

锯末水热生物炭特征研究

邢献军^{1,2}, 范方宇^{1,3,4}, 施苏薇¹, 张贤文¹, 马培勇¹, 李永玲¹

(1. 合肥工业大学先进能源技术与装备研究院, 合肥 230009; 2. 国家城市能源计量中心(安徽), 合肥 230051;
3. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009; 4. 西南林业大学林学院, 昆明 650224)

摘 要: 以锯末(sawdust, SD)生物质为原料,采用水热炭化法在温度170、200、230℃,时间15、30 min下制备水热生物炭,分析水热生物炭的产率、能量产率、热值、元素组成、表面官能团、表观形貌、平衡含水率等变化等特征。工业分析、元素分析表明,温度是影响水热炭化的重要因素。锯末水热生物炭随温度的升高、时间的延长,C含量增大,O含量降低;生物炭产率、能量产率降低,热值增加。当温度为230℃,时间为30 min时,得到生物炭产率为68.78%,能量产率为78.27%,热值为21.57 MJ/kg。范氏图、红外光谱分析显示,在低温短时炭化时,转化过程以脱水、脱羧基为主。扫描电镜显示水热炭化能破坏生物质微观结构,水热生物炭表面光滑,锯末在170、200℃炭化后有缝隙结构,230℃表面出现孔洞结构。平衡含水率结果表明,水热炭化能提高锯末生物炭的疏水性质,有利于生物炭燃料的保存利用。

关键词: 锯末; 生物质; 水热; 炭化; 生物炭; 特征; 平衡含水率

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

随着经济发展,煤炭、石油、天然气等不可再生资源的供需矛盾日渐突出,化石能源消耗导致的环境问题越来越严重^[1-3]。可再生能源的开发和利用正被世界各国所关注和重视,并开始大力发展和利用生物质能^[4,5]。生物质能CO₂零排放、对环境污染少,因而具有重要意义^[6]。我国是农业大国,生物质能源具有广阔的发展前景。《国民经济和社会发展的第十个五年计划纲要》提出,要开发石油替代品,采取措施节约石化能源^[7]。欧洲国家也提出,到2020年,可再生能源消耗将占总能耗的20%,CO₂排放将降低到2005年的40%~50%^[8]。但生物质原料含水率高、能量密度低等缺点限制了其发展,因此对生物质进行水热炭化,可提高生物质的燃料性质(热值、能量密度、疏水性)^[9]。

传统生物质预处理主要为干燥、成型法制备成型颗粒等^[4,9],其能量密度低,发展缓慢。生物质水热炭化是近年才发展起来的新技术,是在温度170~260℃,时间5~240 min范围内对生物质进行炭化,

炭化温度低,介质为水,无需对原料进行干燥处理,工艺简单方便^[10]。水热炭化技术可增强生物质燃料性质,改变炭化后生物质热解性质,有利于生物质综合利用。目前国内外采用水热炭化技术的研究较多。如王定美等^[11]采用水热法对污泥生物炭进行了碳固定研究,分析了温度对炭化的影响;汪君等^[12]利用葡萄糖分析水热过程中碳微球的变化;胡波等^[13]利用生物质原料,采用水热法制备了新型碳材料;Parshetti等^[14]利用水热法将污泥制备成生物煤炭,不仅能处理污泥,还能利用其中的碳制备燃料。上述研究主要集中在碳材料和污泥治理方面的研究。

近年来,国内外开始利用生物质为原料,采用水热法制备生物炭,如黄玉莹等^[15]采用水热炭化技术对稻草进行水热炭化研究,考察了温度和时间对炭化的影响,260℃,1 h时,能量密度提高了69.45%,但生物炭产率只有33.82%,能量产率仅有58.34%;孙克静等^[16]研究200℃,20 h下不同生物质原料的水热生物炭产率,木屑生物炭产率为54.66%,小麦、玉米秸秆生物炭产率分别为43.73%

收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAD30B01)

通信作者: 邢献军(1964—),男,博士、教授,主要从事生物质转化与应用方面的研究。xxianjun@mail.ustc.edu.cn

和 50.95%。Álvarez-Murillo 等^[17]研究水热时间、温度、固液比对橄榄残渣对炭化的影响,分析其生物炭能值和产率等,在 150~250 ℃,3.2~36.8 h,固液比 1.1%~12.3% 条件下,生物炭产率为 30.95%~55.75%;Liu Zhengang 等^[18]采用元素分析、傅里叶红外光谱 (FTIR),固体核磁共振 (¹³C NMR) 等手段对水热炭化的椰树、桉树生物炭进行了分析研究,在 200~375 ℃,30 min 内,能量产率为 42.78%~87.34%。这些研究均以获取高热值水热生物炭为目的,炭化时间长或温度高,虽然生物炭热值大,但产率普遍较低。

基于此,本研究选用低温短时间的条件制备水热生物炭,虽然热值略低,但生物炭产率和能量产率均得到很大提高。通过降低水热炭化温度和时间,可节约成本,最大可能的利用生物质原料,同时能简化生产方法,有利于产业化生产。目前,采用林业资源可制备生物油^[19],可利用热解焦油合成胶

黏剂^[20],而利用林业资源,采用水热炭化的方法制备生物炭,尤其在低温短时内的水热生物炭的研究鲜有报道。据此,本文以锯末为原料,采用低温短时条件制备水热生物炭,分析不同水热条件下的生物炭的性质,利用工业分析、元素分析、范氏图、傅氏转换红外线光谱分析 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、平衡含水率等分析手段,分析生物炭物理化学性质,为锯末水热生物炭的运用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

原材料为锯末 SD,从家具厂取出后在 105 ℃ 条件下干燥 24 h。干燥后于粉碎机中粉碎 30 s,过 30 目筛,收集筛下样品。用封口袋密封保存,置于干燥器内备用。锯末的工业分析、元素分析分别见表 1。

表 1 锯末元素分析
Table 1 Ultimate and proximate analysis of sawdust

元素分析/%				工业分析/%				高位发热量/MJ·kg ⁻¹
[C]	[H]	[N]	[O]	<i>M</i> _{ad}	<i>V</i> _{ad}	<i>A</i> _{ad}	<i>FC</i> _{ad}	
46.60	6.03	0.96	46.41	5.03	79.36	1.75	13.86	18.95
±0.36	±0.14	±0.09	±0.54	±0.14	±0.54	±0.11	±0.24	±0.17

注:[O]含量采用差减法得到。

1.2 锯末水热生物炭制备方法

锯末水热炭化实验在小型高压反应釜(安徽科碁机械科技有限公司)中进行,反应釜材质为哈氏合金,最高工作温度 370 ℃,压力 22 MPa,釜内容积 50 mL。具体实验过程为:将 5.0 g 样品置于釜中,加入 40 mL 去离子水,混合均匀,向反应釜中通入 N₂,排空釜内空气,密闭反应釜。以 10 ℃/min 升温速率加热,并在反应温度达到设定温度后,按设定值保持一定时间。反应结束后,取出反应釜,在水中冷却釜体,使反应釜 5 min 内降至室温和环境压力,取出物料,固液分离,收集固体样品^[21]。将固体样品在 105 ℃下干燥 24 h。从文献[15~18]中可发现,水热温度高、时间长时,生物炭产率、能量产率均较低。因此本研究选择锯末的水热炭化温度为 170、200、230 ℃,时间 15、30 min,以此条件制备水热生物炭。为分析方便,相应的锯末水热生物炭分别标记为 SD170-15、SD170-30、SD200-15、SD200-

300、SD230-15、SD230-30。

1.3 分析方法

1.3.1 工业分析

采用 MAC-3000 型全自动工业分析(姜堰市国创分析仪器有限公司),参考 GB 212—2001 标准分析样品的水分、灰分、挥发分。水分含量以湿基的形式表示。

1.3.2 热值分析

锯末原料和水热生物炭热值根据元素分析的结果,采用式(1)计算^[22]。

$$HHV = -1.3675 + 0.3137 \times [C] + 0.7009 \times [H] + 0.0318 \times [O] \quad (1)$$

式中,HHV——高位热值,MJ/kg;[C]、[H]、[O]——C、H、O 元素在样品中的质量分数。

1.3.3 元素分析

固体样品的元素组成采用 Vario EL/micro cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司)测试获取,O 含

量采用差减法计算^[21]。

1.3.4 扫描电镜(SEM)分析

取适量样品分散于含有导电胶铜柱表面,对样品进行喷金处理。采用 JSM-6490LV 扫描电镜(日本电子制造)进行形貌分析。

1.3.5 红外光谱分析(FTIR)

采用 KBr 粉末压片法。取适量样品与 KBr 充分研磨,用气压式压片机制备成厚度约 0.5 cm 薄片,利用傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)进行分析。扫描范围 400~4000 cm⁻¹。

1.3.6 平衡含水率测试

称取质量约 5 g 样品放在相对湿度(RH)约为 42%、75%的恒温恒湿箱中,以 SD 样品为空白对照,48 h 后称取质量,记录吸水量。将吸水量与样品吸水后质量的比值作为平衡含水率^[23]。

1.3.7 生物炭产率、能量产率计算

生物炭产率、能量产率分别用式(2)、式(3)计算^[24]:

$$R = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_1 = \frac{HHV_1}{HHV_0} \times R \quad (3)$$

式中, R 、 R_1 ——生物炭产率、能量产率,%; m_0 、 m_1 ——原料和生物炭质量,g; HHV_0 、 HHV_1 ——生物质热值和生物炭热值,MJ/kg。

2 结果与讨论

2.1 锯末水热生物炭元素、热值,生物炭产率、能量产率分析

表 2 为 SD 及不同条件下 SD 的水热生物炭元素分析、HHV、生物炭产率、能量产率结果。由表 2

可看出,不同炭化温度、时间对 SD 的元素、高位发热量 HHV 、生物炭产率、能量产率均有明显影响。随着温度的升高,时间的延长,生物炭中 C 元素含量增大,O 元素含量逐渐减小。同时,生物炭产率、能量产率呈减小趋势;时间越长,产率和能量产率越小。 HHV 呈相反趋势,温度越高,时间越长, HHV 越大。各温度条件下,比较 15、30 min,延长时间,生物炭能值增加,生物炭产率和能量产率均减小。如果继续延长炭化时间,生物炭产率和能量产率均会减小很多^[16,17]。30 min 内,温度和时间相比而言,温度的影响更大。比较 170 ℃,30 min 和 230 ℃,30 min 可发现,前者的生物炭产率和能量产率为 92.14%、96.48%,后者只有 68.78%和 78.27%。但 170 ℃,30 min 和 230 ℃,30 min 的热值分别为 19.84、21.57 MJ/kg,即后者的热值提高了 10%。原料相比较而言,热值分别提高了 6.33%、14.39%。因此,从热值角度而言,温度越高越好。这主要是由于生物质中的主要成分纤维素、半纤维素在超过 200 ℃后开始分解,而木质素在 170~230 ℃比较稳定,热分解较少^[21]。在 170 ℃时半纤维素、纤维素开始发生脱水去羰基反应,产生 CO₂、H₂O 等,同时放出热量,提高了生物炭的能量密度。因此从提高生物炭的能量密度和生物炭产率、能量产率综合角度而言,采用水热法制备生物质燃料的生物炭的温度不宜超过 230 ℃,超过后其能量产率和生物炭产率均显著降低^[15,18]。通过此法制备的生物炭比文献[15~18]所研究的水热生物炭的热值略低,但生物炭产率、能量产率均有很大提高,从实际生产角度而言,该方法提高了生物质制备水热生物炭的效率,有利于水热生物炭的产业化。

表 2 锯末及生物炭元素、热值,生物炭产率、能量产率

Table 2 Ultimate analysis, heating value, biochars yield and energy yield of SD and their derived-biochars

材料	[C]/%	[H]/%	[N]/%	[O]/%	HHV/MJ·kg ⁻¹	生物炭产率/%	能量产率/%
SD	46.60±0.40	6.03±0.07	0.96±0.04	46.41±0.48	18.95±0.17	—	—
SD170-15	49.05±0.16	6.32±0.03	0.63±0.06	44.00±0.14	19.84±0.16	92.14±0.23	96.48±0.17
SD170-30	49.88±0.17	6.37±0.03	0.75±0.02	43.00±0.17	20.15±0.35	91.20±0.28	92.58±0.20
SD200-15	50.56±0.08	6.22±0.03	0.74±0.05	42.48±0.06	20.20±0.11	79.14±0.14	84.34±0.11
SD200-30	51.71±0.07	6.14±0.02	0.89±0.04	41.26±0.08	20.47±0.10	76.56±0.22	82.68±0.17
SD230-15	54.19±0.07	6.10±0.02	1.01±0.01	38.70±0.10	21.14±0.23	73.84±0.09	82.36±0.17
SD230-30	55.81±0.17	6.06±0.04	0.99±0.01	37.14±0.22	21.57±0.22	68.78±0.19	78.27±0.19

图 1 为根据 SD、SD 水热炭元素分析绘制的 H/C、O/C 的原子比的范式图。同时为了与褐煤相比较,采用印度尼西亚褐煤的 H/C、O/C 数据^[25]与之相比较。从图 1 可看出,SD 在整个水热过程中,主要发生脱水和去羰基化反应,这两种反应均有利于生物质制备高能值的生物质燃料。从图 1 可看出,H/C、O/C 随水热温度的升高呈下降趋势,尤其是温度对水热的影响很明显。原料 O/C、H/C 比为 0.72、1.63,当炭化条件为 170 °C,30 min 时为 0.65、1.53,条件为 230 °C,30 min 时为 0.50、1.30。这主要是由于温度升高,生物质中的半纤维和纤维素开始分解,发生以脱水为主的脱水和去羰基化反应,使生物炭能值变大,这在表 2 也能体现出来。就炭化时间而言,时间越长,其反应也彻底。如 230 °C 时,15 min 的 H/C、O/C 比 1.35、0.53,而 30 min 时为 1.30、0.50。其 O/C 比已接近印度尼西亚褐煤的 0.47。但在低温短时间内,生物炭的 H/C、O/C 距离印度尼西亚褐煤还有一定距离。因此,欲将锯末制备成类似褐煤的燃料性质还需提高炭化温度和时间。如 Yang Wei 等^[21]研究中,将温度提高到 260 °C,10 min 就能将胡桐的 H/C、O/C 比达到 0.9、0.4,优于印度尼西亚褐煤,但产量只有 25%,其产率太低。锯末 230 °C 炭化时,生物炭产率约为 70%,能量产率约为 80%,从制备生物燃料角度而言,此时的温度较为适宜。此外低温生物炭可采用 Kambo 等^[23]研究的方法,将低温短时炭化的生物质炭进行压缩成型制备成型颗粒燃料,其颗粒物理性质优于直接成型的燃料,而且其热值相对比原料而言,单位体积热量得到很大的提高。

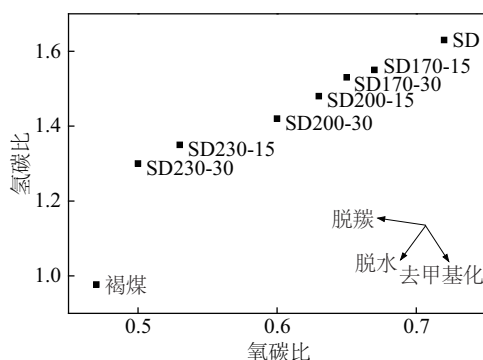


图 1 锯末、锯末生物炭、褐煤范式图

Fig. 1 van Krevelen diagram of lignite, SD and their derived-biochars

2.2 FTIR 分析

由图 2 可看出,在 3353 cm^{-1} 处,所有样品均有很宽的峰,这些主要是大量羟基的伸缩振动吸收峰。对比 SD230-30、SD200-30、SD170-30、SD 这 4 个图谱,可以很清楚地看到,随着温度的升高,其峰面积越来越小,说明随着温度的升高,锯末发生分子间或分子内的脱水,碳元素含量增大。这在表 2 中也得到了很好的体现。2902 cm^{-1} 为脂肪烃或环烷烃的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动引起,在所有图谱中均可发现,2902 cm^{-1} 峰变化不大,说明在低温短时间内, $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 在生物质中稳定,未发生脱甲基反应,通过范式图也能证明生物质在低温短时炭化对其中的 $-\text{CH}_3$ 影响很小。1735、1639 cm^{-1} 处吸收峰主要是半纤维素乙酰基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收,随着水热温度的升高吸收峰逐渐减小,在 230 °C 时几乎没有峰的存在,说明温度高时发生了脱羰基反应,产生 CO_2 ,这在范式图中也得到很好的体现。1509 cm^{-1} 为苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,各图谱在 1509 cm^{-1} 处的峰区别不大,说明低温短时间对生物质中的芳香环骨架结构没有影响。芳香环骨架结构主要存在于木质素上,也说明了低温水热条件下的木质素仍保存着完整的芳香结构。在 1509~1060 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩,在生物质和生物炭中比较稳定,因此各图线无明显区别。1060、1033 cm^{-1} 为羟基碳氧键 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动。这几个区域图谱无明显区别,主要是 230 °C 以下时,生物质中的木质素很稳定,变化很小,纤维素、半纤维素中的环状结构未被破坏的原因。500~900 cm^{-1} 之间的吸收峰为环的伸缩振动,表明炭化前后芳环类物质都存在。各图谱在该区域峰的形状、大小几乎没有区别,也说明了生物质低温短时水热炭化对生物质中的环类物质没有影响。此外分别从 170、200 °C 的 15、30 min 条图谱上可看出,当温度相同,时间不同时,图谱区别主要发生在 1735、1639 cm^{-1} 处,即相同温度下,时间越长,半纤维素脱羰基反应越明显。但是在 230 °C 时,15、30 min 的两条图谱基本无区别,说明较高温度下,半纤维素的脱羰基反应和时间影响不大,主要是半纤维素中的羰基在温度达到 170 °C 时,开始发生分解,温度越高,发生反应的速度越快,当达到 230 °C 时,脱羰基反应已完成。

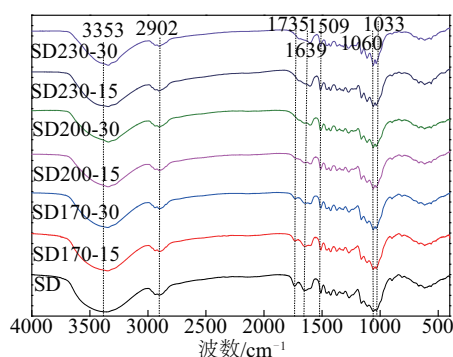


图2 红外光谱分析锯末及其生物炭

Fig. 2 FTIR spectra of SD and their derived-biochar

2.3 SEM分析

扫描电子显微镜是一种可观察样品表面形貌的分析方法。为了清楚观察生物炭在不同温度下表面形貌的变化过程,对各水热温度停留时间为30 min 的条件进行观察。图3为锯末及其水热生物炭的扫描电镜图。图3左右两列图分别为各样品放大2000、10000 倍的表面形貌。从SD 以及不同温度炭化时生物炭的各放大倍数图可看出,经过不同温度炭化的水热炭表面孔隙结构发生了明显变化。放大10000 倍(右侧一列)可明显看出,未经炭化的样品表面粗糙,无孔隙结构,经水热炭化样品表面光滑、出现孔隙结构,温度越高,孔隙结构越明显。170、200℃表面出现裂纹及小孔,230℃时,表面孔洞结构明显,在孔洞周围开始出现微小的碳微球产生。这表明水热过程中,低温对生物质的降解作用不明显,因此其收率较高;高温能产生丰富的孔隙结构,可制备新型碳材料,此时含碳量高、收率低。这主要是由于温度越高,水热反应越剧烈,此时生物质中的半纤维素、纤维素很快发生解聚、脱水、炭化反应,随着时间的延长,炭化反应更彻底,同时发生聚合反应,从而出现碳微球^[26]。因此水热炭化不仅可制备固体生物质燃料,当采用高温-长时间的水热炭化时,生物质可制备多孔材料,用于新型碳材料^[12,13,27]。

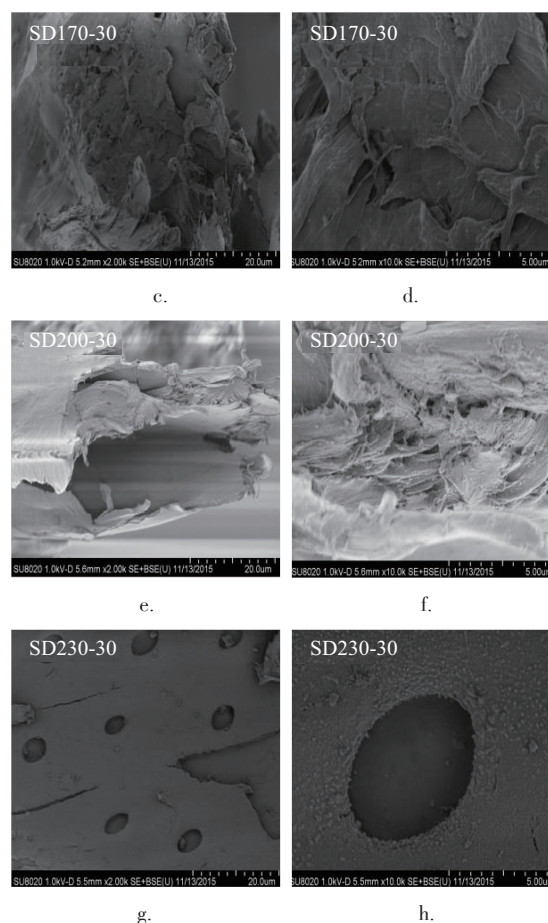
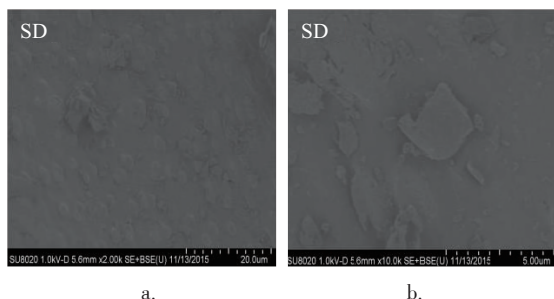


图3 锯末及其生物炭扫描电镜图

Fig. 3 SEM image of SD and their derived-biochars

2.4 平衡含水率分析

新鲜的生物质及干燥的生物质在储存、运输过程中很容易吸水导致腐烂变质从而发生化学反应以及在微生物作用下产热发生自燃现象。因此一般需对生物质进行预处理以提高其疏水性质。平衡含水率可反映生物炭的疏水性^[23]。锯末和水热生物炭的疏水性如表3所示。

从表3中可看出,水热炭化可提高生物炭的疏水性。生物炭的疏水性在相对湿度为42%、75%时,随着炭化温度的升高和时间的延长而提高。相对湿度为42%、温度230℃时,炭化时间15、30 min 的平衡含水率为2.29%、2.27%,说明此时吸水性很低,延长炭化时间对生物炭疏水性无明显影响。这主要是由于生物炭从空气中吸收水蒸气主要受半纤维素含量影响,而木质素影响较小^[28]。230℃时水热炭化的半纤维素发生脱水脱羧反应后,降低了其

含量,提高了疏水性。但如果温度过低,如 170 ℃,即使延长时,疏水性也较差。SD170-15、SD170-30 在相对湿度为 75%时,平衡含水率分别为 7.44%、6.96%,这与原样平衡含水率 8.15%相差不多。但当温度较高时,可明显提高疏水性,对比 SD170-15、SD230-15 的平衡含水率下降了近 43%。

表3 锯末及其生物炭样品的疏水性

Table 3 Hydrophobicity of SD and their derived-biochars

材料	相对温度/%	
	RH42	RH75
SD	6.15±0.15	8.15±0.23
SD170-15	5.03±0.22	7.44±0.19
SD170-30	4.56±0.16	6.96±0.17
SD200-15	4.04±0.14	6.27±0.33
SD200-30	3.77±0.16	4.74±0.17
SD230-15	2.29±0.11	4.24±0.21
SD230-30	2.27±0.12	4.05±0.22

3 结 论

1)以锯末为原料,采用水热法制备生物炭燃料时,水热温度、时间对生物炭有重要影响。温度越高,产量越低,能量密度越大;时间越长,产量越低,能量密度越大。温度对水热炭化的影响大于时间的影响。从产率和能值角度考虑,制备水热生物炭燃料时,温度不宜超过 230 ℃。水热炭化过程中,锯末主要以脱水、脱羧基反应为主,在 230 ℃,30 min 后,其 O/C 比为 0.5,接近于褐煤,H/C 比为 1.3。

2)锯末生物质原料在水热炭化时,温度为 230 ℃后,开始产生孔洞结构,并有碳微球产生。说明以锯末为原料,在进行水热炭化时,以生物质燃料为目的的生物炭不宜超过 230 ℃,但以制备碳材料为目的水热炭化可升高温度(大于 230 ℃)制备多孔性碳材料。

3)锯末经过水热炭化后,其疏水性得到很大提升。随着炭化温度的升高,时间的延长,平衡含水率逐渐降低。原料在相对湿度为 42%、75%的平衡含水率分别为 6.15%、8.15%,水热炭化 230 ℃、30 min 后,其平衡含水率降低为 2.27%、4.05%,分别降低了 63.1%、50.3%。

[参考文献]

- [1] Luque R, Herrero-Davila L, Campelo J M, et al. Biofuels: A technological perspective [J]. Energy Environment Science, 2008, 1(5): 542—564.
- [2] Zhang Yang, Zhang Xuemei, Fan Di, et al. A promising approach to co-processing calcium-rich coal and an aqueous condensate from biomass carbonization [J]. Fuel, 2014, 133(10): 82—88.
- [3] 赵 军,王述洋.我国生物质能资源与利用[J].太阳能学报,2008,29(1):90—94.
- [3] Zhao Jun, Wang Shuyang. Bio-energy resource and its utilization in China [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2008, 29(1): 90—94.
- [4] Stolarski M J, Szczukowski S, Tworkowski J, et al. Comparison of quality and production cost of briquettes made from agricultural and forest origin biomass [J]. Renewable Energy, 2013, 57(3): 20—26.
- [5] Wang Xingwei, Cai Yanpeng, Dai Chao. Evaluating China's biomass power production investment based on a policy benefit real options model [J]. Energy, 2014, 73(C): 751—761.
- [6] Erlach B, Harder B, Tsatsaronis G. Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture [J]. Energy, 2012, 45(1): 329—338.
- [7] Zhang Miao, Wu Bingfang, Meng Jihua. Quantifying winter wheat residue biomass with a spectral angle index derived from China Environmental Satellite data [J]. International Journal of Applied Earth Observation & Geoinformation, 2014, 32(10): 105—113.
- [8] Zhao Xingang, Feng Tiantian, Ma Yu, et al. Analysis on investment strategies in China: The case of biomass direct combustion power generation sector [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 42(2): 760—772.
- [9] 熊绍武,张守玉,吴巧美,等.生物质制备燃料炭实验研究[J].太阳能学报,2015,36(5):1041—1047.
- [9] Xiong Shaowu, Zhang Shouyu, Wu Qiaomei, et al. Study on biomass carbonization for fuel charcoal preparation [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2015, 36(5): 1041—1047.
- [10] Libra J A, Ro K S, Kamman C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis [J]. Biofuels, 2011, 2(1): 71—

- 106.
- [11] 王定美, 王跃强, 袁浩然, 等. 水热炭化制备污泥生物炭的碳固定[J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2625—2632.
- [11] Wang Dingmei, Wang Yueqiang, Yuan Haoran, et al. Carbon fixation of sludge biochar by hydrothermal carbonization [J]. CIESC Journal, 2013, 64 (7) : 2625—2632.
- [12] 汪 君, 时 澜, 高 英, 等. 葡萄糖水热过程中焦炭结构演变特性[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7): 191—198.
- [12] Wang Jun, Shi Lan, Gao Ying, et al. Structure evolution of char obtained from hydrothermal treatment of glucose [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(7): 191—198.
- [13] Hu Bo, Wang Kan, Wu Liheng, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass [J]. Advanced Materials, 2010, 22 (7): 813—828.
- [14] Parshetti G K, Liu Z, Jain A, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. Fuel, 2013, 111(3): 201—210.
- [15] 黄玉莹, 袁兴中, 李 辉, 等. 稻草的水热炭化研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5): 1963—1968.
- [15] Huang Yuying, Yuan Xingzhong, Li Hui, et al. Study on hydrothermal carbonization of rice straw[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7 (5) : 1963—1968.
- [16] 孙克静, 张海荣, 唐景春. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33 (11): 2260—2265.
- [16] Sun Kejing, Zhang Hairong, Tang Jingchun. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock [J]. Journal of Agro- Environment Science, 2014, 33 (11): 2260—2265.
- [17] Álvarez-Murillo A, Román S, Ledesma B, et al. Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 113(5): 307—314.
- [18] Liu Zhengang, Quek A, Hoekman S K, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization [J]. Fuel, 2013, 103 (1) : 943—949.
- [19] 马文超, 王铁军, 徐 莹, 等. 松木粉热解和生物油精制的实验研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(4): 976—980.
- [19] Ma Wenchao, Wang Tiejun, Xu Ying, et al. Fast pyrolysis of pine sawdust and bio-oil refinement [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2015, 36 (4) : 976—980.
- [20] 边 轶, 刘石彩, 简相坤. 白松木成型燃料热解焦油用于合成酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(6): 1377—1382.
- [20] Bian Yi, Liu Shicai, Jian Xiangkun. Study on pyrolysis tar of white pine molding fuel for synthesis of phenol-form aldehyde resin adhesive [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2015, 36(6): 1377—1382.
- [21] Yang Wei, Shimanouchi T, Iwamura M, et al. Elevating the fuel properties of *Humulus lupulus*, *Plumeria alba* and *Calophyllum inophyllum* L. through wet torrefaction [J]. Fuel, 2015, 146(4): 88—94.
- [22] Xu Feng, Linnebur K, Wang Donghai. Torrefaction of conservation reserve program biomass: A techno-economic evaluation [J]. Industrial Crops & Products, 2014, 61(11): 382—387.
- [23] Kambo H S, Dutta A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel [J]. Energy Conversion & Management, 2015, 105 (11): 746—755.
- [24] Lin Yousheng, Ma Xiaoqian, Peng Xiaowei, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge [J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 91 (12) : 574—582.
- [25] Zhou Fan, Cheng Jun, Liu Jianzhong, et al. Improving the permittivity of Indonesian lignite with NaCl for the microwave dewatering enhancement of lignite with reduced fractal dimensions [J]. Fuel, 2015, 162(12): 8—15.
- [26] Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan M P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 283(1): 789—805.
- [27] Jain A, Xu C, Jayaraman S, et al. Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 218 (12): 55—61.
- [28] Björk H, Rasmuson A. Moisture equilibrium of wood and bark chips in superheated steam [J]. Fuel, 1995, 74 (12): 1887—1890.

FEATURE RESEARCH OF HYDROTHERMAL BIOCHAR FROM SAWDUST

Xing Xianjun^{1,2}, Fan Fangyu^{1,3,4}, Shi Suwei¹, Zhang Xianwen¹, Ma Peiyong¹, Li Yongling¹

(1. *Advanced Energy Technology and Equipment Research Institute, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*

2. *National Urban Energy Measurement Center(Anhui), Hefei 230051, China;*

3. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*

4. *College of Forestry, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)*

Abstract: Using sawdust biomass as raw material, the hydrothermal biochar was prepared by hydrothermal carbonization (HTC) at temperature of 170, 200, 230 °C and time of 15, 30 min. The yield, energy yield, heat value, element contents, surface functional groups, apparent appearance and equilibrium moisture content (EMC), etc features of hydrothermal biochar were analyzed. Industrial analysis and elemental analysis indicated that the reaction temperature is the most significant factor for hydrothermal carbonization and increasing reaction temperature and time raise C content and heat value, reduce O content, biochar yield and energy yield. Biochars yield is 68.78%, energy yield is 78.27% and heat value is 21.57 MJ/kg at temperature of 230 °C and time of 30 min. van Krevelen diagram and Fourier transform infrared (FTIR) analyses show that in short-term low-temperature carbonization, the conversion process is based on dehydration, decarbonylation. The scanning electron microscopy (SEM) showed that hydrothermal carbonization can damage the microstructure of biomass, the surface of hydrothermal biochar is smooth. When the sawdust is carbonized at 170, 200 °C, the gap structure is appeared on the surface, while the pore structure is appeared on the surface when temperature is set at 230 °C. The equilibrium moisture content results showed that hydrothermal carbonization can improve the hydrophobic properties of sawdust biochar, is conducive to the preservation and utilization of biochar fuel.

Keywords: sawdust; biomass; hydrothermal; carbonization; biochar; property; equilibrium moisture content