物发生重整反应,使大分子化合物裂解为小分子化合物,抑制了析炭的形成.另外,水蒸气作用下,部分析炭发生气化反应导致析炭产率降低.然而,生物质热解析炭增加了 331.75%.析炭中主要是 Coke-D 产率增加,如图 2(b)所示,生物质高氧含量在热解过程中促使含氧化合物裂解生成高活性含氧自由基(如 $\cdot\text{OCH}$),一方面其通过捕获 $\cdot\text{H}$ 降低自由基稳定性,迫使大分子缩聚形成析炭;另一方面是活性氧与芳香烃侧链交联形成桥接结构,增强分子间缩聚反应活性.同时,含氧官能团通过促进自由基交联和芳香烃缩合,使缩聚速率远高于气化速率.管壁析炭(Coke-D)通常为大分子物质沉积,因此高氧含量的生物质在热解过程中 Coke-D 更容易缩聚生成^[18].由于污泥也具有较多的含氧结构,因此污泥热解析炭 Coke-D 同样有所增加.并且经水蒸气重整,半焦产率降低明显,这是由于半焦发生气化反应生成小分子气体,而部分灰分残留在半焦表面使其气化反应不完全导致半焦残余.

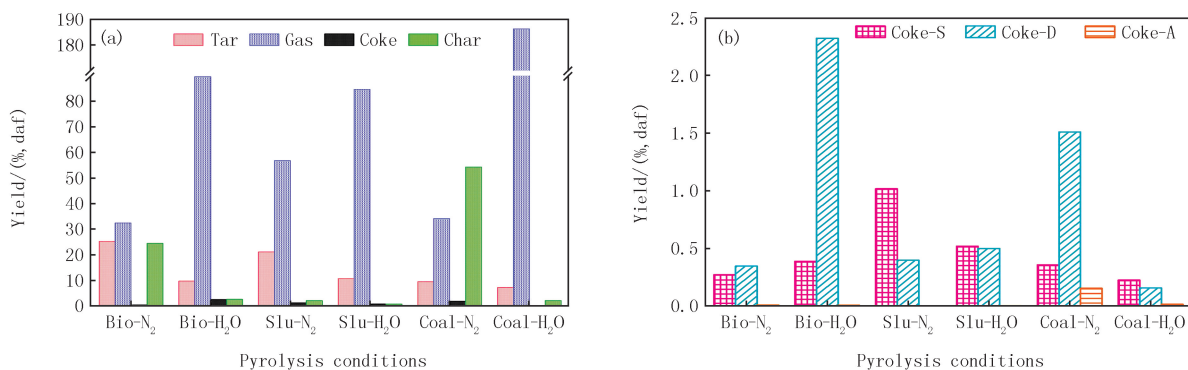


图2 不同原料热解产物(a)和析炭(b)的分布

Fig.2 Distribution of pyrolysis products(a) and coke(b) of different raw materials

生物质、污泥和煤 3 种原料不同气氛下热解的气体产物分布如图 3 所示.与氮气气氛相比,3 种原料水蒸气气氛下热解气体中 H₂、CO 和 CO₂ 产量均增加,其产量的增加归因于半焦、焦油和析炭与水蒸气发生气化反应^[19-20],挥发物与水蒸气的重整反应,生成更多 H₂、CO 和 CO₂^[21].生物质、污泥和煤原料的 H₂ 产率分别增加了 384%、288%和 457%,CO 产率分别增加了 589%、19%和 1 142%,H₂ 和 CO 的产率随半焦产率的降低而增加,进一步证明富含大分子碳氢化合物的半焦与水蒸气发生气化反应生成小分子气体.相比于生物质和污泥,煤热解产物中 H₂ 和 CO 产率增幅显著,一方面是由于其具有较高的固定碳含量,通过水煤气反应($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$)产生较高含量的 H₂ 和 CO;另一方面是通过 Boudouard 反应($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$)进一步促进了 CO 的生成.水蒸气气氛下污泥和煤热解 CH₄

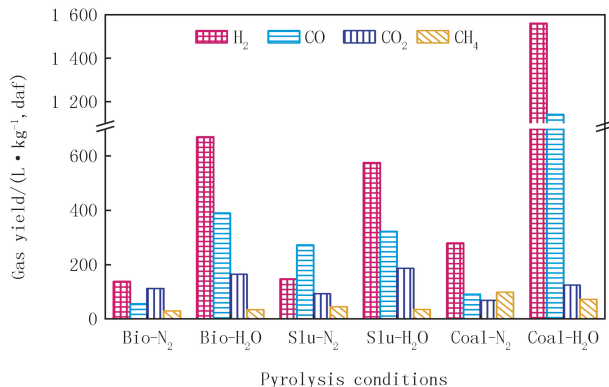


图3 不同原料热解气的分布

Fig.3 Distribution of pyrolysis gas from different raw materials

水蒸气气氛下污泥和煤热解 CH₄

产率降低,主要是由于 CH_4 与水蒸气发生重整反应生成 CO 和 H_2 [19-22]; 而生物质中脂肪碳 (f_{al}) 含量较高,其裂解可生成 CH_4 , 受水蒸气的影响不大。

2.3 热解焦油馏分分布

如图 4(a) 所示,水蒸气气氛下,焦油气与水蒸气发生重整反应,导致焦油中轻质组分和重质组分产率均降低。研究表明,在水蒸气参与的热解过程中,3 种原料热解挥发物中的小分子化合物易与水蒸气发生重整反应向气体转化,而大分子化合物不易反应 [23]。因此,如图 4(b) 所示生物质、污泥和煤焦油中酚油和萘油质量分数均降低,重质组分沥青质量分数升高,分别增加了 32.35%、3.77% 和 26.11%。相对于污泥和煤,生物质中轻油质量分数增加了 18.65%。这归因于生物质焦油中脂肪族化合物最多,脂肪族化合物富含氢,其更易裂解形成富氢自由基稳定挥发物中的自由基碎片,从而使轻油含量增加。

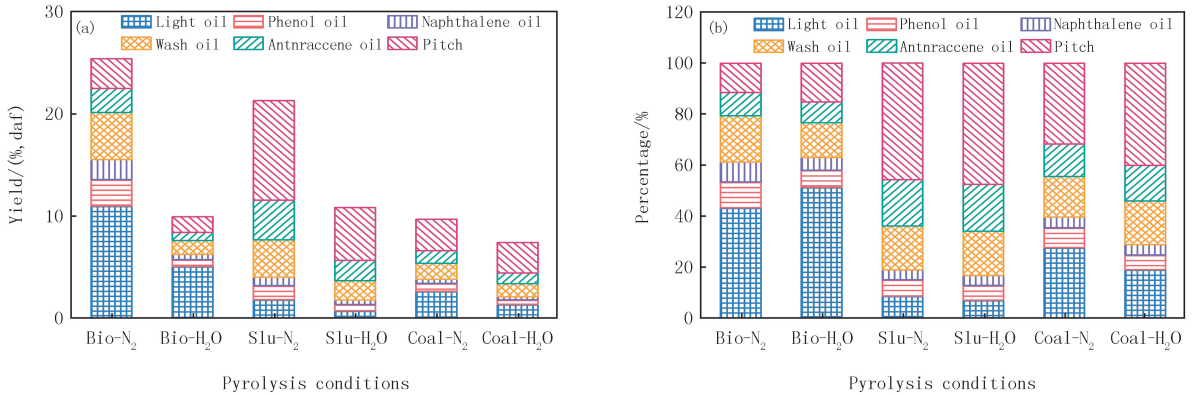


图4 不同原料热解焦油产率(a)和馏分(b)的分布

Fig.4 Distribution of pyrolysis tar yield(a) and fraction(b) of different raw materials

2.4 热解焦油组分分布

如图 5 所示,与氮气气氛下焦油组分相比较,水蒸气促进了热解挥发物中羰基、羧基、羟基等含氧基团的断裂,使焦油中的 O 向气体转移,以 CO 、 CO_2 等形式释放,导致焦油中含氧化合物含量减少。生物质、污泥和煤 3 种原料的热解焦油中含氧化合物的含量(峰面积比)分别降低了 10.43%、44.38% 和 12.55%。由于污泥中羧基碳和羰基碳 (f_a^{CO1} 和 f_a^{CO2}) 含量较高,对应挥发物的氧含量较高,水蒸气促进了挥发物中含氧化合物的裂解。热解过程中由于水蒸气参与反应,促进了大分子多环芳香烃的裂解,有利于生成苯、甲苯、乙苯、二甲苯、萘等小分子芳香烃和酚类 [24]。因此水蒸气气氛下生物质、污泥和煤的焦油中酚类化合物分别增加了 15.69%、44.38% 和 5.30%,生物质和煤焦油中芳香烃含量(峰面积比)分别增加了 48.41% 和 6.56%,而污泥中芳香烃含量减少了 20.80%。水蒸气可促进 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 断裂,进而形成芳香烃,因此富含 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 结构的生物质和煤在水蒸气作用下芳香烃含量增加。污泥中 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 结构最少,并且水蒸气作用下芳香烃的裂解进一步导致芳香烃化合物含量降低 [11]。芳香烃烷基侧链经水蒸气活化被裂解生成脂肪族化合物,导致生物质、污泥和煤焦油中脂肪烃含量分别增加了 2.39% 和 45.63% 和 10.06%。因污泥芳香度最低,脂肪族化合物较多,水蒸气气氛下 $\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{al}}$ 和 $\text{C}_{\text{al}}-\text{O}$ 容易被裂解为更小分子的脂肪烃,使污泥热解焦油中脂肪族化合物含量增加明显 [25]。3 种原料热解焦油中杂原子化合物减少,这是由于热解焦油中的杂原子如 N 和 S 主要存在于芳香环中,环内

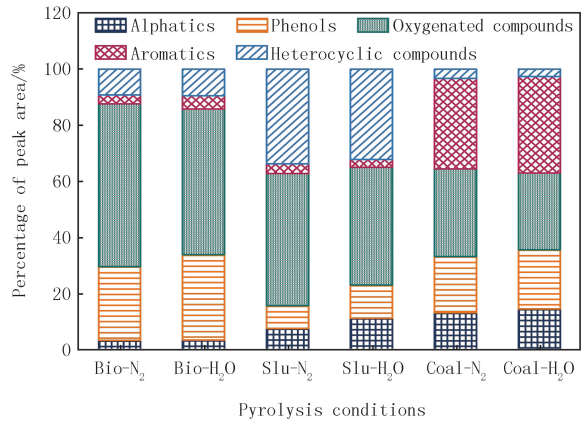


图5 不同原料热解焦油组分分布

Fig.5 Distribution of tar components during pyrolysis of different raw materials

3 种原料热解焦油中杂原子化合物减少,这是由于热解焦油中的杂原子如 N 和 S 主要存在于芳香环中,环内

C-N、C-S 键能高难以直接断裂;而水蒸气可活化芳香环使一些大的芳香环结构分解为小芳香环结构,由此环内C-N、C-S 键被暴露在分子边缘,键能减弱,更易断裂,最终 N 和 S 以轻质气体的形式释放^[26-27],如 NH_4 和 H_2S ^[24],生物质、污泥和煤热解焦油中杂环化合物含量分别降低了 2.96%、4.56%和19.38%。

2.5 水蒸气气氛下挥发物反应对析炭的影响

对不同原料的 Coke-S 进行拉曼光谱分析,结果见图 6(a)。1 578 cm^{-1} 处的峰归为 G 峰,代表石墨碳结构;1 342 cm^{-1} 的峰归为 D 峰,代表无序碳结构(包括无定形碳和石墨结构中的缺陷)。图 6(a)中位移在 800 cm^{-1} 和 1 800 cm^{-1} 之间的拉曼光谱曲线被拟合成 10 个高斯峰^[28-29],见图 6(b)。

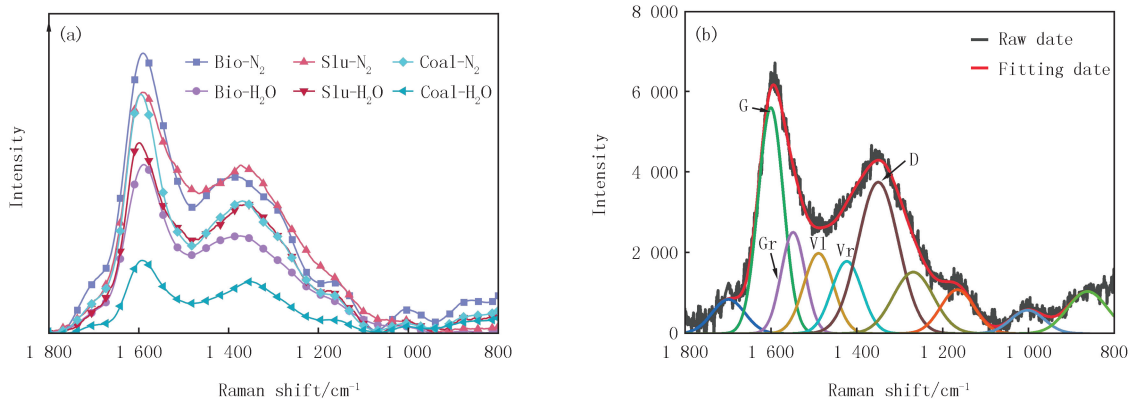


图6 不同原料热解焦油中析炭拉曼光谱图(a)和煤热解焦油中析炭拉曼光谱拟合曲线(b)

Fig. 6 Raman spectra of coke in pyrolysis tar of different raw materials(a) and fitting curve of coke in pyrolysis tar of coal(b)

I_D/I_G 值表示无定形碳和石墨碳的比值, $I_{(Gr+Vr+Vd)}/I_D$ 值表示无定形碳较多的 3~5 个环的稠环芳香烃与 ≥ 6 个环的稠环芳香烃的比值^[30-31]。如图 7(a)所示,与氮气气氛下的 Coke-S 相比,水蒸气气氛下 Coke-S 的 I_D/I_G 值增加,这表明水蒸气气氛下 Coke-S 中无定形碳结构较多,石墨化程度较低,证实了水蒸气与挥发物发生重整反应,抑制了析炭的形成。水蒸气气氛下析炭的 $I_{(Gr+Vr+Vd)}/I_D$ 值增加,如图 7(b),Coke-S 中小环(3~5 个稠环)芳香烃增加,也证实了水蒸气作用下,挥发物易发生重整反应,析炭形成受到抑制。

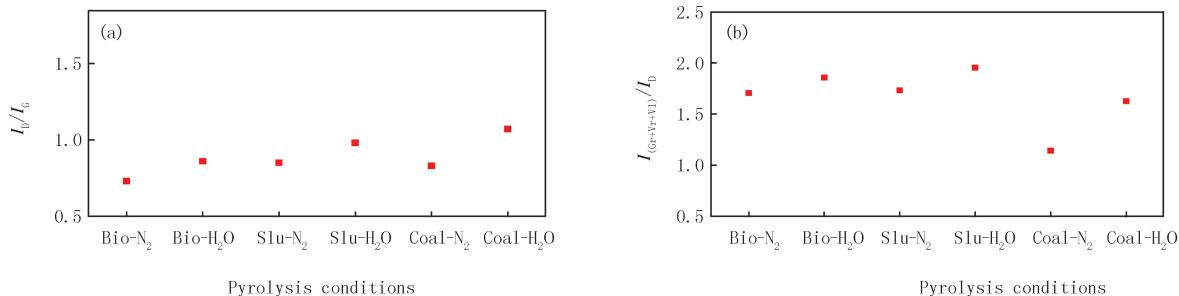


图7 不同原料热解焦油中析炭的 I_D/I_G (a) 和 $I_{(Gr+Vr+Vd)}/I_D$ (b) 值

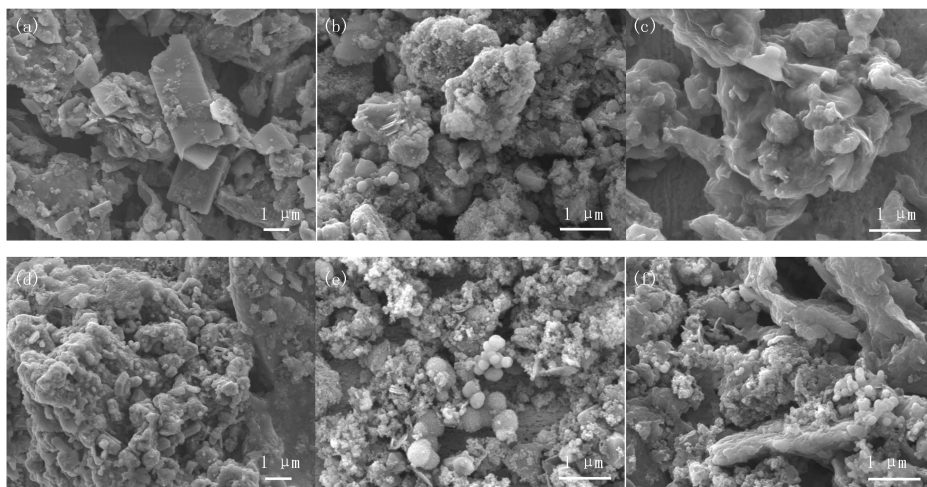
Fig. 7 The I_D/I_G (a) and $I_{(Gr+Vr+Vd)}/I_D$ (b) values of coak in the pyrolysis tar of different raw materials

利用扫描电镜对不同原料 Coke-S 的表面形貌进行分析,如图 8 所示,与氮气气氛下相比,3 种原料在水蒸气气氛下 Coke-S 表面形貌发生了明显的变化。氮气气氛下生物质焦油中 Coke-S 为片状结构表面光滑,污泥和煤焦油中 Coke-S 表面粗糙且有球状颗粒。水蒸气气氛下,生物质焦油中 Coke-S 为不规则的块状结构,污泥和煤焦油中 Coke-S 为块状、球状及一些絮状结构。这是由于水蒸气与挥发物发生重整反应,使大分子化合物裂解为小分子化合物,抑制了析炭的形成,影响了析炭结构的演变,使析炭以小的球状和块状结构为主。

3 结论

气氛与生物质、污泥和煤的原料特性影响热解挥发物反应及析炭的形成。相比氮气,水蒸气作用下生物

质、污泥和煤热解过程中伴随着挥发物与水蒸气的重整反应, H_2 、 CO 和 CO_2 等气体产量增加, 焦油产率降低, 析炭产率具有显著区别。污泥和生物质芳香度相比煤低, 挥发物中部分化合物的键能较低, 更易与水蒸气发生重整反应, 焦油产率明显降低。此外, 污泥和煤的析炭产率降低而生物质增加, 这是由于生物质热解产生的高反应活性的含氧化合物更易在挥发物裂解和缩聚反应过程中诱导析炭的形成。



(a) Bio- N_2 ; (b) Slu- N_2 ; (c) Coal- N_2 ; (d) Bio- H_2O ; (e) Slu- H_2O ; (f) Coal- H_2O .

图8 不同原料热解焦油中析炭扫描电镜图

Fig. 8 SEM of carbon evolution in pyrolysis tar from different raw materials

气氛和原料特性影响焦油的馏分分布、化学组成及析炭的物理化学性质。相比氮气, 水蒸气气氛下 3 种原料热解挥发物中的小分子化合物易与水蒸气发生重整反应向气体转化, 而大分子化合物不易反应, 导致焦油中萘油和酚油等轻质焦油质量分数减少, 重质焦油质量分数增加。此外, 由于水蒸气参与挥发物的重整反应, 促进了化学键的断裂, 使焦油中含 O、N、S 化合物含量降低, 芳香烃化合物增加。与生物质和煤相比, 污泥热解焦油中的芳香烃含量减少, 这是由于污泥中 $C_{ar}-O$ 结构含量较少, 水蒸气与挥发物反应过程中相应生成的芳香烃减少。由于水蒸气参与了挥发物的重整反应, 使大分子化合物裂解为小分子化合物, 析炭的无定型碳增加, 石墨化程度降低, 进而抑制了析炭的形成。

附录见电子版 (DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.03.20.0001)。

参 考 文 献

- [1] 陈发林, 熊小鹤, 吕钊敏, 等. 煤、污泥和生物质三类典型燃料的热解气生成特性研究[J]. 山东电力技术, 2023, 50(1): 65-70.
CHEN F L, XIONG X H, LYU Z M, et al. Pyrolysis gas generation characteristics of three typical fuels of coal, sludge and biomass[J]. Shandong Electric Power, 2023, 50(1): 65-70.
- [2] NIU B, LIU R C, ZHANG J T, et al. Effect of O_2/CH_4 atmosphere on tar production during coal pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 159: 105317.
- [3] XU B, ARGYLE M D, SHI X F, et al. Effects of mixture of CO_2/CH_4 as pyrolysis atmosphere on pine wood pyrolysis products[J]. Renewable Energy, 2020, 162: 1243-1254.
- [4] YUE C Y, GAO P P, TANG L F, et al. Effects of N_2/CO_2 atmosphere on the pyrolysis characteristics for municipal solid waste pellets[J]. Fuel, 2022, 315: 123233.
- [5] MINKOVA V, RAZVIGOROVA M, BJORNBOOM E, et al. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 70(1): 53-61.
- [6] ÖNAL E, UZUN B B, PÜTÜN A E. The effect of pyrolysis atmosphere on bio-oil yields and structure[J]. International Journal of Green Energy, 2017, 14(1): 1-8.
- [7] KESSAS S A, ESTEVES T, HEMATI M. Products distribution during sewage sludge pyrolysis in a sand and olivine fluidized bed reactor: comparison with woody waste[J]. Waste and Biomass Valorization, 2021, 12(6): 3459-3484.
- [8] WU Z Q, YANG W C, LI Y W, et al. Co-pyrolysis behavior of microalgae biomass and low-quality coal: Products distributions, char-sur-

- face morphology, and synergistic effects[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 255: 238-245.
- [9] CERCIELLO F, SENNECA O, RUSSO C, et al. Comparison of primary volatiles from coal and biomass pyrolysis in N_2 and CO_2 [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(12): 12822-12829.
- [10] 王翠苹, 梁文政, 王坤, 等. 基于铁基载氧体的污泥化学结构热解分子动力学模拟[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(3): 139-149.
WANG C P, LIANG W Z, WANG K, et al. Molecular dynamics simulation of chemical structure pyrolysis of sludge based on iron-based oxygen carrier[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(3): 139-149.
- [11] 刘倩, 王倩, 李晓荣, 等. 原料组成结构对热解挥发物反应及析炭形成过程影响机制的研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(1): 124-134.
LIU Q, WANG Q, LI X R, et al. Study on the influence mechanism of raw material composition and structure on the reaction of pyrolysis volatiles and the formation process of carbon precipitation[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2024, 52(1): 124-134.
- [12] FU J P, ZHANG J R, JIN C J, et al. Effects of temperature, oxygen and steam on pore structure characteristics of coconut husk activated carbon powders prepared by one-step rapid pyrolysis activation process[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 310: 123413.
- [13] MINKOVA V, RAZVIGOROVA M, GORANOVA M, et al. Effect of water vapour on the pyrolysis of solid fuels 1. Effect of water vapour during the pyrolysis of solid fuels on the yield and composition of the liquid products[J]. *Fuel*, 1991, 70(6): 713-719.
- [14] ZHOU J B, ZHAO J P, ZHANG J L, et al. Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: a review[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(7): 1048-1061.
- [15] PÜTÜN A, ÖZBAY N, PÜTÜN E. Effect of steam on the pyrolysis of biomass[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2006, 28(3): 253-262.
- [16] 王俊丽, 赵强, 郝晓刚, 等. 低阶煤与生物质混合低温共热解特性分析及对产物组成的影响[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(1): 37-46.
WANG J L, ZHAO Q, HAO X G, et al. Analysis of low-temperature co-pyrolysis characteristics of low-rank coal and biomass and its influence on product composition[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(1): 37-46.
- [17] ZHANG J Z, CHEN T J, WU J L, et al. TG-MS analysis and kinetic study for thermal decomposition of six representative components of municipal solid waste under steam atmosphere[J]. *Waste Management*, 2015, 43: 152-161.
- [18] 王倩, 李挺, 刘倩, 等. 低阶煤热解含尘焦油气质调控及除尘分析[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(9): 3542-3553.
WANG Q, LI T, LIU Q, et al. Quality control and dust removal analysis of tar gas containing dust in pyrolysis of low-rank coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(9): 3542-3553.
- [19] 武鹏, 王芳, 曾玺, 等. 微型流化床中焦油热裂解和水蒸气重整的反应特性及动力学对比[J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 362-375.
WU P, WANG F, ZENG X, et al. Comparison of reaction characteristics and kinetics between tar thermal cracking and steam reforming in a micro fluidized bed reaction analyzer[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(1): 362-375.
- [20] GUAN G Q, KAEWPANHA M, HAO X G, et al. Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 450-461.
- [21] 吴仕生, 曾玺, 任明威, 等. 含氧/蒸汽气氛中煤高温分解产物分布及反应性[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(6): 660-665.
WU S S, ZENG X, REN M W, et al. Product distribution and reactivity of coal pyrolysis at high temperature and in atmospheres containing O_2 /steam[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(6): 660-665.
- [22] RUIZ J A, JUÁREZ M C, MORALES M P, et al. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18: 174-183.
- [23] LI T T, ZHANG L, DONG L, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal[J]. *Fuel*, 2014, 117: 1190-1195.
- [24] KANG Z Q, WANG Z J, LU Y, et al. Investigation on the effect of atmosphere on the pyrolysis behavior and oil quality of Jimusar oil shale[J]. *Geofluids*, 2022, 2022(1): 1408690.
- [25] SONG Y, WANG Y, HU X, et al. Effects of volatile-char interactions on in situ destruction of nascent tar during the pyrolysis and gasification of biomass. Part I. Roles of nascent char[J]. *Fuel*, 2014, 122: 60-66.
- [26] 岳爽, 丁浩浩, 赵硕, 等. Oxy-steam 燃烧初期 H_2O 及其衍生基团对煤-N 迁移转化的影响机理[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(11): 4617-4626.
YUE S, DING H H, ZHAO S, et al. Effect of H_2O and its resulting groups on coal-nitrogen evolution and transition in the initial stage of oxy-steam combustion[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(11): 4617-4626.
- [27] 赵亚莹, 王卓智, 封硕, 等. O_2/H_2O 预氧化对高阶煤中 N 元素迁移路径的影响[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S1): 328-336.
ZHAO Y Y, WANG Z Z, FENG S, et al. Effect of O_2/H_2O pre-oxidation on the migration pathway of nitrogen element in high rank coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S1): 328-336.
- [28] LI X J, HAYASHI J I, LI C Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2006, 85(12/13): 1700-1707.
- [29] XIONG Z, SYED-HASSAN S S A, XU J, et al. Evolution of coke structures during the pyrolysis of bio-oil at various temperatures and

heating rates[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 336-342.

- [30] LIANG L T, HUAI J T, ZHANG Q, et al. Catalytic depolymerization of a typical lignite for improving tar yield by Co and Zn catalyst[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14433.
- [31] WANG D L, CHEN Z H, ZHOU Z M, et al. Catalytic upgrading of volatiles from coal pyrolysis over sulfated carbon-based catalysts derived from waste red oil[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 189: 98-109.

Effects of steam atmosphere on the volatiles reaction and coke behavior during pyrolysis of different raw materials

Wang Nichen, Liu Qian, Wang Qian, Tian Qian, Yan Lunjing, Wang Meijun, Chang Liping

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization; College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Pyrolysis is an efficient technique for high value-added utilization of carbon-containing raw materials. This study examines the volatile reaction and coke behavior during the pyrolysis of various raw materials using biomass, sludge, and coal as the research objects. The findings indicate that under steam, the pyrolysis tar yields of the three raw materials are lower than those of nitrogen. In comparison with coal, sludge and biomass are less aromatic, and certain volatiles have lower bond energies, making them more prone to reforming with steam and producing noticeably lower tar yields. Sludge and coal coke precipitation yields fell by 27.46% and 80.30%, respectively, however biomass pyrolysis coke yields increased by 331.75%. This is mainly because biomass pyrolysis generates more highly reactive oxygenated compounds, which are more likely to promote coke formation during condensation and cleavage of volatiles. Furthermore, the pyrolysis volatiles of the three raw materials' small molecular compounds are easily transformed into gas through a reforming reaction with steam, whereas the large molecular compounds are more difficult to react. As a result, the tar's light tar content, such as phenol and naphthalene oils, decreases and its heavy tar content increases. Raw materials properties in the presence of steam affect the chemical composition of the tar and the physicochemical properties of the coke. The aromatic hydrocarbon content in sludge pyrolysis tar was reduced by 20.80% compared with biomass and coal. The less $C_{ar}-O$ structure in sludge resulted in less aromatic hydrocarbons generated from $C_{ar}-O$ breakage during the reaction between steam and volatiles. The reforming reaction of pyrolytic volatiles of the three raw materials under the action of steam increases the amorphous carbon of coak and reduces the degree of graphitization, which effectively inhibits the generation of coke.

Keywords: raw material characteristic; volatiles reaction; steam atmosphere; coke

[责任编辑 赵晓华 刘洋]

附 录

表 S1 样品的工业分析和元素分析

Tab. S1 The proximate and ultimate analysis results of the different samples

Sample	Proximate analysis/(w/%)			Ultimate analysis/(w/%, daf)				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	N	S	O*
Bio	3.80	10.04	83.36	49.53	5.92	0.76	0.33	43.45
Slu	4.24	47.41	89.38	51.28	7.43	8.60	2.31	30.37
Coal	13.80	5.30	47.80	74.35	5.13	0.72	0.31	19.49

Note: ad, air-dry basis; d, dry basis; daf, dry-and-ash-free basis; *, by difference.