

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.12.040

秸秆水热生物炭燃烧特性评价

马腾¹ 郝彦辉² 姚宗路¹ 赵立欣¹ 丛宏斌¹ 孟海波¹

(1. 农业农村部规划设计研究院农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125;

2. 海南大学机电工程学院, 海口 570228)

摘要: 为推动水热生物炭燃料化利用, 以不同水热炭化温度(200、240、280、320、360℃)下得到的小麦秸秆水热生物炭为原料, 利用生物炭化学组成、动力学参数、燃烧指数对水热生物炭燃烧特性进行了评价, 并研究了水热炭化温度对燃烧特性的影响。研究表明, 随着水热炭化温度由200℃增加到360℃, 由于脱水、脱羧反应的发生, 水热生物炭的燃料比由0.34增加到1.2, O/C和H/C物质的量比分别由0.5、1.17降至0.07、0.67, 水热生物炭的煤化程度升高; 水热生物炭在低温段、高温段的活化能分别由14.67 kJ/mol增加到41.4、76.5 kJ/mol, 水热生物炭燃烧反应活性降低; 无量纲燃烧指数 Z 由 3.49×10^{-2} 降至 6.64×10^{-3} , 表明燃烧反应活性降低, 这与化学组分和表观活化能的评价结果一致, 指数 Z 可用于衡量水热生物炭的燃烧活性。

关键词: 秸秆; 水热生物炭; 燃烧特性; 无量纲燃烧指数; 动力学参数

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2018)12-0340-07

Evaluation on Combustion Characteristics of Straw Hydrothermal Bio-char

MA Teng¹ HAO Yanhui² YAO Zonglu¹ ZHAO Lixin¹ CONG Hongbin¹ MENG Haibo¹

(1. Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China

2. School of Mechanics and Electrics Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Hydrothermal bio-char (ht-biochar) produced from hydrothermal carbonization at different temperatures (200℃, 240℃, 280℃, 320℃ and 360℃) were used as material. Chemical composition, kinetic parameters, combustion index were applied in evaluating the combustion characteristics of ht-biochar. The effects of hydrothermal temperature on the combustion characteristics were also studied. It can be concluded that with the temperature increasing from 200℃ to 360℃, the weight ratio of fixed carbon to volatiles in ht-biochar was increased from 0.34 to 1.2, accompanying with the decrease of O/C (mol/mol) and H/C (mol/mol) from 0.5 and 1.17 to 0.07 and 0.67, respectively. The increase of temperature deepened the coalification degree of ht-biochar. When the hydrothermal temperature was amounted to 320℃, the chemical composition of ht-biochar resembled that of bitumite. At elevated temperature, combustion index Z of ht-biochar was decreased from 3.49×10^{-2} to 6.64×10^{-3} , indicating that the increase of temperature reduced the combustion activity, which could be confirmed by the variation of chemical composition and calculation results of kinetic parameters. This proved that dimensionless combustion index Z could be used to rate the combustion characteristics accurately.

Key words: straw; hydrothermal bio-char; combustion characteristics; dimensionless combustion index; kinetic parameters

0 引言

秸秆生物质属于清洁能源, 秸秆生产和能源利

用过程所排放的 CO₂ 可纳入自然界碳循环, 秸秆生物质的开发和利用有利于降低 CO₂ 排放量^[1-3]。我国秸秆生物质储量丰富, 每年约有 3 亿 t 秸秆未被

收稿日期: 2018-08-06 修回日期: 2018-10-15

基金项目: 现代农业产业技术体系建设项目(CARS-02)

作者简介: 马腾(1988—), 男, 工程师, 主要从事生物质热解炭化和生物油高效转化研究, E-mail: matengxxx@126.com

通信作者: 赵立欣(1967—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质资源开发利用技术研究, E-mail: zhaolixin5092@163.com

有效利用^[4-6]。在我国能源结构中煤炭占比很高^[7],但燃煤过程中会产生大量的有害废弃物,如:CO₂、SO₂、氮氧化物以及粉尘等,采用秸秆生物质作为清洁能源替代部分燃煤迫在眉睫^[8]。与煤相比,秸秆能量密度相对较低,存储、运输成本高,极大影响了秸秆的离田利用。水热炭化和热解炭化可将生物质转化为生物炭,与生物质相比,生物炭中氧含量显著降低,能量密度大幅提高。与热解炭化技术相比,水热炭化反应温度一般在 180 ~ 360℃,反应条件温和,且在水热炭化过程中,生物质的脱水脱羧反应能显著降低生物质中氧、氢含量,提高生物质中碳元素固存率^[9-12]。同时,当水热炭化反应温度在 230 ~ 250℃ 范围内,水热生物炭组成与褐煤类似;当水热炭化反应温度超过 270℃ 后,水热生物炭组成已接近于烟煤,且生物炭高位热值超过 28 MJ/kg^[13]。MURSI 等^[14] 研究发现,经 270℃ 水热炭化后,生物质热值提高了 78.6%。因此,作为可再生能源,水热生物炭可部分替代煤炭,实现清洁供能。

为推进水热生物炭资源化利用,有必要开展水热生物炭燃烧特性评估。燃烧特性主要包括燃料性质和燃烧反应活性,水热生物炭的燃料性质可通过其煤化程度表示,反应活性则需利用燃烧指数和动力学分析进行评价。范方宇等^[15] 采用综合燃烧指数 S 评价了不同升温速率下生物炭的燃烧特性,研究发现,随着升温速率增加,水热生物炭综合燃烧指数显著提升。综合燃烧指数 S 综合了着火、燃烧、燃尽 3 方面性能^[16],但由于受单位制的影响,综合燃烧指数在处理数据结果上不能表现其规律性^[17]。其他评价水热生物炭燃烧特性的研究未见报道,但

针对煤或热解生物炭燃烧特性评价的研究相对较多,由于水热生物炭与褐煤、烟煤组成相近,可参考煤燃烧特性的相关评价方法和指数^[13]。除综合燃烧指数 S 外,挥发分释放特性指数 D ^[18]、可燃性指数 C 、煤种燃烧稳定性判别指数 G ^[19] 被用于评价煤或焦样的着火性能,燃尽指数 D_f ^[20] 被用于评价煤或焦样的燃尽性能。另外,与综合燃烧指数 S 类似,无量纲综合燃烧指数 Z 也可用于评价煤或焦样的综合燃烧性能, Z 值越大,表示燃烧反应性越高。研究表明,随着热解温度由 550℃ 增加至 850℃,煤半焦燃烧指数 Z 由 0.39 降至 0.21,表观燃烧活化能由 17 kJ/mol 增加到 27 kJ/mol,煤半焦反应活性变差^[17]。这表明,指数 Z 与表观燃烧活化能对煤半焦反应活性的评价具有较高的一致性,且与指数 S 相比,指数 Z 为无量纲指数,不受单位制的限制,其适用性更广。

本文开展水热生物炭燃烧特性评价,并研究水热炭化温度对水热生物炭燃烧特性的影响。通过 O/C、H/C 物质的量比等化学组成参数的变化,揭示水热炭化温度对水热生物炭煤化程度和反应活性的影响;基于热重分析结果,采用燃烧活化能和无量纲综合燃烧指数 Z 评价水热生物炭燃烧特性。

1 材料与方法

1.1 实验原料

本研究以一年两熟区产的小麦秸秆作为实验原料,经粉碎得到长度 3 mm 以下的小麦秸秆样品。分别采用 GB 28731—2012 的方法和元素分析仪对小麦秸秆进行工业分析和元素组成分析,测量结果如表 1 所示。

表 1 小麦秸秆工业分析和元素组成分析(质量分数)结果

Tab. 1 Proximate and element analyses results of wheat straw

样品	工业分析				元素组成分析				
	水分 ^a	挥发分 ^a	固定碳 ^b	灰分 ^a	C ^a	H ^a	O ^b	N ^a	S ^a
小麦秸秆	4.86	73.18	12.38	9.57	40.97	3.80	42.33	1.57	1.58

注:a 表示空气干燥基;b 表示通过差减法得到。

1.2 水热生物炭制备

采用序批式高压反应釜制备水热生物炭,反应釜材质为 310S 不锈钢,有效容积 0.5 L,最高可承受压力和温度分别为 30 MPa 和 450℃。为保证原料受热均匀,釜内设有转速可控的搅拌桨。具体制备过程如下:每组实验称量 10 g 小麦秸秆和 100 mL 去离子水置于反应釜中,并确保秸秆完全浸入水中,密封釜体,启动搅拌桨,向釜内通入氮气 1 min,以置换釜内空气。为制备不同水热炭化温度下的水热生物炭,分别将反应温度设定为 200、240、280、320、

360℃,反应时间为 1 h。反应结束,待反应釜温度降至 50℃ 以下,取出釜内物料,通过抽滤分离固体和液体产物,将固体产物置于 105℃ 干燥箱中干燥直至质量恒定。分别以 WHC-200、WHC-240、WHC-280、WHC-320、WHC-360 表示 200、240、280、320、360℃ 水热炭化温度下得到的水热生物炭。

1.3 燃烧反应活性评价方法

以 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪作为水热生物炭燃烧反应活性的测量仪器,坩埚材质为氧化铝。实验所用小麦秸秆水热生物炭被磨碎至筛分粒

度小于 200 目,每组实验样品质量为 (10 ± 0.2) mg,反应气氛为空气,气体流量为 50 mL/min,水热生物炭在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下,由室温 (20°C) 被加热至 900°C 。

1.3.1 特征温度

着火温度和燃烬温度是评估生物炭燃烧特性的重要特征温度,基于热重分析仪测量结果确定着火温度和燃烬温度。

利用 TG-DTG (热重分析) 切线法确定生物炭着火温度。如图 1 所示,直线 AB 为 TG 曲线初始水平线,直线 OA 为过 O 点的切线,二者相交于点 A, A 点横坐标 x_1 即为着火温度。假设点 A (x_1, y_1) 和点 O (x_2, y_2) , 则 AB 和 OA 的直线方程分别为

$$y = y_1 \quad (1)$$

$$y = k(x - x_1) - y_1 \quad (2)$$

式中, O 点横坐标为失重速率最大时刻所对应的温度,可通过 DTG (失重速率) 曲线确定 x_2 , 进而在 TG (失重) 曲线上确定 O 点位置。k 为质量分数变化曲线在 O 点处切线的斜率,其值与失重速率曲线上失重速率峰值一致。故可通过方程(2)确定 x_1 。

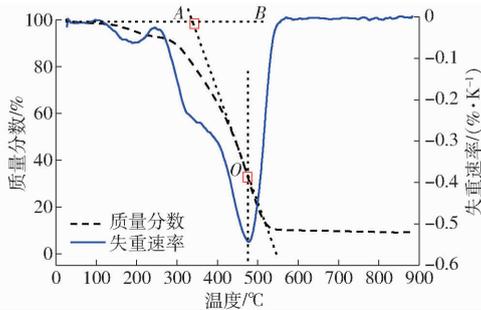


图 1 水热生物炭着火温度确定方法

Fig. 1 Definition of ignition temperature of biomass hydrochars

基于水热生物炭质量分数变化曲线,燃烬温度被定义为水热生物炭可燃部分失重率达 98% 时所对应的温度。

1.3.2 综合燃烧指数

采用无量纲综合燃烧指数 Z 对生物炭燃烧特性进行评价。指数 Z 的计算式^[17,21-22]为

$$Z = (T_0/T_i)^2 (\Delta t_q/\Delta t_h) \quad (3)$$

其中 $\Delta t_q = t_{\max} - t_i$ (4)

$$\Delta t_h = t_h - t_{\max} \quad (5)$$

式中 Δt_q ——燃烧前期所用时间, min

Δt_h ——燃烧后期所用时间, min

t_i ——着火温度对应的时间, min

t_{\max} ——最大燃烧速率所对应的时间, min

t_h ——燃烬温度所对应的时间, min

T_0 ——起始温度, $^\circ\text{C}$

T_i ——着火温度, $^\circ\text{C}$

1.3.3 动力学参数

动力学参数是评价生物炭燃烧特性的重要参数之一,基于热重分析结果,推导生物炭燃烧动力学参数。生物炭燃烧速率表达式为

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

其中 $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\%$ (7)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_a}{\beta} (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

$$k_a = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

式中 α ——样品燃烧转化率, %

k_a ——反应速率常数, min^{-1}

A——指前因子, min^{-1}

m_0, m_t, m_∞ ——样品初始、反应时刻 t、反应结束时的样品质量, mg

n——反应级数

E_a ——燃烧反应活化能, kJ/mol

β ——升温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$

R——理想气体常数, J/(mol·K)

T——反应温度, K

在升温速率恒定的燃烧实验中,采用 Coasts-Redfern 法计算水热生物炭在燃烧温度区间内的燃烧活化能,选取燃烧反应级数为 1^[23-26],则联立方程(6)、(8)、(9)可得

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

分别以 $\frac{1}{T}$ 和 $\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ 为横坐标和纵坐标,

利用最小二乘法拟合出一条直线,通过所得直线的斜率即可求出燃烧反应活化能 E_a 。计算时选择燃烧失重速率最大时所对应的温度 T_{\max} 为分界点,从着火温度 T_i 到 T_{\max} 为低温燃烧阶段, T_{\max} 至燃烬温度 T_h 为高温燃烧阶段,分别在两个阶段计算燃烧活化能。

2 实验结果与分析

2.1 水热生物炭化学组成

图 2 为不同温度下得到的水热生物炭的工业分析结果。如图 2 所示,随着水热炭化温度由 200°C 增加至 360°C ,水热生物炭中挥发分质量分数由 64.74% 降至 36.96%,而固定碳质量分数由 22.31% 增至 44.20%。水热生物炭中挥发分质量分数和固定碳质量分数在温度 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 范围变化显著,二者的变化幅度分别为 18.89 和 16.48 个

百分点,分别占 200 ~ 360℃ 总变化幅度的 68.0% 和 75.3%,这主要与小麦秸秆中相对活跃的纤维素和半纤维素的水解反应有关^[27],纤维素和半纤维素组成以挥发分为主,固定碳质量分数较低,分别在 5% 和 20% 左右^[28-30],而木质素及其基本结构单元的固定碳质量分数可达 40% ~ 50%^[31-32]。在 200 ~ 240℃ 温度范围内,纤维素、半纤维素水解生成葡萄糖,后者进一步分解生成 CO₂ 和 H₂O^[33],而与纤维素、半纤维素相比,木质素的水解温度较高且过程缓慢^[10,13-14],当温度由 200℃ 增加至 240℃ 时,固体产物中木质素的比例增加。

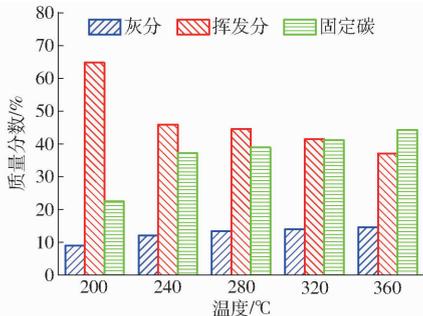


图 2 小麦秸秆水热生物炭工业分析

Fig. 2 Proximate analysis of wheat straw hydrochars

图 3 为小麦秸秆水热生物炭中 C、H、O 元素质量分数及固存率的测量结果。如图 3a 所示,随着水热炭化温度由 200℃ 增加至 360℃,水热生物炭中 C 元素和 O 元素质量分数变化明显,O 元素以 H₂O 和 CO₂ 的形式脱除,C 元素质量分数由 51.0% 增加至 71.7%,O 元素质量分数由 33.7% 降至 7.0%。同时,与固定碳和挥发分变化规律类似,C 元素和 O 元素在 200 ~ 240℃ 范围内的变化幅度大,C 元素和 O 元素质量分数在该温度区间内的变化幅度,分别占 200 ~ 360℃ 总变化幅度的 58.9% 和 63.7%。进一步分析 C、H、O 元素固存率可得(图 3b),随着水热炭化温度由 200℃ 增加至 240℃,水热生物炭中 C、H、O 元素固存率分别由 78.6%、79.1% 和 50.1%,降至 60.5%、42.4% 和 15.5%。这表明,当水热炭化温度为 240℃ 时,在小麦秸秆脱水、脱羧过程中,秸秆生物质中 84.5% 的 O 和 57.6% 的 H 被脱除,而大部分 C 元素仍固存于水热生物炭中。随着水热炭化温度进一步增加,C、H、O 元素固存率逐渐降低。

煤或生物炭中固定碳与挥发分质量分数之比被称为燃料比,其可用于评价煤或生物炭的煤化程度,燃料比越大,生物炭的煤化程度越高,其性质也越接近于煤炭^[34]。与燃料比类似,H/C 和 O/C 物质的量比也可用于衡量水热生物炭的煤化程度。表 2 为不同煤种与水热生物炭的燃料特性^[34]。如表 2 所示,当水热炭化温度为 200℃ 时,小麦秸秆的燃料比

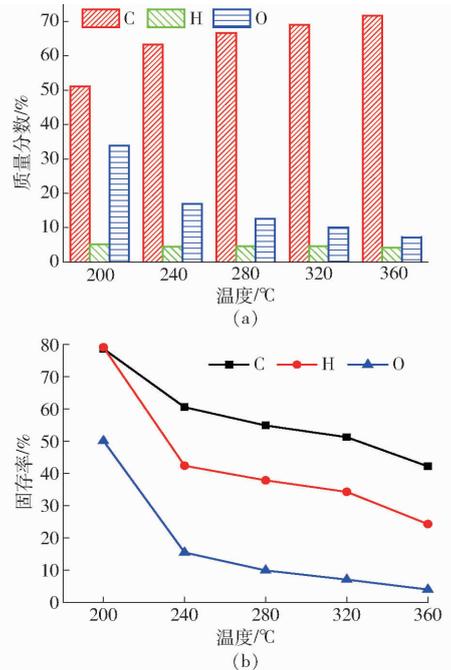


图 3 小麦秸秆水热生物炭中 C、H、O 元素含量及固存率

Fig. 3 Weight content and remaining ratios of C, H and O in biomass hydrochars

为 0.34,O/C 和 H/C 物质的量比分别为 0.50 和 1.17,与泥煤的性质接近;当水热炭化温度升至 240℃ 时,由于脱水、脱羧反应的发生,水热炭的燃料比显著升高至 0.81,O/C 和 H/C 物质的量比显著降低,分别降至 0.20 和 0.82,发热量达 25.3 MJ/kg,水热炭性质接近于褐煤;随着水热炭化温度由 240℃ 增加至 320℃,水热生物炭的燃料比增加到 0.99,H/C 和 O/C 物质的量比分别降至 0.78 和 0.11,水热炭组成接近于长焰煤和气煤,但发热量为 28.7 MJ/kg,略低于两种烟煤。当温度进一步升至 360℃ 时,水热燃料比增至 1.20,O/C 和 H/C 物质的量比分别降至 0.07 和 0.67,水热炭的组成仍与烟煤接近,但发热量仍低于烟煤。

表 2 不同煤种与水热生物炭的燃料特性

Tab. 2 Properties of various types of coal and hydrothermal char

种类	燃料比	H/C 物质的量比	O/C 物质的量比	发热量/(MJ·kg ⁻¹)
泥煤		1.10 ~ 2.40	0.20 ~ 0.50	
褐煤	0.60 ~ 1.50	1.00 ~ 1.70	0.15 ~ 0.30	25.1 ~ 30.6
长焰煤	1.00 ~ 1.70	0.70 ~ 1.00	0.09 ~ 0.15	30.1 ~ 33.5
气煤	1.00 ~ 2.30	0.70 ~ 1.10	0.07 ~ 0.11	32.2 ~ 35.6
焦煤	2.00 ~ 4.60	0.60 ~ 0.70	0.03 ~ 0.05	35.2 ~ 37.0
无烟煤	9 ~ 29	0.60	0.02	32.2 ~ 36.2
WHC-200	0.34	1.17	0.50	20.0
WHC-240	0.81	0.82	0.20	25.3
WHC-280	0.87	0.80	0.14	28.1
WHC-320	0.99	0.78	0.11	28.7
WHC-360	1.20	0.67	0.07	28.9

这表明,当水热炭化温度达到 240℃ 后,水热生物炭的燃烧性能显著提升,接近褐煤;而当温度进一步升高至 320℃ 后,水热生物炭的化学组成与烟煤中的长焰煤和气煤接近,但发热量略低于两种烟煤。

2.2 燃烧曲线分析

图 4 为水热生物炭的燃烧失重曲线和失重速率曲线。如图 4 所示,在燃烧条件下,水热生物炭的失重主要集中在 200 ~ 600℃。如图 4b 所示,水热生物炭 WHC-200 和 WHC-240 的燃烧失重速率曲线均有 2 个明显峰,第 1 个失重速率峰在 300 ~ 330℃ 范围内,主要与生物炭中部分挥发分的脱除有关;第 2 个失重速率峰出现在 450 ~ 500℃ 范围内,主要由生物炭中挥发分和固定碳的燃烧引起^[15,35]。当水热炭化温度达到或超过 280℃ 后,水热生物炭燃烧失重速率曲线中仅剩与燃烧相关的失重速率峰。当水热炭化温度由 200℃ 增加到 240℃,水热生物炭中挥发分含量显著降低(图 2),这使得挥发分在低温条件下的脱除量降低,WHC-240 的第 1 个失重速率峰显著低于 WHC-200。随着水热炭化温度进一步增加,水热生物炭中低温脱除挥发分含量进一步降低,这也使得 WHC-280、WHC-320 和 WHC-360 的燃烧失重速率曲线中的与挥发分燃烧相关的失重速率峰消失。

2.3 燃烧特性评价

根据燃烧失重率和失重速率曲线,计算水热生物炭着火温度、燃烬温度、燃烧时间等特征参数,并基于特征参数进一步求取无量纲燃烧指数 Z ,计算

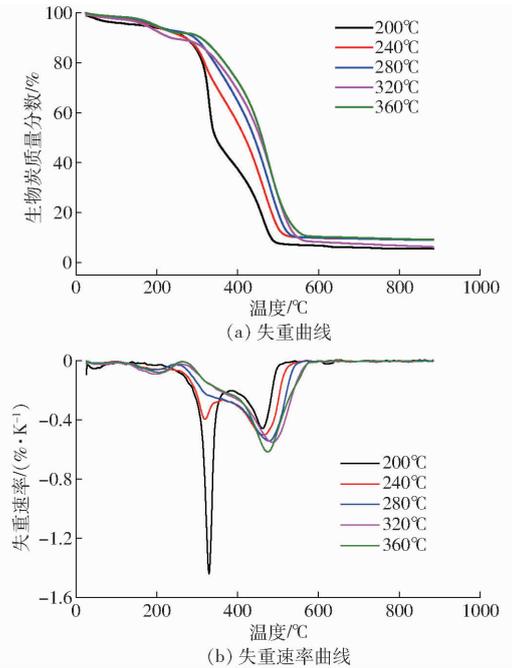


图 4 水热生物炭燃烧失重曲线和失重速率曲线

Fig. 4 Weight loss and weight loss rate curves of biomass hydrochars

结果见表 3。根据水热生物炭活化能分析结果可知,低温燃烧段活化能低,与易燃组分燃烧有关;高温燃烧段活化能高,与难燃组分燃烧有关。故可认为 Δt_q 和 Δt_h 分别与水热生物炭中的易燃组分和难燃组分含量有关; $\Delta t_q/\Delta t_h$ 可用于衡量生物炭的燃烧反应活性,当生物炭燃烧温度区间相近时, $\Delta t_q/\Delta t_h$ 越大,表明生物炭中易燃组分相对含量越高,生物炭的燃烧反应活性越好。

表 3 水热生物炭燃烧特征参数及无量纲燃烧指数

Tab. 3 Combustion characteristic parameters and dimensionless combustion index of biomass hydrochars

样品	最大失重速率/ (%·K ⁻¹)	着火温度/ ℃	燃烬温度/ ℃	前期燃烧时间 Δt_q /min	后期燃烧时间 Δt_h /min	$\Delta t_q/\Delta t_h$	燃烧指数 Z
WHC-200	-0.46	312.6	500.2	14.8	3.9	3.8	3.49×10^{-2}
WHC-240	-0.50	323.9	517.8	14.0	5.4	2.6	2.24×10^{-2}
WHC-280	-0.54	351.5	532.9	12.6	5.5	2.3	1.67×10^{-2}
WHC-320	-0.55	366.5	555.8	11.9	7.1	1.7	1.12×10^{-2}
WHC-360	-0.62	379.2	562.9	9.5	8.9	1.1	6.64×10^{-3}

如表 3 所示,随着水热炭化温度由 200℃ 增加至 360℃,水热生物炭的着火温度和燃烬温度分别由 312.6℃ 和 500.2℃ 增加到 379.2℃ 和 562.9℃,而 $\Delta t_q/\Delta t_h$ 由 3.8 降至 1.1,无量纲燃烧指数 Z 由 3.49×10^{-2} 降至 6.64×10^{-3} ,水热生物炭的燃烧反应活性变差。这与水热生物炭化学组分变化的分析结果相一致,在水热炭化温度升高过程中,由于脱水、脱羧反应的发生,生物炭中挥发分含量降低,易燃组分相对含量也逐步降低,水热生物炭燃烧区间逐渐后移,且水热生物炭比表面积下降,生物炭的燃

烧反应活性降低^[36]。

2.4 燃烧动力学分析

基于水热生物炭燃烧过程中的失重曲线和失重速率曲线,采用 Coasts-Redfern 法计算水热生物炭在燃烧温度区间内的燃烧活化能,其计算结果如表 4 所示。

如表 4 所示,水热生物炭低温段的燃烧活化能显著低于高温段的燃烧活化能,这表明,前期低温燃烧阶段主要与水热生物炭中易燃组分的燃烧有关,而后期高温燃烧阶段则以难燃组分的燃烧为主。

表 4 水热生物炭的燃烧活化能

Tab.4 Combustion activation energy of biomass hydrochars

水热生物炭	温度/℃	活化能 E_a / (kJ·mol ⁻¹)	决定系数 R^2
WHC-200	312~461	14.0	0.968
	461~501	67.0	0.992
WHC-240	323~464	28.9	0.984
	464~518	72.2	0.997
WHC-280	351~478	32.0	0.997
	478~533	75.5	0.993
WHC-320	366~485	35.9	0.980
	485~556	76.1	0.996
WHC-360	379~473	41.4	0.977
	473~563	76.5	0.997

随着水热炭化温度由 200℃ 增加到 360℃, 水热生物炭在低温段和高温段的活化能分别由 14.0 kJ/mol 和 67.0 kJ/mol 逐渐增到 41.4 kJ/mol 和 76.5 kJ/mol, 水热生物炭燃烧反应活性逐渐降低, 这与燃烧指数 Z 对水热生物炭燃烧反应活性的评价结果相同。由此可得, 无量纲燃烧指数 Z 可以作为综合燃烧指

数, 评价水热生物炭的燃烧活性。

3 结论

(1) 随着水热炭化温度由 200℃ 升至 360℃, 水热生物炭中固定碳含量和 C 元素含量显著增加, 而挥发分含量和 O 元素含量显著降低。当水热炭化温度达到 240℃ 后, 水热生物炭的燃烧性能大幅提升, 接近褐煤; 当温度进一步升高至 320℃ 后, 水热生物炭的化学组成与烟煤中的长焰煤和气煤接近, 但发热量略低于两种烟煤。

(2) 当温度低于 280℃ 时, 水热生物炭存在两个失重速率峰, 低温失重速率峰与部分挥发分的脱除有关, 而高温失重速率峰与剩余挥发分和固定碳的燃烧有关; 当温度达到或超过 280℃ 时, 低温失重速率峰消失。

(3) 随着水热炭化温度升高, 燃烧指数 Z 逐渐降低, 水热生物炭在低温燃烧段和高温燃烧段的活化能均逐渐升高, 水热生物炭燃烧反应活性降低。燃烧指数 Z 可用于衡量水热生物炭的燃烧反应活性。

参 考 文 献

- CLARE A, SHACKLEY S, JOSEPH S, et al. Competing uses for China's straw: the economic and carbon abatement potential of biochar[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2015, 7(6): 1272-1282.
- 马广鹏, 张颖. 中国生物质能源发展现状及问题探讨[J]. *农业科技管理*, 2013, 32(1): 20-22.
MA Guangpeng, ZHANG Ying. Discussions on current situation and problems of biomass energy development in China[J]. *Management of Agricultural Science and Technology*, 2013, 32(1): 20-22. (in Chinese)
- KARAMPINIS E, KOURKOUMPAS D S, GRAMMELIS P, et al. New power production options for biomass and cogeneration[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews—Energy and Environment*, 2015, 4(6): 471-485.
- 丛宏斌, 赵立欣, 王久臣, 等. 中国农村能源生产消费现状与发展需求分析[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(17): 224-231.
CONG Hongbin, ZHAO Lixin, WANG Jiuchen, et al. Current situation and development demand analysis of rural energy in China [J]. *Transactions of the CSAE*, 2017, 33(17): 224-231. (in Chinese)
- 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 等. 玉米秸秆连续干馏条件下能量平衡分析[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(7): 206-212.
CONG Hongbin, ZHAO Lixin, YAO Zonglu, et al. Energy balance analysis of corn straw continuous distillation[J]. *Transactions of the CSAE*, 2017, 33(7): 206-212. (in Chinese)
- 霍丽丽, 赵立欣, 姚宗路, 等. 秸秆热解炭化多联产技术应用模式及效益分析[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(3): 227-232.
HUO Lili, ZHAO Lixin, YAO Zonglu, et al. Utilization model and its efficiency analysis of biochar-gas-oil polygeneration by straw pyrolysis[J]. *Transactions of the CSAE*, 2017, 33(3): 227-232. (in Chinese)
- 黄丙申, 初旭宏, 张玲玉, 等. 我国生物质能源开发利用研究[J]. *农业科技与装备*, 2013(8): 40-42.
HUANG Bingshen, CHU Xuhong, ZHANG Lingyu, et al. Research on the development and utilization of China's biomass energy [J]. *Agricultural Science & Technology and Equipment*, 2013(8): 40-42. (in Chinese)
- 倪维斗, 陈贞, 麻林巍, 等. 有关我国节能的几个战略指导思想[J]. *中国能源*, 2009(7): 5-11.
- 吴倩芳, 张付申. 水热炭化废弃生物质的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2012(7): 70-75.
WU Qianfang, ZHANG Fushen. Progress on hydrothermal carbonization of waste biomass[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012(7): 70-75. (in Chinese)
- AXEL F, FELIX Z. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010, 4(2): 160-177.
- 郭淑青, 吴婷婷, 董向元, 等. 葡萄糖水溶液环境对麦秆水热产物特性的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2015, 46(11): 195-200. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20151126&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.026.
GUO Shuqing, WU Tingting, DONG Xiangyuan, et al. Effects of glucose solution on characteristics of products from hydrothermal treated wheat straw[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(11): 195-200. (in Chinese)
- 张进红, 林启美, 赵小蓉, 等. 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性及其评价[J/OL]. *农业机械学报*, 2018, 49(11): 298-305. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20181135&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.11.035.
ZHANG Jinhong, LIN Qimei, ZHAO Xiaorong, et al. Physio-chemical characteristics and evaluation of cow manure hydrochar under different carbonization temperatures and durations[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(11): 298-305. (in Chinese)

- 13 郭淑青,董向元,范晓伟,等.玉米秸秆水热炭化产物特性演变分析[J/OL].农业机械学报,2016,47(4):180-185. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160424&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.04.024.
GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, FAN Xiaowei, et al. Characteristics of products from hydrothermal carbonization of corn stover [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016,47(4):180-185. (in Chinese)
- 14 MURSIATO A T, HIRAJIMA T, SASAKI K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, 89(3): 635-641.
- 15 范方宇,邢献军,施苏薇,等.水热生物炭燃烧特性与动力学分析[J].农业工程学报,2016,32(15):219-224.
FAN Fangyu, XING Xianjun, SHI Suwei, et al. Combustion characteristic and kinetics analysis of hydrochars[J]. Transactions of the CSAE, 2016,32(15):219-224. (in Chinese)
- 16 高正阳,方立军,周健,等.混煤燃烧特性的热重试验研究[J].动力工程,2002(3):1764-1767.
GAO Zhengyang, FANG Lijun, ZHOU Jian, et al. Research on the combustion performance of blended coal in thermal-balance [J]. Power Engineering, 2002(3):1764-1767. (in Chinese)
- 17 全晓波,申春梅,吴少华,等.煤拔头半焦燃烧特性[J].过程工程学报,2009,9(5):897-903.
TONG Xiaobo, SHEN Chunmei, WU Shaohua, et al. Combustion characteristics of char from coal topping process [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009,9(5):897-903. (in Chinese)
- 18 陈建原,孙学信.煤的挥发分释放特性指数及燃烧特性指数的确定[J].动力工程,1987(5):13-18.
- 19 魏兆龙,郭朝令,杨义波.煤种燃烧稳定性试验研究[J].锅炉技术,1999(10):6-9.
WEI Zhaolong, GUO Chaoling, YANG Yibo. Experimental study on stable combustion property of coals[J]. Boiler Technology, 1999(10):6-9. (in Chinese)
- 20 谢峻林,何峰,宋彦保.水泥分解炉工况下煤焦的燃尽动力学过程研究[J].燃料化学学报,2002,30(3):223-228.
XIE Junlin, HE Feng, SONG Yanbao. Study on combustion dynamics of char in cement calciner[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002,30(3):223-228. (in Chinese)
- 21 付鹏睿,何透明,张容,等.低阶煤与冷轧氧化铁红共热解半焦的燃烧特性[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2015,36(2):179-184.
FU Pengrui, HE Xuanming, ZHANG Rong, et al. Combustion property of co-pyrolysis coal char of low rank coal and cold rolling iron oxide red[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2015,36(2):179-184. (in Chinese)
- 22 于广锁,祝庆瑞,许慎启,等.煤及其拔头半焦的燃烧反应特性研究[J].燃料化学学报,2012,40(5):513-518.
YU Guangsuo, ZHU Qingrui, XU Shenqi, et al. Combustion characteristics of coal and coal char from coal topping process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012,40(5):513-518. (in Chinese)
- 23 刘健,姚军康,吴得南,等.不同平茬周期柠条的燃烧特性及热值[J].农业工程学报,2015,31(22):261-266.
LIU Jian, YAO Junkang, WU Denan, et al. Thermal analysis and combustion characteristics in different stumping period of *Caragana korshinskii* [J]. Transactions of the CSAE, 2015,31(22):261-266. (in Chinese)
- 24 张建良,林祥海,孔德文,等.生物质焦与煤混合燃烧特性及动力学分析[J].北京科技大学学报,2012,34(3):348-354.
ZHANG Jianliang, LIN Xianghai, KONG Dewen, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of biomass char and coal blends[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012,34(3):348-354. (in Chinese)
- 25 YI Qiguo, QI Fangjie, CHENG Gong, et al. Thermogravimetric analysis of co-combustion of biomass and biochar[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112(3): 1475-1479.
- 26 张林海,薛党琴,李刚,等.农作物秸秆混配燃烧特性与动力学分析[J/OL].农业机械学报,2014,45(增刊):202-206. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2014s132&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.S0.032.
ZHANG Linhai, XUE Dangqin, LI Gang, et al. Straw mixed combustion characteristics and kinetic analysis [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(Supp.):202-206. (in Chinese)
- 27 LU Liang, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes[J]. Applied Energy, 2011, 88(11): 3659-3664.
- 28 KOJIMA E, MIAO Y, YOSHIKAWA S. Pyrolysis of cellulose particles in a fluidized bed[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1991, 24(1): 8-14.
- 29 RUTKOWSKI P. Pyrolytic behavior of cellulose in presence of montmorillonite K10 as catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 98: 115-122.
- 30 彭云云,武书彬.蔗渣半纤维素的热裂解特性及动力学研究[J].造纸科学与技术,2009,28(3):14-18.
PENG Yunyun, WU Shubin. Study on the characteristics and kinetics of sugarcane bagasse hemicellulose pyrolysis[J]. Paper Science & Technology, 2009,28(3):14-18. (in Chinese)
- 31 JIANG Guozhan, NOWAKOWSKI D J, BRIDGWATER A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis [J]. Thermochemica Acta, 2010, 498(1): 61-66.
- 32 XIE Huaqing, YU Qingbo, QIN Qin, et al. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of biomass and its components[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2013, 5(1): 013122.
- 33 ERWIN K. Process analysis and kinetic study on thermal decomposition of a-D-glucose [C] // Conference on Food and Safety-Thermal Applications. AFCAT-GEFTA-STK, 2008.
- 34 谢克昌.煤的结构与反应性[M].北京:科学出版社,2002.
- 35 SCHUHMACHER J P, HUNTJENS F J, VANKREVELEN D W. Chemical structure and properties of coal XXVI studies on artificial coalification[J]. Fuel, 1960, 39: 223-234.
- 36 田红,廖正祝.农业生物质燃烧特性及燃烧动力学[J].农业工程学报,2013,29(10):203-212.
TIAN Hong, LIAO Zhengzhu. Combustion characteristics and combustion kinetics of agriculture biomass[J]. Transactions of the CSAE, 2013,29(10):203-212. (in Chinese)
- 37 STIRLING R J, SNAPE C E, MEREDITH W. The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 177: 152-158.