

温度对城市有机垃圾热解焦油成分的影响

张尚毅,刘国涛*,唐利兰,谢梦佩 (重庆大学,三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045)

摘要: 以城市有机垃圾热解焦油为对象,研究了不同热解终温下(600~800℃)焦油的特性及其随温度的变化规律.结果表明:随着热解终温从600℃升高至800℃,焦油中C含量从74.49%增至83.42%;焦油的芳香化程度高于原料而低于热解炭,焦油的极性低于原料和热解炭,随着热解终温的升高,焦油的H/C和O/C逐渐降低;多环芳烃(PAHs)是焦油的主要成分,随着热解终温从600℃升高至800℃,其含量从54.06%增至83.45%;萘及其衍生物是焦油PAHs的主要成分,其含量在热解终温600、700、800℃时分别占PAHs的50.72%、46.80%、39.26%.研究结果证明了垃圾热解焦油可用作碳基复合材料和作为制备染料、树脂、溶剂、驱虫剂等原料.

关键词: 热解; 城市有机垃圾; 焦油; 多环芳烃; 萘

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)03-0827-06

Effect of temperature on composition of tar generated from pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste.

ZHANG Shang-yi, LIU Guo-tao*, TANG Li-lan, XIE Meng-pei (Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China). *China Environmental Science*, 2016,36(3): 827~832

Abstract: A series of batch experiments were performed to characterize the composition change of tars generated from pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) at the final pyrolysis temperatures of 600, 700 and 800℃, respectively. The carbon content in the tars increased from 74.49% to 83.42% with the pyrolysis temperature increased from 600 to 800℃. Although the aromaticity of tars was higher than OFMSW and lower than chars, the polarity of tars was lower than both OFMSW and chars. Decreases in H/C and O/C ratios in tars were observed with the increase in final pyrolysis temperature. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), the dominant components of tars, increased from 54.06% to 83.45% when the pyrolysis temperature rose from 600 to 800℃. Naphthalene and its derivatives were main components of PAHs, and they accounted for 50.72%, 46.80% and 39.26% of total PAHs in tars that were obtained at 600, 700, 800℃, respectively. The pyrolysis tars generated from OFMSW could be utilized as carbon based matrix composites and the raw materials for the production of dyes, resins, solvents, and insect repellents, etc.

Key words: pyrolysis; organic fraction of municipal solid waste; tar; polycyclic aromatic hydrocarbons; naphthalene

热解是有机物在缺氧的条件下热分解为固体炭、液体焦油以及气体的过程^[1].与垃圾的填埋、堆肥化和焚烧相比,垃圾热解是一种环境友好型、经济良好型的废物处理技术^[2-3].由于热解是在无氧或缺氧条件下进行,垃圾热解过程中几乎不产生二噁英、SO₂、NO_x等污染性气体排放量也很少.热解产物炭、热解气和焦油均可资源化利用,热解炭可以改良土壤、通过贮碳可缓解气候变化^[4],热解气可用于费托合成燃料^[5],焦油可用于提取高附加值的化工原料^[6].热解过程中,焦油的形成是一系列复杂的热化学反应的结果,包括化学分解、解聚、氧化、聚合和环化作用^[7],

因而其成分十分复杂.Ates等^[8]对城市生活垃圾(MSW)热解产物焦油(500~600℃)的成分分析表明,焦油中含有大量的脂肪族碳氢化合物以及少量的酮、醇、酸或酯.此外,由于焦油中C含量高,因而可用于制作碳基复合材料.Song等^[9]将焦油和聚丙烯腈(PAN)混合,成功研制了一种具有抗菌功能的纳米纤维材料,拓宽了焦油的利用领域.

目前,关于热解制焦油的研究较多,但主要以煤和农林废弃物作为原料^[10-11],关于MSW热解

收稿日期: 2015-06-29

基金项目: 重庆市自然科学基金重点项目(CSTC,2011BA7020)

* 责任作者, 副教授, liu-guotao@163.com

产物焦油的特性研究相对较少.本研究以城市有机垃圾为对象,开展垃圾热解焦油特性研究,研究焦油的元素组成和化学成分及其随热解终温的变化规律,以期为焦油的进一步利用提供理论和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用垃圾取自重庆市某垃圾中转站,剔除其中的无机组分,剩余的有机组分(厨余、纸、塑料、布织物和竹木含量分别为 53.23%、11.66%、22.33%、7.28%、4.96%(wt%, dry basis))在 105℃ 下干燥 24h.将干燥的样品粉碎,过 100 目标准筛,充分混合后备用.混合试验原料 C、H、O、N、S 的含量分别为 48.84%、8.25%、31.82%、1.31%、1.55%(wt%, daf),工业分析固定碳 FC_{daf} 、挥发分 V_{daf} 和灰分 A_d 分别为 5.73%、94.27%和 9.12%.

1.2 试验方法

如图 1 所示,热解试验在 GF11Q-B 箱式气氛炉中进行.焦油冷凝装置置于-20℃的冰盐浴中,由 4 个装有适量丙酮吸收液和玻璃珠的焦油收集瓶串联组成.将 100g(± 0.01 g)样品置于 500mL 的坩埚中,放入热解炉,关闭炉膛,以 300mL/min 的流量通入氩气 30min,将炉膛内的空气排空,随后控制氩气流量为 150mL/min,以 10℃/min 的升温速率从室温分别升至 600、700 和 800℃的终温,到达终温后停留 1.0h.热解产生的可凝性气体经焦油冷凝装置收集.

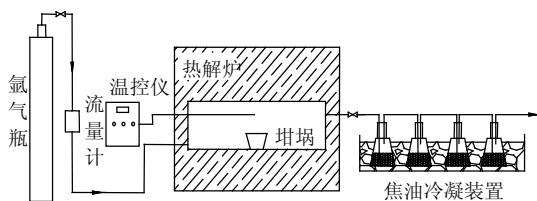


图 1 试验装置

Fig.1 Flow chart of experimental set-up

1.3 焦油预处理

将收集的焦油用 0.45 μ m 有机系微孔滤膜过滤,除去其中的残渣.用乙酸乙酯(色谱纯)清洗管路、收集瓶以及其中的玻璃珠,清洗液与焦油一

同过滤.将过滤处理的焦油,加入 7g 5Å 分子筛并在水平振荡摇床上振荡 1h,再向其中加入无水硫酸钠将其干燥.采用旋转蒸发仪,在 40℃ 条件下,将干燥脱水焦油中的乙酸乙酯去除,处理后的焦油用于元素和 GC-MS 分析.在进行 GC-MS 分析前,将焦油与有机溶剂以 1g:10mL 的比例混合,其中有机溶剂为正己烷(色谱纯)和丙酮(色谱纯)的混合物(1:1,v/v).

1.3 分析方法

1.3.1 元素分析 原料和热解产物的元素组成采用 vario ELLIII-CHNS-O 型元素分析仪测定.

1.3.2 焦油化学组成 采用气质联用仪 (GC-MS 6890N/5973,美国 Agilent 公司)对焦油组成成分进行分析测试.GC 条件为:HP-5ms 二甲基聚硅氧烷色谱柱(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.5 μ m);载气为 He,流速为 0.5mL/min;进样口温度 290℃,不分流进样,进样量为 1 μ L;色谱柱升温程序:起始温度 50℃,保持 2min,以 3℃/min 升至 110℃,保持 3min,再以 3℃/min 升至 290℃,保持 5min.MS 条件为:EI 源,离子源温度为 230℃,轰击能量 70ev,接口温度 280℃,传输线温度 325℃,四级杆温度 200℃,扫描模式: Full Scan.

2 结果与讨论

2.1 焦油的元素含量

表 1 为焦油的元素分析结果.

表 1 焦油的元素分析

Table 1 Ultimate analysis of tars obtained at different temperatures

热解终温 (℃)	元素分析(wt%, daf)				
	C	H	N	S	O
600	74.49	7.75	2.40	0.75	10.52
700	76.69	7.32	2.26	0.59	10.79
800	83.42	7.45	2.37	0.53	6.27

从表 1 可以看出,C 元素是焦油的主要组成元素,随着热解终温从 600℃ 升高至 800℃,C 含量从 74.49%增至 83.42%. Li 等^[12]的研究结果也表明,随着热解终温的升高,焦油中 C 含量逐渐增加.与原料相比,焦油中 C 元素含量明显提高,这表明

焦油是一种高度碳化的物质,可用作碳基复合材料.提高热解终温,有利于提高焦油碳化程度,这与相关的文献报道是一致的^[13].

根据垃圾原料、焦油和炭的元素(表 2)分析结果,作三者 Van Krevelen 图,如图 2 所示.

表 2 炭的元素分析

Table 2 Ultimate analysis of chars obtained at different temperatures

热解终温 (°C)	元素分析(wt%, daf)				
	C	H	N	S	O
600	56.24	2.27	2.30	0.33	13.52
700	57.76	1.46	2.02	0.28	12.38
800	56.13	0.96	1.56	0.30	12.32

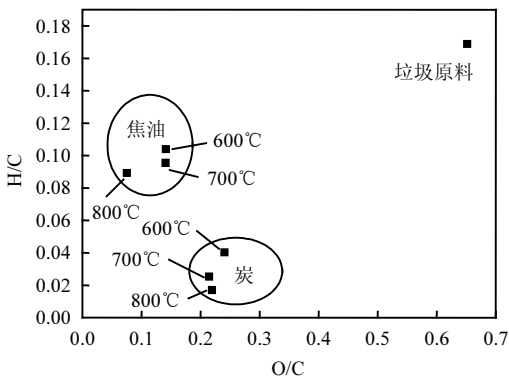


图 2 垃圾原料、炭和焦油的 Van Krevelen

Fig.2 Van Krevelen diagram of MSW, char and tar

从图 2 可以看出:与原料相比,焦油 O/C 和 H/C 均明显减小,表明焦油的极性低于原料,而芳香性高于原料;与炭相比,焦油的 H/C 明显偏大,O/C 明显偏小,表明焦油的芳香性和极性均低于炭;随着热解终温的升高,焦油的 H/C 和 O/C 逐渐降低,800℃焦油的芳香性最强,极性最弱.

2.2 焦油的化学成分

表 3 为焦油的 GC-MS 分析结果.从表 3 可以看出,MSW 热解焦油的化学成分种类繁多,已检测出的成分有百余种,包括烷烃、烯烃、酚、醛、酮、酯、酸、单环芳烃、多环芳烃以及一些杂环化合物.表 4 为焦油中各类化合物的相对含量.

表 3 焦油的化学成分

Table 3 Chemical composition of tars derived from OFMSW pyrolysis

化合物名称	分子式	相对含量(%)		
		600℃	700℃	800℃
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	0.40	0.14	0.12
1-甲基-1,4-环己二烯	C ₇ H ₁₀	0.06	—	—
1,3,5,7,9-五烯-环[4.4.1]	C ₁₀ H ₈	0.10	—	—
癸烷	C ₁₀ H ₂₂	0.41	—	—
1-十二烯	C ₁₂ H ₂₄	0.85	—	—
1H-非那烯	C ₁₃ H ₁₀	1.50	0.91	0.18
苯酚	C ₆ H ₆ O	1.10	0.14	—
2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	1.49	—	—
4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	0.65	0.12	—
丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	0.37	—	—
糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.13	—	—
2-甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₈ O	—	—	0.09
4-甲基-3-戊烯-2-酮	C ₆ H ₁₀ O	—	—	0.11
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.71	—	—
苯乙酮	C ₈ H ₈ O	0.16	—	—
棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	—	—	0.07
1,2-苯二酸单(2-乙基)己酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.12	0.37	0.06
甲苯	C ₇ H ₈	0.71	0.23	—
乙苯	C ₈ H ₁₀	0.29	0.31	0.07
1,3-二甲基苯	C ₈ H ₁₀	0.44	—	—
对二甲苯	C ₈ H ₁₀	2.21	1.52	0.84
苯乙烯	C ₈ H ₈	0.17	—	—
丙基苯	C ₉ H ₁₂	0.16	—	—
异丙基苯	C ₉ H ₁₂	0.23	—	—
1-乙基-2-甲基苯	C ₉ H ₁₂	0.40	—	—
1-乙基-3-甲基苯	C ₉ H ₁₂	3.04	—	—
1-乙基-4-甲基苯	C ₉ H ₁₂	0.97	0.14	—
1,3,5-三甲基苯	C ₉ H ₁₂	1.08	0.32	—
α-甲基苯乙烯	C ₉ H ₁₀	2.74	0.67	0.52
1-乙烯基-3-甲基苯	C ₉ H ₁₀	—	—	1.44
1-乙烯基-4-甲基苯	C ₉ H ₁₀	—	0.11	0.07
2-丙烯基苯	C ₉ H ₁₀	0.17	—	—
丁基苯	C ₁₀ H ₁₄	0.07	—	—
1-甲基-2-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	0.35	—	—
1-甲基-4-(2-丙烯基)苯	C ₁₀ H ₁₄	0.16	—	—
2-乙基-1,4-二甲苯	C ₁₀ H ₁₄	0.32	—	—
4-乙烯基-1,2-二甲苯	C ₁₀ H ₁₂	0.11	—	—
2-乙烯基-1,4-二甲苯	C ₁₀ H ₁₂	—	0.14	—
1,3-二乙烯苯	C ₁₀ H ₁₀	1.73	5.38	2.76
联苯	C ₁₂ H ₁₀	1.45	3.49	4.79
联苯烯	C ₁₂ H ₈	0.63	1.51	—
4-甲基-1,1'-联苯	C ₁₃ H ₁₂	0.19	—	—
(E)-1,2-二苯乙烯	C ₁₄ H ₁₂	—	0.13	0.72
4-乙烯基-1,1'-联苯	C ₁₄ H ₁₂	0.86	0.09	0.06
1,3-二苯丙烷	C ₁₅ H ₁₆			

续表 3

化合物名称	分子式	相对含量(%)		
		600℃	700℃	800℃
三亚苯	C ₁₈ H ₁₂	0.35	1.47	0.19
间三联苯	C ₁₈ H ₁₄	—	—	0.16
联三苯	C ₁₈ H ₁₄	—	0.15	—
5'-苯基-1,1':3',1''-三联苯	C ₂₄ H ₁₈	0.21	0.27	0.17
萘	C ₁₀ H ₈	8.94	22.84	27.45
1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	9.60	8.75	2.76
1-乙基萘	C ₁₂ H ₁₂	1.23	—	—
1,2-二氢萘	C ₁₀ H ₁₀	0.36	0.14	0.08
1,3-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	0.60	0.55	0.34
2,3-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	0.54	—	0.32
2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	1.22	—	—
2,7-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	2.28	0.83	0.46
2-乙烯基萘	C ₁₂ H ₁₀	1.01	0.98	0.89
2-苯基萘	C ₁₆ H ₂₂	1.50	1.55	0.07
2-苄基萘	C ₁₇ H ₁₄	0.14	—	—
1,2'-联二萘	C ₂₀ H ₁₄	—	—	0.16
1,1'-联二萘	C ₂₀ H ₁₄	—	—	0.08
2,2'-联二萘	C ₂₀ H ₁₄	—	—	0.15
蒽	C ₁₄ H ₁₀	0.64	2.55	—
2-甲基蒽	C ₁₅ H ₁₂	—	0.86	—
1-乙烯基蒽	C ₁₆ H ₁₂	—	—	0.32
2-乙烯基蒽	C ₁₆ H ₁₂	—	—	0.54
9-乙烯基蒽	C ₁₆ H ₁₂	0.51	0.75	0.71
荧蒽	C ₁₆ H ₁₀	0.35	2.09	4.78
1-甲基苯并[a]蒽	C ₁₉ H ₁₄	—	—	0.21
苯并[e]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	—	0.50	—
菲	C ₁₄ H ₁₀	1.82	7.34	13.46
1,2-二氢菲	C ₁₄ H ₁₂	—	0.09	0.06
2-甲基菲	C ₁₅ H ₁₂	2.14	0.67	2.26
4H-环戊[DEF]菲	C ₁₅ H ₁₀	0.28	—	—
3,6-二甲基菲	C ₁₆ H ₁₄	0.09	—	—
4H-环五菲	C ₁₅ H ₁₀	—	0.74	0.93
蒾	C ₁₃ H ₁₀	1.61	3.18	3.27
1-甲基-9H-蒾	C ₁₄ H ₁₂	—	—	0.34
2-甲基-9H-蒾	C ₁₄ H ₁₂	2.91	0.63	0.37
2,3-二甲基-9H-蒾	C ₁₅ H ₁₄	0.35	—	—
11H-苯并[b]蒾	C ₁₇ H ₁₂	0.68	1.05	1.93
二氢化茚	C ₉ H ₁₀	0.44	0.16	—
2-甲基茚	C ₁₀ H ₁₀	5.73	1.15	0.52
2-甲基-1H-茚	C ₁₀ H ₁₁	—	0.20	—
1,3-二甲基-1H-茚	C ₁₁ H ₁₂	1.35	—	—
2-乙基-1H-茚	C ₁₁ H ₁₂	0.33	—	—
2-苯基-1H-茚	C ₁₅ H ₁₂	0.35	—	—
芘	C ₁₆ H ₁₀	0.68	2.99	5.12
1-甲基芘	C ₁₇ H ₁₂	0.55	1.12	0.64
3,4-二氢环戊并[cd]芘	C ₁₈ H ₁₂	—	—	0.54
环戊并[cd]芘	C ₁₈ H ₁₀	—	—	0.31
苯并[e]芘	C ₂₀ H ₁₂	—	0.88	3.64

续表 3

化合物名称	分子式	相对含量(%)		
		600℃	700℃	800℃
1,12-苯并芘	C ₂₂ H ₁₂	—	0.23	1.07
蒽	C ₁₃ H ₁₀	—	0.56	0.40
芘	C ₁₂ H ₁₀	—	—	0.24
花	C ₂₀ H ₁₂	—	—	0.18
二氢芘	C ₁₂ H ₁₀	0.41	0.29	—
喹啉	C ₉ H ₇ N	—	0.20	0.23
2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮	C ₉ H ₁₅ NO ₃	—	—	0.08
吡啶	C ₈ H ₇ N	—	—	0.10
1,3,5-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	—	0.09	—
二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	—	—	0.15
1,4:3,6-二脱水-α-d-呋喃葡 萄糖	C ₆ H ₈ O ₄	—	0.44	—

MSW 热解过程中,物料发生脱水、裂解等反应,在焦油中生成烷烃、烯烃、酮、醛、酯、酚、苯系物等物质.在醛类化合物中,糠醛可能源于 5-甲基糠醛(由纤维素转化为而来)的脱甲氧基反应^[14].酸类物质可能源于 5-甲基糠醛的分解^[15].苯酚类化合物可能来自于烃类的热解或木质素的分解^[13].呋喃可能源于纤维素和半纤维素的分解^[7].甲苯、乙苯等单环芳烃可能是由小分子烷烃和烯烃在高温下聚合而成^[16].随着热解终温的升高,醛、酮、酸等物质分解成自由基并发生自由基间的重组等反应,生成其他物质,其含量逐渐减少,如酸类物质可在较高的温度下发生断裂和重整,生成 CO₂;酮类化合物可通过环化反应等生成酚类化合物^[17].

表 4 焦油中各类化合物的含量
Table 4 Relative content of chemical components of tars obtained at different temperatures

化合物种类	相对含量(%)		
	600℃	700℃	800℃
烷烃	0.40	0.14	0.12
烯烃	1.42	—	—
苯酚及其衍生物	4.09	1.05	0.18
酸	0.65	0.12	—
醛	0.37	—	—
酮	0.84	—	0.20
酯	0.16	—	0.07
单环芳烃	13.74	3.81	3.00
多环芳烃	54.06	76.16	83.45
杂环化合物	—	0.73	0.56

表 3、表 4 表明,多环芳烃(PAHs,C₁₀~C₂₄)是焦油的主要成分,随着热解终温从 600℃ 升高至 800℃, PAHs 含量从 54.06% 增至 83.45%,这与相关文献^[6]的研究结果一致,也与焦油的 H/C 变化趋势是一致的.焦油中 PAHs 含量高,一方面是由于芳香族化合物发生分解反应所需的活化能较高,在高温下难以发生分解反应^[18];另一方面是高温热解过程会生成大量的 PAHs. PAHs 生成机理很多,被广泛接受的是 Diels-Alder 反应理论,即在高温下烷烃经脱氢变成烯烃和二烯烃,烯烃和二烯烃经合成反应生成多环芳烃的前驱物—苯,然后苯通过氢原子的解吸,乙烯分子的加成反应生成 PAHs 或通过苯环的缩聚反应直接生成 PAHs^[7],这些反应在高温下更易发生^[19].此外,酚也是 PAHs 的前驱物,在酸性条件下,木质素的醚键断裂形成酚类物质,然后,酚类化合物失去 CO 自由基进一步形成环戊二烯,环戊二烯失去一个 H 原子,生成环戊二烯自由基,进一步结合生成萘.萘失去一个 H 原子,产生相应的自由基,可以与环戊二烯自由基结合生成具有两个以上苯环的芳香化合物^[6].从表 4 可以看出,随着热解温度的升高,单环芳烃、烷烃、烯烃以及酚类物质的含量逐渐减少,因而可以推测 PAHs 主要通过 Diels-Alder 反应以及苯酚及其衍生物的自由基反应生成.

在焦油中,存在少量的含氮杂环化合物,如 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮等,这可能是由于原料中的蛋白质热裂解生成了焦油中的胺类化合物(环酰胺和线性酰胺),随着温度的升高焦油中的胺态-N 裂解生成含氮杂环化合物^[20].虽然在焦油的 GC-MS 分析结果中,几乎没有发现含硫和含氮的化合物,但在质谱图中,却发现了一些离子碎片,如 CH₂S⁺、(CH₂)₄C=N 等.

2.3 焦油中 PAHs 的组成

PAHs 是焦油的主要组成部分,了解其在焦油中的组成成分对焦油的综合利用至关重要.从表 3 可知,PAHs 由联苯、萘、蒽、菲、芘、茚、芴及其相应的衍生物组成,同时还含有少量的萵、茼和茿等.

图 3 为组成 PAHs 的各类化学物的分布图.

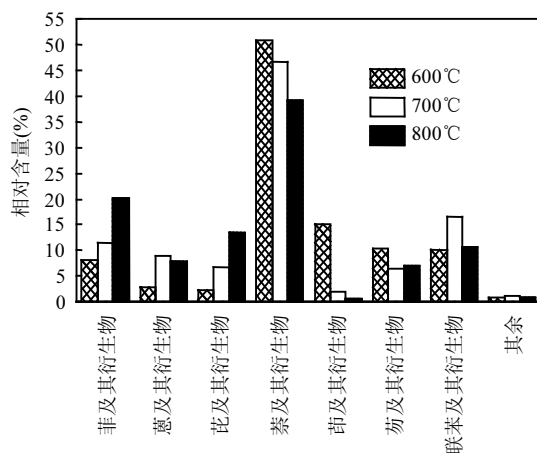


图 3 PAHs 的组成分布

Fig.3 Component distribution of PAHs

从图 3 可以看出,随着热解终温的升高,焦油中萘、茚、芴及其相应的衍生物的比例逐渐下降,而蒽、菲、芘及其相应的衍生物的比例相应增加,这可能是由于随着温度的升高,PAHs 中各成分间发生了相互转化^[21],如萘经过一系列的自由基反应可以生成菲或蒽^[22],芴环通过扩环或者重排反应可形成菲环结构^[23].萘及其衍生物是多环芳烃的主要成分,在热解终温 600、700、800℃ 时分别占 PAHs 的 50.72%、46.80%、39.26%,随着热解终温的升高其比例呈逐渐下降趋势,然而在热解终温 800℃ 的焦油中其比例仍最大.萘是重要的化工原料,可以从焦油中提取萘等化学物质,用于制备染料、树脂、溶剂、驱虫剂等.

3 结论

3.1 C 是焦油的主要组成元素,随着热解终温的升高,焦油中 C 含量逐渐增加.垃圾热解焦油富含 C 元素,可用作碳基复合材料.

3.2 焦油的芳香化程度高原料而低于热解炭,焦油的极性低于原料和热解炭,随着热解终温的升高,焦油的 H/C 和 O/C 逐渐降低.

3.3 PAHs 是焦油的主要成分,其含量随着热解终温的升高而增加.PAHs 主要通过 Diels-Alder 反应以及苯酚及其衍生物的自由基反应生成.萘及其衍生物是焦油 PAHs 的主要成分.

参考文献:

- [1] Asadieraghi M, Daud W M A W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014,82:71-82.
- [2] He M Y, Xiao B, Liu S M, et al. Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010,87(2):181-187.
- [3] 常风民,王启宝,SEGUN Giwa,等.城市污泥两段式催化热解制合成气研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(3):804-810.
- [4] Jeffery S, Verheijen F G A, Van Der V M, et al. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2011,144(1):175-187.
- [5] Sun L S, Shi J M, Xiang J, et al. Study on the release characteristics of HCN and NH₃ during coal gasification [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010,5(3):403-407.
- [6] Liu J H, Hu H Q, Jin L J, et al. Integrated coal pyrolysis with CO₂ reforming of methane over Ni/MgO catalyst for improving tar yield [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010,91(4):419-423.
- [7] Yu H M, Zhang Z, Li Z S, et al. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification [J]. *Fuel*, 2014,118:250-256.
- [8] Ates F, Miskolczi N, Borsodi N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties [J]. *Bioresource Technology*, 2013,133:443-454.
- [9] Song K L, Wu Q L, Zhang Z, et al. Fabricating electrospun nanofibers with antimicrobial capability: A facile route to recycle biomass tar [J]. *Fuel*, 2015,150:123-130.
- [10] Wang P F, Jin L J, Liu J H, et al. Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres [J]. *Fuel*, 2013,104:14-21.
- [11] Ates F, Islkdag M A. Influence of temperature and alumina catalyst on pyrolysis of corncob [J]. *Fuel*, 2009,88(10):1991-1997.
- [12] Li S J, Sanna A, Andresen J M, et al. Influence of temperature on pyrolysis of recycled organic matter from municipal solid waste using an activated olivine fluidized bed [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011,92(9):1776-1782.
- [13] Chen Y Q, Yang H P, Wang X H, et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2012,107:411-418.
- [14] Li S, Lyons-Hart J, Banyasz J, et al. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: An experimental study of cellulose pyrolysis [J]. *Fuel*, 2001,80(12):1809-1817.
- [15] Patwardhan P R, Dalluge D L, Shanks B H, et al. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(8):5265-5269.
- [16] 武伟男.城市污水污泥微波高温热解油类产物特性研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [17] Gunawardena D A, Fernando S D. Thermal conversion of glucose to aromatic hydrocarbons via pressurized secondary pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(21):10089-10093.
- [18] 李帅丹,陈雪莉,刘爱彬,等.固定床中纤维素热解及其焦油裂解机理研究 [J]. *燃料化学学报*, 2014,42(4):415-419.
- [19] Koo J K, Kim S W, Seo Y H. Characterization of aromatic hydrocarbon formation from pyrolysis of polyethylene-polystyrene mixtures [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 1991,5(4):365-382.
- [20] Ratcliff M A, Medley E E, Simmonds P G. Pyrolysis of Amino Acids. Mechanistic Considerations [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1974,39(11):1481-1490.
- [21] 任浩华,王 帅,王 芳,等.PVC 热解过程中 HCl 的生成及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(8):2460-2469.
- [22] Marinov N M, Pitz W J, Westbrook C K, et al. Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame [J]. *Combustion & Flame*, 1998, 114(1/2):192-213.
- [23] 林双政.菲衍生物的合成及在不对称催化中的应用 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2009.

作者简介: 张尚毅(1965-),男,重庆人,博士研究生,主要从事固体废物处理与资源化研究。