

生物质热解过程中氮元素迁移规律研究进展

苟进胜, 常建民, 任学勇

北京林业大学材料科学与技术学院; 木材科学与工程北京市重点实验室; 木质材料科学与应用教育部重点实验室; 林业生物质材料与能源教育部工程研究中心, 北京 100083

摘要 生物质在热解过程中会产生含氮化合物, 进而转化为 NO_x , 严重危害环境安全。因此, 解析生物质热解过程中氮的释放特性, 寻求有效调控手段, 以减少 NO_x 排放量、消除环境污染是生物质能源清洁利用研究的重要内容。本文首先总结分析不同生物质中氮的含量及在生物质不同部位的分布情况, 并对生物质中氮赋存形态的研究方法、结论及存在的问题进行讨论; 继而, 重点综述生物质热解过程中氮的释放特性和影响因素, 梳理生物质热解过程中氮的释放路径, 讨论温度、升温速率、原料中氮的赋存形态及含量等因素对氮元素迁移的影响规律; 最后, 对热解过程中氮在产物中的分配机制进行总结分析, 并对生物质热解清洁转化研究进行展望。

关键词 生物质; 热解; 可再生能源; 含氮化合物; 氮氧化物

中图分类号 TQ050.4+25

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.14.010

A Review on the Release Characterization of Nitrogen Species During Biomass Pyrolysis

GOU Jinsheng, CHANG Jianmin, REN Xueyong

Engineering Research Center of Forestry Biomass Materials and Bioenergy, Ministry of Education; Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Ministry of Education; Key Laboratory of Wood Science and Engineering, College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract The pyrolysis is one of the promising methods to convert biomass to bio-oils as fuels and chemicals. During the pyrolysis of biomass, some nitrogen species are released, as the precursors of NO_x with potential environment pollution. The release characterization of nitrogen species during biomass pyrolysis is reviewed in this paper. Firstly, the content and the distribution of nitrogen in various biomass materials are classified, and the research methods, the conclusions and the problems that remain to be solved concerning the chemical forms or the nitrogen functionalities in different biomass materials are discussed. And then we discuss the release characterization, as well as the factors affecting the nitrogen evolution during pyrolysis. The evolution route of nitrogen in biomass during pyrolysis is elaborated in detail, and the operating parameters such as the temperature, the heating rates and the nitrogen forms and content are shown to contribute to the nitrogen release. The nitrogen distribution in products in gas phase, liquid phase and solid phase is analyzed as well. In the end, some prospective developments are commented for the research of pyrolysis convention of biomass.

Keywords biomass; pyrolysis; renewable energy; nitrogen species; NO_x

收稿日期: 2012-02-23; 修回日期: 2012-04-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(YX2011-1); 国家自然科学基金项目(30972309); 北京市重点学科项目

作者简介: 苟进胜, 讲师, 研究方向为木质废弃物热化学清洁转化及资源化利用技术, 电子信箱: jinsheng.gou@gmail.com; 常建民(通信作者), 教授, 研究方向为生物质高值化热裂解炼制与生物质基多功能材料开发, 电子信箱: cjianmin@bjfu.edu.cn

0 引言

生物质能源作为一种相对稳定的可再生资源,是目前唯一可直接替代化石燃料的碳资源,其高效利用已日渐为世界各国政府、企业及研究人员所重视。生物质热解液化技术可以将低能量密度的生物质转换为高品位的生物油和其他能源产品以制备燃料和化工产品,是最具发展潜力的生物质利用技术之一^[1-2]。人们往往认为生物质不含硫,氮含量很低,是清洁燃料,实际上生物质中硫含量非常低,但氮含量并不低,在 0.02%—2.5%之间,与煤中氮含量(0.2%—2.5%^[3])比较相近,而且生物质中氮比煤中氮更容易受热释放。热解时会生成 NH₃、HCN 和 HNCO 等含氮化合物,这些物质不仅会导致催化剂失效等负面效应^[4],而且还会转化为严重危害环境安全的氮氧化物(NO_x)^[5]。因此,生物质热解过程中氮污染物的危害不容忽视,尤其在环境问题极其敏感和重要的今天,各国研究者正在煤氮污染研究的基础上着手解析生物质氮的热解释放机理,并积极寻求有效的调控手段,以达到减少 NO_x 排量、消除环境污染的目的。

1 生物质中氮的含量、分布及赋存形态

1.1 生物质中氮的含量及分布

生物质种类多样,氮在其中的含量及分布有很大差异,现有文献很少有系统探讨生物质中氮含量及分布规律的研究内容,只有部分研究者对个别常见生物质中氮的含量和分布进行了分析测定。

现有文献数据显示,农业生物质中氮含量在 0.3wt%—1.4wt%之间,林木生物质氮含量在 0.02wt%—2.51wt%之间。对于氮的分布,李刚^[6]以棉花植株为对象,发现其总的氮含量约为 1wt%,其中棉花枝上含量约 0.8wt%,棉花秆上含量不到 0.6wt%,大部分集中在棉花秆皮及棉花萼上,其含量为 1.3wt%。对于林木生物质,树干部分的氮含量最低,树皮、树枝中氮含量稍高,而树叶部分含量最高。表 1 列出了文献中提到的各种生物质中的氮含量及分布情况。

表 1 生物质中氮含量及分布
Table 1 Content and distribution of nitrogen in biomass

生物质种类及部位	氮元素 含量/(wt%)	文献
树干	0.02—0.35	[7]—[18]
树皮	0.16—0.54	[11],[18]—[20]
树枝	0.30—0.89	[7],[16]
树叶	0.97—2.51	[8],[16],[18],[21]—[22]
棉花秆	0.30—0.81	[23]—[24]
麦秆	0.32—1.39	[15]—[16],[23],[25]—[27]
稻秆	0.40—1.15	[12],[15],[23],[26]
玉米秆	0.60—1.13	[23],[28]—[30]
玉米芯	0.33—0.84	[16],[29]
稻壳	0.36—0.63	[16],[26],[29]—[30]

1.2 生物质中氮赋存形态的研究

生物质中氮赋存形态的研究主要通过直接测试法和间接推测法进行。直接测试法用到的分析技术有 NMR、X-ANES 和 XPS 等。NMR 和 X-ANES 虽然能检测煤炭中氮的信息^[31-33],但很难适用于生物质中氮的检测。使用 XPS 方法,Aho 等^[19]测得桦树皮和杉树皮中的氮主要是吡咯型氮,房江育等^[34]测得树叶和树根中氮是以蛋白质的形式存在的,Darvell 等^[35]测得氨基酸热解炭中的氮主要有吡咯氮、吡啶氮和质子氮。但是,有些含氮官能团用 XPS 无法分辨,比如吡咯氮和氨基氮的电子能值均为 400.2eV,质子化的季氮氮和某些芳香氮(如 5-胺基水杨酸)的电子能值均为 401.4eV^[36],而这几种官能团在生物质中常有存在。因此,XPS 法还不能清楚解释生物质中含氮官能团的种类。

有鉴于直接测试法存在的局限,很多研究便通过对生物质热解产物的分析来推测原料中氮的化学结构,即间接推测法,但未得出一致的结论。早期研究认为热解产生 HCN 的是环状氮而非氨基氮,而生物质热解产生了 HCN,因此生物质中主要是环状氮结构。后续研究发现氨基氮也能热解产生 HCN,因此,更多研究者认为生物质中的氮主要是以蛋白质形式存在的^[36-38],还有研究者认为环状氮和直链氮在生物质中都存在^[6,12,20,39]。

可以看出,从现有研究结果很难得出生物质中氮赋存形态的定性结论,然而了解氮的赋存形态对明晰生物质热解过程中氮的迁移至关重要,同时生物质种类多、产地广、含氮量又小,现有研究方法中存在的 key 问题还没解决,相信随着检测技术的发展,对这一问题的认识将会逐渐清晰。

2 生物质热解过程中氮的释放特性及影响因素研究

2.1 生物质热解过程中氮的释放路径

大部分研究认为生物质在热解过程中首先会脱除一些小分子物质(如 H₂O 等),之后便开始分解释放出挥发分。在此期间,生物质中氮(Fuel-N)一部分将进入挥发分中形成挥发分氮(Vol-N),其中有大分子焦油氮(Tar-N)和小分子气相氮(主要是 NH₃、HCN 和 HNCO),另一部分将留在热解炭中成为焦炭氮(Char-N)。这些物质将在后续的化学反应(如燃烧或气化)过程中生成氮氧化物或氮气^[40-42]。生物质热化学变化过程中氮的迁移路径如图 1 所示。

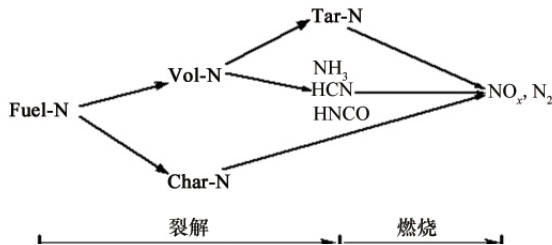


图 1 生物质热化学变化过程中氮的迁移路径
Fig. 1 Evolution routes of nitrogen during biomass thermal treatment

生物质热解过程中生成气相氮、焦油氮和焦炭氮的过程受多种因素的影响,主要包括温度、升温速率和氮的化学结构;另外,原料组分、粒径、氮含量、气相氛围等也有一定的影响作用。

2.2 生物质热解过程中气相含氮化合物释放影响因素

生物质热解过程中释放出的气相含氮化合物主要有 NH_3 、HCN 和 HNCN, 下面分别综述各因素对 NH_3 、HCN 和 HNCN 生成规律的影响。

2.2.1 温度的影响

温度是影响热解过程的最主要因素。在 150°C 左右就能检测到 NH_3 、HCN 和 HNCN 的产生^[18]。

NH_3 的量在低温时很小, 在 $400\text{—}600^\circ\text{C}$ 区间内检测到的 NH_3 转化率($\text{NH}_3/\text{Fuel-N}$)基本在 5% 左右^[43]。温度升高, 热解速率加快, 产量增加。当温度升高至超过 600°C 之后 NH_3 的生成量快速增加, 并在 800°C 左右出现峰值, 当温度继续升高后, NH_3 的量开始减少。Tian 等^[43]观察到的 NH_3 的峰值转化率是 34%, 也有文献报道的峰值为 22%—24%^[29] 和 31%—38%^[44]。Hansson 等^[45]热解模型化合物(DKP)时也发现了这一规律。

HCN 的量在低温时也保持在较低的水平, 有研究甚至没有检测到 HCN^[46], 但当温度升高后 HCN 的量一直保持上升趋势, 在 900°C 时甚至能达到 40%^[48]。这一现象在其他文献^[18,28]中也有报道, 他们分析认为热解后期焦油大分子的二次热解产生了大量 HCN。有研究发现, 温度升高时 HCN 的增长要比 NH_3 的增长更快^[36]。

HNCN 在生物质热解过程中的生成规律还不清晰, 主要是 HNCN 的检测方法还不完善。很多研究并未关注 HNCN, 因为他们采用溶液吸收的方式来检测气相含氮化合物时, HNCN 会水解成为 NH_4^+ 而计为 NH_3 的量。也有研究采用 FTIR 方法报道了产物中 HNCN 的存在^[36,47]。但是有研究者指出, HNCN 的生成根本是无法检测到的, 因为生物质热解过程中必然会有少水或 OH 离子生成, 即使有 HNCN 生成, 在其生成的瞬间将会和这些物质发生水解反应而转变为 NH_3 , 因此即使使用在线检测方法(如 FTIR)也无法检测到 HNCN 的存在^[29]。

2.2.2 升温速率的影响

在慢速热解条件下, 随着升温速率的提高, 主要气相氮化物的量呈降低的趋势^[16,18]。因为升温速率提高时, 反应将生成更多大分子焦油氮, 它们会被迅速吹扫出反应系统而减少二次裂解, 从而气相产物会减少。但也有研究发现, NH_3 和 HCN 的产量与升温速率之间并没有明显的关系^[44], 有些研究甚至还发现了相反的现象, 即当升温速率提高时, HCN 和 NH_3 的量呈降低趋势^[26]。

与慢速热解相比, 生物质在快速热解条件下将生成更多的气相产物。因为大量焦油氮大分子会再次分解^[18,20,28,44], 气相中氢键与炭会发生激烈的交互反应^[43], 这都会促成大量气相氮化物的生成。

可以看出, 在慢速热解条件下, 原料中氮的化学结构起

着较大的作用, 而在快速热解条件下, 影响氮转化的主要因素是反应温度, 在相同的温度下, 不同原料的氮转化路径会有差异, 但总的转化率基本相同^[44]。

2.2.3 原料中氮赋存形态及含量的影响

大量实验证明, 环状氮比直链氮的热稳定性要好^[40], 不同化学结构的氮的释放特性也有较大差别。Hansson 等^[36]发现直链结构的氨基氮会全部分解, 生成 NH_3 、HCN 和 HNCN 等小分子化合物, 不同结构的直链氨基氮所表现出来的热解特性不同; Leppälahti 等^[20]发现树皮中环状氮较为稳定, 大部分留在焦炭中。

对于原料中氮含量对产物的影响目前还没有一致的结论。有研究发现, 随着原料氮含量的增高, 气相氮化物产量上升, (HCN/NH_3) 比例下降^[11,15], $\text{Fuel-O}/\text{Fuel-N}$ 与 HCN/NH_3 成正比例关系^[19]。但也有研究发现, 气相氮产物与原料氮含量与 $\text{Fuel-O}/\text{Fuel-N}$ 并没有明显的关系^[18,28]。

2.2.4 其他因素的影响

除上述主要影响因素外, 生物质中除氮以外的其他成分对热解过程中氮的释放也有一定的影响。Yuan 等^[2]发现原料中其他成分对 HCN 和 NH_3 的释放规律有明显的影响; 吕雪松等^[48]研究发现生物质三大素对氨基酸的热解均有一定的作用, 其中木质素的作用最明显; 也有一些研究报道认为, 原料粒径、反应器种类、物料停留时间等因素对生物质热解过程中氮的释放有影响作用^[26,43-44,49]。

2.3 生物质中氮在热解产物中的分配

生物质热解的 3 种产物——液相、气相及固相产物中均有氮元素的踪迹, 现有文献大多研究的是生物质氮转化为气相产物的规律, 因为这些物质是 NO_x 的前驱物, 对环境的危害显而易见。而对于热解过程中生物质氮转化为焦炭氮和焦油氮的研究还比较少, 只有少数文献提及了焦炭氮和焦油氮的生成量。Leppälahti 等^[20]观察到树皮在热解时有多达 70% 的氮留在焦炭中; Girods 等^[50]发现人造板中的氮有 68% 在热解过程中被释放, 其余都留在炭中; Abelha 等^[40]认为原料中的挥发分含量越高, 留在热解炭中的氮就越少。值得一提的是, 目前对液相产物中含氮化合物的问题关注较少, 有必要做进一步研究。

3 结论及展望

(1) 在生物质清洁利用技术的研究中, 热解过程中氮的迁移规律及消除 NO_x 潜在危害的研究非常必要, 还需进一步深入探讨。

(2) 了解氮的赋存形态对明晰生物质热解过程中氮的迁移至关重要, 而生物质种类多、产地广、含氮量又小, 现有研究方法中存在的 key 问题还没解决。

(3) 各因素对气相含氮产物的影响规律在大量实验研究之后已有了比较一致的结论, 然而各因素对固相及液相产物中含氮化合物的影响还有待研究。

(4) 氮在生物质中只占很小的比例, 大部分是纤维素、半

纤维素及木质素, 还有矿物元素及其他成分(如废弃人造板中的氨基树脂等), 这些成分对热解过程中氮的迁移有很大的影响, 是后续研究的重要内容之一。

参考文献 (References)

- [1] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1): 1-73.
- [2] 朱锡锋, 陆强. 生物质快速热解制备生物油 [J]. 科技导报, 2007, 25(21): 69-75.
Zhu Xifeng, Lu Qiang. *Science & Technology Review*, 2007, 25(21): 69-75.
- [3] 刘银河, 张晓燕, 刘艳华, 等. 程序升温气化过程中氮的释放规律研究 [J]. 工程热物理学报, 2009(12): 2125-2128.
Liu Yinhe, Zhang Xiaoyan, Liu Yanhua, et al. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009(12): 2125-2128.
- [4] Christensen J M, Jensen P A, Jensen A D. Effects of feed composition and feed impurities in the catalytic conversion of syngas to higher alcohols over Alkali-promoted cobalt-molybdenum sulfide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 7949-7963.
- [5] 王述洋. 生物型 SO₂/NO_x 排放控制剂 Biolime 的研发前景及其经济和环保意义[J]. 科技导报, 2002(05): 61-64.
Wang Shuyang. *Science & Technology Review*, 2002(05): 61-64.
- [6] 李刚. 生物质气化过程中氮污染物形成机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
Li Gang. Research on mechanism for release of fuel-bound nitrogen during biomass gasification[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.
- [7] Yu Q Z, Brage C, Chen G X, et al. The fate of fuel-nitrogen during gasification of biomass in a pressurised fluidised bed gasifier[J]. *Fuel*, 2007, 86(4): 611-618.
- [8] Zhou J, Masutani S M, Ishimura D M, et al. Release of fuel-bound nitrogen during biomass gasification [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(3): 626-634.
- [9] Pinto F, Lopes H, Andre R N, et al. Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 1. Tars and nitrogen compounds abatement[J]. *Fuel*, 2007, 86(14): 2052-2063.
- [10] Dong L, Gao S Q, Song W L, et al. Experimental study of NO reduction over biomass char[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(7): 707-715.
- [11] Stubenberger G, Scharler R, Zahirovic S, et al. Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models[J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 793-806.
- [12] Winter F, Wartha C, Hofbauer H. NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70(1): 39-49.
- [13] Girods P, Dufour A, Rogaume Y, et al. Pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81(1): 113-120.
- [14] De Jong W, Pirone A, Wójciewicz M A. Pyrolysis of Miscanthus Giganteus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics [small star, filled][J]. *Fuel*, 2003, 82(9): 1139-1147.
- [15] 王宗华, 张军营, 赵永椿, 等. 生物质热解过程中 NO、NH₃ 和 HCN 的释放特性[J]. 燃料化学学报, 2011(2): 99-102.
Wang Zonghua, Zhang Junying, Zhao Yongchun, et al. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011(2): 99-102.
- [16] 陈吟娟, 阎维平, 王淑娟. 生物质热解后氮元素迁移的试验研究[J]. 锅炉技术, 2010(05): 75-78.
Chen Yinying, Yan Weiping, Wang Shujuan. *Boiler Technology*, 2010(05): 75-78.
- [17] Aigner I, Pfeifer C, Hofbauer H. Co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed gasifier[J]. *Fuel*, 2011, 90(7): 2404-2412.
- [18] De Jong W, Di Nola G, Venneker B C H, et al. TG-FTIR pyrolysis of coal and secondary biomass fuels: determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and NO_x precursors [J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2367-2376.
- [19] Aho M J, Hämäläinen J P, Tummavuori J L. Importance of solid fuel properties to nitrogen oxide formation through HCN and NH₃ in small particle combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1993, 95(1-2): 22-30.
- [20] Leppälahti J. Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark[J]. *Fuel*, 1995, 74(9): 1363-1368.
- [21] Yuan S, Zhou Z J, Li J, et al. HCN and NH₃ (NO_x Precursors) released under rapid pyrolysis of biomass/coal blends [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 463-469.
- [22] Yuan S, Zhou Z J, Li J, et al. HCN and NH₃ released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11): 6166-6171.
- [23] Ren Q Q, Zhao C S, Duan L B, et al. NO formation during agricultural straw combustion [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (14): 7211-7217.
- [24] 李刚, 陈冠益, 颜蓓蓓, 等. 循环流化床生物质气化过程中燃料氮迁移的数学模型 [C]//吴剑之, 袁振宏, 易维明, 等. 2005 年中国生物质能技术与可持续发展研讨会. 济南: 中国太阳能学会, c2005: 14-28.
Li Gang, Chen Guanyi, Yan Beibei, et al. Mathematical modeling of fuel-bound nitrogen evolution in the circulating fluidized bed gasification of biomass[C]//Wu Chuangzhi, Yuan Zhenhong, Yi Weiming, et al. 2005 China Biomass Energy Forum on Technology and Sustainable Development. Jinan: Chinese Solar Energy Society, c2005: 14-28.
- [25] Wang X B, Si J P, Tan H Z, et al. Nitrogen, sulfur, and chlorine transformations during the pyrolysis of straw[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(9): 5215-5221.
- [26] Ren Q Q, Zhao C S, Wu X, et al. Formation of NO_x precursors during wheat straw pyrolysis and gasification with O₂ and CO₂ [J]. *Fuel*, 2010, 89(5): 1064-1069.
- [27] 杨天华, 贺业光, 李润东, 等. 秸秆与煤混燃过程中碱金属钾对氮迁移转化的影响[J]. 燃料化学学报, 2009(03): 373-376.
Yang Tianhua, He Yeguang, Li Rundong, et al. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009(03): 373-376.
- [28] Di Nola G, De Jong W, 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 Processing Technology*, 2010, 91(1): 103-115.
- [29] 曹青. 生物质常规与非常规条件下的热解行为及升值利用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2005.
Cao Qing. Biomass pyrolysis under conventional and unconventional conditions and comprehensive utilization of the biomass [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2005.
- [30] Luan J Y, Sun R, Wu S H, et al. Experimental studies on reburning of biomasses for reducing NO_x in a drop tube furnace [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 1412-1421.
- [31] Mullins O C, Mitra-Kirtley S, Van Elp J, et al. Molecular structure of nitrogen in coal from XANES spectroscopy [J]. *Applied spectroscopy*, 1993, 47(8): 1268-1275.

- [32] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M, *et al.* 15N CPMAS NMR of the argonne premium coals[J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(2): 491-494.
- [33] Gillespie A W, Walley F L, Farrell R E, *et al.* Profiling rhizosphere chemistry: evidence from carbon and nitrogen K-edge XANES and pyrolysis-FIMS [J]. *Soil Science Society Of America Journal*, 2009, 73 (6): 2002-2012.
- [34] 房江育, 宛晓春. 茶树叶与根表面的 XPS 表征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008(09): 2196-2200.
Fang Jiangyu, Wan Xiaochun. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008 (09): 2196-2200.
- [35] Darvell L I, Brindley C E, Baxter X C, *et al.* Nitrogen in biomass char and its fate during combustion - a model compound approach[J]. *Energy & Fuels*, 2012, In Press, Accepted Manuscript.
- [36] Hansson K M, Mand L E, Habermann A, *et al.* Pyrolysis of poly-leucine under combustion-like conditions[J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 653-660.
- [37] Haidar N F, Patterson J M, Moors M, *et al.* Effects of structure on pyrolysis gases from amino acids [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1981, 29(1): 163-165.
- [38] Tan L L, Li C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO_x and SO_x precursors from the pyrolysis of a victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2000, 79(15): 1891-1897.
- [39] Ma Z, Barich D H, Solum M S, *et al.* Solid-State 15N NMR studies of tobacco leaves[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52 (2): 215-221.
- [40] Abelha P, Gulyurtlu I, Cabrita I. Release of nitrogen precursors from coal and biomass residues in a bubbling fluidized bed[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 363-371.
- [41] Zhou H, Jensen A D, Glarborg P, *et al.* Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw[J]. *Fuel*, 2006, 85(5-6): 705-716.
- [42] Leppälähti J, Koljonen T. Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review [J]. *Fuel Processing Technology*, 1995, 43(1): 1-45.
- [43] Tian F J, Yu J L, Mckenzie L J, *et al.* Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam[J]. *Fuel*, 2005, 84(4): 371-376.
- [44] Becidan M, Skreiberg O, Hustad J E. NO_x and NO₂ precursors (NH₃ and HCN) in pyrolysis of biomass residues [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 1173-1180.
- [45] Hansson K M, Samuelsson J, Mand L E, *et al.* The temperature's influence on the selectivity between H₂CO and HCN from pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone [J]. *Fuel*, 2003, 82 (18): 2163-2172.
- [46] Girods P, Rogaume Y, Dufour A, *et al.* Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde resin [J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(4): 648-654.
- [47] Hansson K M, Samuelsson J, Tullin C, *et al.* Formation of H₂CO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 137(3): 265-277.
- [48] 吕雪松, 杨昌炎, 姚建中, 等. 生物质热解过程中含氮污染物前驱体的转化规律 [C]//吴创之, 袁振宏, 张全国, 等. 2004 年中国生物质能技术与可持续发展研讨会. 郑州: 中国太阳能学会, c2004: 178-185.
Lv Xuesong, Yang Changyan, Yao Jianzhong, *et al.* Conversion of nitrogen pollutant precursors in biomass pyrolysis [C]//Wu Chuangzhi, Yuan Zhenhong, Zhang Quanguo, *et al.* 2004 China Biomass Energy Forum on Technolog and Sustainalbe Development. Zhenzhou: Chinese Solar Energy Society, c2004: 178-185.
- [49] Tan L L, Li C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis [J]. *Fuel*, 2000, 79(15): 1883-1889.
- [50] Girods P, Dufour A, Rogaume Y, *et al.* Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3): 210-221.

(责任编辑 马宇红,代丽)

·学术动态·



“2012 中国农业机械学会国际学术年会”征文

由中国农业机械学会, 亚洲农业工程学会主办的“2012 中国农业机械学会国际学术年会”拟于 2012 年 10 月 20 日在江苏省杭州市召开。

论文截稿日期: 2012 年 6 月 30 日。

联系电话: 010-64882358。

会议网站: <http://www.agro-csam.org/News/article.asp?id=1656&classid=10>。