

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2023025

生物质热解过程中氮元素迁移转化机制研究进展

陆 强¹, 赵 微¹, 夏源谷¹, 刘 吉^{1,2,*}, 蒙含仙¹, 郭学文¹, 胡懿菡¹, 胡 斌¹

(1. 华北电力大学 新能源发电研究中心, 北京 102206; 2. 华北电力大学 苏州研究院, 江苏 苏州 215123)

摘 要: 利用热解技术将生物质转化为高值含氮化学品或含氮炭材料能够显著提升生物质的利用价值, 且明显降低含氮物质带来的环境污染风险。因此, 明晰热解过程中氮元素的迁移转化机制对促进生物质热解技术的开发具有重要意义。本研究归纳了不同种类生物质中氮元素的赋存形式及含量; 以固、液、气相热解产物中氮元素的分布为基础, 概述了氮元素从生物质向热解产物迁移转化的反应机制; 总结了燃料性质、预处理方法及热解条件对氮元素迁移转化的影响, 并对未来生物质热解过程中氮元素迁移转化机制的研究方向进行了展望。

关键词: 生物质; 热解; 含氮化合物; 迁移转化

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Research on the migration and transformation mechanism of nitrogen during biomass pyrolysis

LU Qiang¹, ZHAO Wei¹, XIA Yuan-gu¹, LIU Ji^{1,2,*}, MENG Han-xian¹,
GUO Xue-wen¹, HU Si-han¹, HU Bin¹

(1. National Engineering Research Center of New Energy Power Generation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Suzhou Institute of North China Electric Power University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Biomass can be converted into high-value nitrogen-containing chemicals and nitrogen-containing carbon materials by pyrolysis technique, which significantly increases the value of biomass and lowers the risk of environmental pollution by nitrogen-containing pollutants. Therefore, a good understanding of the migration and conversion mechanisms of nitrogen during pyrolysis is critical for the advancement of biomass pyrolysis technique. Herein, the forms and contents of nitrogen in biomass were first summarized. Afterward, the transformation process of nitrogen from biomass to pyrolysis products was discussed based on the distribution of nitrogen in the solid, liquid, and gaseous pyrolysis products. Finally, the effects of fuel properties, pretreatment methods and pyrolysis conditions on the migration and transformation of nitrogen were discussed carefully. In addition, an outlook for future research on nitrogen migration in biomass pyrolysis process was provided.

Key words: biomass; pyrolysis; nitrogen-containing compounds; migration and transformation

能源是人类赖以生存的重要物质基础, 长期以来化石能源支撑了工业文明发展^[1], 同时也造成了环境污染、气候变化等影响人类生存发展的现实难题, 现阶段亟需发展清洁的可再生能源以实现人类社会的绿色可持续发展^[2]。生物质是可再生的能源, 也是唯一可再生的碳源, 具有分布广、可存储运输、零碳排放等特点^[3]。中国主要生物质资源年产量超过 30 亿吨^[4], 其资源化利用对于中国能源低碳转型和双碳战略具有重要意义。

生物质包括农业废弃物、林业废弃物、城市生物质废弃物、污水污泥等^[4]。热转化是一类重要

的生物质利用技术, 其反应基础是生物质的受热分解, 简称为热解, 即生物质在高温绝氧(或贫氧)条件下转化为固体炭、生物油和热解气的过程^[5]。很多生物质中含有丰富的氮元素, 利用热解技术可以制备多种含氮芳香性杂环化合物及其衍生物, 如吡咯、吡啶和吡啶类化合物等, 可广泛应用于医药、农药、染料及精细化工等领域^[6]。此外, 生物质热解得到的含氮焦炭也可进一步用于制备土壤改良剂、低成本的吸附剂、超级电容器等^[7]。然而, 生物质热解过程中氮元素的迁移转化极为复杂, 除了迁移至固相和液相产物外, 也会迁移至

Received: 2023-01-05; Revised: 2023-02-26

* Corresponding author. Tel: 01061772030, E-mail: liujipower@126.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52006069, 52276189), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20221248) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2020DF01, 2020MS020).

国家自然科学基金(52006069, 52276189), 江苏省自然科学基金(BK20221248)和中央高校基本科研业务费(2020DF01, 2020MS020)资助

气相,在在有氧条件下形成氮氧化物(NO_x)等污染物。因此,需要在深入了解氮元素迁移转化机制的基础上,开发热解反应调控方法,以实现生物质热解过程中含氮污染物的控制以及高值含氮产品的制备^[8]。

对生物质热解过程中氮元素的迁移转化进行研究,不仅对深入了解生物质的热解反应机理至关重要,而且对热解技术在生物质能领域的推广应用乃至对中国能源消费结构的优化都具有重要的意义。基于此,本研究梳理了氮元素在生物质热解过程中迁移转化机理的研究进展。归纳了生物质中氮元素的赋存形式及含量,综述了氮元素向固相、液相和气相热解产物的迁移转化过程,讨论了原料的理化性质(原料粒径、组成成分及含量和矿物元素种类及含量)、预处理方式、以及热解条件(热解温度、升温速率、热解压力和热解气氛)对氮元素迁移转化及产物分布的影响机制,以期为生物质资源的清洁高效利用提供参考。

1 生物质氮含量及氮的赋存形式

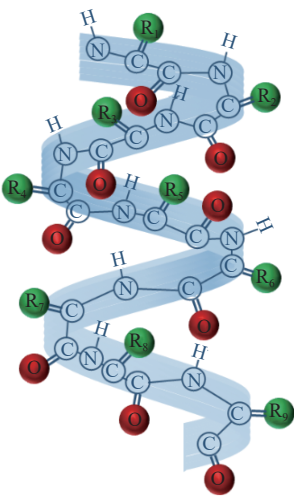
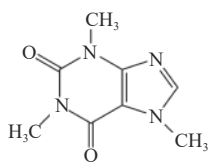
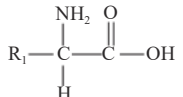
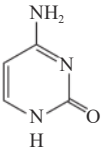
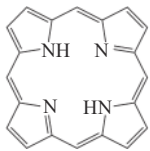
生物质资源可大致分为四类,农业废弃物、林业废弃物、城市生物质废弃物和污水污泥。其中,

农业废弃物主要包括农作物秸秆、农业加工副产品以及禽畜粪便等,城市生物质废弃物以厨余垃圾为主^[9]。农作物秸秆和林业废弃物主要是木质纤维素类生物质,不同原料的含氮量差异较大,大部分为0.3%–5.0%;一般豆科植物的含氮量高于禾本科植物,禾本科植物的含氮量高于木本植物^[10];此外,在不同地点生长的同种类植物及同种植物不同部位的含氮量均不相同,种子、叶子中的含氮量要高于茎秆和根系^[11]。厨余垃圾中的含氮量约为3.9%,污水污泥中的含氮量为7.23%–10.58%,禽畜粪便中的含氮量为2.15%–4.28%^[12–14]。

不同生物质中氮的赋存形式复杂多样(如表1所示),农林生物质中的氮来源于土壤中游离的 NO_3^- 和 NH_4^+ ,以及氨基酸、酰胺、尿素等可溶性的有机氮化合物,主要存在于蛋白质中。农林生物质中蛋白质氮占全氮的比例可达30%–90%^[15],部分氮以游离氨基酸、多肽、核酸、单核苷酸、生物碱、无机氮和叶绿素等形式存在^[16];厨余垃圾和污水污泥中氮的赋存形式主要为蛋白质和游离氨基酸,也有少量生物碱^[17];禽畜粪便中的氮以氨和尿素的形式存在^[18]。

表1 生物质中常见氮的赋存形式

Table 1 Forms of nitrogen in biomass

| N-functionalities | Structure | N-functionalities | Structure |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Protein |  | Alkaloids (caffeine) |  |
| Free amino acids |  | Inorganic-N | NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ |
| Nucleic acids and mononucleotides |  | Chlorophyll |  |

2 生物质热解过程中氮元素的迁移转化

2.1 氮元素在热解产物中的分布

生物质热解生成固、液、气三相产物, 氮元素也相应地迁移转化到热解产物中。不同类别生物质原料热解产物中含氮组分的赋存形式大致相同, 但含量大相径庭。气相热解产物中的氮元素(气相-N)主要以 NH_3 和 HCN 的形式存在, 也有部分以 HNCO 和 N_2 等形式存在^[19]; 液相和固相产物中氮元素(液相-N 和固相-N)主要以胺-N、杂环-N 和腈-N 的形式存在。木本、草本类生物质热解得到的液相-N 主要以吡啶-N 为主, 且木本植物热解液相产物中的吡啶产率高于草本植物^[20]; 固相-N 主要有酰胺-N、氨基-N、胺-N、吡咯-N、吡啶-N、季-N 和氧化物-N^[21]。对于豆类热解产物, 液相-N 的主要成分为胺-N、杂环-N 和腈-N 化合物, 固相-N 主要以蛋白质-N、吡咯-N、吡啶-N、季-N、腈-N 的形式存在^[22]。厨余垃圾热解得到的液相-N 主要以腈类、含有一个或两个氮原子的杂环化合物、酰胺类、胺类和脒类化合物的形式存在; 气相-N 以 NH_3 为主, 还含有一定量的乙腈、丙腈^[23]。污水污泥热解液相产物中氮含量最高的是杂环类化合物(8.05%–17.67%), 其次是胺类(2.56%–5.22%)和腈类(1.66%–5.62%); 其中, 杂环类化合物主要包括吡咯类(0.98%–5.04%)、吡啶类

(4.38%–11.77%), 以及一定量的吡啶、喹啉和呋啶^[24]。值得注意的是, 含氮化合物在不同热解条件下可以相互转化, 相对稳定的酰胺-N、氨基-N、胺-N 可通过交联反应二聚或环化形成吡咯-N、吡啶-N。随着温度的升高, 一部分吡咯-N、吡啶-N 转化为更稳定的季-N 和氧化物-N, 大分子含氮化合物在高温下也会分解形成气相-N, 下面将重点讨论氮元素从生物质原料向热解产物迁移转化的反应机制。

2.2 生物质热解过程中的氮元素迁移转化机制

生物质热解过程中氮元素的迁移转化过程简要概括如图 1 所示, 包括两个阶段。第一阶段中, 氮元素首先随挥发分析出, 小分子的挥发-N 主要是 NH_3 、 HCN 和 HNCO , 以气相-N 形式释放; 大分子气相-N 则冷凝变为液相-N^[25]。第二阶段中, 初级热解产物发生一系列均相和非均相二次反应, 包括裂解、重构、脱氢、脱水、缩合、聚合、氧化和气化反应等^[26]; 液相、固相和气相中的含氮大分子进一步发生裂解生成 HCN 、 NH_3 、 HNCO 、 NO 、 N_2 等气相-N, 少部分含氮物质聚合生成固相-N(焦炭-N); 部分不稳定的焦炭-N 也会发生二次分解形成含氮杂环类液相-N。当热解环境中存在 O_2 时, 焦炭-N 和气相-N 会被氧化为 NO_x 和 N_2 ^[27]。

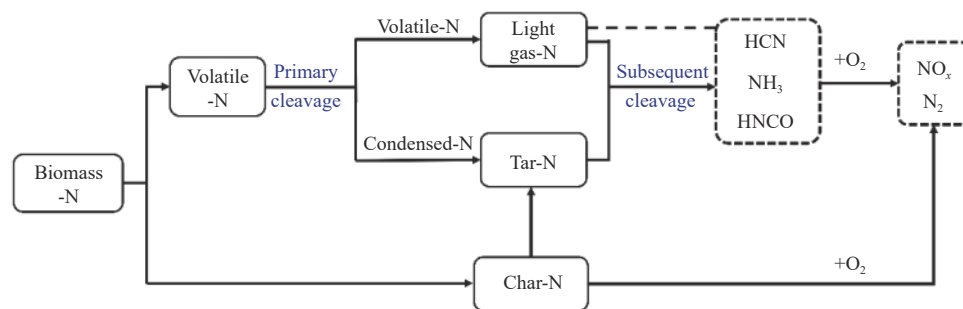


图 1 生物质热解过程中氮元素的迁移特性^[28,29]

Figure 1 Migration characteristics of nitrogen during biomass pyrolysis^[28,29]

由于蛋白质氮是生物质中氮的主要赋存形式, 因此, 进一步介绍蛋白质氮的迁移转化过程。如图 2 所示, 蛋白质大分子首先分解形成氨基酸, 随后氨基酸-N 通过直接裂解、环化等反应迁移转化到三相产物中^[30]。液相产物主要包括胺-N、杂环-N、酰胺-N 和腈-N。胺-N 生成的主要反应有氨基酸的脱羧反应, 氨基酸、 NH_3 、 $-\text{NH}_2$ 和脂肪酸的脱水反应, 杂环氨基酸的直接裂解反应, 脂肪族氨基酸和脂肪酸的环化反应。杂环-N 的来源主要有

三种, 一是氨基酸的直接裂解/环化反应; 二是胺类的环化/二聚化反应; 三是一部分氨基酸首先聚合生成焦炭, 焦炭中的部分杂环-N 基团发生二次裂解形成液相的含氮杂环^[31]。酰胺-N 主要来源于氨基酸、 NH_3 、 $-\text{NH}_2$ 和脂肪酸的脱水反应, 杂环氨基酸的直接裂解反应, 脂肪族氨基酸或脂肪酸的环化反应^[30], 以及胺类与长链脂肪酸的脱水反应^[32]。腈-N 来源于胺类、酰胺、含氮杂环的脱氢、脱水或开环反应^[33]。气相产物主要包括 NH_3 、 HCN 和

HNCO等,均来源于含氮大分子的裂解或氢转移反应,胺-N与酰胺-N分解生成 NH_3 ,腈-N分解生成HCN,酰胺-N转化生成HNCO,杂环-N能够生成 NH_3 、HCN和HNCO三种气相产物。含氮杂环

是生成气相产物的重要化合物,其含N环的大小、杂环的大小和取代基的类型在HCN和 NH_3 的形成中起着重要作用^[34],详细的反应机理在下节进行介绍。

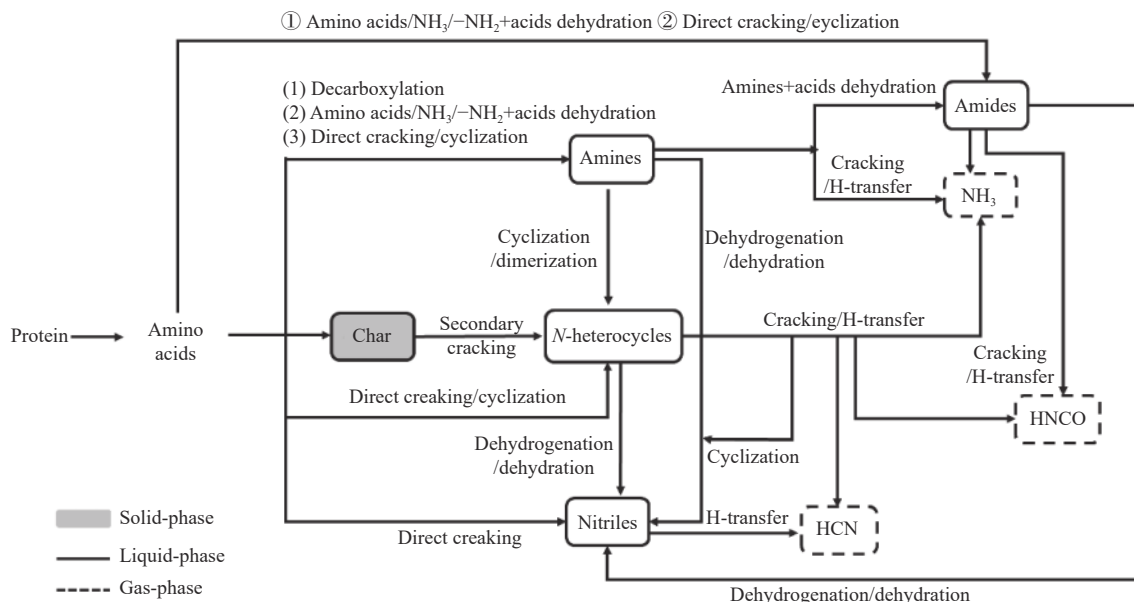


图2 蛋白质氮的迁移转化^[29,35]

Figure 2 Migration and transformation of protein nitrogen^[29,35]

2.3 含氮杂环化合物向气相-N的转化

含氮杂环化合物是固相和液相热解产物中的主要含氮化合物,是氮元素在三相产物间转化的关键中间体,其在高温下($>600\text{ }^\circ\text{C}$)的分解是气相含氮产物的重要来源。目前,多数研究基于吡啶和2,5-二酮哌嗪等模型化合物,通过实验和计算模拟研究含氮杂环向气相含氮产物的转化机理,其中量子化学计算方法可以在分子水平上揭示详细的分解反应路径,在气相含氮产物生成机理研究方面发挥了重要作用。

吡啶是一种典型的含有一个氮原子的六元杂环化合物,其结构可看作苯的一个碳原子被氮原子取代。Adamczyk等^[36]检测到吡啶热解的主要含氮产物为HCN和部分 NH_3 ,同时还有乙烯基乙炔和双乙炔等非含氮产物^[37];据此,作者猜测吡啶分解是由C-H键断裂引发的(图3),C-H键断裂后吡啶形成链式氰基自由基,随后经复杂的分解反应形成含氮气体产物。Ninomiya等^[38]利用半经验方法计算了吡啶的分子轨道,证实了上述猜想,C-H键断裂破坏了吡啶环的稳定性,吡啶环依次从最弱的连接键断键形成分解片段,热解过程中C-N键断裂形成腈类或氨基类中间体,最后形成

HCN和 NH_3 ^[39]。此外,部分学者认为,氢转移反应也是吡啶热解过程中重要的初始反应(图3)^[40,41]。Liu等^[42]基于密度泛函理论对比计算了吡啶热解过程中初始的氢转移反应和C-H键断裂反应,结果表明,C-H键断裂反应通常比氢转移反应的能垒更高。

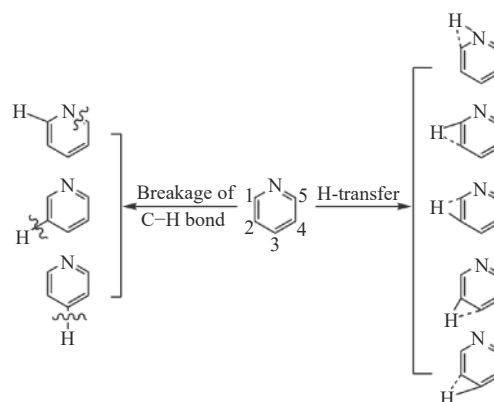


图3 吡啶热解的初始反应^[42]

Figure 3 Initial reactions of pyridine pyrolysis^[42]

2,5-二酮哌嗪是含有两个氮原子的六元杂环化合物,其结构与吡啶相似,可看作苯的两个对位碳原子被氮原子取代,且在氮原子邻位形成C=O双键。2,5-二酮哌嗪的热解产物包括 α -内酰胺、 β -

内酰胺和一些小分子, 如 H_2CCO 、 CO 、 H_2 、 NH_3 、 HNCO 和 HCN 。图 4 总结了 2,5-二酮哌嗪的两种分解模式^[43,44]。第一种是 2,5-二酮哌嗪直接经历环缩反应, 生成杂环-N 中间体, 接着进行开环、分解等反应形成 HCN 、 HNCO 等; 第二种是 C-C 或 C-N 键的随机断裂, 形成多种链状或环状片段, 然后分解得到 HCN 、 HNCO 和 NH_3 。Hansson 等^[45] 提出, 杂环-N 的分解可能是由 C-C 键或 C-N 键的直接断裂引起的。Khavani 等^[43] 认为, 除了 C-C 键或 C-N 键直接裂解, 氢转移反应也能够引发 2,5-二酮哌嗪的 C-C 键或 C-N 键裂解。Liu 等^[46] 根据上

述理论研究了三种 2,5-二酮哌嗪的初始反应: 通过氢转移引起 C-C 键断裂、通过氢转移引起 C-N 键断裂、C-C 和 C-N 键直接断裂; 在这些反应中, 对位 N 原子间氢转移引起的 C-N 键断裂所需的能垒最低, 间位 C 原子与 N 原子间氢转移引起的 C-C 键断裂需要的能垒最高; 基于上述初始反应, 2,5-二酮哌嗪最终会形成 NH_3 、 HCN 和 HNCO 三种气相成分; 生成 NH_3 的路径在低温 ($<400\text{ }^\circ\text{C}$) 下具有最低的能垒和最高的反应速率常数; 随着温度的升高 ($630\text{--}740\text{ }^\circ\text{C}$), 生成 HCN 的反应速率常数超过 HNCO 和 NH_3 ^[46]。

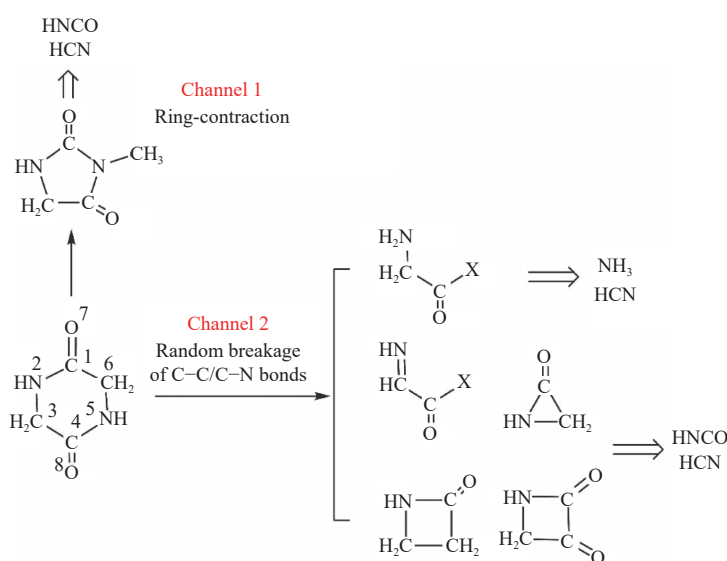


图 4 2,5-二酮哌嗪的分解模式^[43,46]

Figure 4 Decomposition mode of 2,5-diketopiperazine^[43,46]

2.4 腈类化合物向气相-N 的转化

腈类是生物质热解过程中重要的含氮中间体, 也是气相产物 HCN 的另一重要来源。目前, 对腈类化合物的分解机制研究报道较少, 实验研究主要集中于乙腈 (CH_3CN)、丙腈 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$)、丁腈 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$)、戊腈 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$) 和环丁腈 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{CN}$) 等腈类化合物的热解^[47,48]。Wu 等^[47] 指出腈类和二腈类化合物是吡咯和吡啶热解过程中重要的中间体, 吡咯的热解产物中有六种腈类化合物, 包括甲基异氰化物 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、氰化物 (NCCN)、异氰化物 (CNCN)、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ 、丙二腈 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$)、丁二腈 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$); 吡啶的热解中间产物有 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$ 、氰基乙炔 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$) 和苯腈 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$)。Metcalf 等^[48] 认为, CH_3CN 分解的反应步骤如图 5 所示, 首先, CH_3CN 中的 C-C 键断裂会得到 CH_3 自由基和 CN 自由基, C-H 键断裂会得到 CH_2CN 自由基和 H 自由

基; C-C 键断裂的键能较大 (517 kJ/mol), 因此, 初始反应更倾向于发生 C-H 键的断裂 (389 kJ/mol); 随后, 初始 C-H 键断裂得到的 CH_2CN 自由基和 H 自由基与 CH_3CN 继续反应分别生成 HCN 和 CH_3 自由基, CH_3 自由基与 CH_3CN 反应生成 CH_4 , 因而 HCN 和 CH_4 为 CH_3CN 的主要热解产物。

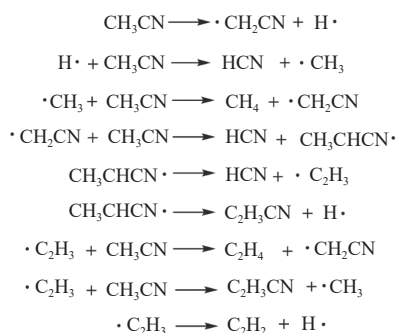


图 5 CH_3CN 的分解机制^[48]

Figure 5 Pyrolysis mechanism of acetonitrile^[48]

3 氮迁移转化的影响因素

生物质热解过程中氮元素的迁移转化及其在热解产物中的分布受众多因素影响,包括燃料的理化性质(原料粒径、组成成分及含量、矿物元素种类及含量)、预处理方式、热解条件(热解温度、升温速率、热解压力、热解气氛)等。

3.1 燃料的理化性质

3.1.1 原料粒径

生物质原料颗粒大小会影响热解过程的传热质,从而影响反应速率和氮元素的迁移转化。通常来说,小粒径有利于含氮气体的释放并减少二次反应的发生,从而促进气相含氮产物的生成。Ren等^[49]研究了平均粒径分别为0.1、0.5和1.5 mm的小麦秸秆的程序升温热解过程(以40 °C/min的加热速率由室温升温至800 °C),结果表明,随着粒径减小,挥发分脱除过程加快,加速了含氮气体的释放;此外,粒径减小促进了HCN、HNCO和NO的生成,不利于NH₃的生成。Veras等^[50]发现,在1077和1627 °C两种温度下,生物质原料粒径增大均会减少NO的形成,并推测是由于挥发分和焦炭中的燃料-N的转化率降低造成的。Tullin等^[51]指出,随着原料粒径的增大,在原料颗粒表面会形成一个富含燃料的区域,NO和热解过程中形成的HCN和NH₃能有效在边界层反应形成N₂,从而导致边界层中的挥发性燃料-N向NO的转化率下降。

3.1.2 组成成分及含量

不同种类生物质热解过程中氮元素的迁移转化有所不同,除了氮元素在原料中的赋存形式及含量的差异外,生物质原料的组成成分及含量对于氮元素的迁移转化也有重要影响。例如,禾本科植物和木本植物的基本组分纤维素、半纤维素和木质素,会影响气相产物的释放。

Hasson等^[45]分别对树皮、大豆和豌豆进行热解实验,在900 °C下,大豆热解产物中的HNCO/HCN比率与豌豆相同,树皮的HCN/NH₃比率略高于大豆。同样地,Yuan等^[52]研究了豆饼、稻草、奇纳树叶和松树锯末这四种生物质热解过程中HCN、NH₃和HNCO的生成规律,发现豆饼热解的主要含氮气相产物是NH₃,HCN的产率明显低于NH₃;而稻草、奇纳树叶和松树锯末热解的主要含氮气相产物是HCN,NH₃则很少。稻草、奇纳树叶和松树锯末的成分以纤维素、半纤维素和木质素为

主,三种生物质的HCN产率依次为稻草<奇纳树叶<松树锯末,与三种原料中木质素含量的排序相同;而豆饼中的纤维素、半纤维素和木质素之和仅为6%左右。据此推测,生物质中一部分氮与植物的细胞壁紧密结合,由于纤维素、半纤维素和木质素是细胞壁的主要成分,在热解过程中内层的纤维素和半纤维素之间会聚合形成杂环-N,杂环-N在后续分解形成的气相含氮产物主要为HCN。

3.1.3 矿物元素

生物质中含有多种矿物元素(Na、K、Ca、Mg、Fe、Al、Cu、Mn等),主要以金属氧化物、可溶性金属盐、非金属氧化物等形式存在^[53]。其中,农林生物质中的矿物元素以Si、Ca、K、Na为主^[53],污水污泥中钙盐和铁盐的含量非常高,禽畜粪便中K和Ca的含量较高^[54]。矿物成分对含氮化合物的影响是复杂的,取决于其种类和含量(如表2所示),通常矿物元素影响固相-N和液相-N的分布,进而影响气相-N的生成。

孙志向^[16]发现,Mg、K和Ca这三种金属元素对稻草、麦秆、杨木屑热解过程中氮转化的影响程度为K<Ca<Mg,KCl能够抑制NH₃、HNCO和NO的生成,有助于HCN的生成;CaCl₂能够抑制NH₃、HNCO和NO的生成,对HCN影响不大;MgCl₂能够抑制四种氮化物(HCN、NH₃、HNCO和NO)的生成。Ca元素在污水污泥热解中也有相同的作用,CaO的存在会降低污泥热解过程中NH₃的生成,但增加了HCN的排放;当温度达到1000 °C时,NH₃和HCN的生成急剧下降,同时伴随着N₂的生成^[55]。Ca元素通常会抑制胺类和杂环类的产生,但促进腈类生成,导致NH₃的生成量减少、HCN的生成量增加^[56]。Lin等^[57]研究了Fe₂O₃对豆类热解特性以及含氮气相产物生成的影响。结果表明,Fe₂O₃对NH₃、HCN、HNCO和CH₃CN的析出既有抑制作用又有促进作用,总体上抑制作用大于促进作用;抑制作用主要是由于羧酸铁盐或铁-氮复合物的形成抑制了气体的生成,促进作用是由于Fe₂O₃在蛋白质的热解过程中加剧了脱水 and 脱氢反应,这些反应促使大量H自由基和其他活性物质产生,它们进一步攻击环状或链状的含氮官能团,导致含氮气体释放增加。此外,Fe的价态对于氮的迁移转化具有不同的影响,研究表明,Fe₂(SO₄)₃能够抑制胺类和腈类的生成^[58];相反,FeSO₄则促进胺类和腈类的生成,减少了杂环类的生成^[56]。

表 2 矿物成分对含氮化合物生成的影响
Table 2 Effect of mineral composition on nitrogen-containing compounds formation

| Biomass | Temperature /°C | Mineral components | Mineral components: Raw materials | Effects on nitrogenous compounds | Ref. |
|---------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|
| Microalgae | 450–600 | Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ | – | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles↑ | [59] |
| Bean | 400–800 | Fe ₂ O ₃ | 1:10 | amines↑ N-heterocycles↓ nitriles↓ | [60] |
| | | Al ₂ O ₃ | 1:10 | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles (unchanged) | |
| | | CaO | 1:10 | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles (first↑, then↓) | |
| Protein | 600 | Ca(OH) ₂ | 1:1 | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles↓ | [58] |
| | | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 1:1 | amines↓ N-heterocycles (unchanged) nitriles↑ | |
| | | Ca(OH) ₂ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 1:1:1 | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles↑ | |
| Sludge sewage | 600 | CaO | 3:10 | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles↑ | [56] |
| | | FeSO ₄ | 0.4:10 | amines↑, N-heterocycles↓ nitriles↑ | |
| | | CaO + FeSO ₄ | 3:0.4 | amines↓ N-heterocycles↓ nitriles↑ | |
| Sludge sewage | 100–900 | MgO | 1:10 | All↓ | [61] |

3.2 预处理

预处理是生物质利用的一个关键步骤。生物质种类繁多, 预处理方法也多种多样。生物质经预处理后, 其结构组成、原料特性有所改变, 进而影响其热解特性和氮的迁移转化。目前, 生物质预处理技术主要应用于农林类和污水污泥类生物质原料, 图 6 总结了主要的预处理手段。

如图 6 所示, 用于农林类生物质的预处理技术总体分为物理法、化学法、物理化学法和生物法四类^[62]。物理预处理的目的是减小颗粒粒径、增加比表面积, 以降低热质传递的限制^[63]; 化学预处理是指使用化学试剂攻击生物质中的连接键来破坏生物质结构^[64], 降低纤维素的结晶度, 促进纤维素的降解和木质素的分解^[64]; 物理化学法是将

物理处理和化学处理相结合, 以提高预处理效果^[65]; 生物预处理中产酶真菌能够降解、解聚和裂解纤维素、半纤维素和木质素^[66]。污水污泥类生物质是一种异质混合物, 其预处理方式主要有物理法、热处理法、化学法和生物法四类。物理预处理法的主要目的是通过破坏细胞膜和污泥絮状物触发分解过程, 提高后续生物质降解的效率^[67]; 热处理法主要提高污泥的脱水性^[68]; 化学法中使用臭氧可实现污泥增溶和藻类结构的分解^[69]; 生物预处理主要有厌氧消化预处理或微生物电解池预处理等手段^[70]。

预处理改变了生物质的元素含量与结构组成^[71], 从而影响氮的迁移转化。Lee 等^[72]采用焙烧和酸洗对松木末和洋麻进行预处理, 结果表明, 通过焙

烧处理,两种燃料的N含量增加了30%–50%,酸洗处理则降低了N含量;由于焙烧过程中会发生脱水 and 脱羧反应^[73],导致焙烧后C含量增加,H和O含量减少;相反,酸洗工艺中C含量没有增加,而H和O含量增加。Schmid等^[74]发现,蒸馏、蒸馏+洗涤两种预处理方式会导致树皮灰分的减少和N含量的变化;由于无机灰分的减少,预处理后的树皮热解生成了更多的NH₃和HCN。孙志向^[16]采用去离子水洗和稀盐酸酸洗的方法对稻草、麦秆和杨木屑进行了预处理,对比分析了生物质原样、水洗生物质、酸洗生物质在热解过程中氮迁移转化规律的差异,三种生物质经水洗和酸洗之后,NH₃的释放峰值明显增加,且释放量呈增大的趋势,而HCN释放量变化较小,使得NH₃/HCN比增大,且酸洗大于水洗;稻草、杨木经水洗和酸洗之后,热解过程中H₂CO和NO的释放峰值明显

增加,而麦秆热解中的变化不大;此外,预处理使得三种生物质热解的固相-N产率明显减少,酸洗预处理作用更明显,这是因为生物质经水洗或酸洗之后,原料中矿物组分被去除,其催化作用被削弱导致了固相-N减少。Zhuang等^[75]以凉茶废料、青霉素菌丝体废料和污水污泥为原料研究水热预处理对含氮气体(NH₃和HCN)生成的调节机制,实验结果表明,水热预处理影响了气体形成有关的路径,含氮气体的总产率分别减少了36.14%–85.02%(凉茶废料)、56.68%–92.78%(青霉素菌丝体废料)和66.14%–95.24%(污水污泥),且对NH₃的影响比对HCN更大;水热预处理过程中,生物质中的大部分NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻和易溶的蛋白质-N、氨基-N、胺-N被转移到溶剂中,使得生物质的氮含量降低,同时使原料中的含氮基团结构更加稳定,从而减少了热解过程中NH₃和HCN的生成。

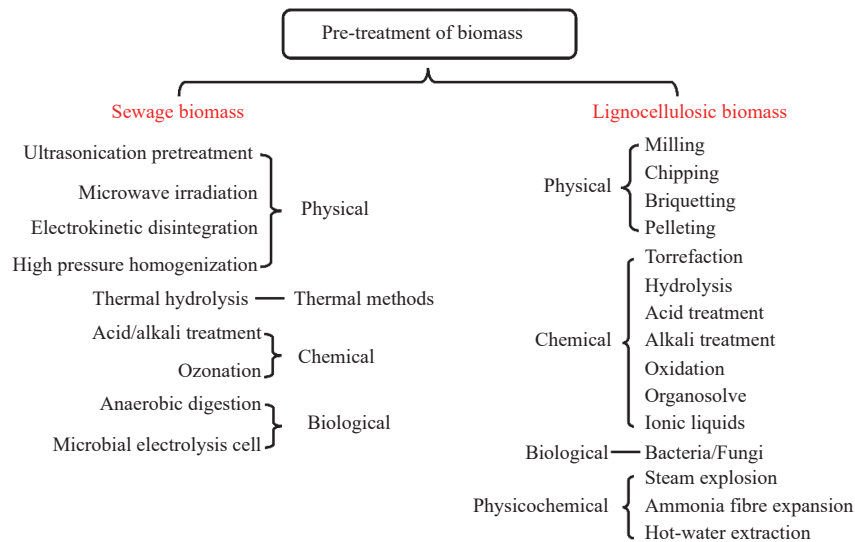


图6 预处理方式^[71]

Figure 6 Pretreatment methods^[71]

3.3 热解条件

3.3.1 热解温度

热解温度能够影响固相-N和液相-N的分解程度,从而影响氮元素在热解产物中的分布。在低温热解条件下(<500℃),液相胺-N和酰胺-N产率较高,随着热解温度升高杂环-N的生成逐渐增多,在更高的温度下(>700–800℃)杂环-N的产率不断下降,转化为更为稳定的季-N和氧化物-N。此外,较高热解温度(>500℃)会促进不稳定的固相-N分解转化为液相-N。对于气相含氮产物,在较低热解温度下(<600℃)易生成NH₃,在较高温

度下HCN的生成占主导,且HCN和NH₃的产率都随着热解温度的升高而增加。

不同生物质热解产物中含氮组分在液相和固相中的赋存形式大致相同,因此,热解产物受温度影响的变化趋势也是相似的。Yu等^[20]研究大豆秸秆、水稻和小麦秸秆在300–800℃热解时焦炭中含氮产物的分布情况,发现三种焦炭中含氮结构的演化情况类似;在低温(300–500℃)热解时,酰胺-N、氨基-N、胺-N快速减少,在500℃时几乎消失;随着热解温度的升高,含氮化合物倾向于形成更稳定的结构,固体产物含氮结构逐渐由酰胺-

N、氨基-N、胺-N 向吡咯-N、吡啶-N 转化, 最终向季-N、氧化物-N 转化。Zhang 等^[76]发现, 当热解温度从 500 °C 升高到 700 °C 时, 污水污泥微波热解液相产物中的杂环-N 和腈-N 的产率分别从 4.71% 和 3.45% 增加到 10.5% 和 5.40%; 随着热解温度从 700 °C 进一步提高到 800 °C, 杂环-N 和腈-N 都明显减少, 说明杂环-N 和腈-N 在较高温度下易发生二次反应。

不同生物质热解产物中气相-N 主要以 NH₃ 和 HCN 的形式存在, 来源于脱挥发分阶段和二次反应阶段(液相-N 和固相-N 的进一步转化), 随着热解温度的升高, HCN 和 NH₃ 的生成量逐渐增加。Zhan 等^[31,77]研究了小球藻和青霉素菌丝体废弃物在 200–800 °C 热解温度下 NH₃ 和 HCN 产率的变化, 在此温度范围内, NH₃ 产率都明显高于 HCN, 这是因为热解过程中液相-N 和固相-N 主要以酰胺-N、氨基-N、胺-N 存在, 这些物质容易在高温下分解形成更多的 NH₃。Tian 等^[78]揭示了污水污泥在不同热解温度下 NH₃ 的形成特性, 当温度低于 200 °C 时, NH₃ 的产率通常很低(约占 5%); 当温度升高到 400 °C 时, NH₃ 的产率急剧增加; 进一步升高到 600 °C 时, NH₃ 的产率保持不变; 当温度高于 600 °C 时, NH₃ 的产率再次增加; 当温度高于 700 °C 时, NH₃ 的产率开始下降; 高温下 NH₃ 产率下降是由于一些在低温下可能转化为 NH₃ 的前驱体在高温下转化为 HCN, 导致 NH₃ 和 HCN 的选择性随着温度的升高而略有变化。

3.3.2 升温速率

升温速率能够影响热解产物的二次反应, 从而改变含氮产物的分布。首先, 升温速率的提高会促进 HNCO 的生成, 降低 NH₃ 和 HCN 的生成。Ren 等^[49]研究了小麦秸秆分别在 15、40 和 80 °C/min 三种热解速率下从室温加热到 800 °C 时含氮产物的生成规律, 结果表明, 随着加热速率的提高, HNCO 和 NO 的产率明显增加, NH₃ 和 HCN 的产率有所下降, 这是因为 HNCO 和 NO 主要来源于环状酰胺的裂解, 加热速率提高, 环状酰胺对 HNCO 的生成具有更高的选择性。此外, 升温速率还会改变气相含氮产物选择性, 随着升温速率的增加, HCN/NH₃ 比例降低, HNCO/HCN 比例升高。Yuan 等^[52]研究了生物质/煤混合物在 600–1200 °C 的快速热解过程, 发现混合物对含氮产物的产生有着明显的协同作用, 增加了挥发性大分子 N 的产率, 但减少了气相-N(NH₃ + HCN)的产率。

Chen 等^[79]在不同的加热速率(13 和 104 °C/s)下对生物质模型化合物(各种氨基酸和纤维素/木质素的混合物)分解过程中 NO_x 前驱体的形成特性进行了研究, 结果表明, 在较低的加热速率下, 木质素促进了燃料-N 向气相-N 的转化, 同时少量燃料-N 转化为液相-N。

3.3.3 热解压力

通常来说, 提高热解压力会加快热解速率, 从而促进液相-N 向气相-N 的转化, 同时对固相-N 的影响不明显。Chen 等^[80]在 0.1、1.0、3.0、5.0、7.0 MPa 的压力下进行了一系列污水污泥热解实验。结果表明, 固相产物的产率相对稳定(35.02%–36.49%), 当热解压力增加到 1.0 和 3.0 MPa 时, 液相产物的产率从 52.37% 下降到 44.85% 和 30.33%; 随着热解压力进一步增加到 5.0 和 7.0 MPa, 液相产物的产率缓慢下降到 24.95% 和 21.28%; 相应地, 随着热解压力的增加, 气体的产率明显增加, 这是因为在加压状态下一些液相产物分解形成了气体, 从而导致气体产率增加。Kurkela 等^[81]选取泥炭和木材为研究对象, 基于加压流化床研究了含氮气体的生成特性, 当压力从 0.4 MPa 上升到 1.0 MPa 时, 气相含氮产物中 NH₃ 的产率分别从 55% 和 72% 提高到了 95% 和 97%; 而加压对 HCN 的生成影响很小。压力对气相含氮化合物生成的影响很复杂, 不仅取决于压力大小, 还和原料有关。Hamalainen 等^[82]在压强为 0.2、0.4 和 0.8 MPa 的加压反应器中, 研究了冷杉热解过程中含氮气相产物的生成特性, 实验结果表明, 压力的增加倾向于增加 HCN/NH₃ 的比值, 这是因为压力的增加会导致更快的热解速率, 因此, 颗粒内部的自由基和固相之间的反应时间减少, NH₃ 的形成受到阻碍。

3.3.4 热解气氛

通常惰性气氛对热解过程的影响较小, 氧化性和还原性气氛会在一定程度上参与热解反应从而影响含氮产物的生成。Ren 等^[49]研究了小麦秸秆分别在 Ar、5%O₂ + 95%Ar 和 5%CO₂ + 95%Ar 的气氛下热解过程中含氮产物的生成特性, 在 5%O₂ + 95%Ar 气氛中热解时, HCN 生成的初始温度降低到 251 °C, 产率明显增加, NH₃ 的生成曲线出现了两个峰值, HNCO 的产率也明显增加, 表明 O₂ 会促进固相-N 转化为气相-N。通常, 水蒸气气氛有利于 HCN 水解生成 NH₃(HCN + H₂O → NH₃ + CO)^[83]; 另外富 H 组分会促进 NH₃ 的生成^[84,85], 且 H 自由基的存在会有大幅增强效果; 而热解气氛中的 CO₂

会吸附在新生的焦炭表面从而消耗 H 自由基或者阻止 H 自由基与 N 结合生成 NH_3 和 HCN ^[86]。Duan 等^[87]研究了 CO_2 气氛下含氮气体的生成特性,发现 CO_2 在高温下(700–900 °C)对 HCN 和 NH_3 的抑制作用更显著。

4 结论

本研究针对生物质热解过程中氮元素的迁移转化研究进展进行了综述和讨论。首先概括了生物质及其热解产物中氮的赋存形式及含量,蛋白质氮是生物质中氮的主要赋存形式,热解产物中气相-N以 NH_3 和 HCN 为主,固、液相-N以胺-N、杂环-N和腈-N的形式存在。随后以热解产物的生成为基础讨论了热解过程中氮元素的迁移转化机制,介绍了固、液相-N向气相-N转化的相关机理研究;重点讨论了蛋白质氮的迁移转化过程和

含氮杂环化合物分解形成气相-N的反应机理。总结了燃料的理化性质、预处理方式及多种热解条件对生物质热解过程中氮迁移的影响,原料粒径、热解温度、升温速率、压力能改变各相含氮产物的分布;燃料性质、热解气氛倾向于改变气相含氮产物的选择性;矿物质元素则影响固、液相-N的分布进而影响气相-N的生成。

现阶段关于氮元素向气相、液相的迁移转化机制以及液-气相间的转化已有广泛的研究,但由于固相产物结构复杂,其转化机制尚未明。在今后的研究中,仍需进一步在固液相含氮热解产物生成机理、固液两相氮元素的迁移转化机制、固液气三相产物中含氮物质的调控机制、含氮化学品和炭材料的高效制备等方面开展研究,为生物质资源的清洁高效利用提供理论基础。

参考文献

- [1] OKUDA M. World energy trends seen in BP Statistics 2020[J]. *Haikan Gijutsu*, 2020, **62**(2): 1–11.
- [2] 刘宁, 史成香, 潘伦, 张香文, 邹吉军. 生物质替代石油原料合成高密度燃料的研究进展[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(12): 1780–1790. (LIU Ning, SHI Cheng-xiang, PAN Lun, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun. Progress on using biomass derivatives to replace petroleum for synthesis of high-density fuels[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(12): 1780–1790.)
- [3] 李承宇, 张军, 袁浩然, 王树荣, 陈勇. 纤维素热解转化的研究进展[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(12): 1733–1751. (LI Cheng-yu, ZHANG Jun, YUAN Hao-ran, WANG Shu-rong, CHEN Yong. Advance on the pyrolytic transformation of cellulose[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(12): 1733–1751.)
- [4] 中国生物质能源网. 《3060零碳生物质能发展潜力蓝皮书》全文发布[EB/OL]. <http://www.cnbioenergy.com/laws/2171.html>, 2022-01-06. (China Biomass Energy Network.《3060 Blue Book on the Development Potential of Zero Carbon Biomass Energy》Full text publishing[EB/OL]. <http://www.cnbioenergy.com/laws/2171.html>, 2022-01-06.)
- [5] 王俊丽, 赵强, 郝晓刚, 黄伟, 赵建国. 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 Jun-li, ZHAO Qiang, HAO Xiao-gang, HUANG Wei, ZHAO Jian-guo. Low temperature co-pyrolysis of low rank coal with biomass and its influence on pyrolysis-derived products[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(1): 37–46.)
- [6] XU L, YAO Q, DENG J, HAN Z, ZHANG Y, HUBER W, GUO Q. Renewable N-heterocycles production by thermocatalytic conversion and ammonization of biomass over ZSM-5[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2015, **3**(11): 2890–2899.
- [7] 陈伟. 生物质富氮热解过程中氮的迁移转化及含氮目标产物调控研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018. (CHEN Wei. Research on the nitrogen transformation and N-containing target products control during biomass nitrogen-enriched pyrolysis[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.)
- [8] ZHONG G, MENG Z, XU M, XIE H, XU S, FU X, LIAO W, ZHENG S, XU Y. Self-nitrogen-doped porous carbon prepared via pyrolysis of grass-blade without additive for oxygen reduction reaction[J]. *Diamond Relat Mater*, 2022, **121**: 108742.
- [9] THYGESEN A, TSAPEKOS P, ALVARADO-MORALES M, ANGELIDAKI I. Valorization of municipal organic waste into purified lactic acid[J]. *Bioresour Technol*, 2021, **342**: 125933.
- [10] 周建强, 高攀, 董长青, 杨勇平. 固体生物质燃烧中氮氧化物产生机理综述[J]. *热力发电*, 2018, **47**(12): 1–9. (ZHOU Jian-qiang, GAO Pan, DONG Chang-qing, YANG Yong-ping. Formation mechanism of nitrogen oxides during solid biomass fuel burning: A review[J]. *Therm Power Conf*, 2018, **47**(12): 1–9.)
- [11] STUBENBERGER G, SCHARLER R, ZAHIROVIC S, OBERNBERGER I. 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] TAN X, ZHANG Y, YANG L, CHU H, GUO J. Outdoor cultures of *Chlorella pyrenoidosa* in the effluent of anaerobically digested activated sludge: the effects of pH and free ammonia[J]. *Bioresour Technol*, 2016, **200**: 606–615.
- [13] FONT-PALMA C. Methods for the treatment of cattle manure—a review[J]. *C*, 2019, **5**(2): 27.
- [14] PARK C, LEE N, KIM J, LEE J. Co-pyrolysis of food waste and wood bark to produce hydrogen with minimizing pollutant emissions[J]. *Environ Pollut*, 2021, **270**: 116045.
- [15] 王宗华, 张军营, 赵永椿, 李扬, 郑楚光. 生物质热解过程中 NO 、 NH_3 和 HCN 的释放特性[J]. *燃料化学学报*, 2011, **39**(2): 99–102. (WANG Zong-hua, ZHANG Jun-ying, ZHAO Yong-chun, LI Yang, ZHENG Chu-guang. Formation of NO , NH_3 and HCN during pyrolysis of biomass[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2011, **39**(2): 99–102.)
- [16] 孙志向. 生物质热解过程中燃料氮转化及碱/碱土金属离子催化转化的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.

- (SUN Zhi-xiang. Experimental study on the fuel-nitrogen transformation and the alkali/alkali-earth metal ions catalysis during the biomass pyrolysis[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2014.)
- [17] PLEISSNER D, LAM W, SUN Z, LIN C. Food waste as nutrient source in heterotrophic microalgae cultivation[J]. *Biosour Technol*, 2013, **137**: 139–146.
- [18] TONG B, HOU Y, WANG S, MA W. Partial substitution of urea fertilizers by manure increases crop yield and nitrogen use efficiency of a wheat-maize double cropping system[J]. *Nutr Cycling Agroecosyst*, 2022: 1–11.
- [19] BROER K M, BROWN R C. The role of char and tar in determining the gas-phase partitioning of nitrogen during biomass gasification[J]. *Appl Energy*, 2015, **158**: 474–483.
- [20] YU Q, BRAGE C, CHEN G, SJOSTROM K. The fate of fuel-nitrogen during gasification of biomass in a pressurised fluidised bed gasifier[J]. *Fuel*, 2007, **86**(4): 611–618.
- [21] ZHAN H, ZHUANG X, SONG Y, CHANG G, WANG Z, YIN X, WANG X, WU C. Formation and regulatory mechanisms of N-containing gaseous pollutants during stage-pyrolysis of agricultural biowastes[J]. *J Cleaner Prod*, 2019, **236**: 117706.
- [22] ZHANG J, TIAN Y, CUI Y, ZUO W, TAN T. Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: a protein model compound study[J]. *Biosour Technol*, 2013, **132**: 57–63.
- [23] DEBONO O, VILLOT A. Nitrogen products and reaction pathway of nitrogen compounds during the pyrolysis of various organic wastes[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2015, **114**: 222–234.
- [24] LIU T, GUO Y, PENG N, LANG Q, XIA Y, GAI C, LIU Z. Nitrogen transformation among char, tar and gas during pyrolysis of sewage sludge and corresponding hydrochar[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2017, **126**: 298–306.
- [25] ANCA-COUCÉ A, SOMMERSACHER P, EVIC N, MEHRABIAN R, SCHARLER R. Experiments and modelling of NO_x precursors release (NH₃ and HCN) in fixed-bed biomass combustion conditions[J]. *Fuel*, 2018, **222**: 529–537.
- [26] NEVES D, THUNMAN H, MATOS A, TARELHO L, GOMEZ-BAREA A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2011, **37**(5): 611–630.
- [27] CHEN H, WANG Y, XU G, YOSHIKAWA K. Fuel-N evolution during the pyrolysis of industrial biomass wastes with high nitrogen content[J]. *Energies*, 2012, **5**(12): 5418–5438.
- [28] 武桐. 生活垃圾典型组分热解过程中氮的迁移和转化规律研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
(WU Tong. Research on nitrogen transfer in typical municipal solid waste constituents pyrolysis[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.)
- [29] 李祺. 不同垃圾组分在热转化过程中NO_x释放规律实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
(LI Qi. Experimental study on NO_x release rule of different waste components during thermal conversion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.)
- [30] GUO S, LIU T, HUI J, CHE D, LI X, SUN B, LI S. Effects of calcium oxide on nitrogen oxide precursor formation during sludge protein pyrolysis[J]. *Energy*, 2019, **189**: 116217.
- [31] ZHAN H, ZHUANG X, SONG Y, YIN X, WU C. Insights into the evolution of fuel-N to NO_x precursors during pyrolysis of N-rich nonlignocellulosic biomass[J]. *Appl Energy*, 2018, **219**: 20–33.
- [32] CHENG F, BAYAT H, JENA U, BREWER C. Impact of feedstock composition on pyrolysis of low-cost, protein-and lignin-rich biomass: A review[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, **147**: 104780.
- [33] MALIUTINA K, TAHMASEBI A, YU J. The transformation of nitrogen during pressurized entrained-flow pyrolysis of *Chlorella vulgaris*[J]. *Biosour Technol*, 2018, **262**: 90–97.
- [34] LI C, TAN L. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation of HCN and NH₃ during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2000, **79**(15): 1899–1906.
- [35] LENG L, YANG L, CHEN J, LENG S, LI H, LI H, YUAN X, ZHOU W, HUANG H. A review on pyrolysis of protein-rich biomass: Nitrogen transformation[J]. *Biosour Technol*, 2020, **315**: 123801.
- [36] ADAMCZYK W, WERLE S, RYFA A. Application of the computational method for predicting NO_x reduction within large scale coal-fired boiler[J]. *Appl Therm Eng*, 2014, **73**(1): 343–350.
- [37] MACKIE J C, COLKET Iii M B, NELSON P F, ESLER M. Shock tube pyrolysis of pyrrole and kinetic modeling[J]. *Int J Chem Kinet*, 1991, **23**(8): 733–760.
- [38] NINOMIYA Y, DONG Z, SUZUKI Y, KOKETSU J. Theoretical study on the thermal decomposition of pyridine[J]. *Fuel*, 2000, **79**(3/4): 449–457.
- [39] HAN X, CHEN B, LI Q, TONG J, JIANG X. Organic nitrogen conversion during the thermal decomposition of huadian oil shale of China[J]. *Oil Shale*, 2017, **34**(2): 97–109.
- [40] LIU J, ZHANG X, HU B, LU Q, LIU D, DONG C, YANG Y. Formation mechanism of HCN and NH₃ during indole pyrolysis: A theoretical DFT study[J]. *J Energy Inst*, 2020, **93**(2): 649–657.
- [41] LIU J, ZHANG X, LU Q, SHAW A, HU B, JIANG X, DONG C. Mechanism study on the effect of alkali metal ions on the formation of HCN and NO_x precursor during coal pyrolysis[J]. *J Energy Inst*, 2019, **92**(3): 604–612.
- [42] LIU J, FAN X, ZHAO W, YANG S, XIE W, HU B, LU Q. A theoretical investigation on the thermal decomposition of pyridine and the effect of H₂O on the formation of NO_x precursors[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2021, **15**(5): 1217–1228.
- [43] KHAVANI M, IZADYAR M, MEHRANFAR A. A DFT study on the kinetics and mechanism of cyclodiglycine thermal decomposition in the gas phase[J]. *Prog React Kinet Mech*, 2016, **41**(2): 205–213.

- [44] ZHOU J, GAO P, DONG C, YANG Y. Effect of temperature and mineral matter on the formation of NO_x precursors during fast pyrolysis of 2, 5-diketopiperazine[J]. *Energies*, 2018, **11**(3): 629.
- [45] HANSSON K-M, SAMUELSSON J, TULLIN C, AMAND L-E. Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds[J]. *Combust Flame*, 2004, **137**(3): 265–277.
- [46] LIU J, ZHAO W, YANG S, HU B, XU M, MA S, LU Q. Formation mechanism of NO_x precursors during the pyrolysis of 2, 5-diketopiperazine based on experimental and theoretical study[J]. *Sci Total Environ*, 2021, **801**: 149663.
- [47] WU L, TIAN Z, WANG D, ZHENG Z, JIN K, LIU B, WANG Z. Dinitriles and nitriles are common intermediates of pyrrole pyrolysis[J]. *Combust Flame*, 2022, **245**: 112358.
- [48] METCALFE E, BOOTH D, MCANDREW H, WOOLEY W D. The pyrolysis of organic nitriles[J]. *Fire Mater*, 1983, **7**(4): 185–192.
- [49] REN Q, ZHAO C, WU X, LIANG C, CHEN X, SHEN J, WANG Z. Formation of NO_x precursors during wheat straw pyrolysis and gasification with O₂ and CO₂[J]. *Fuel*, 2010, **89**(5): 1064–1069.
- [50] VERAS C, SAASTAMOINEN J, De CARVALHO J. Effect of particle size and pressure on the conversion of fuel N to no in the boundary layer during devolatilization stage of combustion[C]//Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1998: 3019–3025.
- [51] TULLIN C J, GOEL S, MORIHARA A, SAROFIM A F, BEER J M. Nitrogen oxide (NO and N₂O) formation for coal combustion in a fluidized bed: Effect of carbon conversion and bed temperature[J]. *Energy Fuels*, 1993, **7**(6): 796–802.
- [52] YUAN S, ZHOU Z, LI J, CHEN X, WANG F. HCN and NH₃ released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis[J]. *Energy fuels*, 2010, **24**(11): 6166–6171.
- [53] RAVEENDRAN K, GANESH A, KHILAR K C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics[J]. *Fuel*, 1995, **74**(12): 1812–1822.
- [54] ENEJI A E, HONNAT, T, YAMAMOTO S, MASUDA T, ENDO T, IRSHAD M. The relationship between total and available heavy metals in composted manure[J]. *J Sustain Agr*, 2003, **23**(1): 125–134.
- [55] ZHANG Q, LIU H, LU G, YI L, HU H, CHI H, YAO H. Mechanism of conditioner CaO on NO_x precursors evolution during sludge steam gasification[J]. *Proc Combust Inst*, 2017, **36**(3): 4003–4010.
- [56] LIU H, YI L, HU H, XU K, ZHANG Q, LU G, YAO H. Emission control of NO_x precursors during sewage sludge pyrolysis using an integrated pretreatment of Fenton peroxidation and CaO conditioning[J]. *Fuel*, 2017, **195**: 208–216.
- [57] LIN Y, WANG J, WANG H, GU M, ZHANG C, CHU H. Effects of Fe₂O₃ on pyrolysis characteristics of soybean protein and release of NO_x precursors[J]. *Energy Sources, Part A*, 2018, **40**(4): 459–465.
- [58] YI L, LIU H, LU G, ZHANG Q, WANG J, HU H, YAO H. Effect of mixed Fe/Ca additives on nitrogen transformation during protein and amino acid pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 2017, **31**(9): 9484–9490.
- [59] XU K, LI J, ZENG K, ZHONG D, PENG J, QIU Y, FLAMANT G, YANG H, CHEN H. The characteristics and evolution of nitrogen in bio-oil from microalgae pyrolysis in molten salt[J]. *Fuel*, 2023, **331**: 125903.
- [60] XIAO K, GUAN R, YANG J, LI H, YU Z, LIANG S, YU W, HU J, HOU H, LIU B. Effects of red mud on emission control of NO_x precursors during sludge pyrolysis: A protein model compound study[J]. *Wastes Manage*, 2019, **85**: 452–463.
- [61] TANG S, ZHENG C, YAN F, SHAO N, TANG Y, ZHANG Z. Product characteristics and kinetics of sewage sludge pyrolysis driven by alkaline earth metals[J]. *Energy*, 2018, **153**: 921–932.
- [62] MEENAKSHISUNDARAM S, FAYEULLE A, LEONARD E, CEBALLOS C, PAUSS A. Fiber degradation and carbohydrate production by combined biological and chemical/physicochemical pretreatment methods of lignocellulosic biomass—A review[J]. *Bioresour Technol*, 2021, **331**: 125053.
- [63] LI M, WU J, GUAN Z. Effect of physical osmosis methods on quality of tilapia fillets processed by heat pump drying[J]. *Pol J Food Nutr Sci*, 2017, **67**(2): 145–150. <https://doi.org/10.1515/pjfn-2016-0016>.
- [64] ABRAHAM A, MATHEW A K, PARK H, CHOI O, SINDHU R, PARAMESWARAN B, PANDEY A, PARK J, SANG B. Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass[J]. *Bioresour Technol*, 2020, **301**: 122725.
- [65] 胡秋龙, 熊兴耀, 谭琳, 苏小军, 贺应龙, 刘祥华, 易锦琼. 木质纤维素生物质预处理技术的研究进展[J]. *中国农学通报*, 2011, **27**(10): 1–7. (HU Qiu-long, XIONG Xing-yao, TAN Lin, SU Xiao-jun, HE Ying-long, LIU Xiang-hua, YI Jin-qiong. Advances in pretreatment technologies of lignocellulosic biomass[J]. *Chin Agr Sci Bull*, 2011, **27**(10): 1–7.)
- [66] SHARMA H K, XU C, QIN W. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2019, **10**(2): 235–251.
- [67] KAYA H, TUFEKCI P, UZUN E. Predicting CO and NO_x emissions from gas turbines: novel data and a benchmark PEMS[J]. *Turk J Elec Eng Comp Sci*, 2019, **27**(6): 4783–4796.
- [68] FAN T, WANG X, XU T, WANG C. A novel sludge Acidification combined Multistage Elutriation (AME) pretreatment strategy for sludge dewaterability improvement, inorganic components separation and heavy metals removal[J]. *Resour, Conserv Recycl*, 2022, **185**: 106498.
- [69] SHARMILA V G, KUMAR G, SIVASHANMUGHAM P, PIECHOTA G, PARK J, KUMAR S A, BANU J R. Phase separated pretreatment strategies for enhanced waste activated sludge disintegration in anaerobic digestion: An outlook and recent trends[J]. *Bioresour Technol*, 2022, **363**: 127985.
- [70] HUANG Q, LIU Y, DHAR BIPRO R. A critical review of microbial electrolysis cells coupled with anaerobic digester for enhanced biomethane recovery from high-strength feedstocks[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2022, **52**(1): 50–89.
- [71] SHAH A, SEEHAR T, SHARMA K, TOOR S. Biomass pretreatment technologies[M]//Hydrocarbon Biorefinery. Elsevier: Amsterdam, The

- Netherlands, 2022: 203–228.
- [72] LEE B, SH L, LEE D, JEON C. Effect of torrefaction and ashless process on combustion and NO_x emission behaviors of woody and herbaceous biomass[J]. *Biomass Bioenergy*, 2021, **151**: 106133.
- [73] JONES JM, BRIDGEMAN TG, DARVELL L, GUDKA B, SADDAWI A, WILLIAMS A. Combustion properties of torrefied willow compared with bituminous coals[J]. *Fuel Process Technol*, 2012, **101**: 1–9.
- [74] SCHMID D, KARLSTROM O, YRJAS P. Release of NH₃, HCN and NO during devolatilization and combustion of washed and torrefied biomass[J]. *Fuel*, 2020, **280**: 118583.
- [75] ZHUANG X, SONG Y, WANG X, ZHAN H, YIN X, WU C, WANG P. Pyrolysis of hydrothermally pretreated biowastes: The controllability on the formation of NO_x precursors[J]. *Chem Eng J*, 2020, **393**: 124727.
- [76] ZHANG J, TIAN Y, ZHU J, ZUO W, YIN L. Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, **105**: 335–341.
- [77] ZHAN H, ZHUANG X, SONG Y, HUANG Y, LIU H, YIN X, WU C. Evolution of nitrogen functionalities in relation to NO_x precursors during low-temperature pyrolysis of biowastes[J]. *Fuel*, 2018, **218**: 325–334.
- [78] TIAN F, YU J, MCKENZIE L J, HAYASHI J, LI C. Conversion of fuel-N into HCN and NH₃ during the pyrolysis and gasification in steam: a comparative study of coal and biomass[J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(2): 517–521.
- [79] CHEN H, SI Y, CHEN Y, YANG H, CHEN D, CHEN W. NO_x precursors from biomass pyrolysis: Distribution of amino acids in biomass and Tar-N during devolatilization using model compounds[J]. *Fuel*, 2017, **187**: 367–375.
- [80] CHEN Y, ZHANG L, ZHANG Y, LI A. Pressurized pyrolysis of sewage sludge: Process performance and products characterization[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, **139**: 205–212.
- [81] KURKELA E, STAHLBERG P. Air gasification of peat, wood and brown coal in a pressurized fluidized-bed reactor. II. Formation of nitrogen compounds[J]. *Fuel Process Technol*, 1992, **31**(1): 23–32.
- [82] HAMALAINEN J P, AHO MARTTI J. Conversion of fuel nitrogen through HCN and NH₃ to nitrogen oxides at elevated pressure[J]. *Fuel*, 1996, **75**(12): 1377–1386.
- [83] CHEN Z, YUAN S, LIANG Q, WANG F, YU Z. Distribution of HCN, NH₃, NO and N₂ in an entrained flow gasifier[J]. *Chem Eng J*, 2009, **148**(2–3): 312–318.
- [84] HAYNES B. Reactions of ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon-air flames[J]. *Combust Flame*, 1977, **28**: 81–91.
- [85] SMITH P J, HILL S C, Smoot L D. Theory for NO formation in turbulent coal flames[C]// Nineteenth Symposium (International) on Combustion, Israel: Technion-Israel Institute of Technology, 1982: 1263–1270.
- [86] CHANG L, XIE Z, XIE K, PRATT K C, HAYASHI J, CHIBA TADATOSHI, LI C. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI. Effects of gas atmosphere on the formation of NH₃ and HCN[J]. *Fuel*, 2003, **82**(10): 1159–1166.
- [87] DUAN L, ZHAO C, REN Q, WU Z, CHEN X. NO_x precursors evolution during coal heating process in CO₂ atmosphere[J]. *Fuel*, 2011, **90**(4): 1668–1673.