

小麦秸秆热解过程中硫的迁移规律研究

郭 顺, 李云飞, 唐盛伟, 唐文翔, 吕 莉, 张 涛*
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:利用 X 射线光电子能谱(XPS)、热解-气质联用(Py-GC/MS)和热重-红外联用(TG-FTIR)系统研究了小麦秸秆中的硫元素进入热解炭、油、气三相产物的迁移转化行为。结果表明,小麦秸秆中的硫主要为有机硫(28.33%)和无机硫酸盐(71.67%);有机硫在低于 450°C 就已经完全释放;41.46%~48.13%的硫保留在热解炭中,主要包括硫酸盐(55.27%~75.52%)、噻吩硫(21.78%~34.13%)和金属硫化物(2.70%~11.22%);7.16%~11.24%的硫进入热解油中,主要是 2-甲硫基苯并噻唑;600°C 还发现了噻吩硫的生成。热解气中含硫化化合物的主要成分为 H₂S、SO₂ 和 COS,主要的释放温度区间为 200~400°C。

关键词:小麦秸秆;热解;硫的迁移;热解-气质联用;热重-红外联用

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)06-0155-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.028

Migration law of sulfur during wheat straw pyrolysis

GUO Shun, LI Yun-fei, TANG Sheng-wei, TANG Wen-xiang, LV Li, ZHANG Tao*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Migration behavior of sulfur from wheat straw to char, oil and gas generated by pyrolysis is studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) and thermogravimetric-Fourier transform infrared spectrometry (TG-FTIR) systematically. It is found that sulfur in wheat straw includes organic sulfur (28.33%) and inorganic sulfate (71.67%). Organic sulfur has completely been released below 450°C. Around 41.46%–48.13% of sulfur is retained in pyrolysis char, mainly including sulfates (55.27%–75.52%), thiophene sulfur (21.78%–34.13%) and metal sulfides (2.70%–11.22%). Around 7.16%–11.24% of sulfur enters pyrolysis oil, mainly including 2-methylthiobenzothiazole. The formation of thiophene sulfur is also found at 600°C. The sulfur-containing compounds in pyrolysis gas are H₂S, SO₂ and COS, and they are mainly released at a temperature range of 200–400°C.

Key words: wheat straw; pyrolysis; sulfur migration; Py-GC/MS; TG-FTIR

秸秆作为最丰富的生物质资源之一,全球年产量达 29 亿 t。秸秆热解后可以得到热解炭和热解油,进而制备燃料、碳材料等^[1-2],而秸秆中硫元素的迁移会不可避免地影响环境和后续加工过程。如硫释放到气相中生成 H₂S 和 SO₂,会引起环境酸化问题^[3];热解油中的少量含硫化化合物在后续的加氢脱氧工艺中会导致还原性金属催化剂中毒^[4];熔融碱金属硫酸盐还会引起床层颗粒团聚、锅炉管间通道堵塞、传热表面结垢和腐蚀等问题^[5]。

生物质中的硫质量分数一般在 0.01%~2.3% 之间^[6-7],在热解过程中无论硫以何种形态存在,都会随着挥发分的析出而发生迁移,进而分布在热解炭、热解油和热解气三相产物中。Lang 等^[8]研究了 9 种固体燃料的热解过程,发现热解温度在 400°C 时,生物质中硫的释放率大于 50%;当热解温度高于

500°C 后,硫的释放率不再明显增加,硫的释放归因于脱挥发分过程中有机基质的分解,从而释放出有机结合的硫。Johansen 等^[9]在玉米秸秆热解过程中发现,约 50%~60%的硫在 500°C 下释放到气相中。随着温度的持续升高,硫的释放率变化同样不明显^[10-11]。Lith 等^[12]研究发现,在 700~900°C 的温度范围内,热解和燃烧过程中,生物质燃料的硫释放量略有增加;当温度进一步升高到 900°C 时,硫的释放率又开始显著增加,在 1 150°C 时,生物质中的硫完全释放,这是由于在 900°C 时 K₂SO₄ 会蒸发释放到气相中^[12]。通常, H₂S、SO₂、COS 和 CH₃SH 等小分子气体会释放到气相中,芳香族、噻吩类等大分子含硫化物会进入热解油中,剩余稳定性更高的含硫物质保留在热解炭中。Hou 等^[13]采用 XPS 研究了神木煤热解过程中硫的转化以及热解产物的性质,

收稿日期:2022-07-15;修回日期:2023-04-06

基金项目:国家重点研发计划“固废资源化”重点专项项目(2019YFC1906700)

作者简介:郭顺(1996-),男,硕士研究生,主要从事固废资源化利用和生物质热解等研究,15961141779@163.com;张涛(1978-),男,博士,副教授,主要从事固废资源化利用和生物质基材料等研究,通讯联系人,zhangtao@scu.edu.cn。

随着热解温度的升高,半焦中的总硫质量分数逐渐降低,并逐渐转变为硫酸盐硫和噻吩硫。Zhang 等^[14]的研究表明,煤和生物质炭在 400~900℃ 下通过与气态 $H_2S/SO_2/CS_2$ 反应来固定大量的硫。此外,硫也可以通过与热解过程中产生的挥发物的相互作用转移到生物油相中^[15]。Auersvald 等^[16]通过二维气相色谱(GC×GC)与选择性硫化学发光检测器(SCD)和顶空气相色谱与四极质谱(GC-MS)相结合,研究了不同类型的生物质(山毛榉木、芒草和稻草)和加氢处理后的稻草生物油中的含硫化合物,结果表明,二甲基二硫化物和几种噻吩为生物油中最丰富的含硫化合物。

目前,有关生物质硫在热解过程中的迁移研究主要集中在对气相产物的分析,对于硫在热解炭、热解油和热解气三相产物中的迁移转化尚缺少系统性的研究。笔者以小麦秸秆为原料,在管式炉反应器中考察了温度对小麦秸秆中硫迁移的影响,通过 XPS、Py-GC/MS 和 TG-FTIR 确定了硫在三相中的赋存状态,并系统分析了硫的迁移机理。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

小麦秸秆原料采集于河北石家庄地区,粉碎研磨成粒径小于 100 目的粉末,在 105℃ 下干燥 10 h 以降低水分。参照 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》进行小麦秸秆的工业分析,并利用元素分析仪(Elementar Vario EL cube, Germany)测定了小麦秸秆中的碳、氢、氧、氮和硫的质量分数,结果如表 1 所示。

表 1 小麦秸秆的工业分析和元素分析

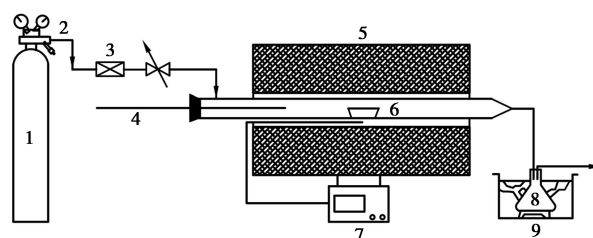
样品	工业分析 w/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	
小麦秸秆	8.44	8.37	67.13	16.06	
样品	元素分析干基 w/%				
	C	H	O ^①	N	S
小麦秸秆	43.29	5.65	48.90	0.58	0.266

注:ad 为空气干燥基;M 为水分;A 为灰分;V 为挥发分;FC 为固定碳;①差减法计算获得。

1.2 管式炉热解实验

小麦秸秆样品的热解在管式炉(石英管尺寸:长 750 mm,内径 44 mm)中进行,如图 1 所示,气体由压缩氩气钢瓶提供,气体流量由质量流量计控制。

称取 10.0 g 小麦秸秆于瓷舟中(100 mm×30 mm×20 mm),用推样棒将瓷舟推至管式炉非加热区,通入氩气以置换管式炉中的空气,氩气流速为 400 mL/min。将管式炉加热到指定热解温度,再将瓷舟迅速推至恒温区。为避免热解油在石英管壁冷凝,在炉膛出口缠绕加热带,温度保持在 250℃。热解 10 min 后停止加热,并在氩气保护下冷却至室温。热解过程产生的挥发分通过冰水浴进行冷凝,使挥发分中的热解油和热解气进行分离,生成的热解气接尾气吸收装置排空。通过元素分析仪测定热解炭和热解油中硫的质量分数,并计算其在 2 种产物中的分布,硫在热解气中的分布则通过差减法确定。



1—气瓶;2—压力阀;3—流量计;4—推样棒;5—管式炉;
6—样品;7—温控;8—吸收瓶;9—冰水浴槽

图 1 小麦秸秆热解实验装置

1.3 分析表征方法

通过 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha, USA)确定小麦秸秆和热解炭中的含硫官能团。将样品均匀地粘在导电胶带上并脱气 12 h。操作条件如下:光斑尺寸为 650 μm 、操作电压为 14.8 kV、操作电流为 1.6 A,恒定分析仪通过能量模式(100 eV 用于测量扫描,20 eV 用于窄扫描),压力小于 10^{-8} Pa。所有光谱均减去 Shirley 型背景,根据 284.8 eV 的 C_{1s} 峰进行校准。硫元素的半峰宽设置为相同的值,按照 $2p_{3/2}$ 峰面积是 $2p_{1/2}$ 的 2 倍的规则进行分峰拟合。

通过热解-气质联用技术对热解油的组成和含量进行分析。热解实验在热裂解仪(EGA/PY-3030D, Japan)中进行,直接连接到带有 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)的气相色谱-质谱仪(GCMS-QP2010, Japan)。先将热裂解仪升到指定温度,然后将小麦秸秆样品放入石英样品管(高 38 mm,内径 2 mm)中,保持 12 s。为避免在 GC-MS 之前热解挥发物的冷凝,热解仪和 GC-MS 之间的阀箱和传输管路分别设置为 290℃ 和 280℃。

气相色谱进样口温度设置为 280℃。色谱柱的载气(He)流速为 1 mL/min,分流比为 10:1。柱温箱的加热程序为 30℃保持 1 min,以 10℃/min 的速度升至 280℃并保持 10 min;采用 EI 源,离子化电压为 70 eV, m/z 范围设置在 45~500 amu 之间。利用 NIST 数据库对热解产物进行鉴定,并计算产物的绝对峰面积和相对峰面积。

热解气通过热重(TGA2, Switzerland)结合傅里叶变换红外光谱(Thermo Fisher Nicolet Is5, USA)进行分析。保护气和载气为高纯氮气(99.999%),流速分别均为 50 mL/min。加热程序如下:初始温度为 35℃;加热速率为 20℃/min;最终温度为 1 000℃。为防止气体在管路中冷凝,传输管路温度保持在 250℃。FT-IR 的探测波数范围为 400~4 000 cm^{-1} ,以 2 cm^{-1} 的分辨率收集 FT-IR 光谱。

2 结果和讨论

2.1 小麦秸秆热解特性和三相产物中硫的分布

小麦秸秆在不同升温速率下的 TG/DTG 曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在升温速率为 5、10、20℃/min 时,小麦秸秆在 1 000℃ 的热解残余量分别为 28.19%、27.01% 和 26.20%。较高的升温速率减少了样品在低温区的停留时间,有利于释放出更多的挥发分,因此随着升温速率的提高热解残余量略有下降。根据小麦秸秆的 DTG 变化曲线可知,由于传热滞后的影响,当升温速率增加时,热解速率最大处所对应的温度逐渐升高。升温速率为 5、10、

20℃/min 时,所对应的最大分解温度分别为 316.14、328.50、341.03℃,最大失重率分别为 4.59%、9.02%、17.08%/min。

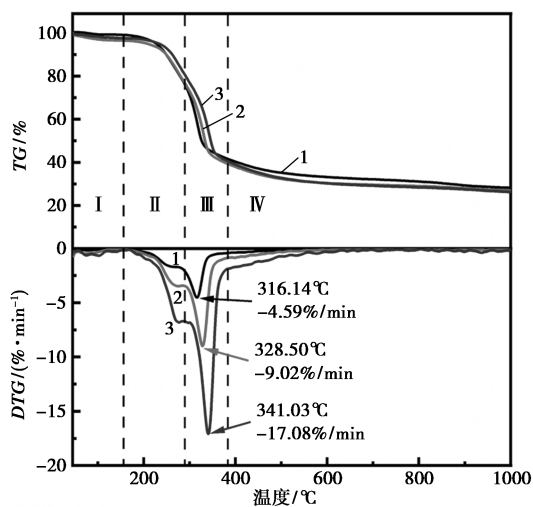
根据失重特性,小麦秸秆热解可分为 4 个阶段:第 1 阶段发生在室温到 160℃,在 DTG 曲线中表现为不明显的弱峰,质量损失约为 4%,通常与物理吸附的水从表面蒸发有关;第 2 阶段为 160~290℃,表现为 270℃ 左右出现肩状峰,该阶段失重量约为 20%,主要来源于半纤维素的分解^[17];第 3 阶段为 290~380℃,在 DTG 曲线中表现为强峰,这主要是因为纤维素的分解。根据 Zong 等^[18]对纤维素分解的研究,在 15℃/min 的升温速率下,纤维素在 300~390℃ 之间分解,并在 350℃ 达到最大速率,这与第 3 阶段的分解相对应,该阶段约有 38% 的质量损失;第 4 阶段为 380~1 000℃,质量损失约为 11%。该阶段中木质素与其余残留物质发生缓慢热解并发生碳化,由于木质素的高值化结构和高交联性使其具有较好的热稳定性,所以其分解温度区间较宽。根据每个阶段的失重率可大致计算出小麦秸秆中半纤维素质量分数为 20%、纤维素质量分数为 38%、木质素质量分数为 11%。

在管式炉中进行小麦秸秆热解实验,热解温度分别为 450、500、550、600℃ 和 650℃,硫在热解炭、热解油和热解气三相中的分布如表 2 所示。从表 2 中可以看出,热解炭、油和气三相产物中硫的分布范围分别为 41.46%~48.13%、7.16%~11.24% 和 43.29%~48.29%。植物中的有机硫主要以半胱氨酸、蛋氨酸和硫脂质的形式存在,热稳定较差,如半胱氨酸的分解温度为 178℃,蛋氨酸的分解温度为 283℃^[19];无机硫则主要以碱金属硫酸盐(K_2SO_4)的形式存在^[12],在低于 700℃ 的温度下 K_2SO_4 的蒸发速率可以忽略。因此在研究温度范围内,热解挥发份中的硫主要来源于有机硫的分解。随着温度的

表 2 不同温度下硫在三相产物中的分布

温度/℃	w_c /%	w_o /%	w_g /%
450	45.17	11.24	43.59
500	41.46	10.25	48.29
550	46.97	9.74	43.29
600	47.59	7.61	44.80
650	48.13	7.16	44.71

注: w_c 为固相中硫的分布; w_o 为液相中硫的分布; w_g 为气相中硫的分布。



1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—20℃/min

图 2 不同升温速率下小麦秸秆热解的 TG/DTG 曲线

升高,热解炭中硫分布呈先降低后增加的趋势,这是因为适当升高温度有利于有机硫的分解,但在 400~900℃下,热解炭也可通过与气态 H₂S/SO₂/CS₂ 反应来固定硫元素^[14]。热解油中的硫分布随温度的升高逐渐降低,这主要是由于生成的含硫化合物的稳定性较差,随着热解温度升高其分解程度有所增加。

2.2 原料和热解炭中硫的赋存形态

小麦秸秆原料和热解炭中硫的赋存状态和相对质量分数通过 XPS 确定,结果如图 3 所示。其中 WS 为小麦秸秆,WSC450、WSC550、WSC650 分别代表在 450、550、650℃下制备的热解炭。从图 3 中可以看出,硫元素的 2p 峰根据结合能可以分为 4 组双峰,分别代表脂肪族硫(163.1~164.0 eV)、无机硫酸盐(169.0 eV)、噻吩硫(164.1 eV)和金属硫化物(162.0~163.1 eV)^[13,21-22]。小麦秸秆中的硫元素主要为脂肪族硫和无机硫酸盐,其中无机硫酸盐的相对质量分数为 71.67%,脂肪族硫相对质量分数为 28.33%。通过全自动氨基酸分析仪测定了含硫氨基酸的质量分数,蛋氨酸的质量分数为 0.08%,半胱氨酸的质量分数为 0.002 1%,半胱氨酸和氨基酸都属于脂肪族类硫,但二者中的硫元素仅占总硫的约 6.5%,与 XPS 所得的相对质量分数结果有较大的差异,说明小麦秸秆中的有机硫还有含硫脂质等。

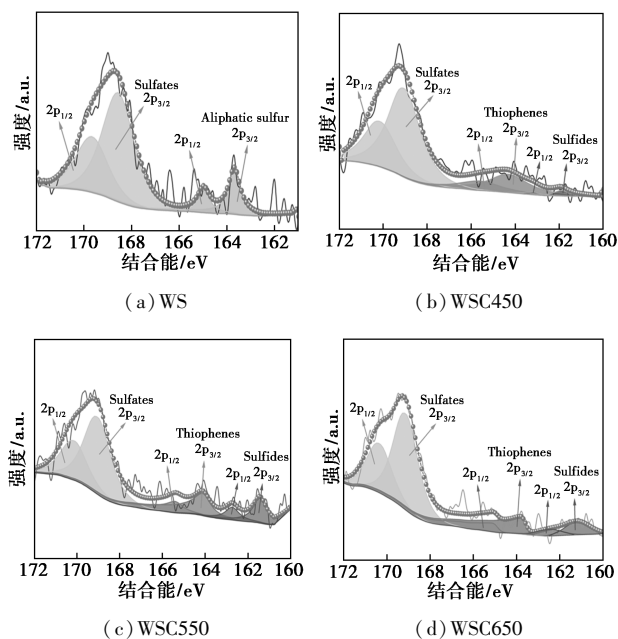


图 3 小麦秸秆和热解炭的 S 2p XPS 谱图
不同温度下热解炭中各含硫官能团的相对质量

分数如表 3 所示。在热解炭中硫酸盐的相对质量分数为 55.27%~75.52%,噻吩硫相对质量分数为 21.78%~34.13%,金属硫化物的相对质量分数为 2.70%~11.22%。从表 3 中可以看出,450℃的热解炭产物就已经没有脂肪族硫存在,说明脂肪族硫在小于 450℃就已经完全分解。随着温度的升高,热解炭中硫酸盐的相对质量分数降低,噻吩硫和原料中不存在的金属硫化物的相对质量分数则不断增加。其原因在于,虽然在低于 700℃的温度下 K₂SO₄ 的蒸发速率可以忽略不计,但 K₂SO₄ 在脱挥发份过程中与热解炭反应造成质量分数下降,并生成有机结合硫和硫化物^[23]。噻吩质量分数的增加则与上述 K₂SO₄ 的热解炭反应和释放到气相中的含硫化合物被热解炭二次捕获有关^[13]。如 Knudsen 等^[20]的研究发现,在气氛中添加 SO₂,灰中的硫质量分数会显著增加。这是由于释放到气相中的 SO₂ 可以被热解炭吸附,形成噻吩类有机硫,噻吩硫的硫原子参与了环的共振,生成的碳硫键更稳定,较难分解,在 650℃下仍能存在。

表 3 不同温度下热解炭中各含硫官能团的相对质量分数

样品	w(硫酸盐)/ %	w(脂肪 族硫)/%	w(噻吩硫)/ %	w(硫化物)/ %
WS	71.67	28.33	—	—
WSC450	75.52	—	21.78	2.70
WSC550	61.68	—	27.10	11.22
WSC650	55.27	—	34.13	10.60

2.3 热解油中硫的赋存形态

通过 Py-GC/MS 技术研究了热解油的组成和相对质量分数,不同温度下热解油中主要的含硫化合物如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在所有温度下均有 2-甲硫基苯并噻唑检出,其相对质量分数范围为 0.32%~1.91%。在 550℃和 600℃时,2-甲硫基苯并噻唑的质量分数明显下降。苯并噻唑的形成可以由噻唑的 Diels-Alder 自加成反应来解释。在 550~650℃下发现了 4-氯-N-[1-[2-(4-硝基苯基)乙基]-2-亚哌啶基]苯磺酰胺,其相对质量分数范围为 0.05%~0.21%。在 600℃与 650℃还存在甲基三硫磷氧化类似物,其相对质量分数分别为 0.27%和 0.29%。此外,450℃发现了噻吩硫的生成,其相对质量分数为 0.14%,噻吩的存在归因于与较小硫化物的自由基反应^[24]。

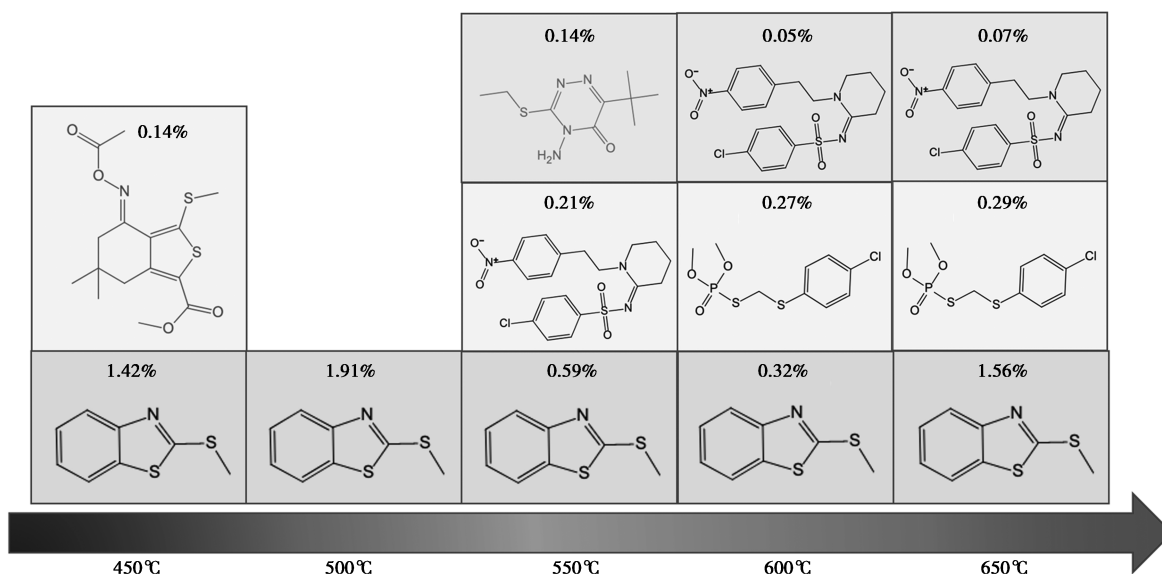
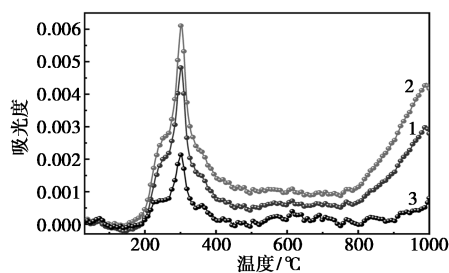


图4 不同温度下热解油中的主要含硫化合物

2.4 热解过程中含硫气体的释放特性

采用 TG-FTIR 联用技术对小麦秸秆热解气中硫的释放特性进行了研究,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,含硫气体的释放曲线与图 2 中 DTG 曲线的变化规律在温度范围和峰值位置上具有对应关系,说明热解过程中的脱挥发份过程与含硫气体的析出之间存在直接关联。小麦秸秆热解过程中 SO₂ 的生成量最大,其次是 H₂S,还有少量的 COS 生成,3 种含硫气体的释放曲线有相同的趋势。3 种含硫气体的释放都在 300°C 达到最大值,说明硫的释放与挥发分的析出有关。在 450°C 之后,几乎没有含硫气体的析出,说明小麦秸秆中的有机硫在 450°C 以下就已经完全释放了,这与 XPS 的结果相互印证。在此温度下,含硫有机化合物热分解过程中可以生成 ·SH 自由基,这些具有高反应活性的 ·SH 自由基通过结合炭中的 H、C 或 O,形成 H₂S、COS 或 SO₂^[20],从而发生硫元素向气相产物的迁移。



1—H₂S;2—SO₂;3—COS

图5 小麦秸秆热解过程中 H₂S、SO₂ 和 COS 的释放

2.5 硫的迁移转化机理

小麦秸秆热解过程中硫的迁移转化机理如图 6 所示。

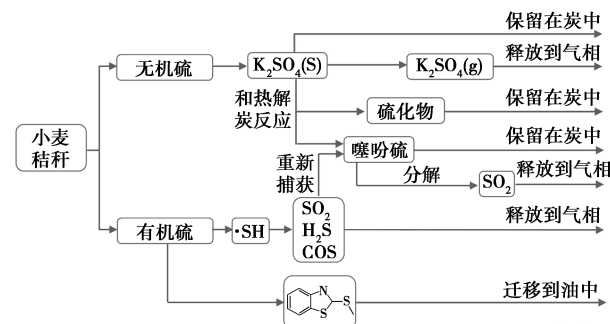


图6 小麦秸秆热解过程中硫的迁移转化示意图

从图 6 中可以看出,小麦秸秆中的硫主要为有机硫和无机硫酸盐,其中无机硫酸盐的质量分数为 71.67%,有机硫质量分数为 28.33%。有机硫在小于 450°C 就已经完全释放,一部分进入热解油中,以 2-甲硫基苯并噻唑等形式存在;一部分形成 ·SH,然后与热解炭中的 H、C 和 O 结合,最终以 H₂S、COS 和 SO₂ 的形式释放。释放到气相中的含硫化合物被热解炭重新捕获形成噻吩硫,噻吩硫部分分解为 SO₂ 释放到气相中,另一部分则保留在热解炭中。小麦秸秆中的无机硫主要为 K₂SO₄,一部分可保留在热解炭中,在脱挥发份过程中也可与热解炭反应转化成噻吩硫和硫化物,高温下热解炭中的 K₂SO₄ 也可以蒸汽形式释放。

3 结论

利用 XPS、Py-GC/MS 和 TG-FTIR 研究了不同

温度下小麦秸秆热解过程中硫的迁移转化。结果表明:小麦秸秆中的硫主要为有机硫(28.33%)和无机硫酸盐(71.67%)。有机硫在低于 450℃ 就已经完全释放。有 41.46%~48.13% 的硫保留在热解炭中,除了硫酸盐外,还发现了噻吩硫和金属硫化物。噻吩质量分数随温度增加而增加,这与 K_2SO_4 在脱挥发分过程中与热解炭反应和释放到气相中的含硫化合物被热解炭二次捕获有关。有 7.16%~11.24% 的硫进入热解油中,主要是 2-甲硫基苯并噻唑,在 5 个温度下均存在,其相对质量分数在 0.32%~1.91% 范围内,450℃ 还发现了噻吩硫的生成。热解气中的含硫化合物为 H_2S 、 SO_2 和 COS ,在 200~400℃ 大量释放。且释放量从大到小排序为: $SO_2 > H_2S > COS$ 。

参考文献

- [1] Goyal H B, Seal D, Saxena R C J R, *et al.* Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(2): 504-517.
- [2] Chen X, Che Q, Li S, *et al.* Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 196: 106180.
- [3] Li Y, Li L, Liu Y, *et al.* Sulfur and nitrogen release from Co-pyrolysis of coal and biomass under oxidative and non-oxidative conditions [J]. *Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the Asme*, 2021, 143(6): 061304.
- [4] Zhang M Y, Hu Y L, Wang H Y, *et al.* A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 504: 111438.
- [5] Archer D H, Ahmed M M. Method for soot blowing automation/optimization in boiler operation; US4996951 [P]. 1991-03-05.
- [6] Coda B, Aho M, Berger R, *et al.* Behavior off chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(3): 680-690.
- [7] Diaz-Ramirez M, Sebastian F, Royo J, *et al.* Combustion requirements for conversion of ash-rich novel energy crops in a 250 kWth multifuel grate fired system [J]. *Energy*, 2012, 46(1): 636-643.
- [8] Lang T, Jensen A D, Jensen P A. Retention of organic elements during solid fuel pyrolysis with emphasis on the peculiar behavior of nitrogen [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1631-1643.
- [9] Johansen J M, Aho M, Paakkinen K, *et al.* Release of K, Cl, and S during combustion and co-combustion with wood of high-chlorine biomass in bench and pilot scale fuel beds [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34: 2363-2372.
- [10] Tchhoffor P A, Davidsson K O, Thunman H. Transformation and release of potassium, chlorine, and sulfur from wheat straw under conditions relevant to dual fluidized bed gasification [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(12): 7510-7520.
- [11] Johansen J M, Jakobsen J G, Frandsen F J, *et al.* Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(11): 4961-4971.
- [12] Van Lith S C, Alonso-Ramirez V, Jensen P A, *et al.* Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. Part 1: Development and evaluation of quantification methods [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 964-978.
- [13] Hou J, Ma Y, Li S, *et al.* Transformation of sulfur and nitrogen during Shenmu coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 2018, 231: 134-144.
- [14] Zhang S, Min G, Su Y, *et al.* Thermal decomposition behavior and sulfur release characteristics for torrefied wheat straw during pyrolysis process [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125172.
- [15] Liu W J, Li W W, Jiang H, *et al.* Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6367-6398.
- [16] Auersvald M, Kejla L, Eschenbacher A, *et al.* Detailed characterization of sulfur compounds in fast pyrolysis bio-oils using GC×GC-SCD and GC-MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 159: 105288.
- [17] Yang H, Rong Y, Chen H, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86(12-13): 1781-1788.
- [18] Pza B, Yuan J, Yta B, *et al.* Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 216: 112777.
- [19] Dayton D C, Jenkins B M, Turn S Q, *et al.* Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(4): 860-870.
- [20] Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(5): 1385-1399.
- [21] 何玉远. 煤与生物质共热解共气化过程中硫、氮的迁移规律研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [22] Cheng Z J, Li M, Li J T, *et al.* Transformation of nitrogen, sulfur and chlorine during waste tire pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 153: 104987.
- [23] Knudsen J N, Jensen P A, Lin W G, *et al.* Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(3): 810-819.
- [24] Damste J S S, Eglinton T I, Deleeuw J W, *et al.* Organic sulfur in macromolecular sedimentary organic-matter. 1. structure and origin of sulfur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(4): 873-889. ■